

JOÃO PAULO TAVARES CANTAGALLO

**Aplicação de tecnologias de cogeração na
produção conjunta de biodiesel e biohidrogênio**

João Paulo Tavares Cantagallo

**Aplicação de tecnologias de cogeração na
produção conjunta de biodiesel e biohidrogênio**

Dissertação de mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia do Campus de
Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista,
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Mecânica na Área de Energia:
Transmissão e Conversão de Energia.

Orientador: Dr. Pedro Magalhães Sobrinho
Coorientador: Dr. José Luz Silveira

Cantagallo, João Paulo Tavares
C129a Aplicação de tecnologias de cogeração na produção conjunta de biodiesel e
 biohidrogênio / João Paulo Tavares Cantagallo. - Guaratinguetá, 2019.
 86 f. : il.
 Bibliografia: f. 80

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Magalhães Sobrinho

Coorientadores: Prof. Dr. José Luz Silveira

1. Biocombustíveis. 2. Biodiesel. 3. Motores de combustão interna.
4. Hidrogênio como combustível. I. Título.

CDU 620.91(043)

Pâmella Benevides Gonçalves
Bibliotecária/CRB-8/9203

JOÃO PAULO TAVARES CANTAGALLO

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

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: ENERGIA**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof.ª Dr.ª Ivonete Ávila
Coordenadora

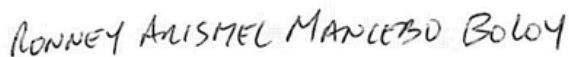
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. PEDRO MAGALHÃES SOBRINHO
Orientador / UNESP-FEG



Prof. Dr. JULIO SANTANA ANTUNES
UNESP-FEG



Prof. Dr. RONNEY ARISMEL MANCEBO BOLOY
CEFET/RJ

DADOS CURRICULARES

JOÃO PAULO TAVARES CANTAGALLO

NASCIMENTO	20.03.1992 – Botucatu/SP
FILIAÇÃO	José Ademir Cantagallo Maria de Lourdes Tavares Cantagallo
2011/2016	Graduação em Engenharia Mecânica Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo UNIMEP – Universidade Metodista de Piracicaba
2013/2014	Iniciação científica “Efeito da temperatura de revenimento em aços ferramenta para trabalho a quente” Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo UNIMEP – Universidade Metodista de Piracicaba
2014/2015	Graduação-sanduíche em Ingegneria Meccanica-LM Facoltà di Ingegneria Università di Bologna (Italia)

Trabalhos Publicados:

- Cantagallo, J.P.T., Sobrinho, P.M., Silveira, J.L. **Cogeneration System Applied in Biodiesel Production: Energy, Exergy and Economical Analysis**, in: 17th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering. Águas de Lindóia.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Pedro Magalhães Sobrinho* que confiou no meu trabalho, me deu suporte para a elaboração desta dissertação e me ajudou a entrar no mundo acadêmico.

Ao meu coorientador, *Prof. Dr. José Luz Silveira* por me dar a oportunidade de ser seu orientado e me dar toda a ajuda necessária para a execução deste trabalho.

Aos meus pais, *José Ademir* e *Maria de Lourdes* que sempre me apoiaram e incentivaram a seguir em frente na direção dos meus objetivos.

À minha irmã, *Renata* que mesmo estando longe sempre me apoiou.

À minha mulher, *Jessiele* que me dá suporte em todos os momentos.

À minha filha, *Luísa* que me inspira e me faz acreditar em um mundo melhor.

Aos meus colegas e amigos do grupo G.O.S.E – Grupo de Otimização de Sistemas Energéticos e do IPBEN-UNESP: *Carlos, José Ramon, Leonardo, Lucas, Luciana, Mariana, Nestor, Omar, Raul, Rodrigo e Victor*, pela amizade e apoio.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo financiamento de minha bolsa de estudos.

Ao Programa de Apoio à Pós-graduação – PROAP, pelo auxílio que me possibilitou apresentar um artigo em congresso internacional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

“A mudança não virá se esperarmos por outra pessoa ou outros tempos. Nós somos aqueles por quem estávamos esperando. Nós somos a mudança que procuramos.”

Barack Obama

RESUMO

O Brasil tem uma grande capacidade para produzir biocombustíveis devido a sua extensa área territorial com grande produtividade de matéria-prima para este setor. O Governo Federal vem investindo bastante neste setor, pois além de ser estratégico economicamente, também tem grandes vantagens na luta contra o aquecimento global. Desde 2005, ano em que se iniciou a comercialização do biodiesel em caráter voluntário, até 2017 a produção cresceu de 736 m³/ano para 4291294 m³/ano. Isto se deu devido a política de aumento obrigatório da porcentagem de biodiesel misturado ao diesel de petróleo de forma gradativa até o nível de 10% (B10) em 2018. Neste trabalho propõe-se um sistema de cogeração utilizando um motor de combustão interna (queimando gás natural), um queimador suplementar e uma caldeira de recuperação para gerar energia elétrica e vapor superaquecido necessário para o processo de reforma a vapor do glicerol; comparando-o com outro sistema proposto por Galarza (2017) que utiliza microturbina à gás. Este sistema será estudado para uma planta capaz de produzir 17820 m³/ano de biodiesel operando 7920 h/ano. Foi escolhido um motor de combustão interna com potência de 200 kW e consumo de 42,9 kg/h, pois foi o motor com menor consumo, mas que mantém o nível de temperatura dos gases de exaustão (471,8 °C). Energeticamente o sistema se demonstrou viável, mas possui grande perda de calor na chaminé que poderia ser aproveitada, como na produção de água quente por exemplo. A análise exergética ajuda entender o sistema não apenas quantitativamente, mas também a qualidade desta energia e por meio do diagrama de Grassman, permite identificar irreversibilidades do sistema, sendo a maior no queimador primário, ou seja, no motor de combustão interna. Analisando a parte econômica percebe-se que o sistema é competitivo, enquanto a análise ambiental mostra que podem ser feitos ajustes para aumento da eficiência ecológica.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel. Biohidrogênio. Glicerol. Cogeração. Motor de combustão interna.

ABSTRACT

Brazil has a large capacity to produce biofuels due to its extensive land area with high productivity of raw material for this sector. The Federal Government has been investing a lot in this sector, since besides being economically strategic, it also has great advantages in the fight against global warming. Since 2005, when the commercialization of biodiesel began on a voluntary basis, by 2017 production increased from 736 m³/year to 4291294 m³/year. This was due to the policy of mandatory increase of the percentage of biodiesel mixed with petroleum diesel gradually until the level of 10% (B10) in 2018. In this work, a cogeneration system is proposed using an internal combustion engine (burning natural gas), an additional burner and a recovery boiler to generate electrical energy and superheated steam necessary for the steam reforming process of glycerol; comparing it with another system proposed by Galarza (2017) that uses microturbine to gas. This system will be studied for a plant capable of producing 17820 m³/year of biodiesel operating at 7920 hours per year. An internal combustion engine with a power of 200 kW and a consumption of 42.9 kg/h was chosen, because it was the engine with the lowest consumption, but it maintains the level of temperature of exit (471.8 °C). Energetically the system has proven viable, but it has great heat loss in the chimney that could be better used, as in the production of hot water for example. Exergetic analysis helps to understand the system not only quantitatively, but also the quality of this energy and through the Grassman diagram, allows to identify irreversibilities of the system, being the largest in the primary burner, that is, in the internal combustion engine. Analyzing the economic part, realizes that the system is competitive, while the environmental analysis shows that adjustments can be made to increase the ecological efficiency.

KEYWORDS: Biodiesel. Biohydrogen. Glycerol. Cogeneration. Internal combustion engine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Aquecimento global	17
Figura 2. Razão entre artigos sobre biocombustíveis e total de artigos publicados	18
Figura 3. Reação de transesterificação.	22
Figura 4. Fluxograma de um processo de produção de biodiesel por transesterificação	23
Figura 5. Principais fontes de produção de glicerol.	25
Figura 6. Distribuição dos combustíveis comercializados no Brasil.	26
Figura 7. Infraestrutura de produção de biodiesel.	27
Figura 8. Capacidade nominal e produção de biodiesel (B100).....	28
Figura 9. Produção de Biodiesel e Glicerol.	29
Figura 10. Matérias-primas consumidas para a produção do biodiesel no Brasil	30
Figura 11. Evolução da mistura comercializada do biodiesel.	31
Figura 12. Recursos de biomassa e vias de energia.	33
Figura 13. Curva Consumo x Rotação.....	34
Figura 14. Curva Consumo x Rotação com enriquecimento.	35
Figura 15. Possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio.....	37
Figura 16. A eletrólise da água.	38
Figura 17. Reator de leito por jorro para produção de hidrogênio utilizando metano.	39
Figura 18. Usina de produção de biodiesel incorporando produção de hidrogênio e sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação.	42
Figura 19. Usina de produção de biodiesel incorporando produção de hidrogênio e sistema de cogeração com MCI e caldeira de recuperação.	44
Figura 20. Esquema do sistema de cogeração com MCI.....	45
Figura 21. Volume de controle da caldeira de recuperação.	45
Figura 22. Variação do fluxo mássico dos gases de exaustão em função da temperatura.	47
Figura 23. Volume de controle do motor de combustão interna.	48
Figura 24. Volume de controle do misturador.....	50
Figura 25. Volume de controle do queimador suplementar.	50
Figura 26. Temperatura dos gases de exaustão em função da energia produzida no MCI.	52
Figura 27. Curva de calor específico dos gases de exaustão em função da temperatura.	54
Figura 28. Curva de calor trocado entre os fluidos em função da temperatura.	56
Figura 29. Diagrama de Sankey do sistema proposto.	59
Figura 30. Diagrama de Grassman do sistema proposto.	63

Figura 31. Custos de produção de eletricidade.	68
Figura 32. Custos de produção de vapor.	69
Figura 33. Custos de produção de biodiesel.	70
Figura 34. Custos de produção de glicerol.	71
Figura 35. Custos de produção de hidrogênio.	71
Figura 36. Receita Anual Esperada.	72
Figura 37. Eficiência ecológica para diesel fóssil e diferentes misturas de biodiesel.	73
Figura 38. Análise de sensibilidade para eficiência ecológica.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do diesel e biodiesel	21
Tabela 2. Etapas de produção do biodiesel por transesterificação.	24
Tabela 3. Especificação dos equipamentos utilizados na planta de produção de biodiesel e hidrogênio.	41
Tabela 4. Propriedades previamente conhecidas do sistema.	44
Tabela 5. Motores comerciais selecionados.	46
Tabela 6. Composições típicas do gás natural.	49
Tabela 7. Vazões mássicas do sistema proposto utilizando MCI 2.	53
Tabela 8. Calor específico para determinados gases e vapor.	54
Tabela 9. Temperatura dos gases de exaustão na chaminé.....	55
Tabela 10. Dados para o balanço energético.	57
Tabela 11. Balanço energético do sistema proposto.....	58
Tabela 12. Razão de exergia química de combustíveis orgânicos e os seus respectivos poderes caloríficos, inferior e superior.	61
Tabela 13. Balanço exergético do sistema proposto.....	62
Tabela 14. Irreversibilidades e eficiências do sistema proposto para cada equipamento.....	62
Tabela 15. Investimentos necessários para a construção da planta de proposta.....	66
Tabela 16. Preço de venda do gás natural.	67
Tabela 17. Preços dos insumos utilizados na planta.....	67
Tabela 18. Resultados obtidos para análise ecológica.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B2	Porcentagem de 2% de Biodiesel misturado ao Diesel
B5	Porcentagem de 5% de Biodiesel misturado ao Diesel
B10	Porcentagem de 10% de Biodiesel misturado ao Diesel
B20	Porcentagem de 20% de Biodiesel misturado ao Diesel
B50	Porcentagem de 50% de Biodiesel misturado ao Diesel
B100	Biodiesel puro
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CEIB	Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel
CGEE	Centro de Gestão de Estudos Estratégicos
COMB	Combustível
COP 21	21ª Conferência das Partes
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
GEE	Gases de Efeito Estufa
GG	Grupo Gestor
GISS	Goddard Institute for Space Studies
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
KOH	Hidróxido de potássio
MDA	Ministério do Desenvolvimento Agrário
MME	Ministério de Minas e Energia
NaOH	Hidróxido de sódio
NASA	National Aeronautics and Space Administration
OMS	Organização Mundial da Saúde
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
Renovabio	Política Nacional de Biocombustíveis
S10	Teor máximo de enxofre de 10 ppm no Diesel
UR	Umidade Relativa

LISTA DE SÍMBOLOS

AC	Razão ar/combustível	[-]
C_{acido}	Custo do ácido	[US\$/h]
C_{bio}	Custo de produção do biodiesel	[US\$/kWh]
$C_{catalisador}$	Custo do catalisador	[US\$/h]
C_{el}	Custo de produção da eletricidade	[US\$/kWh]
C_{gli}	Custo de produção de glicerol	[US\$/kWh]
C_{glic}	Custo do glicerol	[US\$/kWh]
C_{gn}	Custo do gás natural	[US\$/kWh]
C_{H_2}	Custo de produção do hidrogênio	[US\$/kWh]
$C_{man,bio}$	Custo de manutenção da planta de biodiesel	[US\$/ano]
C_{man,H_2}	Custo de manutenção da planta de hidrogênio	[US\$/kWh]
$C_{man,HRSG}$	Custo de manutenção da caldeira de recuperação	[US\$/kWh]
$C_{man,MCI}$	Custo de manutenção do MCI	[US\$/kWh]
$C_{metanol}$	Custo do metanol	[US\$/h]
C_{oleo}	Custo do óleo de soja	[US\$/h]
C_p	Calor específico	[kJ/kg·K]
C_{pes}	Custo do pessoal que trabalha na planta	[US\$/ano]
C_{vapor}	Custo de produção de vapor	[US\$/kWh]
CO_2	Quantidade de dióxido de carbono	[kg]
CO_{2e}	Quantidade de carbono equivalente	[kg]
E_{bio}	Energia no biodiesel produzido	[kW]
E_c	Fluxo de calor residual recuperado	[kW]
E_{comb}	Energia do combustível	[kW]
E_{gli}	Energia no glicerol produzido	[kW]
E_{glicqs}	Energia do glicerol na queima suplementar	[kW]
$E_{glicreform}$	Energia no glicerol reformado	[kW]
E_{gnqs}	Energia do gás natural na queima suplementar	[kW]
E_{H_2}	Energia no hidrogênio produzido	[kW]
E_{jaq}	Energia da água de jaqueta	[kW]
E_p	Energia produzida no motor de combustão interna	[kW]

E_{vapor}	Energia do vapor de processos	[kW]
ex^{ch}	Exergia específica química	[kJ/kg]
ex^{kn}	Exergia específica cinética	[kJ/kg]
ex^{ph}	Exergia específica física	[kJ/kg]
ex^{pt}	Exergia específica potencial	[kJ/kg]
f	Fator de anuidade	[-]
$F_{\text{p}_{\text{bio}}}$	Fator de ponderação relacionado ao biodiesel	[-]
$F_{\text{p}_{\text{gli}}}$	Fator de ponderação relacionado ao glicerol	[-]
g	Aceleração da gravidade	[m/s ²]
$G_{\text{biodiesel}}$	Ganho sob a venda de biodiesel	[US\$/kWh]
G_{el}	Ganho sob a venda de eletricidade	[US\$]
G_{H_2}	Ganho sob a venda de hidrogênio	[US\$/kWh]
h	Entalpia específica	[kJ/kg]
H	Período de operação anual	[horas/ano]
I_{bio}	Investimento na construção da planta de biodiesel	[US\$]
I_{H_2}	Investimento na construção da planta de hidrogênio	[US\$]
I_{HRSG}	Custo de investimento da caldeira de recuperação	[US\$]
I_{mci}	Custo de investimento do MCI	[US\$]
$\dot{m}$	Vazão mássica	[kg/s]
M	Massa molar	[g/mol]
n	Número de moles	[mol]
n_{CO_2}	Relação mol de CO ₂ por mol de combustível	[mol/mol]
NO_x	Quantidade de óxidos de nitrogênio	[kg]
P	Pressão	[kPa]
$P_{\text{biodiesel}}$	Preço de venda do biodiesel	[US\$/m ³]
P_{H_2}	Preço de venda do hidrogênio	[US\$/kg]
PCI	Poder calorífico inferior	[kJ/kg]
Per	Perdas no sistema de cogeração	[kW]
PM	Quantidade de material particulado	[kg]
$\dot{Q}$	Taxa de quantidade de calor	[kW]
R	Receita anual esperada	[US\$/kWh]
SO_2	Quantidade de dióxido de enxofre	[kg]

T	Temperatura	[°C]
T_{el}	Tarifa elétrica	[US\$]
v	Velocidade linear	[m/s]
$V_{biodiesel}$	Vazão volumétrica de biodiesel produzido	[m³/h]
W_{ele}	Potência elétrica requerida na planta de biodiesel	[kW]
z	Altura	[m]

Letras gregas:

$\varepsilon_{ecologica}$	Eficiência ecológica	[-]
$\varphi_{componente}$	Fração mássica do componente químico	[-]
ΔG	Variação da função de Gibbs	[kJ/kmol]
ΔT	Diferença de temperatura	[°C]
η	Rendimento	[-]
Π	Indicador de poluição	[kg CO _{2e} /MJ _{comb}]
ψ	Eficiência de Bonsjakovic	[-]

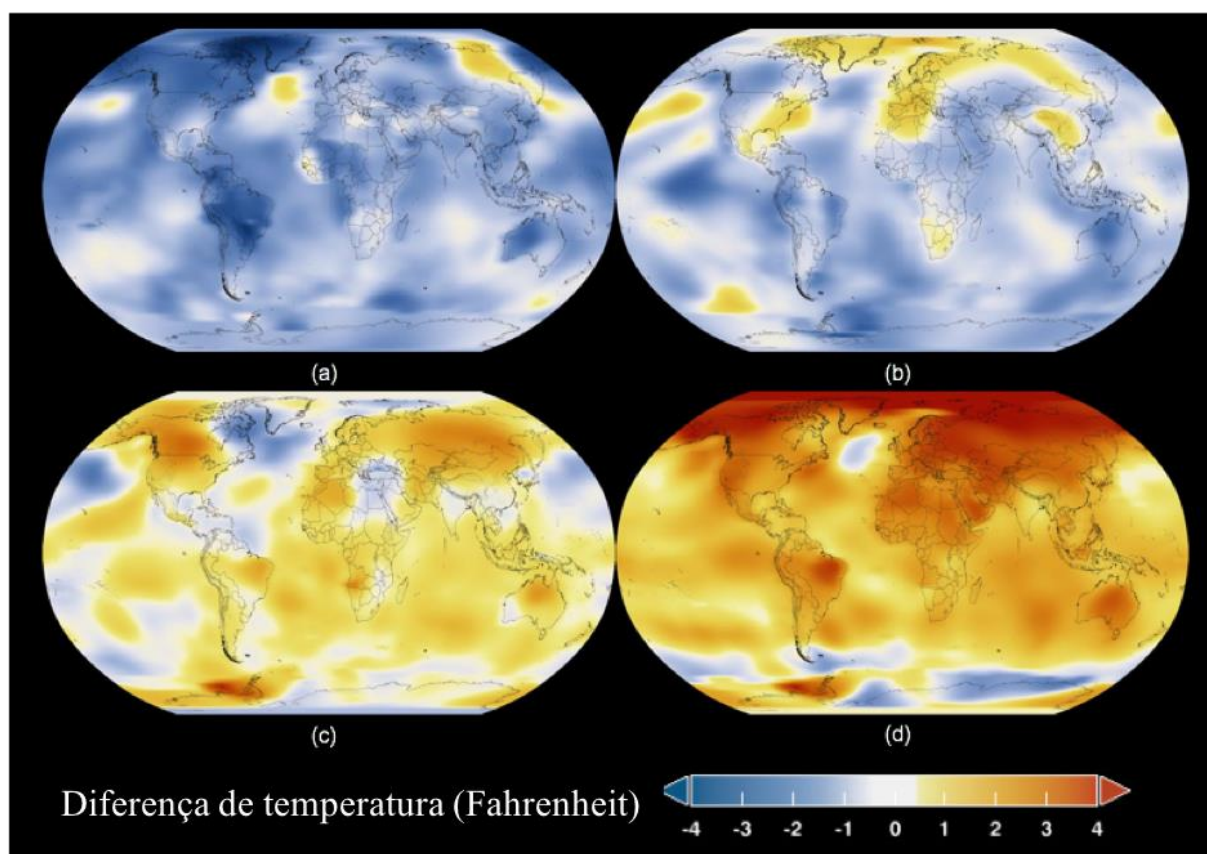
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS.....	19
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	20
2	CARACTERÍSTICAS DA INDÚSTRIA DE BIODIESEL.....	21
2.1	BIODIESEL	21
2.2	PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	22
2.3	GLICEROL	24
2.4	MERCADO DO BIODIESEL E GLICEROL	26
2.5	POLÍTICAS PÚBLICAS	30
2.5.1	Selo combustível social	31
2.5.2	Saúde pública	31
2.5.3	Dificuldades.....	31
2.5.3.1	Comida x Combustível	32
2.5.3.2	Eficiência no motor	32
3	POSSIBILIDADE DE PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO	36
3.1	ELETRÓLISE DA ÁGUA.....	37
3.2	OXIDAÇÃO PARCIAL.....	38
3.3	GASEIFICAÇÃO.....	39
3.4	REFORMA À VAPOR	40
4	ANÁLISE ENERGÉTICA, EXERGÉTICA E ECONÔMICA	41
4.1	ANÁLISE ENERGÉTICA.....	44
4.1.1	Vazões mássicas do sistema	45
4.1.2	Composição química dos gases de exaustão do MCI	50
4.1.3	Calor específico dos gases na saída da queima suplementar	53
4.1.4	Temperatura de saída dos gases de escape na caldeira de recuperação	55
4.1.5	Troca de calor na caldeira de recuperação	55
4.1.6	Água de jaqueta	56
4.1.7	Eficiência energética.....	56
4.2	ANALISE EXERGÉTICA.....	59
4.3	ANÁLISE ECONOMICA.....	63
5	IMPACTOS AMBIENTAIS.....	73
6	CONCLUSÕES	77
	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

As ações decorrentes das atividades econômicas e industriais têm provocado alterações na biosfera, resultando na quase duplicação da concentração de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera durante o período de 1750 a 1998 (ROCHA, 2003). Isto tem um grande impacto no aquecimento global e pode ser observado na figura 1.

Figura 1. Aquecimento global (a)1920 (b)1950 (c)1990 (d)2016



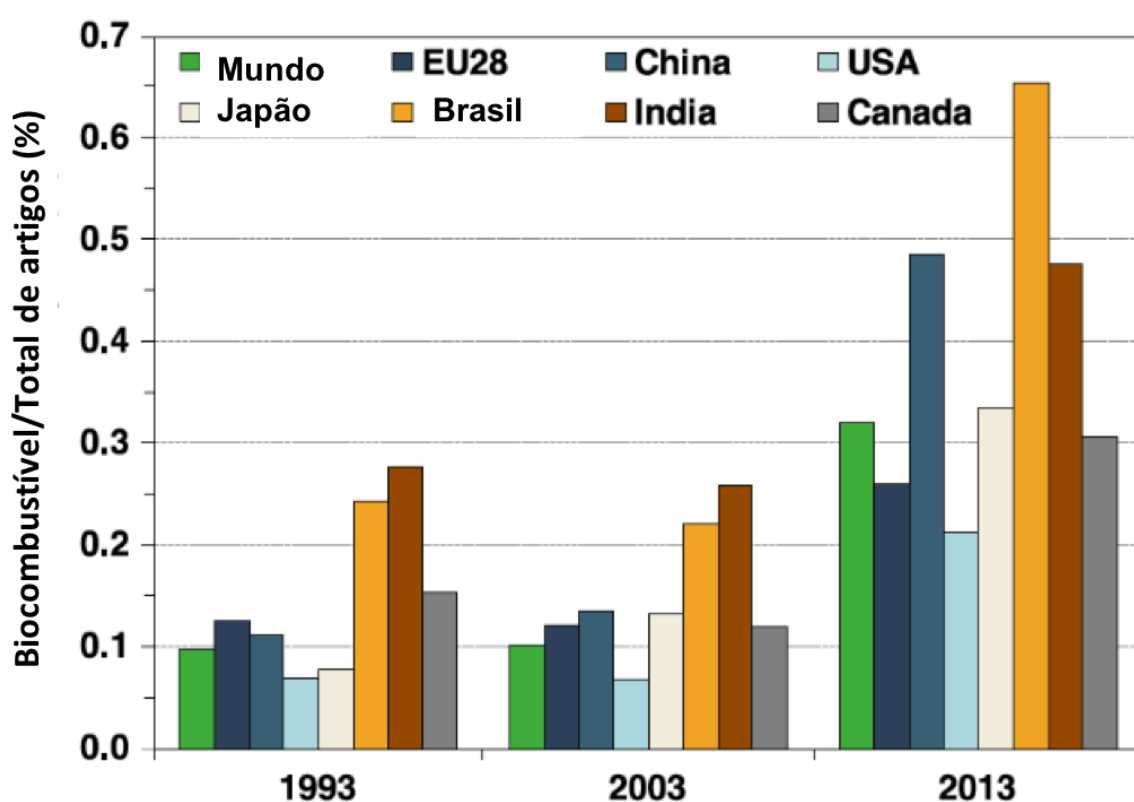
Fonte: Elaborado pelo autor com base em NASA/GISS (2017)

A crise energética e a preocupação mundial em diminuir a poluição do ar tem estimulado o mercado dos biocombustíveis. De acordo com a ANP (2017a), os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol obtido a partir de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis.

O país acompanha esta evolução no setor e leva uma grande vantagem em relação aos outros países, pois possui grande área disponível para obter matéria-prima e também à indústria de óleos vegetais vem crescendo.

A figura 2 mostra os artigos publicados sobre biodiesel pelo número total de artigos em cada país, em porcentagem. Neste gráfico pode-se observar como os países aumentaram a produção de pesquisa nesta área, muito em consequência da demanda mundial por descarbonizar as fontes de energia. A China e o Japão foram os únicos países desta pesquisa que aumentaram a produção entre 1993 e 2003, porém após este período a produção cresceu em todos os países pesquisados, com enfoque no Brasil que teve o maior crescimento.

Figura 2. Razão entre artigos sobre biocombustíveis e total de artigos publicados com base no Scopus



Fonte: Azadi et al. (2017)

No ano de 2003, iniciaram-se os primeiros estudos para a criação de uma política para o biodiesel no Brasil e com isso o governo federal criou a Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor (GG).

Em 2004 foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o objetivo de introduzir este biocombustível na matriz energética brasileira. Neste mesmo ano, em caráter experimental, teve início da mistura ao diesel fóssil e entre 2005 e 2007 a comercialização passou a ser voluntária, no teor de 2%.

Através do artigo 2º da Lei nº 11.097/2005 veio a obrigatoriedade e em janeiro de 2008 entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. Esse percentual foi sucessivamente ampliado e hoje, com a alteração do cronograma pela resolução nº 23 em 9 de novembro de 2017, essa mistura está em 10% (B10).

O principal subproduto da indústria de biodiesel é a glicerina, esta possui cerca de 10% do volume total produzido de biodiesel. A glicerina produzida é composta basicamente por glicerol, umidade, lipídios e cinzas. Como o glicerol possui alto valor energético, a glicerina vem sendo estudada para diversos setores industriais.

Uma alternativa para diminuir os custos é o aproveitamento energético de todos os produtos, incluindo os subprodutos que muitas vezes são descartados. Além de aproveitar o glicerol na indústria de biodiesel; para aumentar a eficiência de uma planta geradora de energia, pode-se aplicar a cogeração, uma técnica para aproveitar o calor perdido por sistemas convencionais. Com isto é possível produzir dois ou mais produtos a partir de apenas uma fonte de energia e reduzir custos dos produtos.

Neste trabalho é proposta a implementação de técnicas de cogeração para gerar energia elétrica e vapor simultaneamente; estes produtos são utilizados para a produção do biodiesel e biohidrogênio, respectivamente. Essa proposta será analisada em uma planta geradora que produz 17820 m³/ano de biodiesel operando 7920 h/ano.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho possui um grupo de objetivos que estão demonstrados nos itens a seguir como objetivo geral e objetivos específicos.

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo desta dissertação é efetuar o estudo energético, exergético, econômico e ambiental em uma configuração proposta para a indústria de produção de biodiesel pelo processo de transesterificação e de reforma a vapor do glicerol para a obtenção de biohidrogênio.

1.1.2 Objetivos específicos

- Estudar os processos de produção de biodiesel, com enfoque na reação de transesterificação;
- Estudar os processos de produção de biohidrogênio;
- Desenvolver a análise energética, exergetica, econômica e ambiental para a planta proposta;
- Comparar resultados com outros estudos realizados nesta área.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação foi estruturada em 6 seções:

Na seção 2, estuda-se as características da indústria de biodiesel. Apresenta-se este biocombustível e também o glicerol (subproduto), etapas de produção e também políticas públicas empregadas no setor.

Na seção 3, estuda-se as possibilidades de produção de hidrogênio. A obtenção de hidrogênio é uma das propostas deste trabalho.

Na seção 4, é realizada a análise termodinâmica e econômica do sistema proposto.

Na seção 5, é realizada a análise ecológica do sistema e os impactos ambientais envolvidos.

Na seção 6, estão as conclusões finais da dissertação e sugestões para possíveis trabalhos futuros.

2 CARACTERÍSTICAS DA INDÚSTRIA DE BIODIESEL

Este capítulo procura discutir os conceitos relacionados à indústria de biodiesel, percorrendo sobre este biocombustível, sobre o processo de produção, seus subprodutos e também sobre os incentivos públicos neste setor.

2.1 BIODIESEL

O termo “biodiesel” consta na literatura internacional a partir do ano 1988 devido a um trabalho chinês, em seguida veio outro artigo em 1991 e desde então vem crescendo exponencialmente (KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, 2005).

Por ser um combustível obtido por meio da biomassa, este é considerado como combustível renovável e que contribui para a diminuição dos gases de efeito estufa.

De acordo com (BOSCH, 2011), até o momento, o biodiesel é a mais relevante alternativa de combustível para motores de ignição por compressão (ciclo Diesel).

Mesmo assim, as propriedades do biodiesel diferem significativamente em algumas circunstâncias se comparadas ao diesel de petróleo comercial (mistura de 92% de diesel fóssil e 8% de biodiesel). A tabela 1 demonstra uma comparação entre as propriedades destes combustíveis.

Tabela 1. Propriedades do diesel e biodiesel

Propriedade	Unidade	Óleo Diesel (S10)	Biodiesel (B100)
Massa específica	kg/m ³	817,8...865,0	850,0...900,0
Viscosidade Cinemática @40°C	mm ² /s	1,9...4,1	3,0...6,0
Teor de Biodiesel	% volume	8	100
Ponto de fulgor, mín.	°C	38	100
Índice de acidez	mg KOH/h	0,3	0,5
Estabilidade à oxidação, mín.	horas	20	6
Valor calorífico líquido	MJ/kg	42,9...43,1	36,5
Principais constituintes	% por peso	86C, 14H	77C, 12H, 11O
Temperatura de ignição	°C	250	283

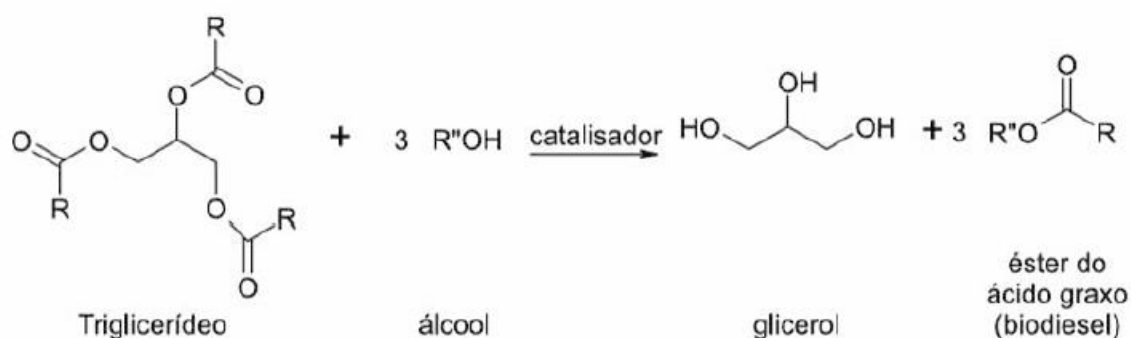
Fonte: Elaborado pelo autor com dados de ANP (2014, 2016); Bosch (2011)

2.2 PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Alguns processos podem converter óleo vegetal e gordura animal em biodiesel, como mistura direta (diluição), micro emulsão, craquemaento catalítico e transesterificação (VERMA; SHARMA, 2016). Este último é atualmente o mais usado e consiste no óleo ou gordura reagindo com um álcool monohídrico na presença de um catalisador (BOLOY et al., 2012).

A transesterificação é uma reação química que envolve óleo vegetal ou gordura animal com álcool na presença de catalisador. Normalmente o álcool utilizado nesta reação é o metanol, mas alguns pesquisadores adotam a utilização do etanol (VERMA; SHARMA, 2016).

Figura 3. Reação de transesterificação.

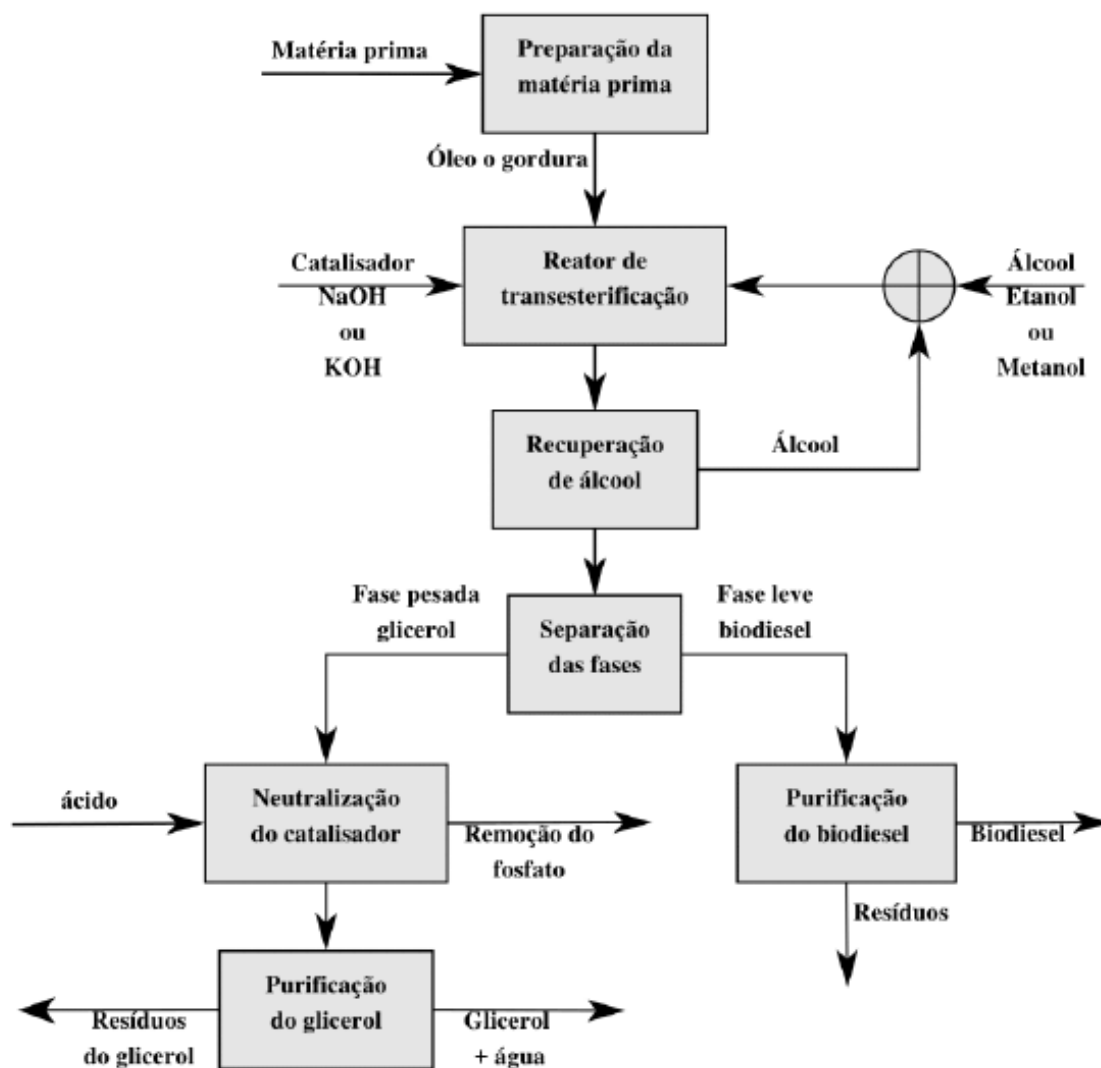


Fonte: Medeiros; Lago (2011)

De acordo com Knothe, Krahel e Van Gerpen (2005), a reação de transesterificação, a 32°C, atinge 99% de reação em 4h quando um catalisador alcalino é empregado, como por exemplo o NaOH. Em temperaturas maiores que 60°C, empregando óleos vegetais refinados em razões molares álcool:óleo de pelo menos 6:1, a reação pode se completar em 1 hora.

A figura 4 mostra o fluxograma das principais etapas do processo de produção de biodiesel por transesterificação e a tabela 2 explica estas etapas.

Figura 4. Fluxograma de um processo de produção de biodiesel por transesterificação em escala industrial.



Fonte: Galarza; Silveira; Pizarro (2015)

Tabela 2. Etapas de produção do biodiesel por transesterificação.

Etapa	Objetivo
Preparação da matéria-prima	Neutralizar o óleo para reduzir teor de acidez por lavagem com catalisador alcalino ou ácido dependendo do teor de ácidos graxos livres. Após isto o óleo é desumidificado para não produzir sabão no processo da etapa seguinte.
Reator de transesterificação	A matéria prima reage com álcool em presença de catalisador produzindo biodiesel e glicerol. Nesta etapa é necessário um excesso de álcool para garantir a reação. Já o volume de catalisador não deve ser muito grande, pois pode produzir sabão em excesso.
Recuperação de álcool	Retira-se o excesso de álcool que foi inserido na etapa de transesterificação.
Purificação do biodiesel	Esta etapa pode ser feita por destilação a baixa temperatura para evitar degradação do biodiesel. A meta é deixar o biodiesel padronizado com as normas nacionais e internacionais.
Neutralização do catalisador	Aqui remove-se o catalisador para poder purificar o glicerol.
Purificação do glicerol	Visa eliminar os resíduos contidos no glicerol e alcançar o grau de pureza necessário para o aproveitamento deste produto.

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Boloy (2014); Galarza (2017); Perez *et al.* (2014) e Zhang *et al.* (2003)

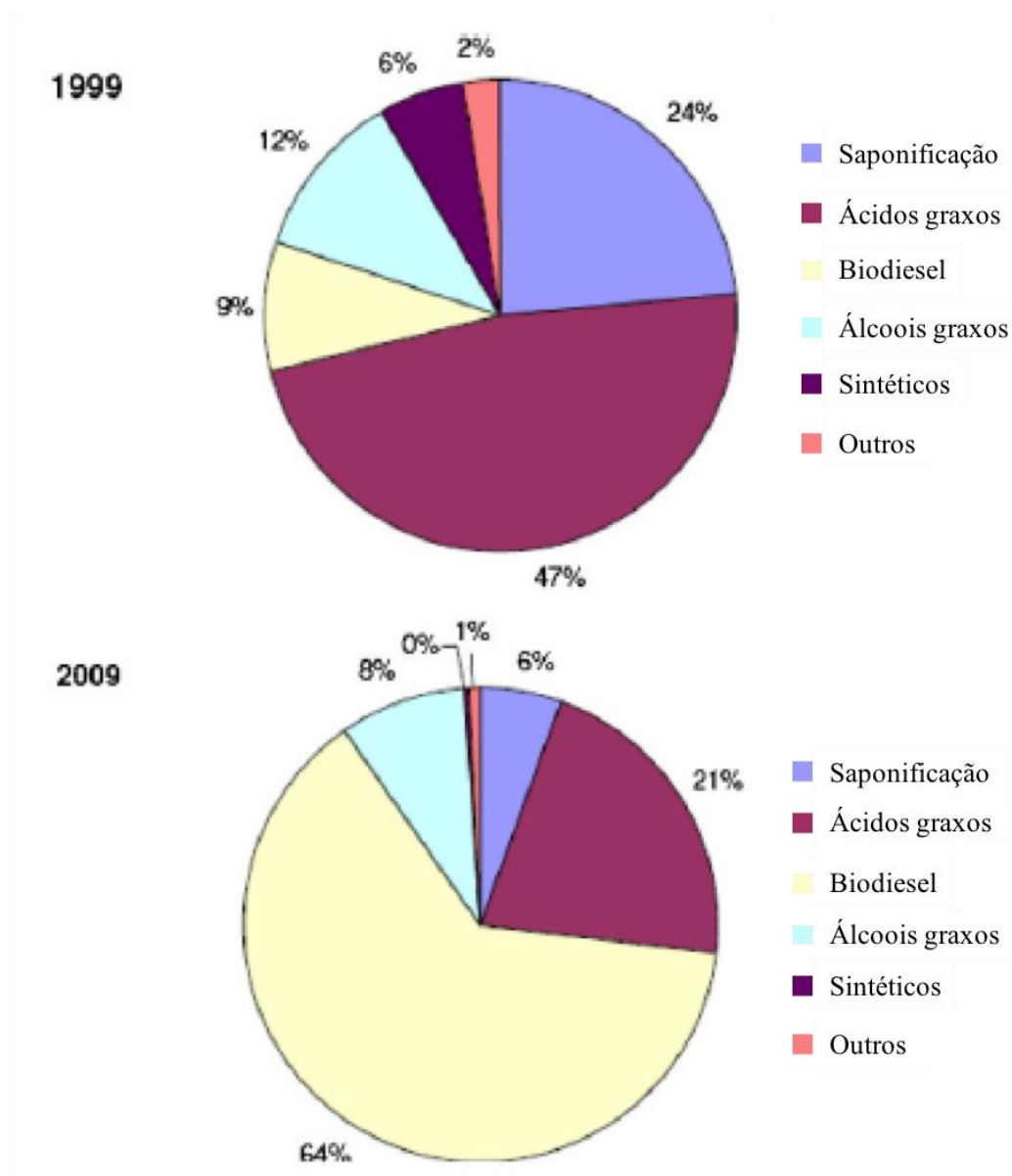
2.3 GLICEROL

O aumento na produção de biodiesel ocasiona um grande aumento na produção de glicerol, que é o principal subproduto deste processo produtivo. Com isto, este vem sendo estudado com bastante esforço pela comunidade científica com o objetivo de encontrar outros usos para este subproduto.

De acordo com a EPE (2017), o termo glicerol é uma classificação para a glicerina refinada. No mercado internacional possui melhores preços se comparado com a glicerina crua.

O boom no setor de biodiesel ocasionou não só em um aumento de glicerol no país, mas alterou também toda a indústria que gerava este produto. Como mostra a figura 5, no ano de 1999 a principal fonte de produção de glicerol era a indústria óleo-química. Dez anos depois, em 2009, 64% da produção deste produto aconteceu devido a alta produção de biodiesel.

Figura 5. Principais fontes de produção de glicerol antes (topo) e depois (abaixo) do boom do biodiesel.



Fonte: Ciriminna et al. (2014)

O glicerol possui seu próprio mercado, como a indústria de cuidados cosméticos, alimentícia, tabaco e farmacêutica. No entanto, estudos vêm sendo feitos para utilizar este produto na produção de outro produto com maior valor agregado, como acroleína e hidrogênio (PAGLIARO et al., 2007).

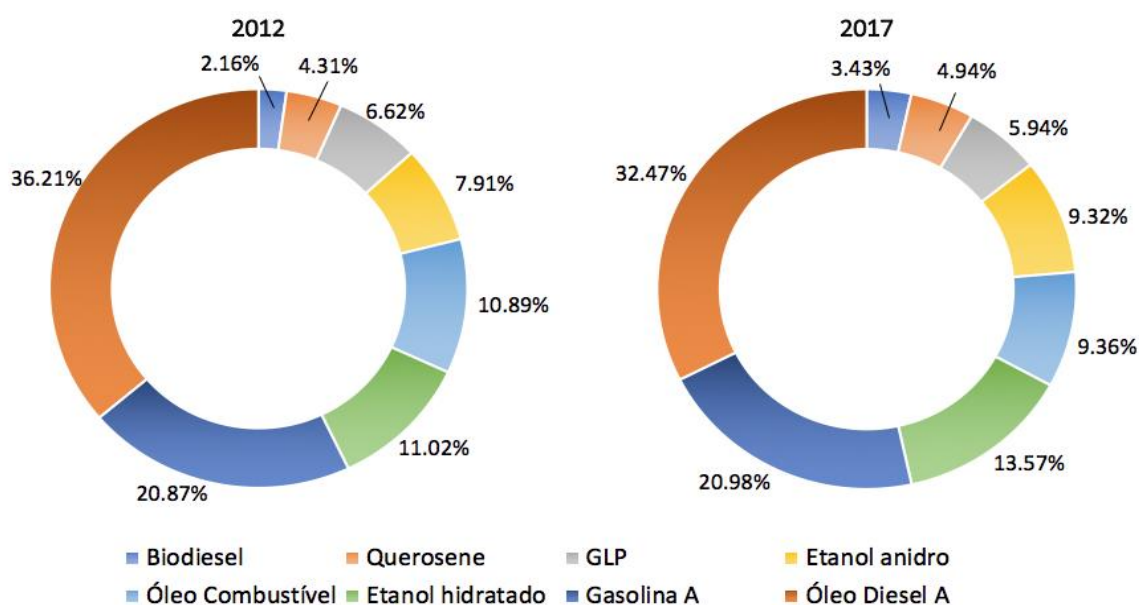
Algumas aplicações são listadas abaixo para o excesso de glicerol:

- Produção de biohidrogênio (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2009; CHOOKAEW; O-THONG; PRASERTSAN, 2015; GUTIÉRREZ ORTIZ et al., 2015; SANCHEZ; COMELLI, 2014; SOUZA; SILVEIRA, 2011);
- Combustão direta (com gás natural no aquecimento) para produção de energia elétrica (BOHON et al., 2011);
- Esterificação da glicerina (GUPTA; KUMAR, 2012);
- Produção de hidrocarbonetos (GUPTA; KUMAR, 2012);
- Produção de aditivos para combustíveis (GUPTA; KUMAR, 2012);
- Produção de gás de síntese (NGHIEM et al., 2014);
- Produção de polímeros (BUENO; TORO; MARTÍN, 2015).

2.4 MERCADO DO BIODIESEL E GLICEROL

A figura 6 mostra o mercado de combustíveis no Brasil nos anos de 2012 e 2017 e as parcelas correspondentes para cada combustível. Pode-se observar que em 2012, o diesel representava aproximadamente 36,21% do mercado enquanto o biodiesel apenas 2,16%. Nestes 5 anos, o aumento na comercialização de biodiesel foi de 58,8%. Isto se deu principalmente pelo aumento da mistura de B5 para B8. Atualmente essa mistura está no nível B10 com expectativa de crescimento.

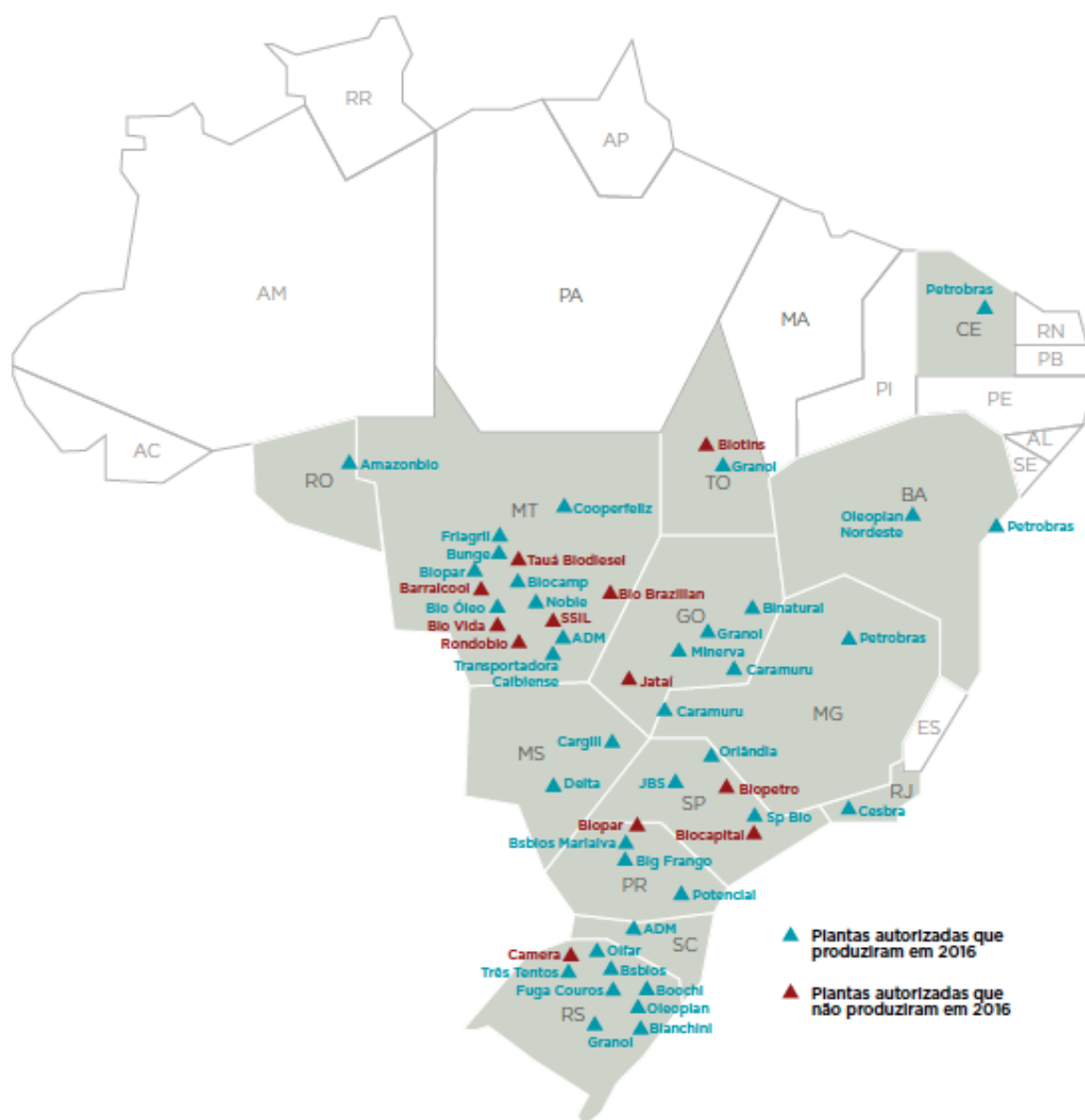
Figura 6. Distribuição dos combustíveis comercializados no Brasil.



Fonte: Elaborado pelo autor baseado em ANP (2018a, 2018b, 2018c)

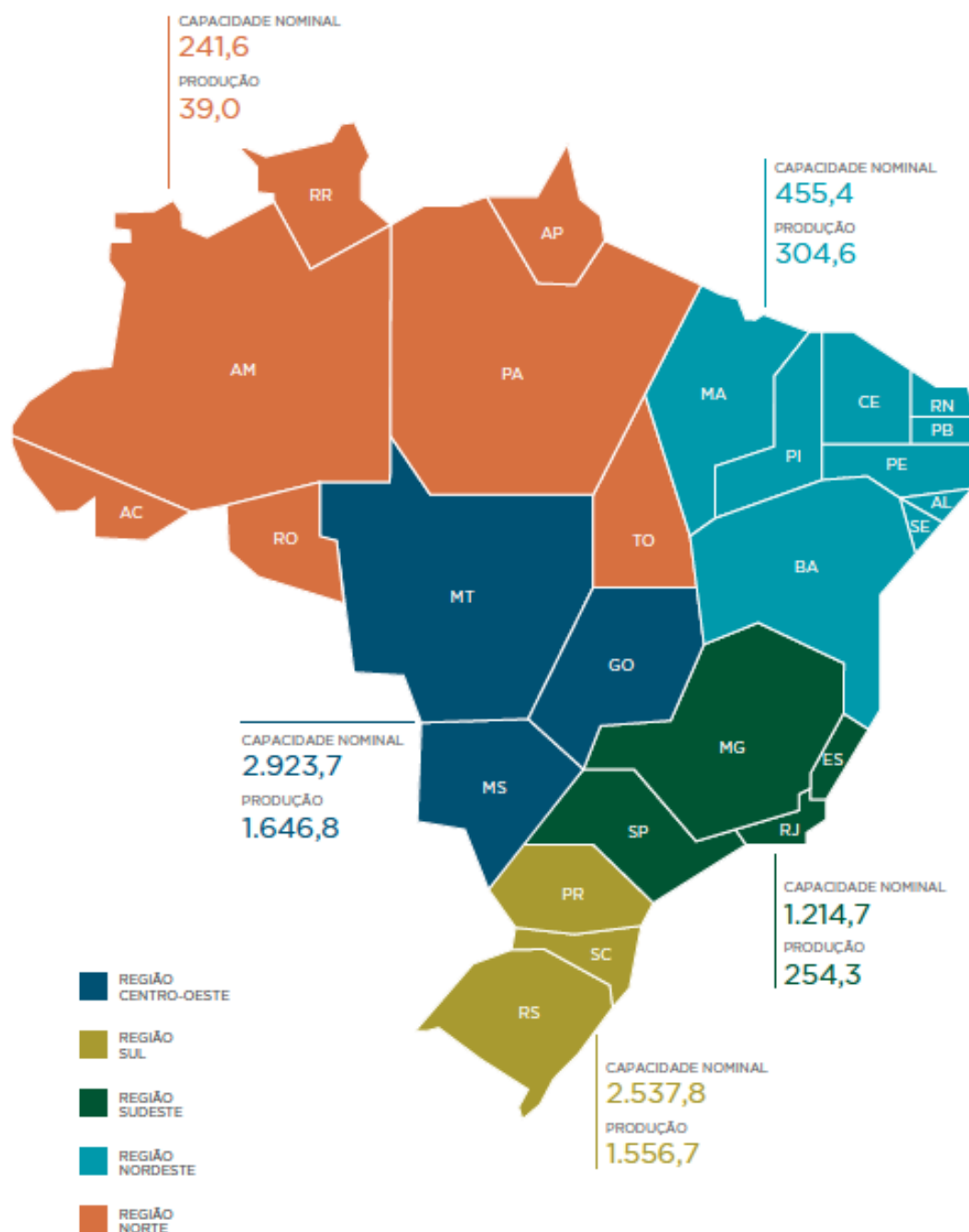
Uma das maiores vantagens na produção de biodiesel é a previsibilidade e distribuição quando se compara ao diesel fóssil. As plantas produtoras de biodiesel estão espalhadas por todo o país, enquanto o diesel fóssil chega por meio de navios na região costeira e precisa ser transportado por longas distâncias para chegar em todo o território nacional. A figura 7 exhibe as plantas produtoras de biodiesel autorizadas para operação pela ANP que produziram (azul) e não produziram (vermelho) no ano de 2016. Já a capacidade nominal e a produção por estado estão expostas na figura 8.

Figura 7. Infraestrutura de produção de biodiesel.



Fonte: ANP (2017b)

Figura 8. Capacidade nominal e produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões ($10^3 \text{ m}^3/\text{ano}$).



Fonte: ANP (2017b)

A demanda pelo biodiesel vem crescendo ano a ano e com isto a produção de glicerol também aumenta.

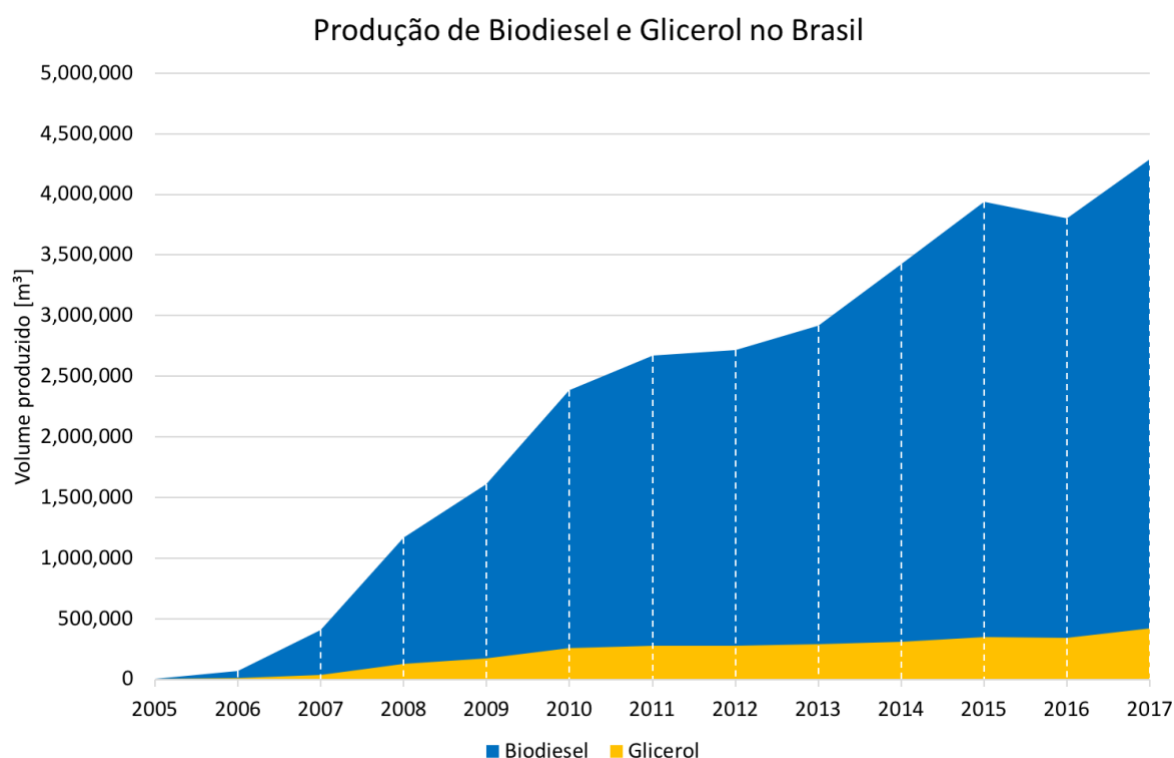
A figura 9 mostra o crescimento destes produtos a partir do ano de 2005, ano em que se iniciou a utilização em caráter voluntário no teor de 2%. A produção de glicerol para os

anos de 2005, 2006 e 2017 foi estimada em 10% da produção de biodiesel, pois o anuário é baseado entre 2007 e 2016.

Com este aumento de produção, também se faz necessário o aumento de matéria-prima. A soja representou quase 70% desta matéria-prima em 2017, com isto é o setor que gera mais empregos. Com a chegada da mistura B10 em março de 2018, estima-se que serão gerados 47 mil empregos diretos e indiretos ao longo de toda a cadeia produtiva, retomando também empreendimentos que estão parados (UBRABIO, 2018).

As matérias-primas mais utilizadas para a produção do biodiesel podem ser vistas na figura 10.

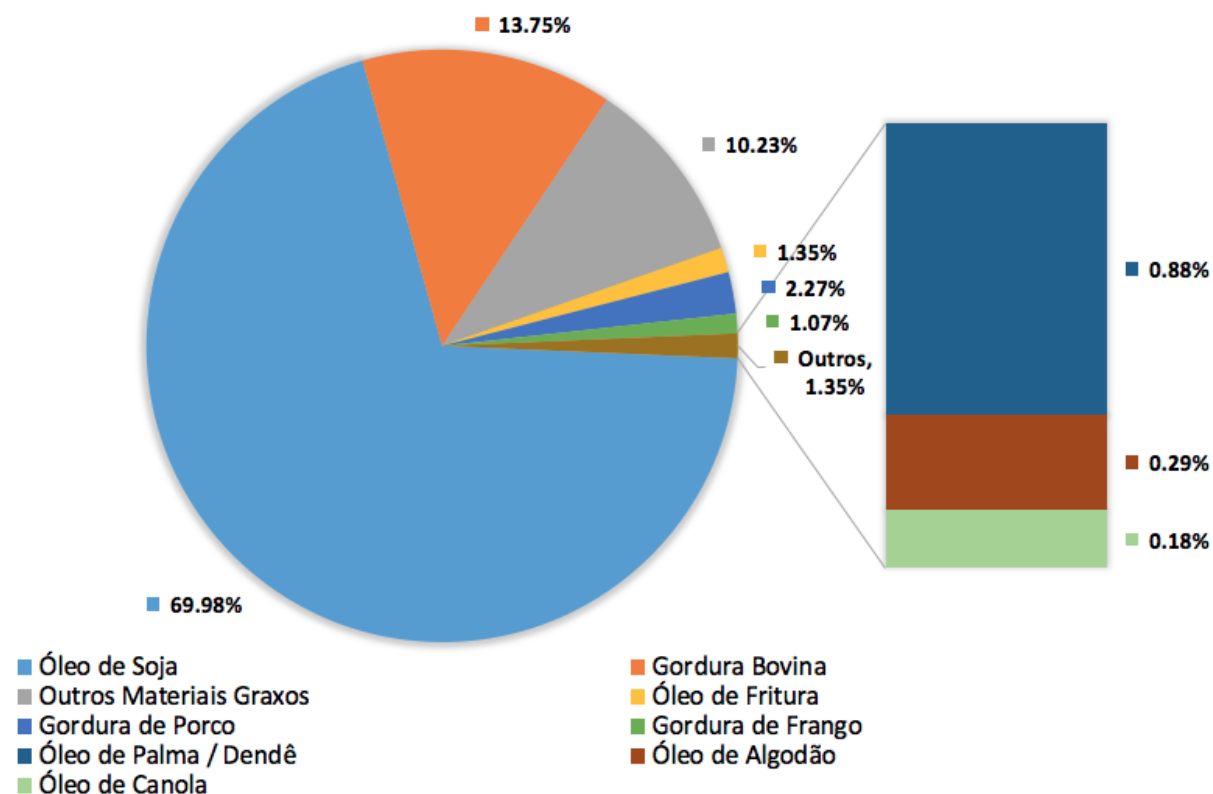
Figura 9. Produção de Biodiesel e Glicerol.



Fonte: Elaborado pelo autor baseado em dados da ANP (2017b)

Com este crescimento do glicerol, vários estudos estão sendo feitos para utilizar este subproduto de uma forma útil. Como por exemplo na produção de biohidrogênio por reforma à vapor (SANCHEZ; COMELLI, 2014; SOUZA; SILVEIRA, 2011).

Figura 10. Matérias-primas consumidas para a produção do biodiesel no Brasil, média anual 2017.



Fonte: Elaborado pelo autor baseado em dados da ANP (2017c)

2.5 POLÍTICAS PÚBLICAS

O Brasil é protagonista nas discussões internacionais sobre mudanças climáticas e durante a 21ª Conferência das Partes (COP 21) em dezembro de 2015 assumiu o compromisso de reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 37% em 2025 e em 43% em 2030, tendo ambos o ano de 2005 como referência (EPE, 2017).

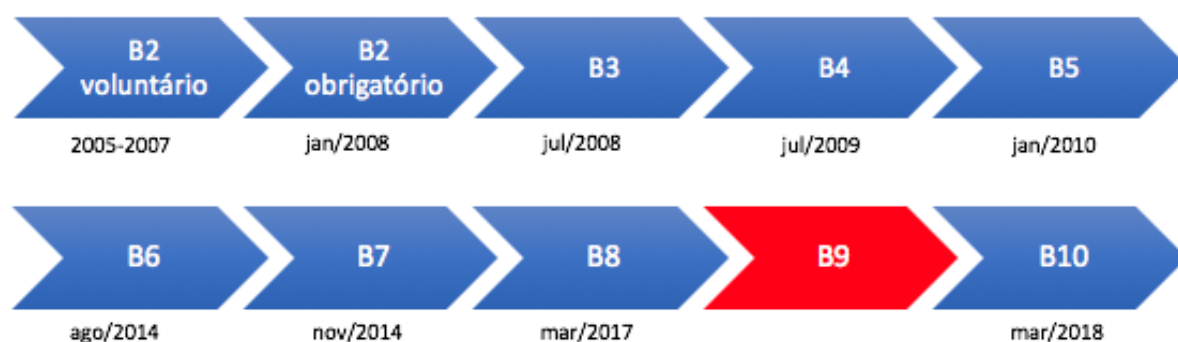
Em 11 de agosto de 2016 o senado federal aprovou o projeto de decreto legislativo (nº 19, de 2016), que confirma este compromisso feito na COP 21 e então enviou o projeto para a promulgação do Presidente da República.

Com estas ações, aumentaram as oportunidades para o mercado dos biocombustíveis e em dezembro de 2016 o Ministério de Minas e Energia (MME) lançou o RenovaBio, programa com o objetivo de expandir a produção de biocombustíveis no Brasil, baseando-se na previsibilidade, na sustentabilidade ambiental, econômica e social, e compatível com o crescimento do mercado. Este projeto foi aprovado no Congresso Nacional e o governo

brasileiro sancionou, em 26 de dezembro de 2017, a lei nº 13576/2017 criando a Política Nacional de Biocombustíveis (BRASIL, 2017).

Com a pressão da indústria sobre o governo federal, em 9 de novembro de 2017 a mistura B10 foi antecipada para março de 2018. Esta antecipação de 1 ano no cronograma fez com que a produção pudesse alcançar 5,4 bilhões de litros por ano; número ainda abaixo da capacidade autorizada pela ANP, que é de 7,9 bilhões de litros por ano (UBRABIO, 2018). A figura 11 esquematiza a evolução da mistura do biodiesel no diesel fóssil, onde as cores azuis representam graduações já atingidas e a vermelha demonstra a mistura que foi retirada do cronograma.

Figura 11. Evolução da mistura comercializada do biodiesel.



Fonte: Elaborado pelo autor com base em ANP (2017d)

2.5.1 Selo combustível social

Segundo BIODIESELBR (2007), o governo federal brasileiro também percebeu a vantagem social na implantação de um programa de biocombustíveis. Visando o desenvolvimento da agricultura familiar (pequena escala), o governo criou o Selo Combustível Social, também chamado de “selo verde”.

Este selo é um conjunto de medidas específicas para que se estimule a inclusão social na agricultura e funciona da seguinte maneira:

- Empresas produtoras de biodiesel apresentam projetos onde incluem a agricultura familiar na cadeia produtiva ou garantem a compra de matéria-prima oriunda deste tipo de agricultura.
- Os projetos são apresentados e analisados pelo MDA – Ministério do Desenvolvimento Agrário, que após análise é o órgão a expedir o selo.

As empresas que possuem este selo possuem uma série de vantagens dentre as demais, como por exemplo poderem participar de leilões de compra de biodiesel para o mercado interno brasileiro, como também a melhores condições de financiamento junto ao BNDES e outras instituições financeiras.

2.5.2 Saúde pública

Além de seu caráter social e econômico, o biodiesel também está associado à saúde das pessoas. De acordo com Aranda e Tokarski (2015), se comparada a redução de CO₂ proveniente do uso do diesel fóssil, o crescimento no uso do biodiesel de 7% para 20% representa uma redução nas emissões equivalente ao plantio de 150 milhões de árvores. Cada caminhão rodando com B20 representa uma redução de emissões como se 105 árvores fossem plantadas.

Desde 2012, a Organização Mundial da Saúde (OMS) mudou a classificação do diesel e suas emissões de “potencial causador de câncer” para “definitivamente carcinogênico” (SCOWCROFT, 2012).

Foi revelado que na cidade de São Paulo, em 33 anos, 12.700 mortes podem ser prevenidas adotando os biocombustíveis na frota de ônibus (ABIOVE, 2017).

2.5.3 Dificuldades

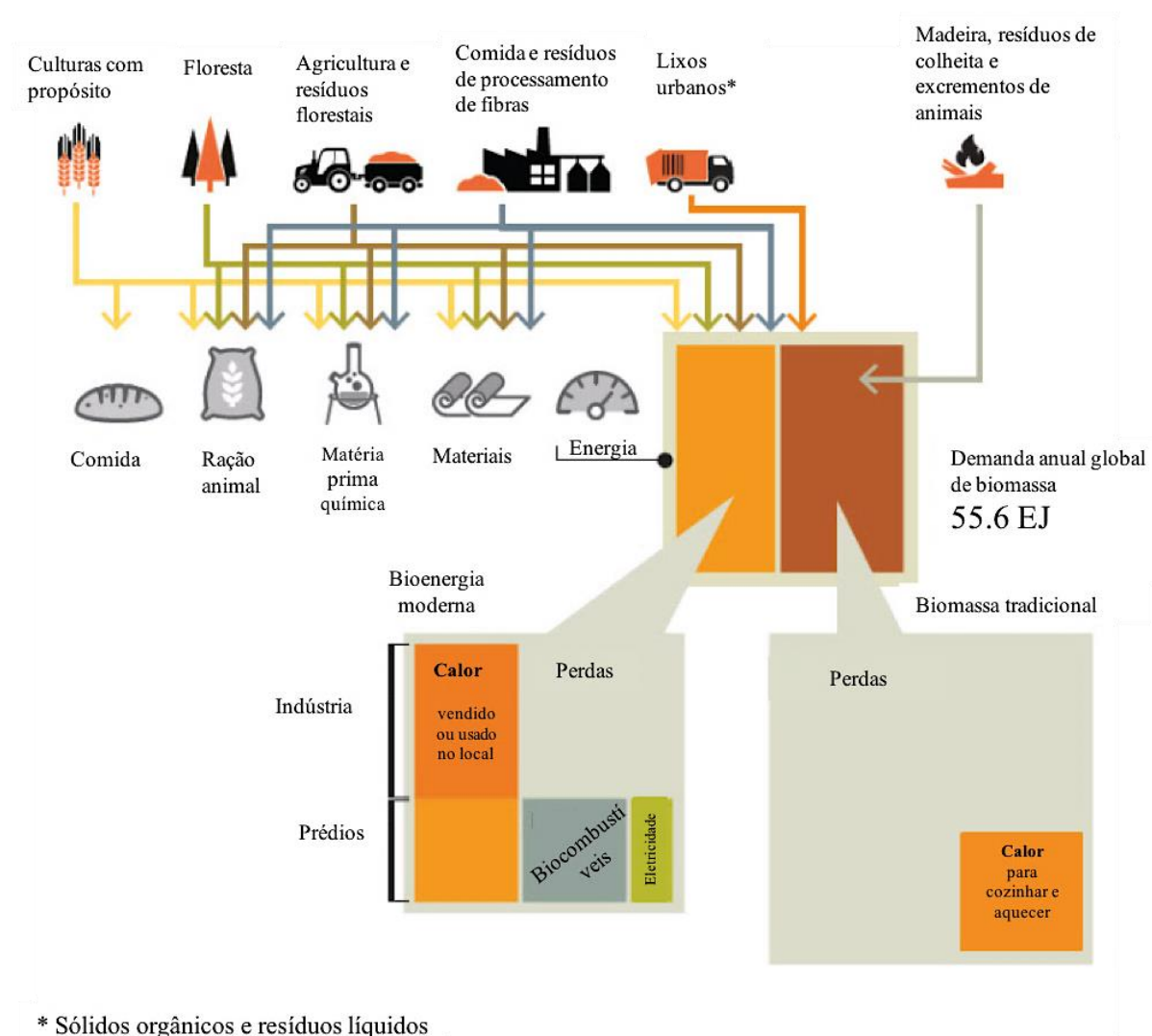
2.5.3.1 Comida x Combustível

A maior dificuldade para o poder público é decidir o que fazer com a matéria-prima dos biocombustíveis, pois essa biomassa é um material que pode ser utilizado de diferentes maneiras na sociedade além da produção de energia, como por exemplo:

- Alimentação (KIM et al., 2016);
- Ração animal (BUSANELLO et al., 2016);
- Produtos químicos (SAHA et al., 2017);
- Materiais (RAMESH; PALANIKUMAR; REDDY, 2017).

A figura 12 mostra os possíveis usos para a biomassa e também as perdas geradas na utilização de biomassa tradicional ou da bioenergia moderna (biocombustíveis, eletricidade, etc.) (REN21, 2014).

Figura 12. Recursos de biomassa e vias de energia.



Fonte: REN21 (2014)

Para contrabalancear este potencial efeito negativo, é crucial estabelecer um total panorama do setor dos biocombustíveis no Brasil, incluindo a caracterização da cadeia produtiva, principais impactos e diversas políticas públicas, padrões e certificações tendo em vista ajudar a sustentabilidade e desenvolvimento do biodiesel no país (CASTANHEIRA et al., 2014).

2.5.3.2 Eficiência no motor

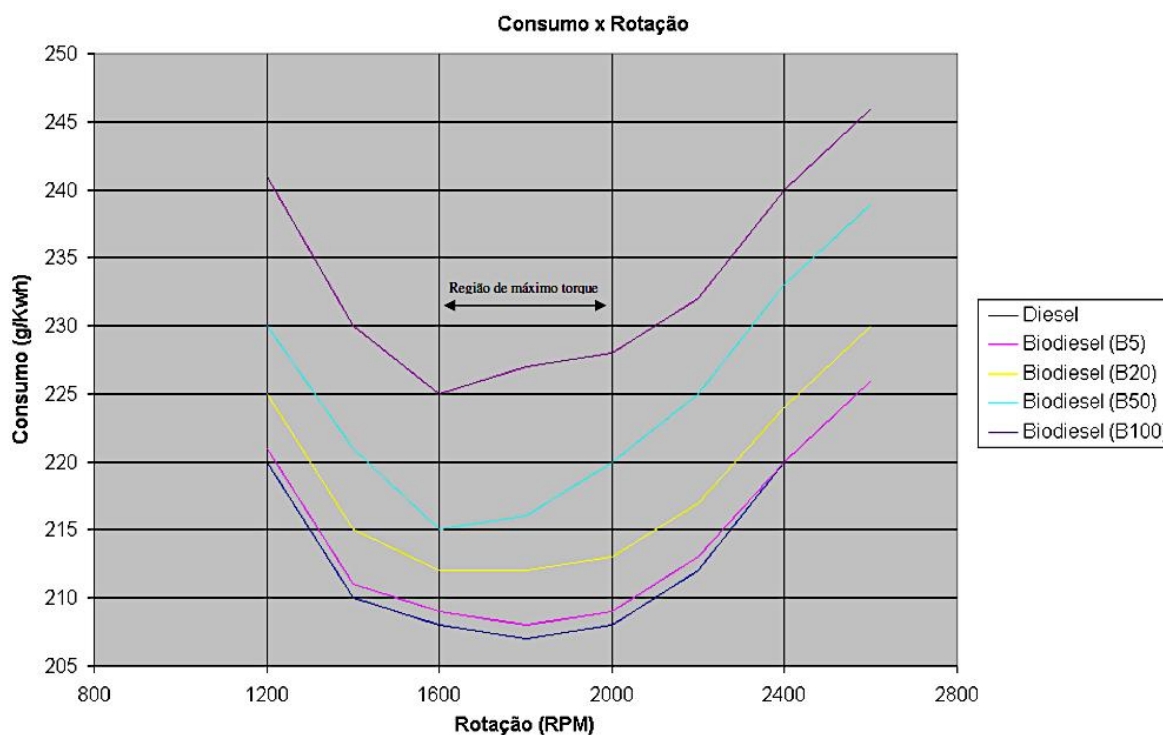
O motor de ciclo diesel foi escolhido para aplicações pesadas na agricultura, construção, indústria e veículos pesados por volta dos anos 50. Isto se deu, pois utilizava uma

parte do óleo cru que era considerada um produto descartável no refino da gasolina (KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, 2005).

De acordo com Monyem (1998), o motor de ciclo diesel operando com diesel fóssil (42578 kJ/kg) e biodiesel (37165 kJ/kg) possuem aproximadamente a mesma eficiência térmica. Considerando uma carga completa de combustível no motor, esta eficiência térmica está em aproximadamente 37%.

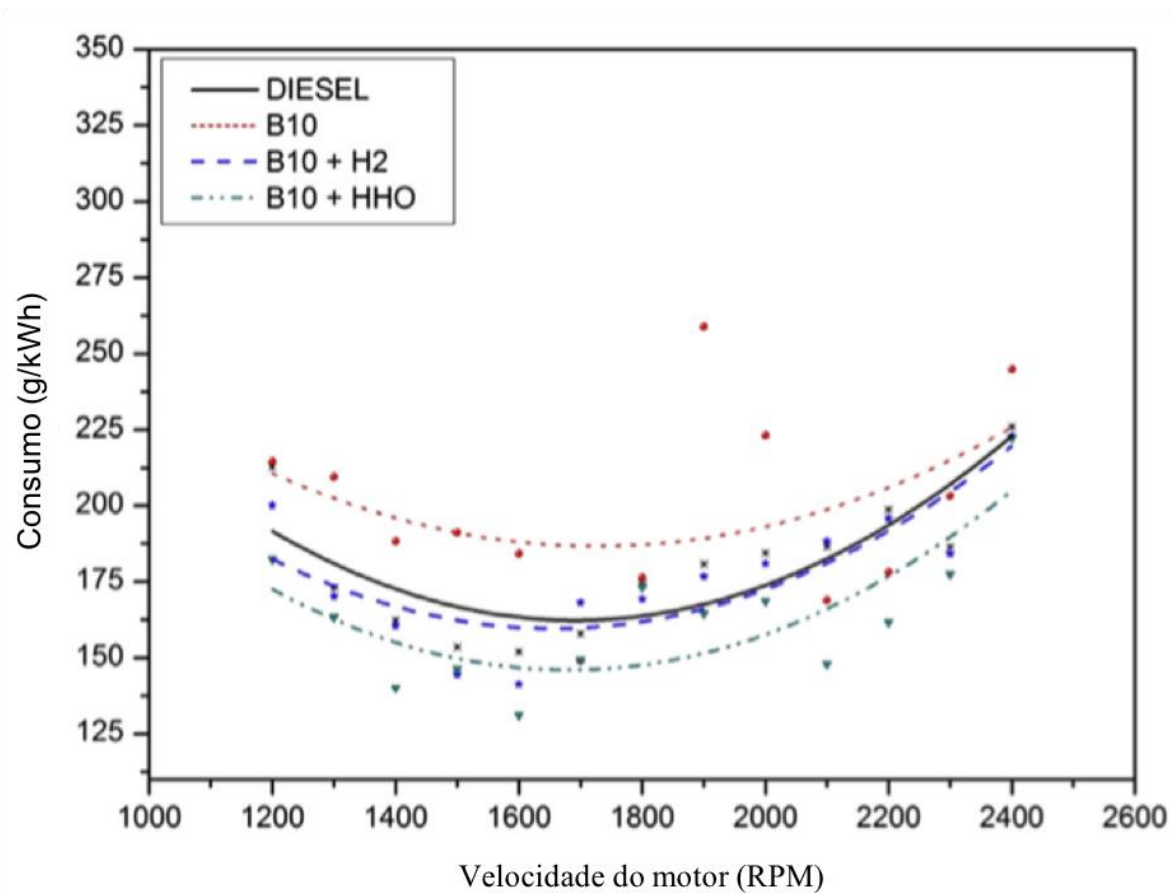
Porém o consumo específico de combustível pode variar consideravelmente. Segundo Fernandes (2012), o biodiesel puro (B100) apresenta oscilações de 6 a 14% de acréscimo no consumo em função da rotação em relação ao diesel comercial, e ocorrem de modo proporcional nos testes realizados e pode ser observado na figura 13. Uma opção para diminuir o consumo específico pode ser o enriquecimento do biodiesel com hidrogênio, como mostra a figura 14 (BALTACIOGLU et al., 2016).

Figura 13. Curva Consumo x Rotação.



Fonte: Fernandes (2012)

Figura 14. Curva Consumo x Rotação com enriquecimento.



Fonte: Baltacioglu et al. (2016)

3 POSSIBILIDADE DE PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO

Como descrito anteriormente, o Brasil é um país que se destaca pela diversidade dos recursos naturais renováveis. Segundo (SANTOS et al., 2013), isto se torna favorável para a introdução gradual do hidrogênio na matriz energética, pois este é um combustível altamente estratégico para a economia, tecnologia e também para o meio ambiente.

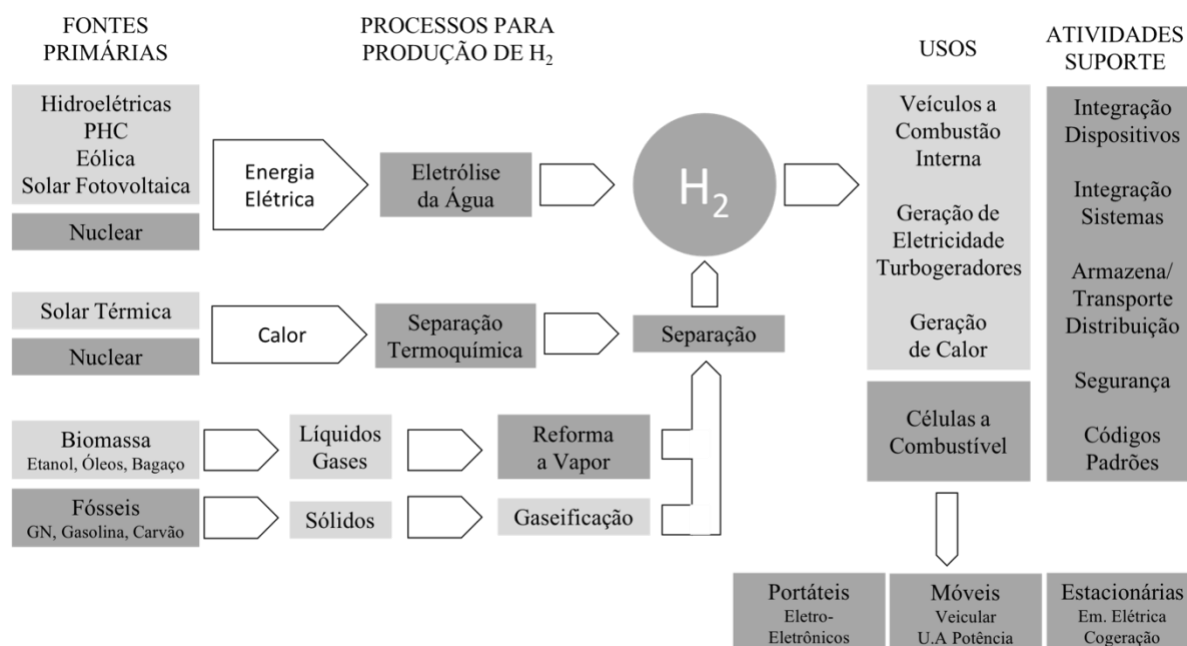
O interesse pelo hidrogênio começou na década de 90 quando começaram a se observar as mudanças climáticas e a poluição do ar (BENEMANN, 1996).

O hidrogênio é o átomo mais simples que existe, formado apenas por 1 próton e 1 elétron e é encontrado mais frequentemente na forma gasosa compondo o gás H_2 , o qual é inodoro, incolor e inflamável nas concentrações de 4% a 75% em volume (SILVA, 2016).

O hidrogênio pode ser produzido de diversos recursos. Hoje em dia, a maior parte é produzida por combustíveis fósseis, especificamente o gás natural. A eletricidade (da rede ou de fontes renováveis, como biomassa, solar e eólica) também é usada para produzir hidrogênio. A longo prazo, a energia solar e a biomassa podem ser usadas mais diretamente para gerar hidrogênio, à medida que novas tecnologias tornam os métodos de produção alternativos mais competitivos (SATYAPAL, 2017).

Segundo o Centro de Gestão de Estudos Estratégicos - CGEE (2010), a utilização do hidrogênio como um vetor energético a partir de biomassas e biocombustíveis ou utilizando a energia elétrica produzida a partir de fontes renováveis, transformando eletricidade em energia transportável e armazenável, vem sendo avaliada como uma das formas mais eficientes e ambientalmente interessantes, principalmente quando associada à utilização de células a combustível para conversão do hidrogênio em energia elétrica. Esta característica do hidrogênio, que é a possibilidade de sua produção através de diversos insumos e processos, colocam-no como um elemento de integração entre diversas tecnologias, como pode ser observado na figura 15.

Figura 15. Possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético.



Fonte: CGEE (2010)

De acordo com Silva (2016), cerca de 40% da produção de hidrogênio está na reação de reforma a vapor do gás natural, 30% na oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados e 5% na eletrólise da água, tendo estas 3 tecnologias cerca de 75% do mercado de produção de hidrogênio.

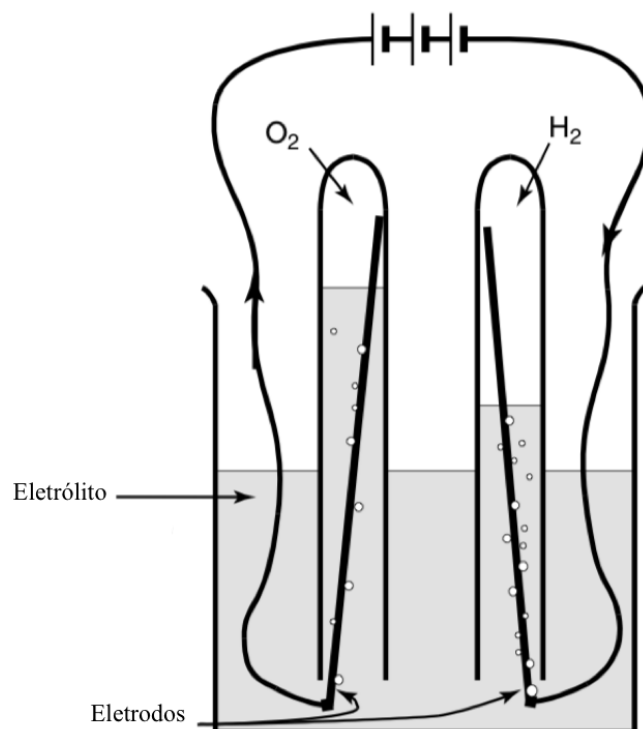
Das principais tecnologias disponíveis para produzir hidrogênio a partir do glicerol, as reações termoquímicas como craqueamento, oxidação parcial e reforma à vapor. Estas reações estão demonstradas abaixo (SOUZA; SILVEIRA, 2011).

3.1 ELETRÓLISE DA ÁGUA

Eletrólise é um processo eletroquímico onde a energia elétrica é a força motriz das reações químicas. As substâncias em eletrólise são decompostas devido a passagem de corrente elétrica. Hidrogênio é produzido por eletrólise inserindo-se dois eletrodos na água. A molécula da água se divide, produzindo oxigênio no ânodo e hidrogênio no cátodo (IVY, 2004).

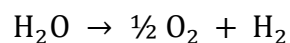
A figura 16 apresenta o desenho esquemático de uma célula eletroquímica. Íons de hidrogênio carregados positivamente migram para o cátodo carregado negativamente, onde são reduzidos para formar o gás hidrogênio (H_2). No outro eletrodo, o ânodo, forma-se de maneira análoga o gás oxigênio (KNOB, 2013).

Figura 16. A eletrólise da água.



Fonte: Larminie; Dicks (2003).

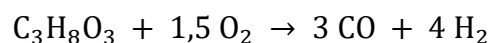
A reação global da eletrólise se mantém a mesma, independente da tecnologia empregada (KNOB, 2013):



$$E^\circ (25^\circ\text{C}, 1\text{atm}) = -1,23 \text{ V} \quad (1)$$

3.2 OXIDAÇÃO PARCIAL

Este processo se caracteriza por uma reação exotérmica com pequena quantidade de oxigênio adicionada ao combustível, insuficiente para que os produtos se formem de maneira completa. Os principais combustíveis utilizados são hidrocarbonetos (metano, glp e gasolina) e álcoois (metanol e etanol), mas estudos colocam também o glicerol como possível combustível para a obtenção de hidrogênio através de oxidação parcial, como mostra a reação:



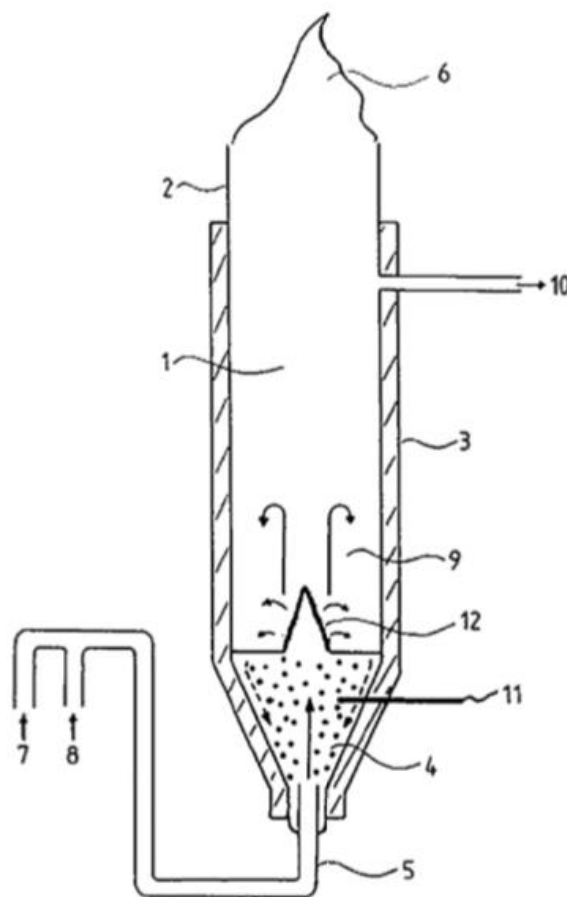
$$\Delta H^\circ = -603 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

3.3 GASEIFICAÇÃO

A gaseificação de biomassa tem se mostrado um dos principais e mais eficientes processos renováveis de geração de energia. Durante este processo, a biomassa, através de reações com ar, oxigênio ou vapor de água é convertida em uma mistura de gases denominada gás de síntese ou singás (SILVA; SILVA, 2016).

A figura 17 mostra um esquema de reator para produção de hidrogênio. O ponto 1 demonstra os produtos quentes; reator de quartzo (2); isolamento (3); material do leito (4); tubo de alimentação (5); cauda da chama (6); metano (7); ar (8); fonte (9); ponto de amostragem (10); par termoeletrico (11) e zona de reação (12).

Figura 17. Reator de leito por jorro para produção de hidrogênio utilizando metano.

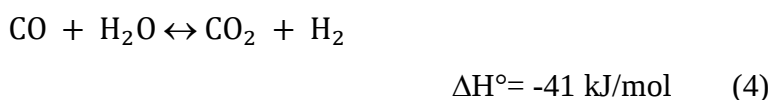
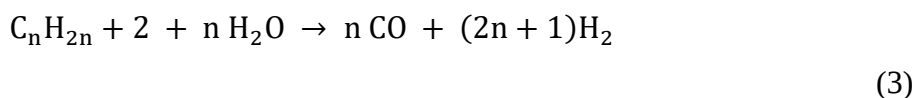


Fonte: Mujeebu (2016)

3.4 REFORMA À VAPOR

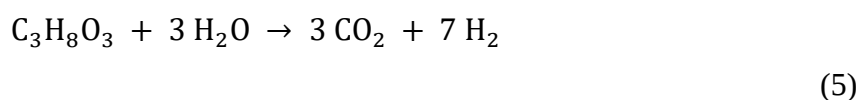
Segundo Adhikari, Fernando e Haryanto (2009), o processo de reforma à vapor é o mais comum dentre os métodos utilizados na indústria química para a produção de hidrogênio. Neste processo, o substrato reage com vapor na presença de um catalisador produzindo hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono. A reforma à vapor é um processo altamente endotérmico.

A reforma à vapor de hidrocarbonetos vem sendo o método preferido para produção de hidrogênio em escala industrial. O processo de reforma envolve a divisão de hidrocarbonetos na presença de água ou água-vapor como mostrado a seguir (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2009):



A primeira reação é altamente endotérmica, precisando de mais calor se compara com àquela que envolve a reação de troca de água-vapor. Termodinamicamente, a reforma à vapor acontece em altas temperaturas e baixas pressões; já a reação de troca água-vapor é inibida por altas temperaturas e não é afetada pela pressão (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2009).

Uma alternativa para a produção de hidrogênio por reforma à vapor é utilizar o glicerol como substrato. Isto se faz interessante para a indústria de biodiesel, visto que é um setor com crescimento na produção deste produto (ANP, 2018c). A equação global de reforma à vapor do glicerol é expressa a seguir (AUTHAYANUN et al., 2011):



4 ANÁLISE ENERGÉTICA, EXERGÉTICA E ECONÔMICA

Este trabalho estuda a incorporação da produção de biohidrogênio através de um sistema de cogeração com motor de combustão interna e caldeira de recuperação. Um sistema similar proposto por Galarza, Silveira e Pizarro (2015) pode ser visto na figura 18 (sistema utilizando microturbina a gás). A tabela 3 mostra a relação dos equipamentos utilizados nesta planta.

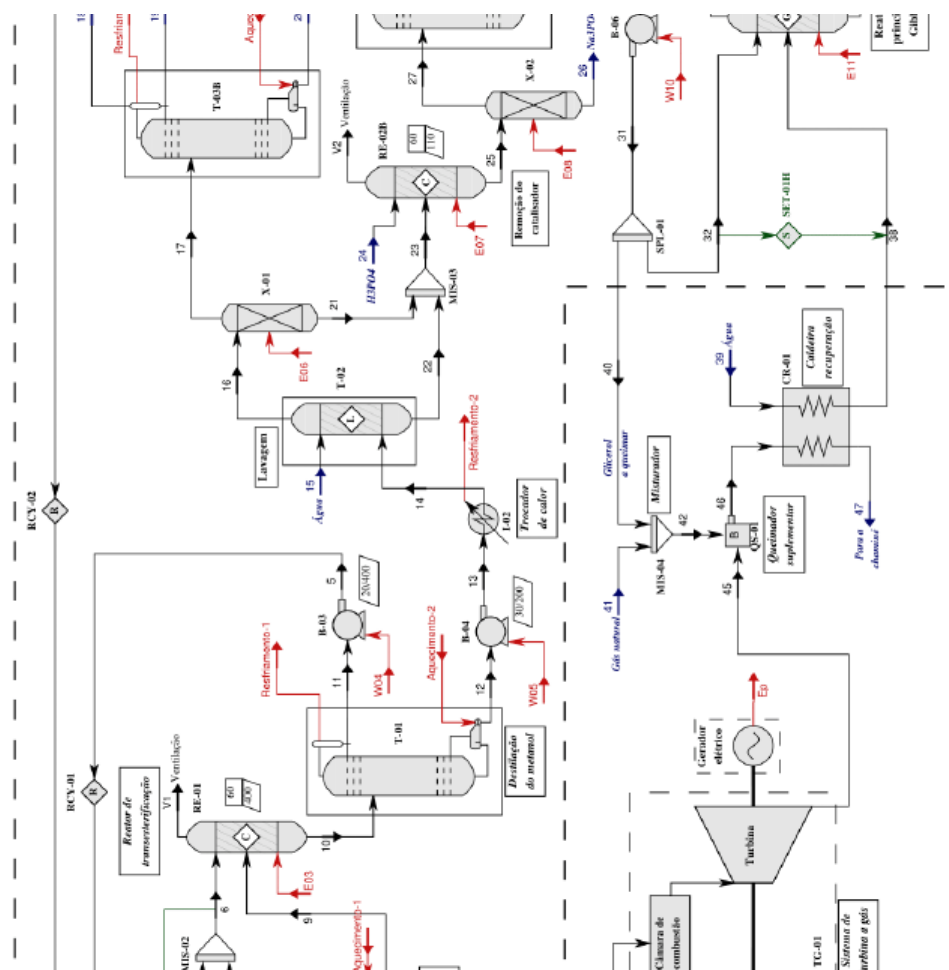
O biohidrogênio é produzido por meio de reforma à vapor do glicerol, onde o glicerol também pode ser queimado diretamente (com gás natural) na queima suplementar.

Tabela 3. Especificação dos equipamentos utilizados na planta de produção de biodiesel e hidrogênio.

Nome	Descrição
B-01	Bomba de alimentação de metanol
B-02	Bomba de alimentação de óleo
B-03	Bomba de remoção do metanol recuperado
B-04	Bomba de remoção da mistura de biodiesel e glicerol
B-05	Bomba de remoção do metanol purificado
B-06	Bomba de remoção de glicerol + água
CC-01	Caldeira
CR-01	Caldeira de recuperação
VER-01	Reator de troca água a gás (WGSR)
GBR-01	Reator principal (reator Gibbs)
I-01	Aquecedor de óleo
I-02	Resfriamento da mistura de biodiesel e glicerol
MIS-01	Misturador de metanol e catalisador
MIS-02	Misturador de metanol novo e recuperado
MIS-03	Misturador
MIS-04	Misturador de combustível
QS-01	Queimador suplementar
RE-01	Reator de transesterificação
RE-02	Reator de remoção de catalisador
SPL-01	Divisor de glicerol
T-01	Torre de destilação de metanol
T-02	Torre de lavagem de água
T-03	Torre de destilação para a purificação do biodiesel
T-04	Torre de destilação para a purificação do metanol
TG-01	Sistema de microturbina a gás
X-01	Separador de produtos
X-02	Separador de produtos

Fonte: Galarza; Silveira; Pizarro (2015)

Figura 18. Usina de produção de biodiesel incorporando produção de hidrogênio e sistema de cogeração com microturbina a gás e caldeira de recuperação.



Fonte: Galarza; Silveira; Pizarro (2015)

Será estudada a possibilidade de substituição da microturbina a gás por um motor de combustão interna comercial, como mostra a figura 19. A viabilidade se dará caso o MCI tenha bons resultados tecnicamente, economicamente e ambientalmente.

O sistema de cogeração proposto opera em paridade térmica e consta de um motor de combustão interna queimando gás natural, queimador suplementar queimando uma mistura de 65% gás natural e 35% glicerol (QUEIRÓS; COSTA; CARVALHO, 2013) e uma caldeira de recuperação.

Para poder comparar a melhor tecnologia (MCI ou MTG), fixou-se a capacidade da planta em 54 m³/dia (2,25 m³/h) de biodiesel e o tempo de operação da planta em 7920 h/ano (24h/dia e 330 dias/ano).

A planta opera em um ambiente à pressão de 1 atm, 25 °C e 60% UR. As perdas de carga nos equipamentos são desprezadas.

Segundo Coronado *et. al.* (2014), a acroleína é um produto tóxico oriundo da decomposição térmica do glicerol quando este é aquecido entre 280 e 300 °C, mas é totalmente consumida entre 930 e 1000 °C, portanto a temperatura de 930 °C será adotada para a saída do queimador suplementar (ponto 46). No caso da reforma à vapor, o nível máximo de hidrogênio produzido é atingido na temperatura de 727 °C (1000 K) (AUTHAYANUN *et al.*, 2011).

A tabela 4 sintetiza as propriedades conhecidas do sistema para a análise termodinâmica.

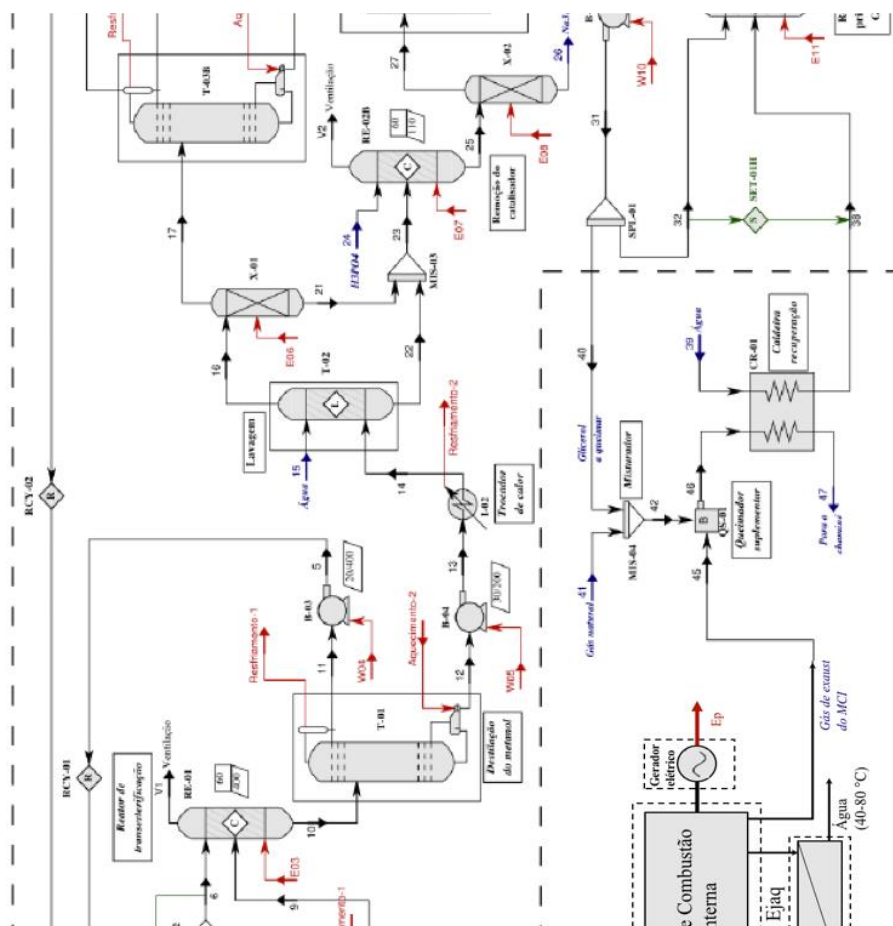
Tabela 4. Propriedades previamente conhecidas do sistema.

Propriedades termodinâmicas do sistema						
Fluido	T [°C]	P [kPa]	$\dot{m}$ [kg/s]	h [kJ/kg]	s [kJ/kg.K]	Cp [kJ/kg.K]
38 Vapor superaquecido	727	101,325	0,0542	3991,01	9,3988	
39 Água	25	101,325	0,0542	104,93	0,3672	
40 Glicerol	110,5	101,325	0,0063			
46 Gases de escape	930	101,325				1,255
47 Gases de escape	407,7	101,325				1,070

Ambiente: 25 °C, 1 atm e 60% UR

Fonte. Elaborado pelo autor

Figura 19. Usina de produção de biodiesel incorporando produção de hidrogênio e sistema de cogeração com MCI e caldeira de recuperação.

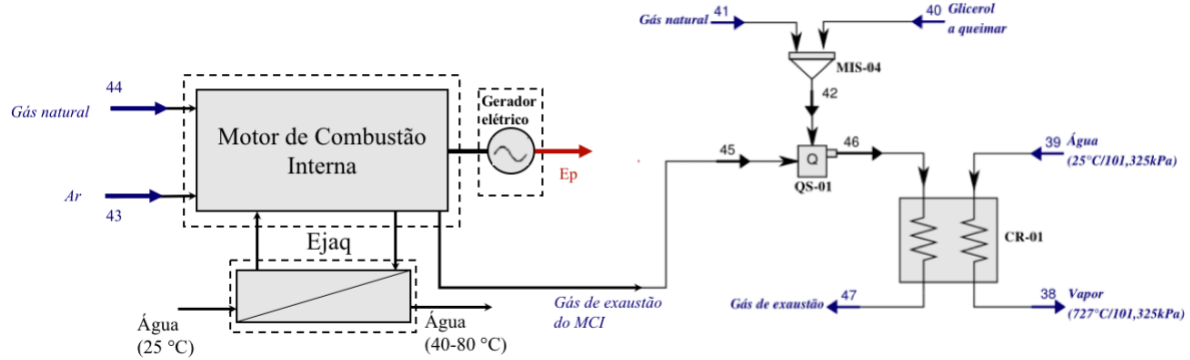


Fonte: Adaptado pelo autor de Galarza; Silveira; Pizarro (2015)

4.1 ANÁLISE ENERGÉTICA

O esquema proposto de cogeração utilizando motor de combustão interna, queimador suplementar e caldeira de recuperação está demonstrado na figura 20.

Figura 20. Esquema do sistema de cogeração com MCI.



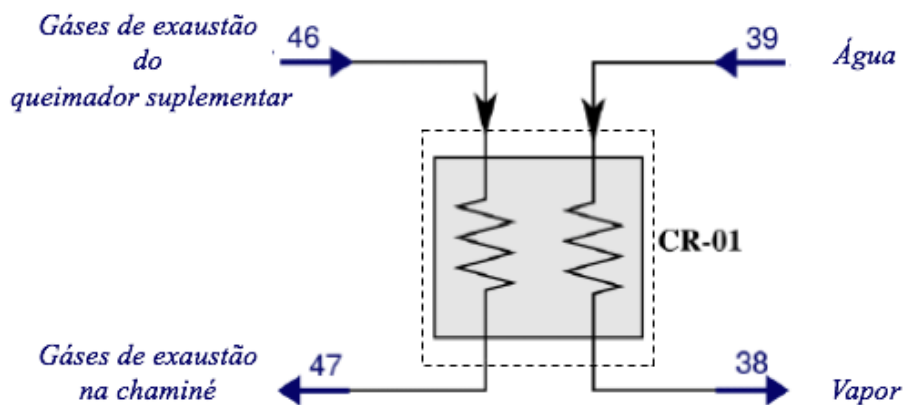
Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.1 Vazões mássicas do sistema

A figura 21 mostra o volume de controle da caldeira de recuperação. O balanço energético neste equipamento permite a obtenção das curvas de paridade térmica do sistema de cogeração.

A troca de calor necessária para gerar o vapor de processo é obtida pela equação 6, já a vazão mássica dos gases de exaustão necessária pode ser obtida pela equação 7.

Figura 21. Volume de controle da caldeira de recuperação.



Fonte: Elaborado pelo autor

$$\dot{Q}_{39 \rightarrow 38} = \dot{m}_{39} \cdot (h_{38} - h_{39})$$

(6)

$$\dot{m}_{46} = \frac{\dot{Q}_{39 \rightarrow 38}}{cp_{gás} \cdot (T_{46} - T_{47}) \cdot \eta_{CR}} \quad (7)$$

Para a seleção do motor, foi adotado alguns parâmetros: motor de combustão interna de 6 cilindros com potência suficiente para manter os trocadores de calor de resfriamento, no caso, uma potência de 184,4 kW (GALARZA, 2017). Dentre estes parâmetros comparou-se 3 motores de diferentes marcas com capacidade suficiente para manter essa demanda.

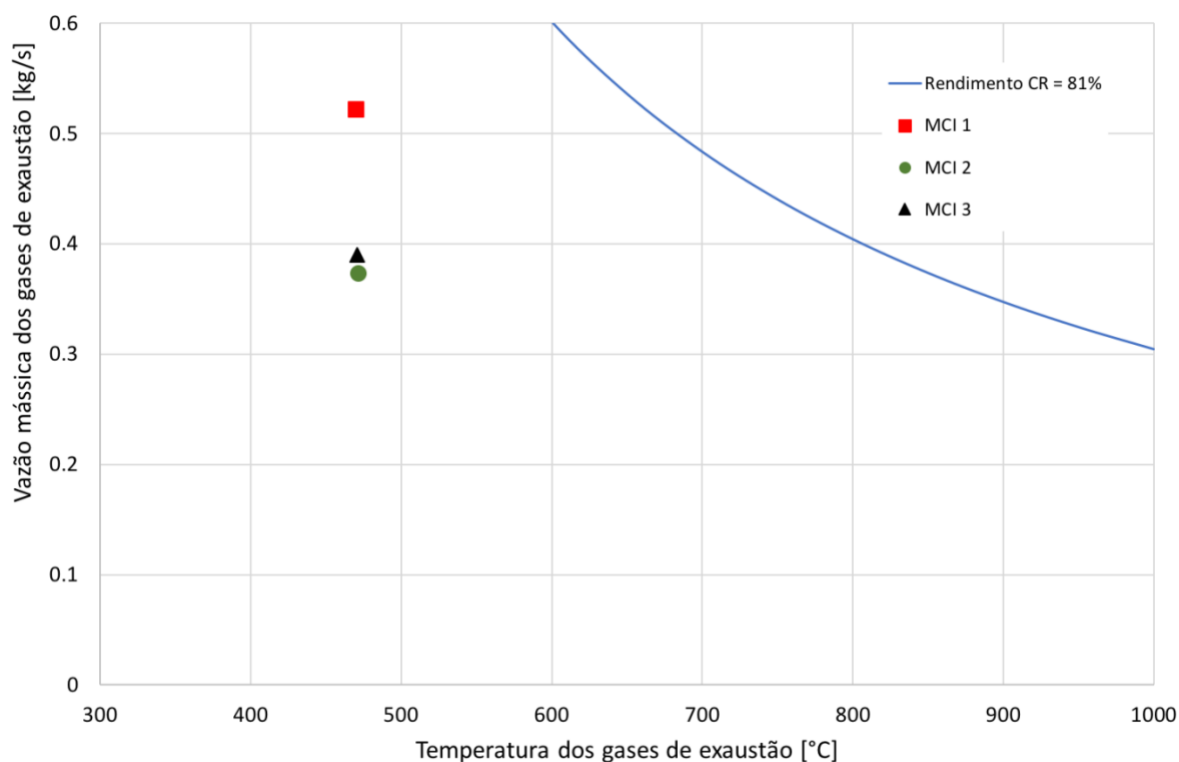
A tabela 5 exibe as especificações dos motores selecionados em catálogos comerciais, enquanto a figura 22 mostra a curva de variação do fluxo de massa dos gases de exaustão em função da temperatura, adotando um rendimento da caldeira de recuperação de 81% com queima suplementar (SREESANKAR et al., 2015; ZWEBEK; PILIDIS, 2003). O rendimento do MCI foi calculado utilizando a razão entre a energia do combustível e sua potência.

Tabela 5. Motores comerciais selecionados.

Motor	Potência [kW]	Consumo [kg/s]	Eficiência [-]	Fonte
1 STEMAC SCANIA OC13A	233	0,0167	28,8%	(STEMAC GRUPO GERADORES, 2017)
2 DOOSAN PSI GEHDOO-294	200	0,0110	34,6%	(HEIMER GRUPO GERADORES, 2016a)
3 WEICHAH GEHW-257	216	0,0125	35,7%	(HEIMER GRUPO GERADORES, 2016b)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 22. Variação do fluxo mássico dos gases de exaustão em função da temperatura.

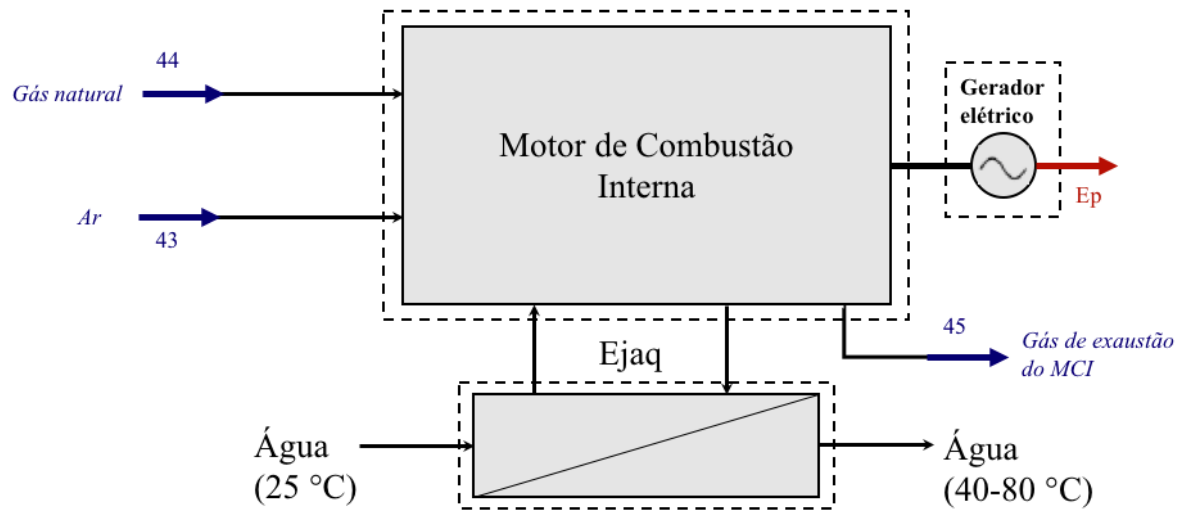


Fonte: Elaborado pelo autor

Analisando a figura 22 nota-se que os 3 motores possuem uma temperatura de saída semelhante (cerca de 470 °C), porém o MCI 2 consegue esta temperatura utilizando uma vazão mássica menor de gases de exaustão, isto implica em menor consumo de combustível. Por este motivo os cálculos a seguir foram feitos para o motor de combustão interna da marca DOOSAN PSI com 200 kW de potência.

A energia do combustível pode ser obtida pela equação 8, onde relaciona a energia produzida pelo MCI e o seu rendimento. A equação 9 relaciona a energia do combustível e a energia produzida para obter a eficiência do motor.

Figura 23. Volume de controle do motor de combustão interna.



Fonte: Elaborado pelo autor

$$E_{comb} = \dot{m}_{comb} \cdot PCI_{comb} \quad (8)$$

$$\eta_{el} = \frac{E_p}{E_{comb}} \quad (9)$$

Tabela 6. Composições típicas do gás natural.

Elementos	Associado¹	Não-associado²	Processado³
	%	%	%
Metano (CH ₄)	78,74	87,12	88,56
Etano (C ₂ H ₆)	5,66	6,35	9,17
Propano (C ₃ H ₈)	3,97	2,91	0,42
I-butano (i-C ₄ H ₁₀)	1,44	0,52	-
N-butano (n-C ₄ H ₁₀)	3,06	0,87	-
I-pentano (i-C ₅ H ₁₂)	1,09	0,25	-
N-pentano (n-C ₅ H ₁₂)	1,84	0,23	-
Hexano (C ₆ H ₁₄)	1,80	0,18	-
Superiores (C ₇₊)	1,70	0,20	-
Nitrogênio (N ₂)	1,28	1,13	1,20
Dióxido de carbono (CO ₂)	0,43	0,24	0,65
Total	100	100	100

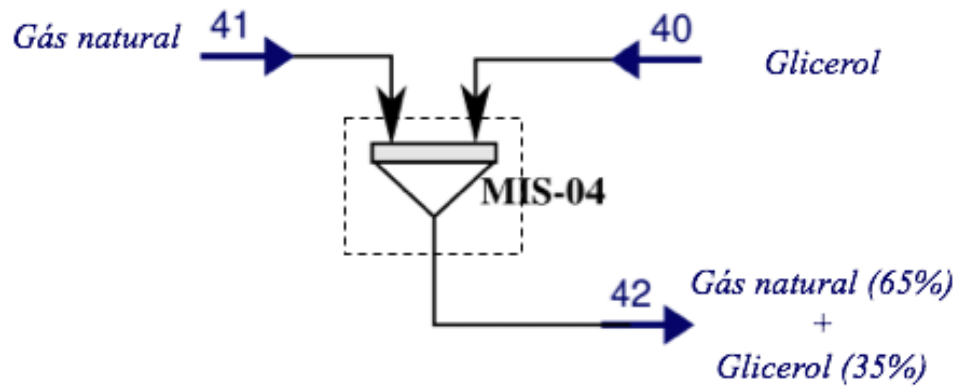
1- Bacia de Campos (RJ), 2- Bacia de Santos (SP) e 3- Candeias (BA)

Fonte: COMGAS (2014)

O combustível utilizado no MCI é o gás natural que possui um Poder Calorífico Inferior de 9249 kcal/m³ para a Bacia de Santos, estado de São Paulo (COMGAS, 2014). Porém, neste trabalho propõe-se também a comparação de resultados com o trabalho de Galarza (2017), por este motivo utilizou-se o PCI igual a 47059 kJ/kg (11247,37 kcal/m³).

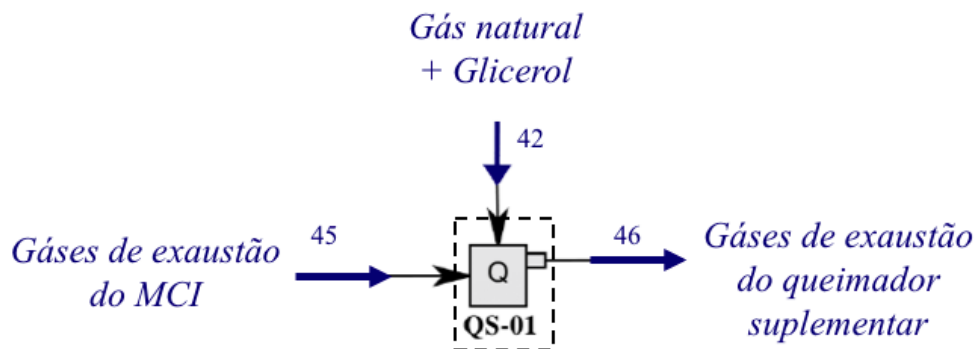
Admite-se que a vazão de gás natural para queima suplementar (ponto 41) seja a mesma das simulações feitas por Galarza (2017), pois para uma melhor queima do glicerol utiliza-se uma mistura de 65% gás natural e 35% glicerol (ponto 42) (QUEIRÓS; COSTA; CARVALHO, 2013). Fazendo o balanço de massa tem-se a vazão mássica da mistura de glicerol e gás natural. O balanço de massa também é feito para obter as vazões dos gases de exaustão e ar, pontos 45 e 43 respectivamente. As figuras 24 e 25 mostram o volume de controle no misturador e no queimador suplementar, respectivamente.

Figura 24. Volume de controle do misturador.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 25. Volume de controle do queimador suplementar.



Fonte: Elaborado pelo autor

$$\dot{m}_{42} = \dot{m}_{41} + \dot{m}_{40} \quad (10)$$

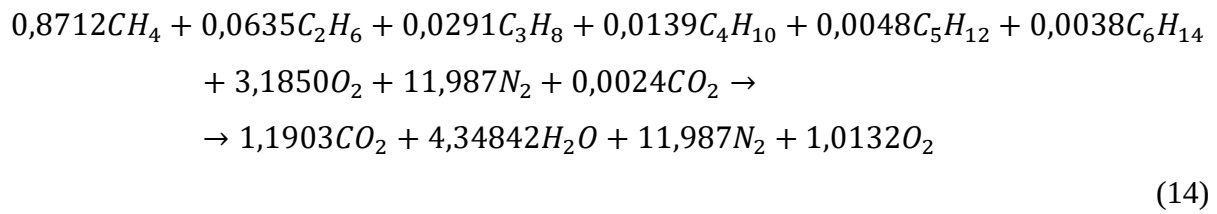
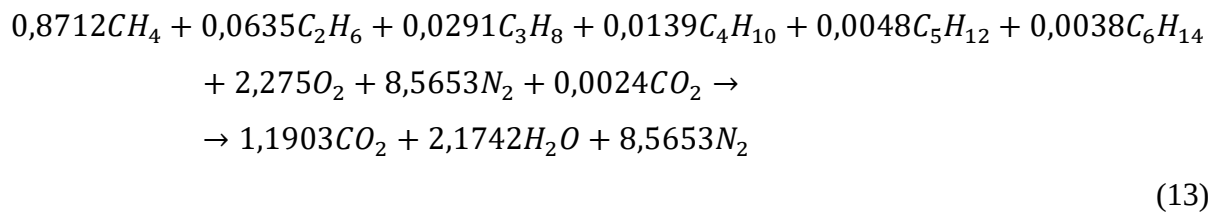
$$\dot{m}_{45} = \dot{m}_{46} - \dot{m}_{42} \quad (11)$$

$$\dot{m}_{43} = \dot{m}_{45} - \dot{m}_{44} \quad (12)$$

4.1.2 Composição química dos gases de exaustão do MCI

A vazão mássica de ar deve ser comparada com a quantidade de ar estequiométrico para calcular o excesso de ar envolvido no sistema. Esse excesso de ar está em torno de 40% para queima de combustíveis gasosos em motores de combustão interna (BOLOY et al., 2011).

A equação 13 representa o balanço estequiométrico da queima do gás natural teórico (dados utilizados na tabela 6, já a equação 14 mostra a mesma reação de queima, porém com 40% de excesso de ar.



Com a composição química do combustível é possível calcular a relação ar/combustível necessária para a realização da queima. Esta pode ser calculada pela equação 15.

$$AC = \frac{\text{massa de ar}}{\text{massa de combustível}} = \frac{n_{ar} \cdot M_{ar}}{n_{comb} \cdot M_{comb}}
 \tag{15}$$

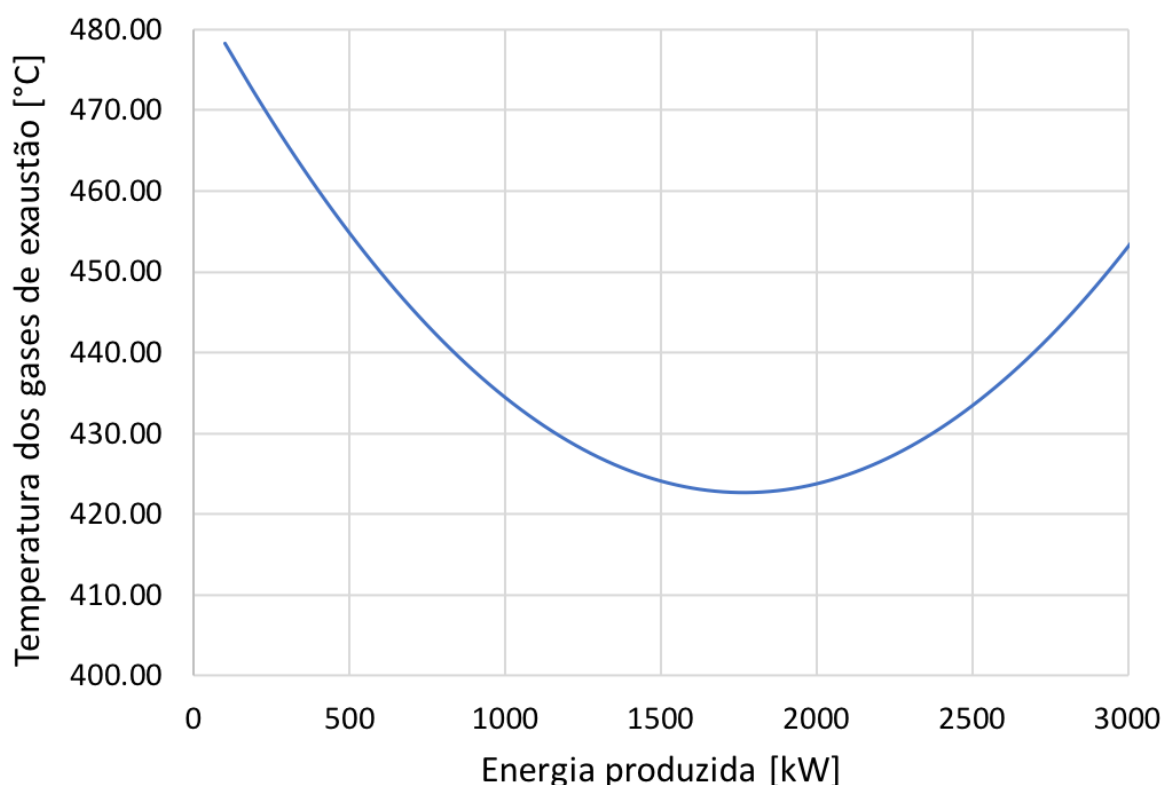
Outra relação importante é a de combustível que entra no queimador suplementar pelo combustível que entra no equipamento de combustão primário (no caso, o motor de combustão interna), pois quanto mais combustível se usa na queima suplementar, o sistema pode se tornar inviável se comparado economicamente com um simples gerador de vapor convencional. Neste sistema proposto, esta relação varia entre 20 a 31% (dentre os motores selecionados).

A temperatura dos gases de exaustão do motor de combustão interna pode ser obtida pela equação 16 (SKOREK-OSIKOWSKA et al., 2014). Variando a energia produzida pelo

motor de combustão interna, obtêm-se a curva da temperatura dos gases de exaustão em função da produção elétrica do MCI, como mostra a figura 26.

$$T_{45} = 2 \cdot 10^{-5} \cdot Ep^2 - 0,0707 \cdot Ep + 485,18 \quad (16)$$

Figura 26. Temperatura dos gases de exaustão em função da energia produzida no MCI.



Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se que a temperatura dos gases de exaustão aumenta a partir de motores com 2000 kW de capacidade.

A tabela 7 apresenta as vazões mássicas do sistema de cogeração proposto, para um calor específico inicial de 1,055 kJ/kg·K (ANTUNES, 1999) e final corrigido de acordo com a composição da reação de combustão.

Tabela 7. Vazões mássicas do sistema proposto utilizando MCI 2.

	Fluido	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão mássica [kg/s]
38	Vapor superaquecido	727	101,325	0,0542
39	Água	25	101,325	0,0542
40	Glicerol	110,5	101,325	0,0063
41	Gás natural	25	101,325	0,0034
42	Glicerol + Gás natural	-	101,325	0,0097
43	Ar	25	101,325	0,3124
44	Gás natural	25	101,325	0,0110
45	Gases de exaustão	469,8	101,325	0,3234
46	Gases de escape	930	101,325	0,3331
47	Gases de escape	407,7	101,325	0,3331

Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.3 Calor específico dos gases na saída da queima suplementar

Como o calor específico varia em função da temperatura, faz-se necessário calcular o C_p para as diferentes saídas de temperaturas da caldeira de recuperação (ponto 47), a fim de ter um sistema o mais próximo da realidade.

Para o cálculo deste C_p , foi utilizado o método descrito por Boehm (1987) que utiliza a equação 17 e dados da tabela 8. Variando as temperaturas obtêm-se a curva do calor específico dos gases de exaustão, que está exibida na figura 27. O excesso de ar foi considerado o mesmo para os 3 motores, portanto o C_p dos gases de exaustão possui a mesma curva.

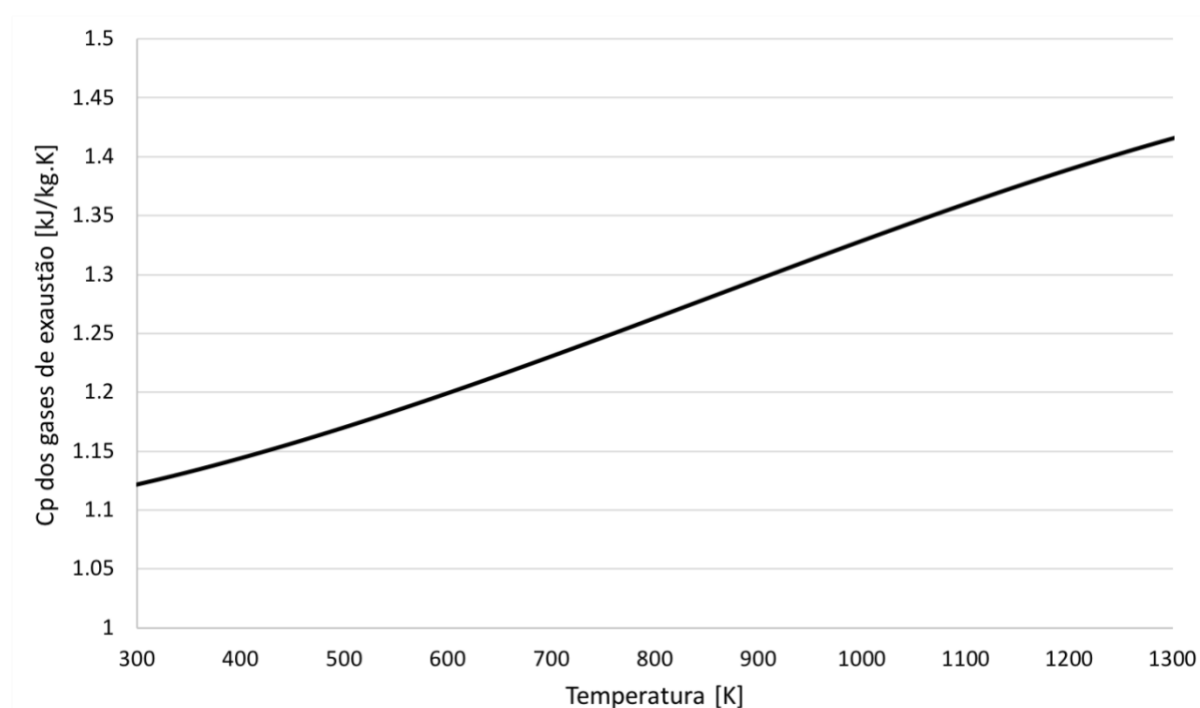
$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (17)$$

Tabela 8. Calor específico para determinados gases e vapor.

Composição	a	b x10 ³	c x10 ⁶	d x10 ⁹	298 K
Amônia, NH ₄	1,49	2,02	-0,039	-0,162	2,09
Dióxido de Carbono, CO ₂	0,489	1,46	-0,945	0,230	0,848
Hélio, He	5,20	0	0	0	5,20
Hidrogênio, H ₂	14,3	-0,0457	0,436	0,270	14,3
Metano, CH ₄	1,32	2,43	2,32	-1,40	2,23
Nitrogênio, N ₂	1,05	-0,196	0,493	-0,188	1,03
Oxigênio, O ₂	0,814	0,355	-0,048	-0,029	0,915
Propano, C ₃ H ₈	-0,055	6,64	-3,12	0,621	1,66
Água, H ₂ O	1,88	-0,167	0,844	-0,270	1,90

Fonte: Boehm (1987)

Figura 27. Curva de calor específico dos gases de exaustão em função da temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.4 Temperatura de saída dos gases de escape na caldeira de recuperação

Com o calor específico corrigido, calculou-se a temperatura dos gases de escape para cada motor de combustão interna. Estes estão exposto na tabela 9.

Tabela 9. Temperatura dos gases de exaustão na chaminé.

	η CR	$\dot{m}$ 47 [kg/s]	C_p [kJ/kg.K]	Temperatura 47 [°C]	% comb qs
MCI 1	81%	0,5320	1,275	563,2	20%
MCI 2	81%	0,3828	1,211	407,7	29%
MCI 3	81%	0,4000	1,233	434,4	27%

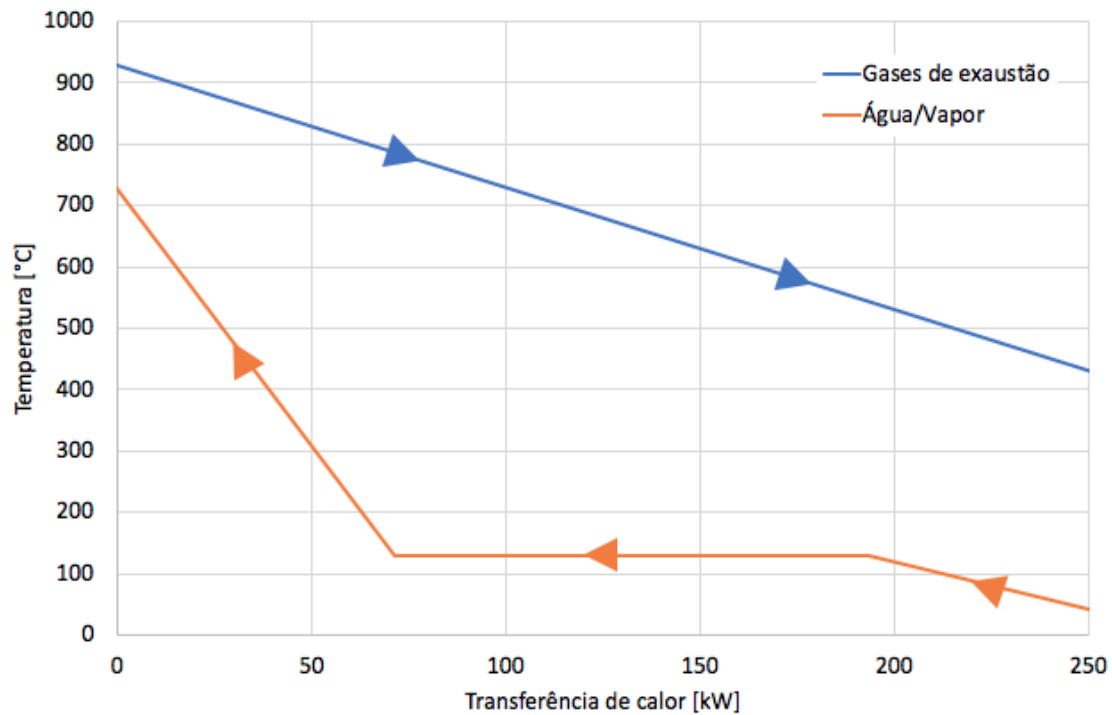
Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.5 Troca de calor na caldeira de recuperação

A caldeira de recuperação utiliza o calor dos gases de exaustão para vaporizar a água. Neste trabalho não foi adotado o método de “pinch point” definido por uma diferença baixa (10 a 30 °C) de temperatura entre a saída dos gases de exaustão e a entrada da água (LORA; NASCIMENTO, 2004).

O método não foi adotado pois a reforma à vapor do glicerol necessita de uma temperatura de 727 °C (AUTHAYANUN et al., 2011) . Analisando a curva de troca de calor na figura 28, percebe-se que para o sistema funcionar perfeitamente é necessário que os gases de exaustão na chaminé tenham uma temperatura superior a 400 °C, ou seja, uma diferença de cerca 380 °C comparado com a temperatura ambiente.

Figura 28. Curva de calor trocado entre os fluidos em função da temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.6 Água de jaqueta

A água de jaqueta (Ejaq) permite resfriar o aquecimento do motor; calor este gerado pela combustão. Água entra em um trocador de calor à 25°C e deve sair entre 40 e 80°C (XAVIER, 2016). A troca de calor necessária na jaqueta está demonstrada na equação 18.

$$E_{jaq} = \dot{m}_{jaq} \cdot (h_{jaq_s} - h_{jaq_e}) \quad (18)$$

4.1.7 Eficiência energética

A análise de eficiência energética é feita através dos dados termodinâmicos descritos na tabela 10 para o motor 2, pois este é o que possui menor consumo de combustível para, aproximadamente, a mesma de temperatura dos gases de exaustão (figura 22) e caldeira de recuperação com 81% de eficiência.

Tabela 10. Dados para o balanço energético.

Ponto	Fluido	Temperatura [°C]	Pressão [kPa]	Vazão mássica [kg/s]
38	Vapor superaquecido	727	101,325	0,0542
39	Água	25	101,325	0,0542
40	Glicerol	110,5	101,325	0,0063
41	Gás natural	25	101,325	0,0034
42	Glicerol + Gás natural	-	101,325	0,0097
43	Ar	25	101,325	0,3328
44	Gás natural	25	101,325	0,0110
45	Gases de exaustão	471,84	101,325	0,3438
46	Gases de escape	930	101,325	0,3535
47	Gases de escape	407,7	101,325	0,3535

Fonte: Elaborado pelo autor

O balanço energético foi feito baseado nas equações 19, 20, 21, 22, 23 e 24. A tabela 11 mostra os resultados deste balanço.

$$E_{comb} = \dot{m}_{comb} \cdot PCI_{comb} \quad (19)$$

$$E_{jaq} = \dot{m}_{45} \cdot cp_{medio,45} \cdot (T_{saida} - T_{entrada}) \quad (20)$$

$$m_{jaq} = \frac{E_{jaq}}{h_{saida} - h_{entrada}} \quad (21)$$

$$E_{ge} = \dot{m}_{ge} \cdot cp_{medio} \cdot \Delta T \quad (22)$$

$$E_{vapor} = \dot{m}_{vapor} \cdot (h_{saida} - h_{entrada}) \quad (23)$$

$$\eta_{cogeração} = \frac{\Sigma E_{saida}}{\Sigma E_{entrada}} \quad (24)$$

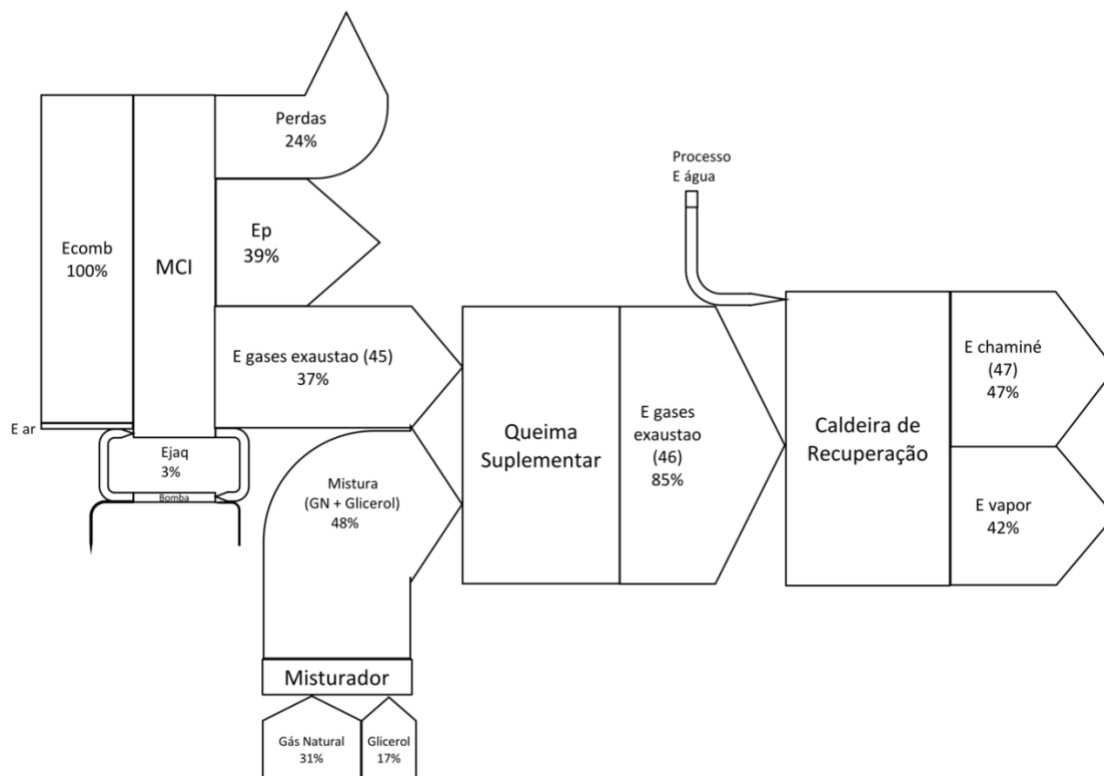
Tabela 11. Balanço energético do sistema proposto.

Ponto	Energia [kW]
44 Ecomb	516,79
43 Ar	8,32
- Ep	200,00
- E jaq	14,99
40 E glicerol	86,14
41 E GN QS	160,00
42 E mistura (GN+Glicerol)	246,14
45 E gases exaustão	191,35
46 E gases exaustão	437,49
47 E gases exaustão	242,13
38 E Vapor	216,31
39 E água	0,66

Fonte: Elaborado pelo autor

A eficiência energética cresceu substancialmente utilizando a cogeração, subindo de 35,66% para 57,76%. Com os resultados da tabela 11 fez-se o diagrama de Sankey, exposto na figura 29 para melhor visualização do fluxo energético.

Figura 29. Diagrama de Sankey do sistema proposto.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.2 ANALISE EXERGETICA

Uma vez que exista a necessidade real de minimizar o consumo de energia de um sistema, a análise de exergia (2ª Lei da Termodinâmica) é um meio valioso para identificar o local e a quantidade de perda de energia de entrada. A importância da análise de exergia em comparação com a análise energética (1ª Lei da Termodinâmica) é principalmente porque a análise de 1ª lei não diferencia a qualidade de energia. A análise exergetica mostra a relação entre as perdas de diferentes componentes e identifica a modificação de projeto necessária para um melhor desempenho. Deve-se ressaltar que a análise exergetica não substitui a energética, mas a complementa (FATOUH; ABOU-ZIYAN, 2018).

A exergia é definida como o trabalho máximo que pode ser obtido por um sistema em um ambiente de referência. O ambiente de referência é considerado infinito, em equilíbrio e

inclui todos os outros sistemas. Normalmente, o ambiente é especificado declarando sua temperatura, pressão e composição química. A exergia não é simplesmente uma propriedade termodinâmica, mas é uma propriedade tanto do sistema quanto do ambiente de referência (DINCER, 2018).

De acordo com Tuna (1999), se desconsiderados os efeitos nucleares, magnéticos, elétricos e de tensão superficial, a exergia total de um sistema pode ser dividida em 4 componentes, sendo estes:

- Exergia física (ex^{ph});
- Exergia cinética (ex^{kn});
- Exergia potencial (ex^{pt});
- Exergia química (ex^{ch}).

$$ex_{total} = ex^{ph} + ex^{kn} + ex^{pt} + ex^{ch} \quad (25)$$

As equações 26, 27, 28, 29 e 30 demonstram os cálculos para as componentes exergéticas.

$$ex^{kn} = \frac{1}{2} \cdot v^2 \quad (26)$$

$$ex^{pt} = g \cdot z \quad (27)$$

$$ex^{ph} = (h - h_0) - T_0 \cdot (s - s_0)$$

(28)

$$ex^{ph} = c_p \cdot (T - T_0) - T_0 \cdot \left(c_p \cdot \ln \frac{T}{T_0} - R \cdot \ln \frac{P}{P_0} \right) \quad (29)$$

$$ex^{ch} = -\Delta G + (\Sigma \overline{n} e_{produtos}^{ch} - \Sigma \overline{n} e_{reagentes}^{ch}) \quad (30)$$

Neste trabalho foram desconsideradas as exergias cinéticas e potências e a exergia química dos combustíveis foram calculadas de acordo com a metodologia proposta por Szargut (2005) que relaciona a energia química do combustível e seu PCI conforme a tabela 12.

Tabela 12. Razão de exergia química de combustíveis orgânicos e os seus respectivos poderes caloríficos, inferior e superior.

Combustível	ex ^{ch} /PCI	ex ^{ch} /PCS
Carvão	1,09	1,03
Lignito	1,17	1,04
Coque	1,06	1,04
Madeira	1,15	1,05
Combustíveis líquido HC	1,07	0,99
Gás natural	1,04	0,94
Gás de forno de coque	1,00	0,85
Gás de alto forno	0,98	0,97

Fonte: Szargut (2005)

Com isto, fez-se os cálculos do balanço exergético que estão expostos na tabela 13. Já a tabela 14 mostra as irreversibilidades (destruição exergética) nos equipamentos do sistema

e também as eficiências dos equipamentos, que foram calculados pelo método de Bonsjakovic pela equação 31.

$$\psi = \frac{\sum \dot{E}x_{sai}}{\sum \dot{E}x_{entra}} \quad (31)$$

Tabela 13. Balanço exergético do sistema proposto.

Ponto	Exergia [kW]
38 Ex Vapor	140,28
39 Ex água	75,60
40 Ex glicerol	86,14
41 Ex GN QS	171,20
42 Ex mistura GN+Glicerol	246,14
43 Ex Ar	155,05
44 Ex comb	552,96
45 Ex gases exaustão	74,43
46 Ex gases exaustão	215,34
47 Ex gases exaustão	49,67
- Ex Ep	200,00
- Ex jaq entra	0,00
- Ex jaq sai	0,82

Fonte: Elaborado pelo autor

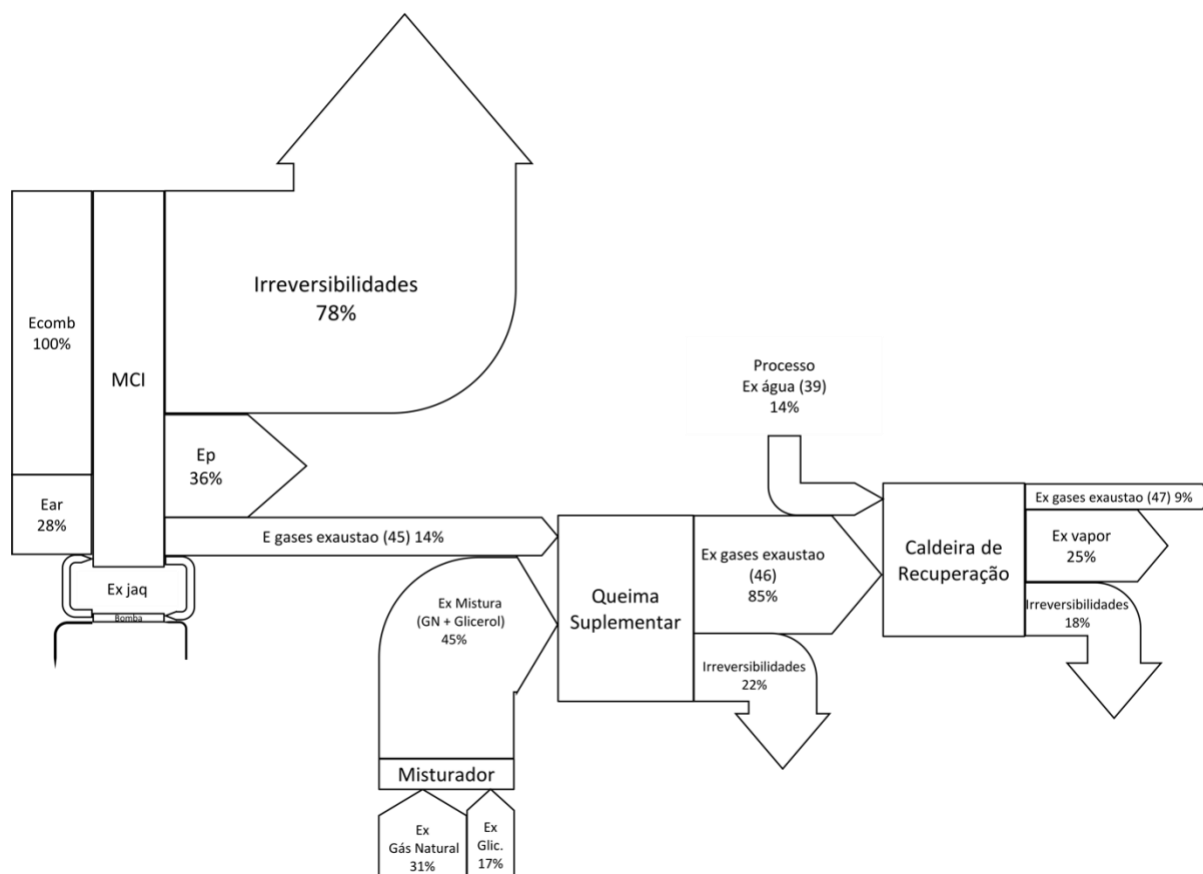
Tabela 14. Irreversibilidades e eficiências do sistema proposto para cada equipamento.

Equipamento	I [kW]	ψ [-]
MCI	433,58	38,8%
Queimador Suplementar	122,46	67,2%
Caldeira de Recuperação	101,00	65,3%

Fonte: Elaborado pelo autor

Para melhor visualização do fluxo exergético, fez-se um diagrama de Grassman que está exposto na figura 30.

Figura 30. Diagrama de Grassman do sistema proposto.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.3 ANÁLISE ECONOMICA

Para a análise econômica, foi utilizado o método de payback demonstrado por Silveira et al. (1994; 2012) e Tuna (1999) e replicada por diversos outros autores (BOLOY et al., 2012, 2017; CORONADO et al., 2014b; GALARZA, 2017; XAVIER, 2016).

O custo total é considerado sendo a soma do custo de investimento, custo de manutenção e custo de operação. Para a produção de eletricidade é a soma do investimento no MCI, custo relacionado ao combustível e custo de manutenção do equipamento. Esta relação também se aplica para o custo do biodiesel, do glicerol, do hidrogênio e para a geração de vapor, que será a soma do investimento no equipamento que produz o vapor, custo operacional e custo de manutenção.

$$C_{el} = \frac{I_{mci} \cdot f}{H \cdot E_p} + \frac{C_{gn} \cdot (E_{comb} - E_c - \frac{Per}{2})}{E_p} + C_{man,MCI} \quad (32)$$

$$C_{vapor} = \frac{I_{HRSG} \cdot f}{H \cdot E_{vapor}} + \frac{(C_{glic} \cdot E_{glicqs} + C_{gn} \cdot E_{gnqs}) + C_{gn} \cdot (E_c + \frac{Per}{2})}{E_{vapor}} + C_{man,HRSG} \quad (33)$$

$$C_{bio} = \frac{I_{bio} \cdot f \cdot Fp_{bio}}{H \cdot E_{bio}} + \frac{C_{pes} \cdot Fp_{bio}}{H \cdot E_{bio}} + \frac{C_{man,bio} \cdot Fp_{bio}}{H \cdot E_{bio}} + \frac{C_{ele} \cdot W_{ele} \cdot Fp_{bio}}{E_{bio}} + \frac{C_{oleo}}{E_{bio}} \\ + \frac{C_{metanol}}{E_{bio}} + \frac{C_{catalisador} \cdot Fp_{bio}}{E_{bio}} + \frac{C_{acido} \cdot Fp_{bio}}{E_{bio}} \quad (34)$$

$$C_{gli} = \frac{I_{bio} \cdot f \cdot Fp_{gli}}{H \cdot E_{gli}} + \frac{C_{pes} \cdot Fp_{gli}}{H \cdot E_{gli}} + \frac{C_{man,bio} \cdot Fp_{gli}}{H \cdot E_{gli}} + \frac{C_{ele} \cdot W_{ele} \cdot Fp_{gli}}{E_{gli}} \\ + \frac{C_{catalisador} \cdot Fp_{gli}}{E_{gli}} + \frac{C_{acido} \cdot Fp_{gli}}{E_{gli}} + \frac{C_{catalisador} \cdot Fp_{gli}}{E_{gli}} + \frac{C_{acido} \cdot Fp_{gli}}{E_{gli}} \quad (35)$$

$$C_{H2} = \frac{I_{H2} \cdot f}{H \cdot E_{H2}} + \frac{C_{glic} \cdot E_{glicreform}}{E_{H2}} + \frac{C_{vapor} \cdot E_{vapor}}{E_{h2}} + C_{man,H2} \quad (36)$$

Os fatores Fp_{bio} e Fp_{gli} são definidos como fatores de ponderação que dividem os custos de biodiesel e glicerol, como mostram as equações 37 e 38 (GALARZA, 2017).

$$Fp_{bio} = \frac{E_{bio}}{E_{bio} + E_{gli}} \quad (37)$$

$$Fp_{gli} = \frac{E_{gli}}{E_{bio} + E_{gli}} \quad (38)$$

Seguindo a metodologia de Boehm (1987), pode-se determinar o custo de investimento no MCI por meio da equação 39, enquanto o da caldeira de recuperação pela equação 40 (SILVEIRA; TUNA, 2003). O investimento no queimador suplementar é calculado pela equação 41 (GALARZA; SILVEIRA; PIZARRO, 2015).

$$I_{MCI} = 400 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{E_p}{455} \right)^{0,9021} \quad (39)$$

$$I_{CR} = 4745 \cdot \left(\frac{E_{vapor}}{\log \Delta T_{ge}} \right) + 11820 \cdot \dot{m}_{vapor} + 650 \cdot \dot{m}_{ge} \quad (40)$$

$$I_{qs} = 1000 \cdot \left(\frac{W_{qs}}{80} \right)^{0,89109} \quad (41)$$

Custo de manutenção em motor de combustão interna (EHYAEI et al., 2012).

$$C_{man,MCI} = 0,015 \quad (42)$$

Custo de manutenção em caldeira de recuperação (SILVEIRA et al., 2012).

$$C_{man,HRSG} = 0,1 \cdot \frac{I_{HRSG} \cdot f}{H \cdot E_{vapor}} \quad (43)$$

O custo de manutenção da planta de produção de biohidrogênio representa 3% do capital investido (BRAGA et al., 2013).

$$C_{man,H2} = 0,03 \cdot \frac{I_{H2}}{H \cdot E_{H2}} \quad (44)$$

Para o cálculo do ganho anual devido à implementação dos sistemas, utilizam-se as equações 45, 46 e 47. Estas equações se aplicam para o custo de produção em cogeração em comparação com o custo de cada produto em sistemas convencionais.

$$G_{el} = E_p \cdot H \cdot (T_{el} - C_{el}) \quad (45)$$

$$G_{biodiesel} = V_{biodiesel} \cdot H \cdot (P_{biodiesel} - C_{bio}) \quad (46)$$

$$G_{H2} = \dot{m}_{H2} \cdot 3600 \cdot H \cdot (P_{H2} - C_{H2}) \quad (47)$$

Para análise do período de retorno dos investimentos da planta, utiliza-se a equação 48 que proporciona o cálculo da receita total anual.

$$R = G_{el} + G_{biodiesel} + G_{H2} \quad (48)$$

A tabela 15 a seguir mostra os investimentos necessários para a planta proposta.

Tabela 15. Investimentos necessários para a construção da planta de proposta.

Investimento	
MCI	\$ 190.557,95
HRSG	\$ 156.655,50
QS	\$ 2.760,30
Planta H2	\$ 2.756.276,86 ¹
Planta biodiesel	\$ 4.697.896,62 ²

Fonte: Elaborado pelo autor; ¹ e ² baseados em Galarza (2017)

Os preços de compra do gás natural, biodiesel e hidrogênio e de venda da eletricidade foram considerados os mesmos utilizados por Galarza (2017) para efeito de comparação, e estão expostos nas tabelas 16 e 17.

Tabela 16. Preço de venda do gás natural.

Classe	Volume [Nm³/mês]	Fixo [US\$/mês]	Variável [US\$/Nm³]
1	≤ 50000,00	71,32	0,611977
2	50000,01 a 300000,00	11157,76	0,390239
3	300000,01 a 500000,00	18596,27	0,365422
4	500000,01 a 1000000,00	20877,99	0,360859
5	1000000,01 a 2000000,00	30204,23	0,351533
6	> 2000000,00	46662,30	0,343304

Fonte: Galarza (2017)

Tabela 17. Preços dos insumos utilizados na planta.

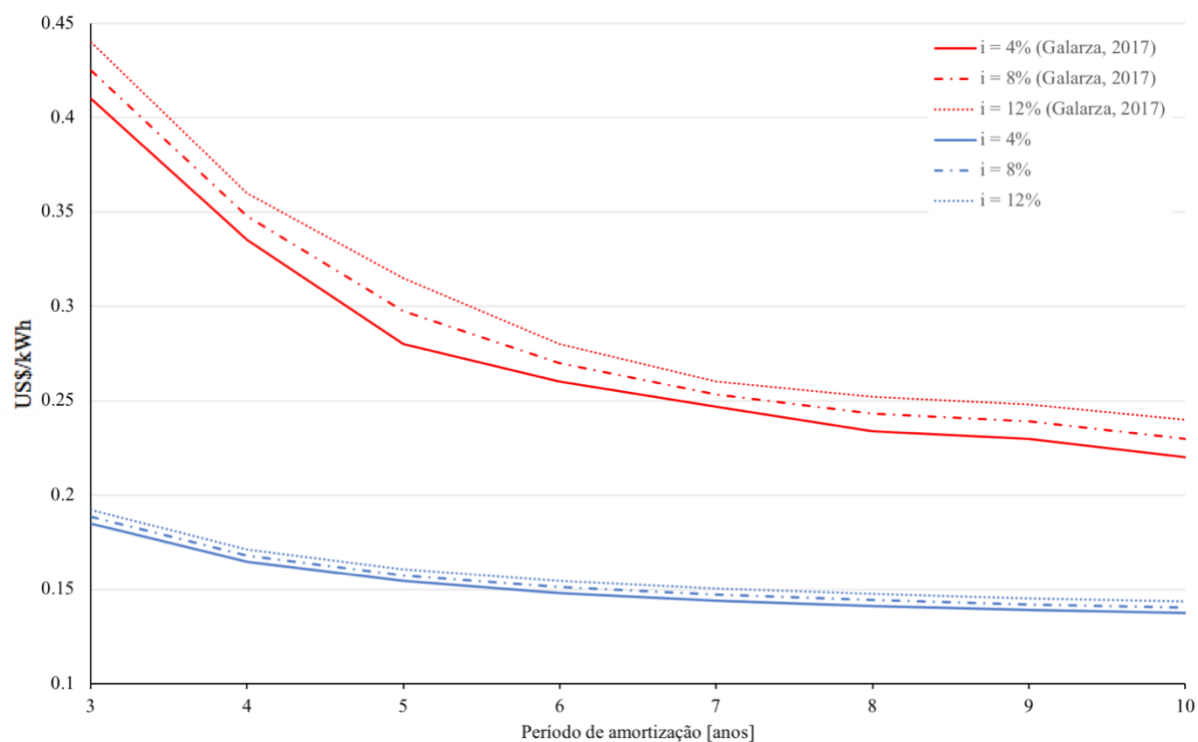
Insumo	Preço	Unidade
Ácido fosfórico	850,00	US\$/ton
Biodiesel	930,00	US\$/m ³
Catalisador (NaOH)	420,00	US\$/ton
Eletricidade	0,12317	US\$/kWh
Gás natural	0,0620	US\$/kWh
Hidrogênio	6,00	US\$/kg
Metanol	498,90	US\$/ton
Óleo de soja	803,86	US\$/ton

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Galarza (2017)

A figura 31 mostra o custo de produção de energia elétrica em função dos anos. As curvas em azul representam os resultados obtidos neste trabalho utilizando motor de combustão interna no sistema, já as curvas vermelhas representam os dados obtidos por Galarza (2017). Sendo que os resultados foram expostos para diferentes taxas de juros (4%, 8% e 12% a.a.).

O custo de produção de energia elétrica se demonstrou favorável ao sistema com MCI. Isto se dá, pois o MCI utilizado possui maior potência que a MTG de comparação.

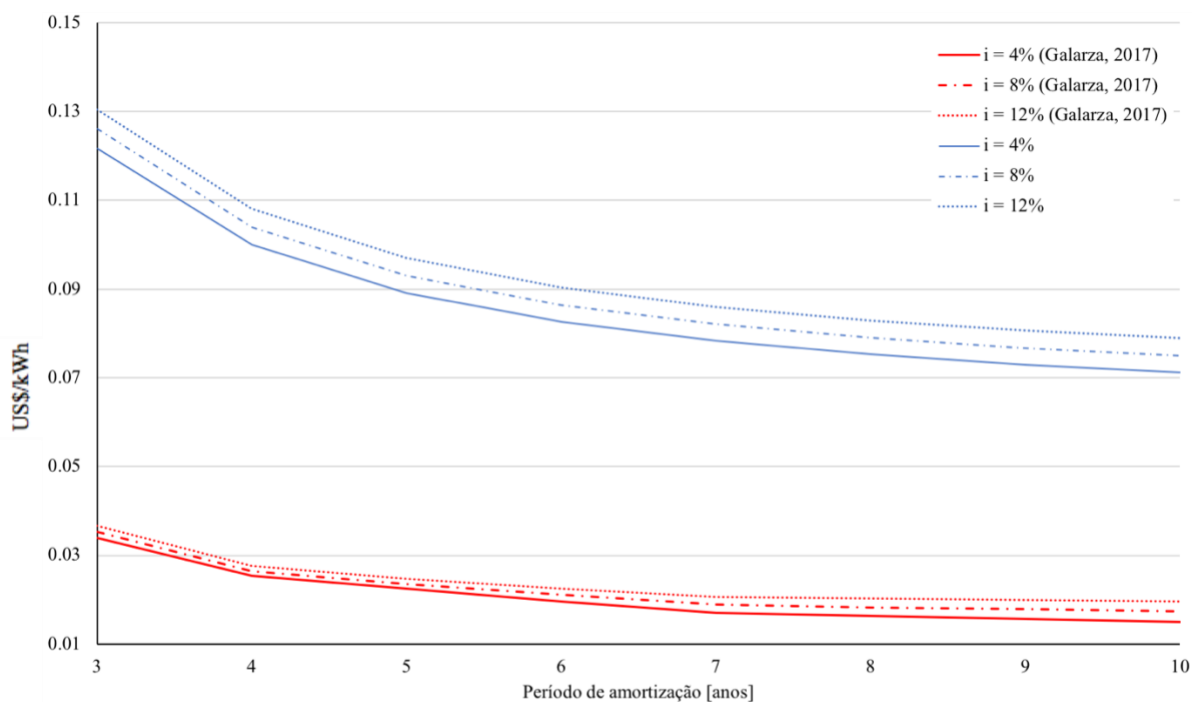
Figura 31. Custo de produção de energia elétrica.



Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 32 demonstra o custo de produção de vapor. Este custo ficou mais barato via sistema com MTG. Isto em razão de a microturbina a gás possuir um maior fluxo de massa dos gases de exaustão, que auxilia na troca de calor na caldeira de recuperação, barateando a produção de vapor.

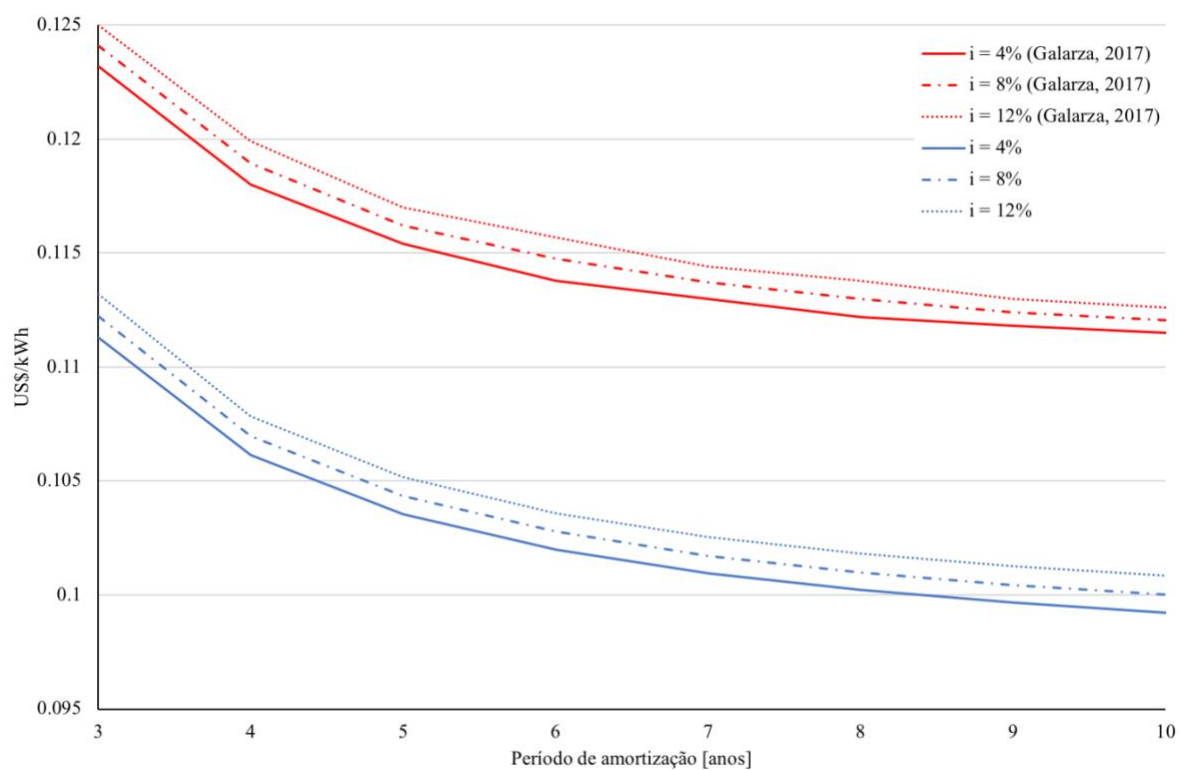
Figura 32. Custo de produção de vapor.



Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 33 expõe o custo de produção de biodiesel em função do período de amortização. Este custo está associado à energia elétrica envolvida no sistema, pois o processo necessita deste tipo de energia. Como este custo se demonstrou mais favorável ao sistema com MCI, vide figura 31, o custo de produção de biodiesel também se manteve mais barato se comparado ao sistema com MTG.

Figura 33. Custo de produção de biodiesel.

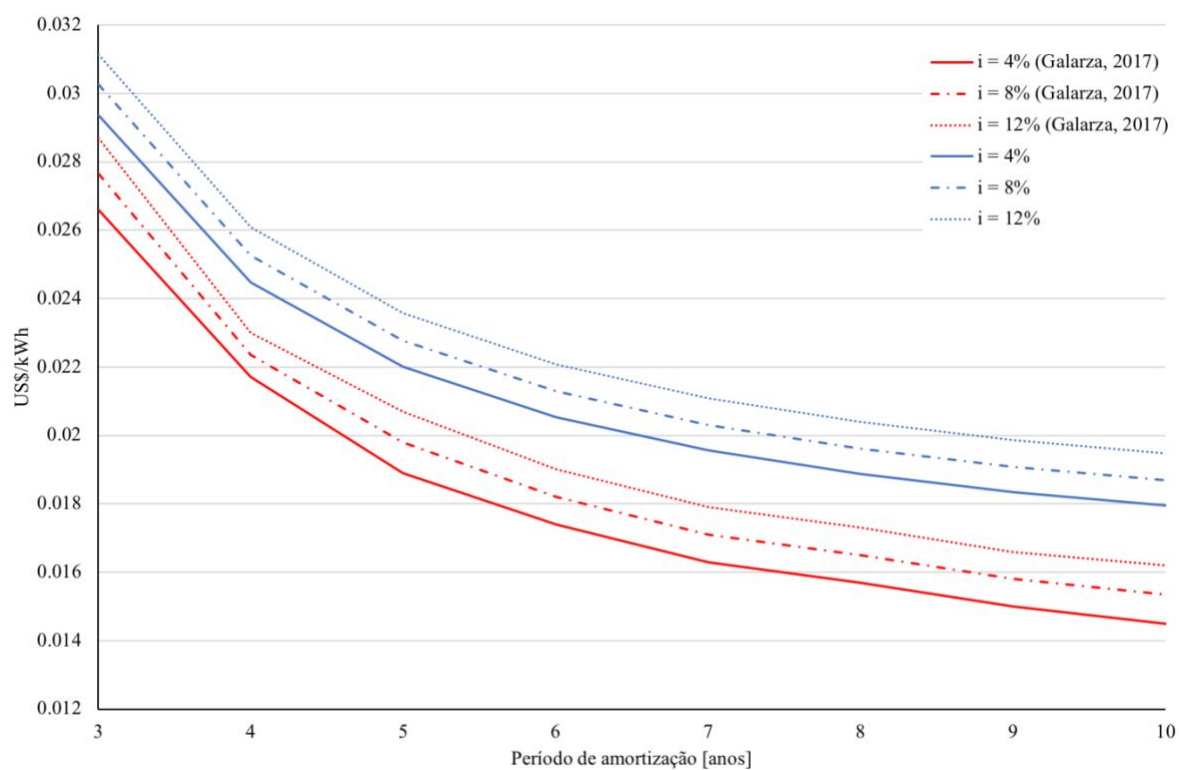


Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 34 mostra o custo de produção de glicerol, o principal subproduto do sistema, em função dos anos. Este custo foi menor utilizando o sistema com microturbina a gás.

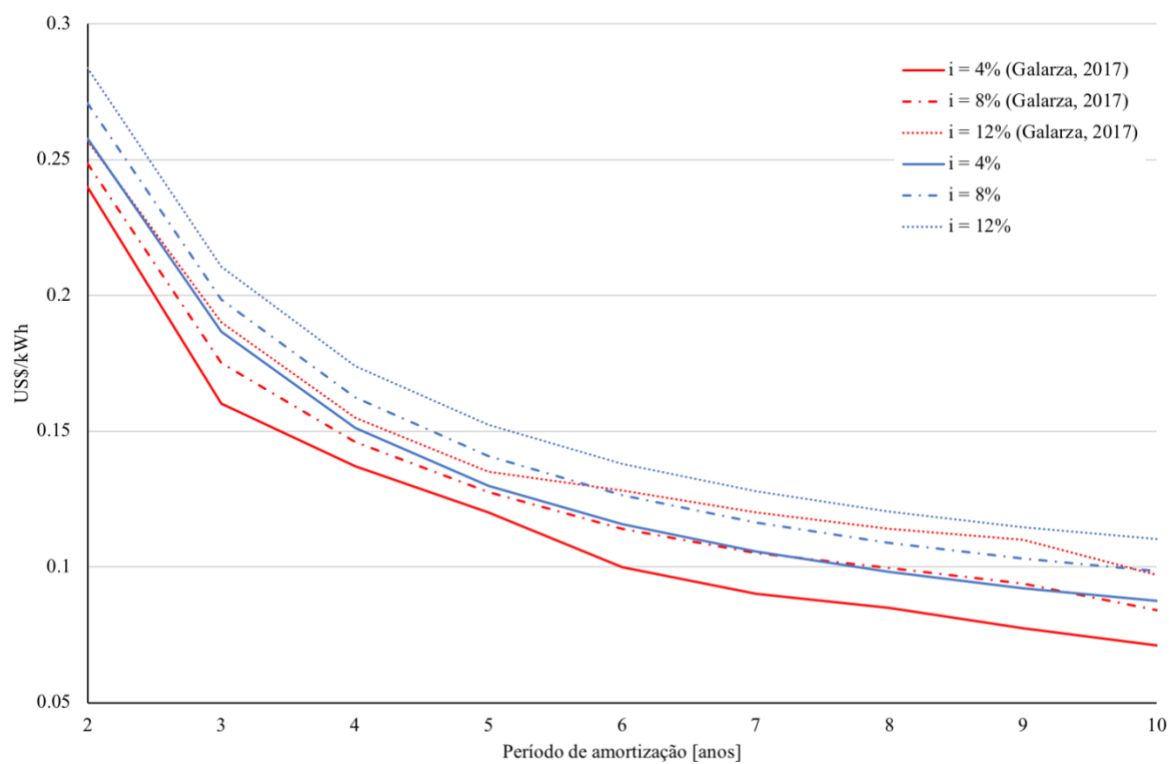
Já a figura 35 mostra o custo de produção de hidrogênio em função do período de amortização, onde este custo se demonstrou bem similar entre as duas tecnologias empregadas para cogeração.

Figura 34. Custos de produção de glicerol.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 35. Custos de produção de hidrogênio.

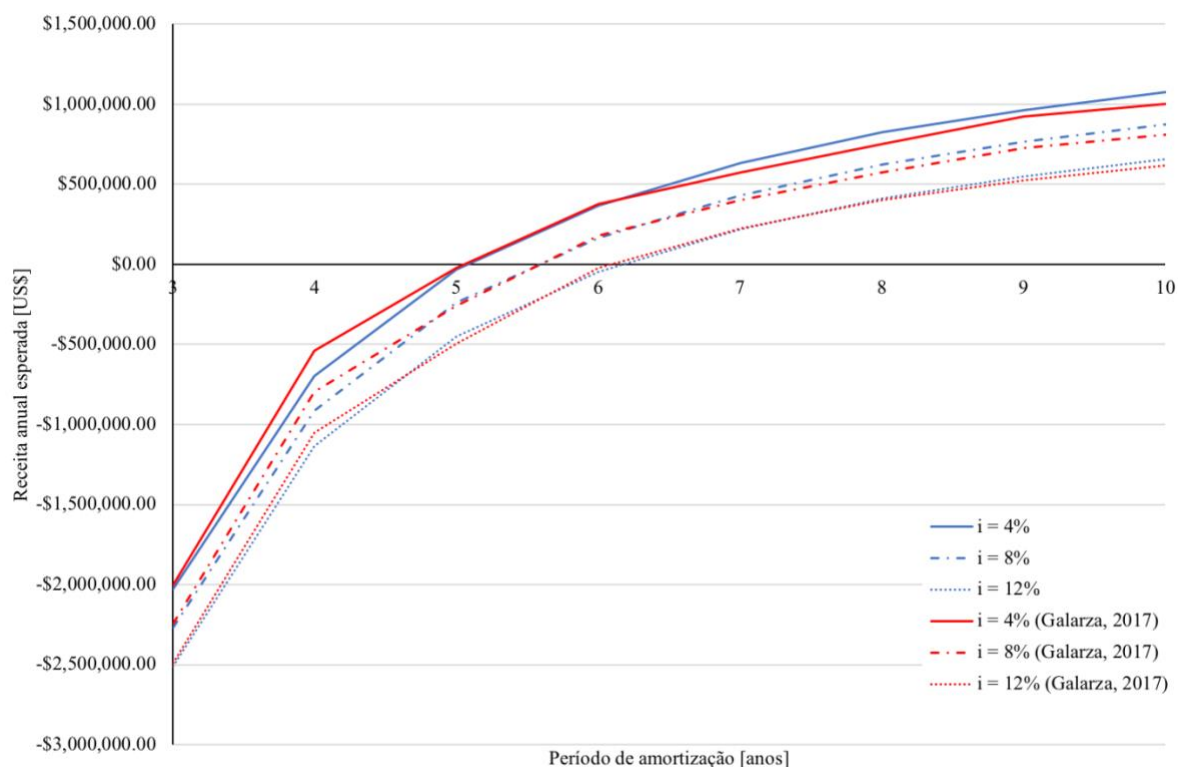


Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 36 apresenta a receita anual esperada para o sistema proposto. Apesar dos custos terem uma certa diferença (exceto o hidrogênio), a receita anual esperada teve resultados bastante parecidos com o sistema que utiliza microturbina a gás proposto por Galarza (2017).

Deve-se levar em conta as diferentes potências de cada equipamento, sendo 200 kW para o motor de combustão interna e 27,4 kW para a microturbina a gás (GALARZA, 2017).

Figura 36. Receita Anual Esperada.



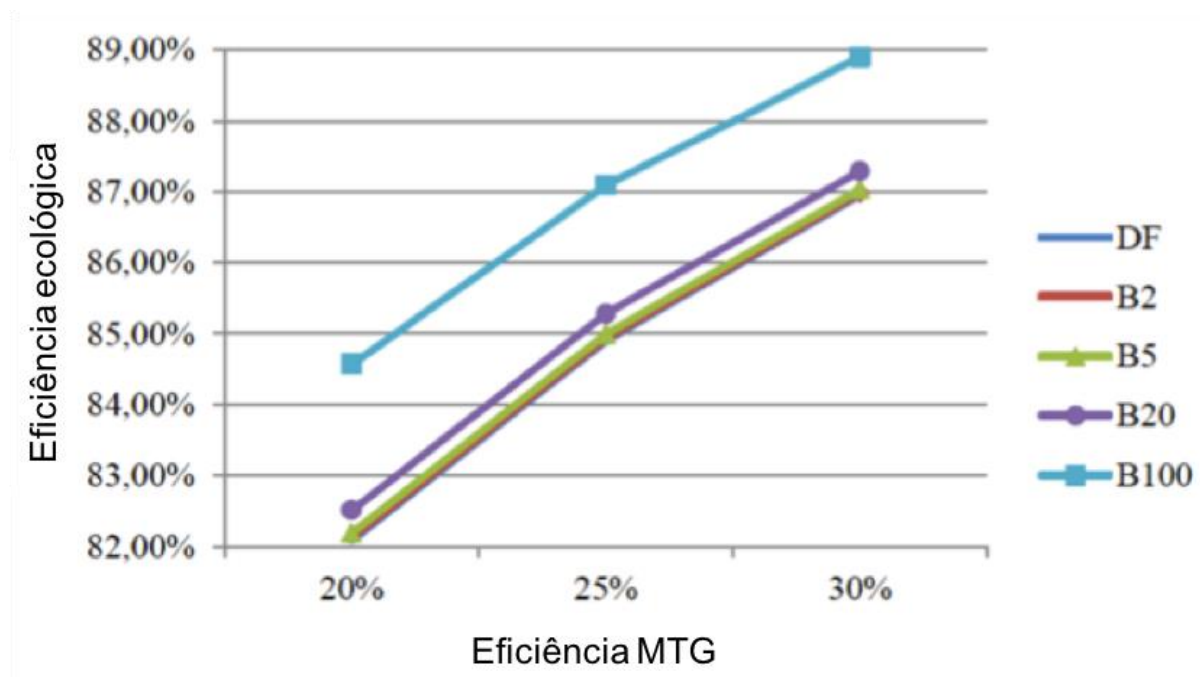
Fonte: Elaborado pelo autor

5 IMPACTOS AMBIENTAIS

Anualmente, 700 milhões de toneladas de monóxido de carbono, 150 milhões toneladas de óxido de nitrogênio, 200 milhões de toneladas de material particulado e 200 milhões de dióxido de enxofre são emitidos para a atmosfera (SILVEIRA et al., 2012).

Colombaroli, Roberts e Silveira (2012) analisaram a eficiência ecológica entre o diesel de petróleo (DF) comparando com outras 4 misturas de biodiesel (B2, B5, B20 e B100), utilizando estes combustíveis em uma microturbina a gás (30 kW) associada à um ciclo de regeneração a 880°C. A figura 37 mostra os resultados obtidos e o grande aumento da eficiência ecológica usando o B100.

Figura 37. Eficiência ecológica para diesel fóssil e diferentes misturas de biodiesel.



Fonte: Colombaroli; Roberts; Silveira (2012)

Segundo Coronado et. al., as projeções para o uso do biodiesel são animadoras. Para o ano de 2020 é possível diminuir em 15,6% as emissões de CO₂, causadas pelos automóveis, utilizando o B20 no lugar do diesel fóssil. Estas projeções foram feitas acompanhando a frota veicular do Brasil (CORONADO; DE CARVALHO; SILVEIRA, 2009).

Para a análise ambiental utilizou-se a metodologia de Cardu e Baica (1999). Esta metodologia utiliza as concentrações dos principais produtos da combustão em motores de combustão interna para calcular a eficiência ecológica do sistema.

O dióxido de carbono equivalente é um fator hipotético da concentração dos poluentes e é determinado pela equação 49. Para quantificar o impacto ambiental causado pelo combustível, é definido o “indicador de poluição” que é um indicador em função do dióxido de carbono equivalente e o PCI do combustível (equação 50).

$$(CO_2)_e = (CO_2) + 666(SO_2) + 1000(NO_x) + 166(PM) \quad (49)$$

$$\Pi = \frac{(CO_2)_e}{PCI_{combustível}} \quad (50)$$

Já a eficiência ecológica é definida como um indicador capaz de avaliar a performance de uma termoelétrica em respeito aos poluentes emitidos, comparando o dióxido de carbono equivalente à qualidade do ar padrão existente. Este coeficiente varia entre 0 e 1; quando é 0 significa que no ponto de vista ecológica, essa planta não é satisfatória, enquanto 1 significa uma situação ideal e muito satisfatória ecologicamente.

$$\varepsilon_{ecologica} = \left[\frac{0,204 \cdot \eta}{\eta + \Pi} \cdot \ln(135 - \Pi) \right]^{0,5} \quad (51)$$

O nível de CO₂ é calculado através da relação mol de CO₂ por mol de combustível (obtida através da estequiometria), multiplicada pela relação de massas de CO₂ (44,01 g/mol) e combustível (18,651 g/mol), como exemplifica a equação 52. Já a equação 53 mostra que a massa molecular do combustível é calculada através da somatória das massas moleculares dos componentes do combustível e também de suas respectivas frações mássicas.

$$CO_2 = n_{CO_2} \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{combustível}} \quad (52)$$

$$M_{combustível} = \sum M_{componente} \cdot \varphi_{componente} \quad (53)$$

Segundo a Comgas (2019), 10 mg por Nm³ de H₂S é emitido na queima de gás natural. Com isto, para uma densidade de 0,824 kg/m³ e assumindo que todo o H₂S existente seja convertido em SO_x, tem-se uma emissão de 2,275E-5 kg de H₂S por kg de gás natural (XAVIER, 2016).

Os níveis de NO_x e MP são obtidos por meio das equações 55 e 56, respectivamente (XAVIER, 2016).

$$SO_2 = n_{H_2S} \cdot \frac{M_{SO_2}}{M_{H_2S}} \quad (54)$$

$$NO_x = \frac{2120 \cdot \frac{22,4 \cdot 10^{-3}}{10^6}}{M_{combustível} \cdot 10^{-3}} \quad (55)$$

$$MP = \frac{240 \cdot \frac{22,4 \cdot 10^{-3}}{10^6}}{M_{combustível} \cdot 10^{-3}} \quad (56)$$

A tabela 18 apresenta os resultados da análise ecológica para o sistema proposto.

Tabela 18. Resultados obtidos para análise ecológica.

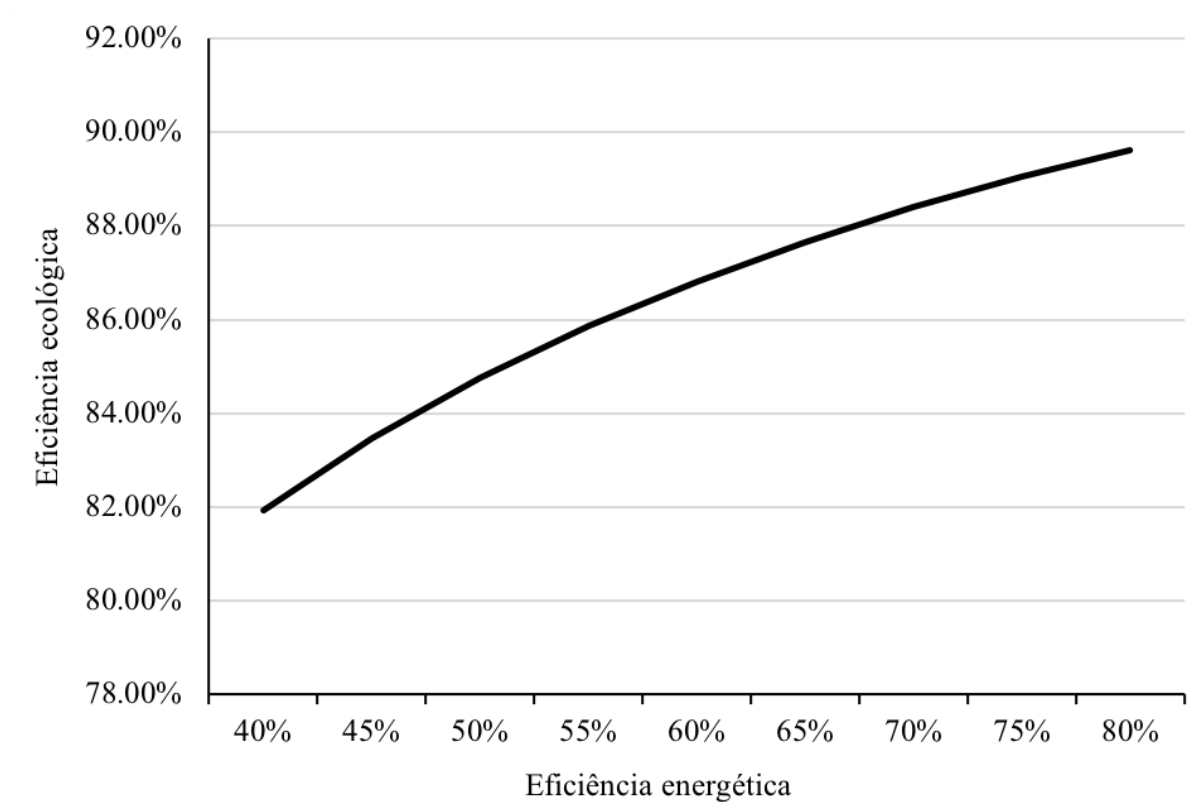
CO ₂	6,628	kg/kg comb
SO ₂	2,27E-05	kg/kg comb
NO _x	2,55E-03	kg/kg comb
MP	2,88E-04	kg/kg comb
CO₂ eq	9,24	kg/kg comb
Π	0,1963	kg/MJ
ε ecológica	86,41%	-

Fonte: Elaborado pelo autor

Para analisar a influência da eficiência global da planta de cogeração, fez-se um gráfico de sensibilidade da eficiência ecológica em função do rendimento da planta. A figura 38 demonstra o resultado da análise de sensibilidade.

Esta análise de sensibilidade demonstrou resultado razoável para o uso de motor de combustão interna, se comparada com outros trabalhos da literatura.

Figura 38. Análise de sensibilidade para eficiência ecológica.



Fonte: Elaborado pelo autor

6 CONCLUSÕES

Foi proposto um sistema de cogeração utilizando motor de combustão interna e caldeira de recuperação para uma planta de produção de biodiesel (por transesterificação) e biohidrogênio (por reforma a vapor do glicerol). O sistema ainda utiliza o glicerol em conjunto ao gás natural como combustível para o queimador suplementar para melhor aproveitamento energético. Para a comparação econômica foi efetuado um estudo onde se obteve os custos de produção da energia elétrica, vapor, biodiesel, glicerol e hidrogênio.

A configuração proposta foi comparada à uma outra que utiliza microturbina a gás no lugar do motor de combustão interna. O sistema que utiliza MCI tem uma eficiência de cogeração de aproximadamente 57,8%, já a configuração com microturbina a gás teve uma eficiência de 66,75%. Esta diferença nas eficiências se dá basicamente pelo baixo consumo de gás natural na microturbina a gás (0,0023 kg/s) se comparado ao motor de combustão interna (0,0119 kg/s). Esse consumo influencia diretamente na energia que o combustível fornece (Ecomb) e conseqüentemente na eficiência de cogeração que possui essa variável no denominador.

A análise exergética mostra que a maior irreversibilidade do sistema está no gerador de calor primário, ou seja, no motor de combustão interna. A segunda maior irreversibilidade está no queimador suplementar, o que nos mostra que as grandes irreversibilidades do sistema estão relacionadas à equipamentos geradores de calor.

O custo de produção do biodiesel ficou na faixa de 0,099 US\$/kWh e 0,113 US\$/kWh, para taxas de juros entre 4% e 12% e payback entre 3 e 10 anos. Valor inferior ao obtido pelo sistema com MTG que se está na faixa de 0,111 US\$/kWh e 0,125 US\$/kWh. Outro custo que obteve resultado favorável para o sistema com MCI foi o de produção de energia elétrica com custo na faixa de 0,137 US\$/kWh e 0,192 US\$/kWh, já o outro sistema ficou na faixa de 0,220 US\$/kWh e 0,440 US\$/kWh para as mesmas taxas de juros e mesmo período de payback.

Porém outros dois custos ficaram mais baixos na configuração com microturbina a gás, foram estes os custos de produção de vapor e de glicerol. A faixa de produção do vapor ficou em 0,065 US\$/kWh e 0,121US\$/kWh (MCI) e 0,015 US\$/kWh e 0,037 US\$/kWh (MTG), enquanto o glicerol ficou na faixa de 0,018 US\$/kWh e 0,031 US\$/kWh para o motor de combustão interna e 0,015 US\$/kWh e 0,029 US\$/kWh para a microturbina.

O custo de produção de hidrogênio ficou bem próximo utilizando as duas tecnologias com leve vantagem para a microturbina a gás. A receita anual esperada em função do

payback também teve um resultado bem similar para as duas tecnologias empregadas, com leve vantagem para a MTG no pequeno prazo (70805 US\$ a 141584 US\$ a mais no 3º ano, dependendo da taxa de juros), mas no longo prazo o sistema com MCI teve um retorno mais vantajoso.

Com uma eficiência ecológica de 86,4% para o sistema de cogeração, a análise de impacto ambiental teve resultado razoável se comparado com outros trabalhos científicos que utilizam motor de combustão interna.

Conclui-se que do ponto de vista técnico-econômico o sistema utilizando motor de combustão interna é competitivo ao sistema com microturbina a gás. Porém do ponto de vista ecológico não é possível afirmar esta vantagem, pois no trabalho que utiliza MTG não foi feito este tipo de estudo.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Analisar outras possibilidades de acionamento do motor de combustão interna, como por exemplo, a queima do glicerol em conjunto ao gás natural;
- Dimensionar e construir o sistema proposto para análises empíricas;
- Realizar estudos exergeticos na configuração com microturbina a gás para comparação com o sistema proposto neste trabalho;
- Estudar outros equipamentos para a cogeração associada à indústria de biodiesel, como por exemplo uso de células a combustível;
- Estudar o sistema proposto para motores maiores e menores;
- Estudar a possibilidade de utilizar o calor perdido na chaminé para produção de outro produto, como água quente por exemplo;
- Desenvolver métodos de otimização termoeconômica ambiental para a seleção de sistemas de cogeração associado a indústria de biodiesel incorporando a reforma a vapor de glicerol.

REFERÊNCIAS

ABIOVE. **Protesto do Greenpeace reforça posição da Abiove a favor de maior uso de biodiesel na frota paulistana de ônibus**, 2017. Disponível em:

[http://abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/20092017-124715-20_09_2017_informativo_biodiesel_\(frota_de_onibus_sp\).pdf](http://abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/20092017-124715-20_09_2017_informativo_biodiesel_(frota_de_onibus_sp).pdf). Acesso em: 20 set. 2017.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerol: An update. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 50, n. 10, p. 2600–2604, 2009.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP Nº 22**, de 11.4.2014 - DOU 14.04.2014 - retificada DOU 15.9.2014. 2014. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/abril&item=ramp-22--2014>. Acesso em: 12 set. 2018.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP Nº 30**, de 23.06.2016-DOU 24.06.2016. p. 7, 2016. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2016/junho&item=ramp-30-2016>. Acesso em: 02 maio 2018.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biocombustíveis**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>. Acesso em: 02 maio 2018.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**: 2017. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2017/anuario_2017.pdf. Acesso em: 03 maio 2018

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel**, 2017c. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>. Acesso em: 03 maio 2018.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 05 fev. 2018d.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Produção Eetanol anidro e hidratado (m3)**, 2018a. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/etanol>. Acesso em: 03 maio 2018.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Produção nacional de derivados de petróleo (metros cúbicos)**, 2018b. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natutal>. Acesso em: 03 maio 2018.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E

BIOCOMBUSTÍVEIS. **Produção nacional de biodiesel puro - B100 (metros cúbicos)**, 2018c. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>. Acesso em: 01 jan. 2017.

ANTUNES, Julio Santana. **Código computacional para análise de sistemas de cogeração com turbina a gás**. Orientador: José Luz Silveira. 1999. 157 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 1999.

ARANDA, D.; TOKARSKI, D. **Biodiesel**: um remédio para a saúde e o meio ambiente. Disponível em: http://www.infobibos.com/Artigos/2015_2/biodiesel/index.htm. Acesso em: 14 mar. 2018.

AUTHAYANUN, S. *et al.* Hydrogen production from glycerol steam reforming for low- and high-temperature PEMFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 267–275, 2011.

AZADI, P. *et al.* The evolution of the biofuel science. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1479–1484, 2017.

BALTACIOGLU, M. K. *et al.* Experimental comparison of pure hydrogen and HHO (hydroxy) enriched biodiesel (B10) fuel in a commercial diesel engine. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 19, p. 8347–8353, 2016.

BENEMANN, J. Hydrogen biotechnology: progress and prospects. **Nature biotechnology**, v. 14, p. 1101–1103, 1996.

BIODIESELBR. **Selo combustível social**. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/biodiesel/economia/selo-combustivel-social.htm>. Acesso em: 22 jan. 2018.

BOEHM, R. F. **Design analysis of thermal systems**. New York: John Wiley & Sons, 1987.

BOHON, M. D. *et al.* Glycerol combustion and emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 2, p. 2717–2724, 2011.

BOLOY, R. A. M. *et al.* Ecological impacts from syngas burning in internal combustion engine: Technical and economic aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 5194–5201, 2011.

BOLOY, R. A. M. *et al.* Produção de biodiesel a partir de óleo vegetal residual em duas etapas : aspectos exergoeconomicos. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA. 7., 2012. São Luiz. **Anais [...]**. São Luiz: CONEM, 2012. 000 p.

BOLOY, R. A. M. **Análise termoeconômica e ecológica da incorporação do processo de produção de hidrogênio em uma planta de produção de biodiesel**. Orientador: José Luz Silveira. 2014. 134 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

BOLOY, R. A. M. *et al.* Thermoeconomic analysis of hydrogen incorporation in a biodiesel

plant. **Applied Thermal Engineering**, v. 113, p. 519–528, 2017.

BOSCH, R. **Automotive handbook**. 8. ed. Cambridge: Bentley Publishers, 2011.

BRAGA, L. B. *et al.* Hydrogen production by biogas steam reforming: a technical, economic and ecological analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 166–173, 2013.

BRASIL. Lei nº 13576, de 26 de Dezembro de 2017. **Diário Oficial da União**: secao 1, Brasília, DF, n. 247, p. 4, 27 dez. 2017. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/lei/L13576.htm. Acesso em: 04 maio 2018.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética (EPE). **Análise de conjuntura dos biocombustíveis**: ano 2016. Brasília, DF: Ministério de Minas e Energia, 2017. p. 64

BUENO, L.; TORO, C.; MARTÍN, M. Techno-economic evaluation of the production of polyesters from glycerol and adipic acid. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, p. 432–440, 2015.

BUSANELLO, M. *et al.* In situ ruminal degradability of soybean meal and alternative protein feeds in Brazil –aMeta-analysis. **Asian Journal of Agriculture and Food Sciences**, v. 4, n. 3, p. 117–123, 2016.

CARDU, M.; BAICA, M. Regarding a global methodology to estimate the energyecologic efficiency of thermopower plants. **Energy Conversion and Management**, v. 40, n. 1, p. 71–87, 1999.

CASTANHEIRA, É. G. *et al.* Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 65, p. 680–691, 2014.

CGEE - CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ENERGÉTICOS. **Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade**: 2010-2025.; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários. Brasília: Centro Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. 68 p. (Série Documentos Técnicos, n. 7)

CHOOKAEW, T.; O-THONG, S.; PRASERTSAN, P. Biohydrogen production from crude glycerol by two stage of dark and photo fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 24, p. 7433–7438, 2015.

CIRIMINNA, R. *et al.* Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 10, p. 1432–1439, 2014.

COLOMBAROLI, T. S.; ROBERTS, J. J.; SILVEIRA, J. L. Análise ecológica da queima de biodiesel em microturbinas. *In*: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 7., 2012. São Luiz. **Anais[...]**. São Luiz: CONEM, 2012..

COMGAS. **Regulamento para instalações prediais - gás**. Disponível em: <https://www.comgas.com.br>. Acesso em: 25 mar. 2019.

COMGAS. **Qualidade do produto e serviço**. Disponível em: <https://www.comgas.com.br/a-comgas/onde-atuamos/indicadores-arsesp/qualidade-do-produto-e-servico/>. Acesso em: 25 mar. 2019.

CORONADO, C. R. *et al.* Ecological efficiency in glycerol combustion. **Applied Thermal Engineering**, v. 63, n. 1, p. 97–104, 2014a.

CORONADO, C. R. *et al.* Development of a thermoeconomic methodology for optimizing biodiesel production. Part II: Manufacture exergetic cost and biodiesel production cost incorporating carbon credits, a Brazilian case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 565–572, 2014b.

CORONADO, C. R.; DE CARVALHO, J. A.; SILVEIRA, J. L. Biodiesel CO₂ emissions: a comparison with the main fuels in the Brazilian market. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 2, p. 204–211, 2009.

DINCER, I. **Comprehensive energy systems**. Oshawa: Elsevier, 2018. 5540 p.

EHYAEI, M. A. *et al.* Feasibility study of applying internal combustion engines in residential buildings by exergy, economic and environmental analysis. **Energy and Buildings**, v. 55, p. 405–413, 2012.

FATOUH, M.; ABOU-ZIYAN, H. Energy and exergy analysis of a household refrigerator using a ternary hydrocarbon mixture in tropical environment – Effects of refrigerant charge and capillary length. **Applied Thermal Engineering**, v. 145, p. 14–26, 2018.

FERNANDES, A. **Análise do desempenho de motor diesel com a utilização de biocombustível obtido a partir do reuso de óleo vegetal**. Orientador: Carlos Roberto Camello Lima. 2012. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Metodista de Piracicaba, 2012.

GALARZA, J. C. **Incorporação dos processos de queima de glicerina e da reforma a vapor do glicerol na cadeia produtiva do biodiesel**. Orientador: José Luz Silveira. 2017. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

GALARZA, J. C.; SILVEIRA, J. L.; PIZARRO, O. R. L. Thermodynamic and economic analysis of cogeneration system applied in biodiesel production. *In: LATIN-AMERICAN CONGRESS ELECTRICITY GENERATION AND TRANSMISSION*, 11., 2015. November, 2015. **Proceedings [...]**. São José dos Campos: CLAGTEE, 2015. .

GUPTA, M.; KUMAR, N. Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4551–4556, 2012.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J. *et al.* Hydrogen production from supercritical water reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃-SiO₂ catalyst. **Energy**, v. 84, p. 634–642, 2015.

HEIMER GRUPO GERADORES. **GEHDOO-294**, 2016a. Disponível em: http://www.heimer.com.br/v4/br/datasheet/datasheet_gas_br.php?c=GEHDOO-

294&m=DOOSAN-PSI. Acesso em: 23 abr 2018.

HEIMER GRUPO GERADORES. **GEHW-297**. 2016b. Disponível em: http://www.heimer.com.br/v4/br/datasheet/pdf/datasheet_gehw-297_br.pdf. Acesso em: 23 abr 2018.

IVY, J. **Summary of electrolytic hydrogen production: milestone completion report**. n. September, Golden, 2004. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/15009552>. Acesso em: 25 fev. 2019.

KIM, J. H. *et al.* Monitoring of genetically modified soybean events in sausage products in South Korea. **Food Control**, v. 67, p. 63–67, 2016.

KNOB, D. **Geração de hidrogênio por eletrólise da água utilizando energia solar fotovoltaica**. Orientador: Adonis Marcelo Saliba Silva. 2013. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de tecnologia nuclear - materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. **The Biodiesel handbook**. Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005. v. 1

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. 2nd. ed. [s.l.] Wiley, 2003.

LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. do. **Geração termelétrica: planejamento, projeto e operação**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

MEDEIROS, M. DE A.; LAGO, R. M. Polimerização do glicerol: uma reação simples e versátil para produzir diferentes materiais a partir do coproduto do biodiesel. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1079–1084, 2011.

MONYEM, A. **Performance and emissions**. 1998.

MUJEEBU, M. A. Hydrogen and syngas production by superadiabatic combustion – a review. **Applied Energy**, v. 173, p. 210 - 224, 2016.

NASA/GISS. **Global temperature**. Disponível em: <https://climate.nasa.gov/interactives/climate-time-machine>. Acesso em: 01 jan. 2017.

NGHIEM, L. D. *et al.* Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol for on-demand biogas production. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 95, Part A, p. 160–166, 2014.

PAGLIARO, M. *et al.* From glycerol to value-added products. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 24, p. 4434–4440, 2007.

PEREZ, V. H. *et al.* Trends in biodiesel production: present status and future directions. In: SILVA, S. S.da ; CHANDEL, A. K. (Eds.). **Biofuels in Brazil: fundamental aspects, recent developments, and future perspectives**. Cham: Springer International Publishing, 2014.

QUEIRÓS, P.; COSTA, M.; CARVALHO, R. H. Co-combustion of crude glycerin with

natural gas and hydrogen. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, n. 2, p. 2759–2767, 2013.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. H. Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 558–584, 2017.

REN21. **Renewables 2014**: global status report. Paris: Renewable Energy Policiy Network, 2014.

ROCHA, M. T. **Aquecimento global e o mercado de carbono**: uma aplicação do modelo CERT. 2003. 196 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

SAHA, O. *et al.* Biomass as a renewable resource for energy and chemical products. **Science Journal of Energy Engineering**, v. 5, n. 6, p. 146-151, 2017.

SANCHEZ, E. A.; COMELLI, R. A. Hydrogen production by glycerol steam-reforming over nickel and nickel-cobalt impregnated on alumina. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 16, p. 8650–8655, 2014.

SANTOS, K. G. dos *et al.* Fermentação anaeróbia: uma alternativa para a produção de hidrogênio. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.1, p.1-12, 2013.

SATYAPAL, S. **Hydrogen**: a clean, flexible energy carrier. Disponível em: <https://www.energy.gov/>. Acesso em: 22 jul. 2018.

SCOWCROFT, H. **Diesel exhaust fumes ‘definitely’ cause cancer – should we be worried?** Disponível em: <http://scienceblog.cancerresearchuk.org/2012/06/14/diesel-fumes-definitely-cause-cancer-should-we-be-worried/>. Acesso em: 14 mar. 2018.

SILVA, F. de S.; SILVA, J. D. da. Otimização dinâmica de uma planta de gaseificação para geração de combustível. **Revista de Engenharia e Pesquisa Aplicada**, v. 2, p. 234–242, 2016.

SILVA, I. A. da. Hidrogênio: combustível do futuro. **Ensaio e Ciência**: ciências biológicas, agrárias e da saúde, v. 20, n. 2, p. 122–126, 2016.

SILVEIRA, J. L. **Cogeração disseminada para pequenos usuários**: estudo de casos para o setor terciário. Orientador: Carlos Alberto Luengo. 1994. 193 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

SILVEIRA, J. L. *et al.* Ecological efficiency and thermoeconomic analysis of a cogeneration system at a hospital. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2894–2906, 2012.

SILVEIRA, J. L.; TUNA, C. E. Thermoeconomic analysis method for optimization of combined heat and power systems. Part I. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.

29, n. 6, p. 479–485, jan. 2003.

SKOREK-OSIKOWSKA, A. *et al.* The influence of the size of the CHP (combined heat and power) system integrated with a biomass fueled gas generator and piston engine on the thermodynamic and economic effectiveness of electricity and heat generation. **Energy**, v. 67, p. 328–340, 2014.

SOUZA, A. C. C.; SILVEIRA, J. L. Hydrogen production utilizing glycerol from renewable feedstocks - The case of Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 1835–1850, 2011.

SREESANKAR, J. *et al.* Efficiency analysis and enhancement of heat recovery steam generator of a combined cycle power plant through incorporation of additional bank of tube in the conomizer. **International Journal of Scientific Research Engineering & Technology (IJSRET)**, v. 4, n. 6, p. 691–695, 2015.

STEMAC GRUPO GERADORES. **Grupo Geradores à gás**, 2017. Disponível em: <https://www.stemac.com.br/GruposGeradoresGas.aspx>. Acesso em: 22 abr. 2018.

SZARGUT, J. **Exergy method: technical and ecological applications**. Gliwice, Poland: WIT Press, 2005.

TUNA, C. E. **Um método de análise exergoeconômica ara otimização de sistemas energéticos**. Orientador: José Luz Silveira. 1999. 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 1999.

UBRABIO. **Brasil começa a usar B10**. Disponível em: <https://ubrabio.com.br/2018/03/01/brasil-comeca-a-usar-b10-2/>. Acesso em: 12 set. 2018.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1063–1071, 2016.

XAVIER, B. H. **Aspectos termodinâmicos, ecológicos e econômicos de sistemas de cogeração com motores de combustão interna operando com gás natural, biogás e gás de síntese**. Orientador: José Luz Silveira. 2016. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

ZHANG, Y. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 1. process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 1–16, 2003.

ZWEBEK, A.; PILIDIS, P. Degradation effects on combined cycle power plant performance - Part II: steam turbine cycle component degradation effects. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 125, n. 3, p. 651–657, 2003.