



# A Produção do Conhecimento na Engenharia Química

**Carmen Lúcia Voigt  
(Organizadora)**



# **A Produção do Conhecimento na Engenharia Química**

**Carmen Lúcia Voigt  
(Organizadora)**

2019 by Atena Editora  
Copyright © Atena Editora  
Copyright do Texto © 2019 Os Autores  
Copyright da Edição © 2019 Atena Editora  
Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira  
Diagramação: Natália Sandrini  
Edição de Arte: Lorena Prestes  
Revisão: Os Autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

### **Conselho Editorial**

#### **Ciências Humanas e Sociais Aplicadas**

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins  
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso  
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília  
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa  
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia  
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Faria – Universidade Estácio de Sá  
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima  
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões  
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie di Maria Ausiliatrice  
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense  
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso  
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Universidade Federal do Maranhão  
Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará  
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia  
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador  
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

#### **Ciências Agrárias e Multidisciplinar**

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano  
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista  
Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia  
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul  
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão  
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará  
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

### **Ciências Biológicas e da Saúde**

Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás  
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina  
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

### **Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto  
Prof. Dr. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará  
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

<b>Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)</b>	
P964	A produção do conhecimento na engenharia química [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019.  Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader. Modo de acesso: World Wide Web. Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-747-5 DOI 10.22533/at.ed.475190611  1. Engenharia química – Pesquisa – Brasil. I. Voigt, Carmen Lúcia.  CDD 660.76
<b>Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422</b>	

Atena Editora  
Ponta Grossa – Paraná - Brasil  
[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)  
contato@atenaeditora.com.br

## APRESENTAÇÃO

A Engenharia Química, devido preocupação em desenvolver produtos e processos de produção, é responsável por pesquisas e projetos em relação aos materiais que passam por mudanças físicas e químicas, adquirindo outras características. A manipulação de compostos e substâncias para se criar novos produtos é o foco da Engenharia Química. Estes produtos proporcionam uma melhoria na qualidade de vida humana, pois além de pesquisas relacionadas, existe a preocupação em viabilizar as invenções, criar métodos baratos e eficientes de fabricação em massa, implementar processos químico-industriais cada vez melhores, mais econômicos e mais ecológicos.

O mercado de trabalho na área da Engenharia Química volta-se, por exemplo, para as áreas de energias renováveis (biocombustíveis), para a extração de óleos vegetais e para a produção de ração animal. Há espaço nas indústrias de tintas prediais e automotivas (máquinas agrícolas), nas indústrias têxteis, de cosméticos e higiene pessoal, assim como nas indústrias de tratamento de superfícies metálicas e não metálicas. Os profissionais também podem atuar nas indústrias de transformação dos polímeros, de gemas e joias, de erva-mate, frigoríficas e em laticínios, bem como nas indústrias farmacêuticas e de medicamentos.

Neste volume, organizado para você, apresentamos a produção de conhecimento na Engenharia Química através da realização de pesquisas diversas que abrangem desde nanomateriais na indústria de fármacos, métodos para degradação de poluentes, recuperação e purificação de compostos tanto de origem orgânica ou inorgânica, métodos de adsorção de corantes, até síntese de materiais, como óxido de grafeno e zeólita sodalita, por questões ambientais e energéticas.

Com base nestes trabalhos, convidamos você a aprimorar seus conhecimentos na área da Engenharia Química. Os trabalhos selecionados oportunizam uma nova visão de materiais, métodos e técnicas, mostrando a produção de conhecimento na área bem como o impacto tecnológico no desenvolvimento da indústria e sua relação direta com a sociedade e meio ambiente.

Boa leitura.

Carmen Lúcia Voigt

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
NANOMATERIAIS NA INDÚSTRIA DE FÁRMACOS	
Marlucia Ribeiro Barbosa Bourguignon	
Mariana César	
Iara Sperandio	
Damaris Guimarães	
<b>DOI 10.22533/at.ed.4751906111</b>	
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>11</b>
PRODUÇÃO DE FOTOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DOS HORMÔNIOS 17 $\beta$ -ESTRADIOL E 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL	
Ramiro Picoli Nippes	
Sérgio Ursulino Junior	
Tháisa Frossard Coslop	
Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante	
<b>DOI 10.22533/at.ed.4751906112</b>	
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>22</b>
MICROENCAPSULAMENTO DE ÓLEOS ESSENCIAIS: CONCEITOS E APLICAÇÕES	
Lidiane Diniz do Nascimento	
Márcia Moraes Cascaes	
Kauê Santana da Costa	
Eloisa Helena de Aguiar Andrade	
Elisângela Lima Andrade	
Cristiane Maria Leal Costa	
Lênio José Guerreiro de Faria	
<b>DOI 10.22533/at.ed.4751906113</b>	
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>36</b>
ANÁLISE TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE AO LONGO DA REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM ÁGUA SUPERCRÍTICA DO GLICEROL	
Julles Mitoura dos Santos Junior	
Annamaria Doria Souza Vidotti	
Reginaldo Guirardello	
Antônio Carlos Daltro de Freitas	
<b>DOI 10.22533/at.ed.4751906114</b>	
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>49</b>
PERFORMANCE OF A CYCLONE ADAPTED WITH WATER SPRAYERS	
Ana Clara Alves Justi	
Gabriel Henrique Justi	
Mônica Lopes Aguiar	
<b>DOI 10.22533/at.ed.4751906115</b>	

**CAPÍTULO 6 ..... 62**

SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS: UMA PLATAFORMA PARA A EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS

Luan Vittor Tavares Duarte de Alencar  
Laís Maria Santos Passos  
Ricardo Porto Santos  
Cleide Mara Faria Soares  
Álvaro Silva Lima  
Ranyere Lucena de Souza

**DOI 10.22533/at.ed.4751906116**

**CAPÍTULO 7 ..... 75**

AValiação DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM BIOCARVÃO PREPARADO POR PIRÓLISE DE CASCA DE EUCALIPTO

Lucas Destefani Paquini  
Ueslei Giori Favero  
Ruan de Oliveira Alves  
Cynthia Pereira dos Santos  
Jean Cota Coura  
Renato Ribeiro Passos  
Luciene Paula Roberto Profeti  
Demetrius Profeti

**DOI 10.22533/at.ed.4751906117**

**CAPÍTULO 8 ..... 85**

INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO, pH E TEMPERATURA NO ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO

Priscila Pereira Silva  
Bruno Henrique Peressin Lanzoni  
Evandro Roberto Alves

**DOI 10.22533/at.ed.4751906118**

**CAPÍTULO 9 ..... 99**

TINGIMENTO DE POLIAMIDA ADICIONANDO  $\beta$ -CICLODEXTRINA AO BANHO DE TINGIMENTO

Ana Luísa Alves Musialak  
Bruna Thaisa Martins Ferreira  
Washington Luiz Félix Santos

**DOI 10.22533/at.ed.4751906119**

**CAPÍTULO 10 ..... 106**

PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFITE PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS  $\text{Cu@TiO}_2/\text{RGO}$  UTILIZADOS COMO FOTOCATALISADORES

Jean César Marinozi Vicentini  
Eduardo Sbardellati Barbieri  
Gimerson Weigert Subtil  
Nathalia Caputo da Silva  
Fernanda Ribeiro Gaspar Branco da Silva  
Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

**DOI 10.22533/at.ed.47519061110**

**CAPÍTULO 11 ..... 118**

SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO SODALITA A PARTIR DA CINZA VOLANTE

Emerson Cardoso Rodrigues  
José Antônio da Silva Souza  
Emanuel Negrão Macêdo  
Carlos Augusto da Rocha Junior  
Alice dos Prazeres Pinheiro  
Romero Moreira de Oliveira  
Dilson Nazareno Pereira Cardoso  
Wenderson Gomes dos Santos  
Bruno Maués Farias

**DOI 10.22533/at.ed.47519061111**

**SOBRE A ORGANIZADORA..... 132**

**ÍNDICE REMISSIVO ..... 133**

## ANÁLISE TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE AO LONGO DA REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM ÁGUA SUPERCRÍTICA DO GLICEROL

### **Jules Mitoura dos Santos Junior**

Universidade Federal do Maranhão,  
Departamento de Engenharia Química  
São Luís – Maranhão

### **Annamaria Doria Souza Vidotti**

Universidade Federal do Maranhão,  
Departamento de Engenharia Química  
São Luís - Maranhão

### **Reginaldo Guirardello**

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade  
de Engenharia Química  
Campinas – São Paulo

### **Antônio Carlos Daltro de Freitas**

Universidade Federal do Maranhão,  
Departamento de Engenharia Química  
São Luís - Maranhão

**RESUMO:** O Brasil apresenta grande destaque no panorama mundial de biodiesel devido a sua alta diversidade de espécies vegetais que podem ser utilizadas para a produção deste. Dentre os subprodutos gerados na produção de biodiesel, o glicerol representa aproximadamente 10% do volume do final de produto. Uma alternativa para o uso direto deste excedente é a gaseificação com água supercrítica (SCWG, do inglês *Supercritical Water Gasification*). O processo de SCWG se apresenta como uma alternativa importante para obtenção de combustíveis de baixa emissão de poluentes

utilizando fontes renováveis. A gaseificação do glicerol utilizando água supercrítica apresenta bons índices de formação de hidrogênio e gás de síntese (*syngas*). Para obtenção dos resultados da reação, o equilíbrio de fases foi analisado a condições de pressão ( $P$ ) e entalpia ( $H$ ) constantes utilizando a metodologia de maximização de entropia ( $maxS$ ). Foi estudada a SCWG do glicerol variando as condições de temperatura (723-1123 K), pressão (240-280 bar) e composição de biomassa (0,23-0,48 %wt). Utilizou-se o software GAMS versão 23.9.5 para solucionar o problema de otimização  $maxS$  e obter os resultados para o comportamento termodinâmico da reação. A análise estatística foi realizada utilizando o software STATISTICA 10® na forma de um planejamento 2<sup>3</sup>. Verificou-se que a formação dos gases de interesse é influenciada majoritariamente pelos efeitos da temperatura e composição de biomassa, alcançando formação máxima para altas temperaturas (1123K) e baixas concentrações de biomassa (0,23 %wt). A SCWG para o glicerol apresentou comportamento levemente endotérmico para todas as condições avaliadas. Para ambos os resultados, a pressão apresenta-se como parâmetro sem significância estatística a 95% de confiança dentro das condições avaliadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Glicerol, SCWG e maximização de entropia.

# THERMODYNAMIC ANALYSIS OF HYDROGEN AND SYNTHESIS GAS FORMATION DURING THE GLYCEROL SUPERCRITICAL WATER GASIFICATION REACTION

**ABSTRACT:** Brazil is very prominent in the biodiesel world scenario due to its high diversity of plant species that can be used for its production. Among the byproducts generated in the production of biodiesel, glycerol represents approximately 10% of the volume of the final product. An alternative to the direct use of this surplus is Supercritical Water Gasification (SCWG). The SCWG process presents itself as an important alternative for obtaining low pollutant fuels using renewable sources. Glycerol gasification using supercritical water has good syngas formation rates. To obtain the reaction results, phase equilibrium was analyzed at constant pressure ( $P$ ) and enthalpy ( $H$ ) conditions using the entropy maximization methodology ( $maxS$ ). Glycerol SCWG was studied by varying the temperature (723-1123 K), pressure (240-280 bar) and biomass composition (0.23-0.48% wt) conditions. GAMS software version 23.9.5 was used to solve the  $maxS$  optimization problem and obtain the results for the thermodynamic behavior of the reaction. Statistical analysis was performed using STATISTICA 10<sup>®</sup> software as a planning 2<sup>3</sup>. It was found that the formation of gases in question is mainly influenced by the effects of temperature and biomass composition, reaching maximum formation for high temperatures (1123 K) and low biomass concentrations (0.23% wt). SCWG for glycerol showed slightly endothermic behavior for all conditions evaluated. For both results, pressure is presented as a parameter without statistical significance at 95% confidence within the evaluated conditions.

**KEYWORDS:** Glycerol, SCWG and entropy maximization.

## NOMENCLATURAS

$B$  – Segundo coeficiente do virial.

$B_{ij}$  – Segundo coeficiente do virial cruzado.

$\phi_i$  – Coeficiente de atividade do componente  $i$ .

$R$  – Constante universal dos gases.

$H_i^k$  – Entalpia do componente  $i$  na fase  $k$ .

$H_i^0$  – Entalpia do componente  $i$  no estado padrão.

$S_i^k$  – Entropia do componente  $i$  na fase  $k$ .

$S_i^0$  – Entropia do componente  $i$  no estado padrão.

$n_i^k$  – Número de mols do componente  $i$  na fase  $k$ .

$n_i^0$  – Número de mols no estado padrão.

$\alpha_{mi}$  – Número de átomos do elemento  $i$  no componente  $m$ .

NC – Número de componentes presentes no sistema.

NF – Número de fases para as condições da temperatura e pressão determinadas.

NE – Número de elementos que possuem o átomo em questão em sua

composição.

$\mu_i^k$  – Potencial químico do componente  $i$  na fase  $k$ .

## 1 | INTRODUÇÃO

A utilização excessiva de derivados de petróleo para geração de energia tem sido motivo de preocupação constante, pois o processo de queima de combustíveis fósseis para obtenção de energia lançam na atmosfera gases poluentes que agravam o efeito estufa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ , CFCs e outros), além de que se trata de uma fonte não renovável de energia. O fato de o atual sistema socioeconômico mundial ser muito dependente dos derivados do petróleo, tem impulsionado a procura por fontes renováveis de alto potencial energético e que causem pouco impacto ao meio ambiente para que seja possível ter uma matriz energética diversificada e pouco prejudicial ao meio ambiente. Entre as fontes de energia renováveis, a biomassa apresenta-se como uma fonte alternativa para aumentar a independência energética dos combustíveis fósseis e minimizar os impactos ambientais (López-González *et al.*, 2014).

A biomassa é definida como todo material constituído principalmente de substâncias orgânicas de origem animal e vegetal (De Oliveira Resende *et al.*, 2017). A biomassa tem destaque entre as fontes renováveis de energia, por possuir a capacidade de prover combustíveis, produtos químicos, alimento e fibras sendo também fonte primária para obtenção de energia e calor, no entanto, devido ao seu grande volume há um impasse quanto ao seu transporte e armazenamento, isso desencadeia uma grande motivação na conversão desta matéria-prima em combustíveis ou intermediários de manuseio mais favorável, como gases e líquidos de menor volume e maior poder calorífico (Silva, 2016). O processo de gaseificação com água supercrítica se apresenta como um potencial alternativo para o uso de diversas fontes de biomassa para produção de gases de alto valor agregado, podendo romper grandes moléculas de biomassa em moléculas menores, como o monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e outros componentes (Lachos-Perez, 2015).

Dentre as principais características do processo de gaseificação utilizando água supercrítica como meio reacional, pode-se destacar a baixa produção de carvão e alcatrão, pois a reação isola os reagentes uns dos outros, dificultando as reações de segunda ordem de formação de alcatrões e carvão (Huelsman, 2014). Além disso, o processo de gaseificação em água supercrítica possibilita o uso de biomassa úmida sem que seja necessário pré-tratamentos térmicos da mesma. Dessa forma, para fontes de biomassa com elevados conteúdos de umidade, o processo de gaseificação utilizando água supercrítica aparenta ser uma opção de tecnologia viável (Calzavara *et al.*, 2005).

Segundo Freitas (2015), a ideia principal do processo de SCWG de biomassa é produzir compostos de interesse a partir da biomassa úmida, em condições de temperatura relativamente mais baixas quando comparados com os processos de gaseificação convencionais.

A literatura apresenta poucos modelos desenvolvidos para a gaseificação em água supercrítica. A gaseificação da glicose em água supercrítica pode ser utilizada como um bom modelo para representar a gaseificação de materiais celulósicos mais complexos (Freitas, 2015).



A reação de gaseificação com água supercrítica apresenta como vantagem o alto índice de formação de hidrogênio, efeito decorrente da possibilidade de operar com fontes de biomassa com alto teor de umidade. Isso fica claro ao analisar a Equação 2 e verificar que a adição de água favorece o deslocamento da reação de *water gas shift*, gerando assim mais hidrogênio.

O Brasil tem grande destaque no panorama mundial do biodiesel por conta da sua diversidade de matéria prima de origem vegetal. O glicerol é o principal subproduto gerado na produção de biodiesel e este pode ser destinado ao processo de gaseificação com água supercrítica para a formação de hidrogênio e syngas, que é uma mistura composta majoritariamente por CO, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. O syngas pode ser utilizado para produzir energia, produtos químicos e biocombustíveis, tal como o bioetanol mediante de reações de síntese catalítica (Ardila, 2015). O gás de síntese é a principal matéria prima para a produção de combustíveis sintéticos através da reação de Fischer-Tropsch (Pachauri e He, 2006). Dentre as demais aplicações para o hidrogênio formado da SCWG de biomassa, as células de combustível convertem o hidrogênio em energia pela via eletroquímica com elevada eficiência energética e baixos níveis de poluição (Carrette *et al.*, 2001).

Tendo em vista que as condições de temperatura, pressão e composição de biomassa apresentam influencia direta na formação de gases ao longo da reação de SCWG, este trabalho tem como objetivo verificar termodinamicamente a SCWG do glicerol por meio de um modelo formulado como uma programação linear baseado em maximização de entropia, de forma a avaliar as melhores condições operacionais para a formação de hidrogênio e syngas, além da caracterização térmica do processo, utilizando para isso a metodologia de superfícies de resposta.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Avaliação termodinâmica

A metodologia apresentada neste trabalho, tem como base o critério de maximização de entropia ( $maxS$ ). Sob condições de pressão ( $P$ ) e entalpia ( $H$ ) constantes, o equilíbrio pode ser determinado pelo máximo da entropia (Castier, 2009). A abordagem do equilíbrio de fases como um problema de maximização de entropia é interessante para determinação da temperatura de equilíbrio do sistema principalmente em reações exotérmicas (Freitas, 2012).

Um problema de maximização de entropia pode ser descrito como o apresenta na Equação 3. Para a solução deste problema, quatro restrições devem ser respeitadas, estas são a não negatividade do número de mols (Eq. 4), a conservação do número de mols (Eq. 5), a conservação de átomos (Eq. 6) e a manutenção da entalpia do sistema (Eq. 7).

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \bar{S}_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \bar{S}_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \bar{S}_i^s \quad (3)$$

$$n_i^k \geq 0 \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^{NF} n_i^k = n_i^o, i = 1, \dots, NC \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{m_i} \left( \sum_{i=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{m_i} n_i^0, m = 1, \dots, NE \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} (n_i^g H_i^g + n_i^l H_i^l + n_i^s H_i^s) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^0 H_i^0 = H^0 \quad (7)$$

Para obtenção dos coeficientes de fugacidade dos componentes do sistema, utilizou-se a equação do virial truncada no segundo termo (Eq.8).

$$\ln \phi_i = \left[ 2 \sum_j^m y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (8)$$

A metodologia empregada neste trabalho, e o uso da equação do virial na representação das não idealidades do sistema foram utilizadas por Freitas e Guirardello (2012) com bons resultados, onde uma validação do modelo termodinâmico com dados experimentais é reportada, apresentando excelente concordância dentro de toda faixa de condições operacionais testada.

Os modelos termodinâmicos abordados neste trabalho foram resolvidos pelo método de busca GRG (Gradiente Reduzido Generalizado), através do solver CONOPT, no software GAMS.

A Tabela 1 apresenta as propriedades termodinâmicas dos componentes químicos envolvidos e considerado como possíveis de se formar na reação de SCWG do glicerol, ao longo das simulações realizadas no software GAMS.

Componente	$V_c \left( \frac{m^3}{k \text{ mol}} \right)$	$P_c (\text{bar})$	$T_c (K)$	$\omega$
Água	0,056	220,6	647,3	0,344
Glicerol	0,264	75,0	850,0	0,513
Dióxido de Carbono	0,094	73,7	304,1	0,225
Oxigênio	0,073	50,4	154,6	0,022
Hidrogênio	0,064	13,0	33,0	0,000
Nitrogênio	0,089	34,0	126,2	0,038
Ácido Fórmico	0,125	58,1	588,0	0,316
Ácido Acético	0,171	57,9	594,5	0,445
Metano	0,099	45,8	191,1	0,011
Metanol	0,118	81,0	512,6	0,565
Etano	0,146	48,7	305,3	0,099
Etanol	0,167	61,5	513,9	0,649
Propano	0,200	42,5	369,8	0,152
Butano	0,255	38,0	425,1	0,200
Monóxido de Carbono	0,058	64,8	180,0	0,582
Dióxido de Carbono	0,082	101,3	431,2	0,851
Amônio	0,072	113,5	405,4	0,257

Tabela 1 – Propriedades termodinâmicas dos componentes químicos utilizados nas simulações.

Fonte: Poling et al. (2001).

## 2.2 Avaliação estatística

Os resultados para o problema de  $maxS$  foram obtidos através de simulações no software GAMS, com auxílio do solver CONOPT para calcular o problema do equilíbrio de fases dadas as restrições impostas. O tratamento estatístico dos resultados apresentados neste trabalho foi feito com auxílio do software TIBCO® STATISTICA™ na forma de um planejamento  $2^3$  (3 fatores independentes com repetição no ponto central, repetição desconsiderada por se tratar de um modelo computacional). A reação foi caracterizada para a formação do syngas avaliando temperaturas entre 586 e 1259 K, pressões na faixa de 226 a 293 bar e alimentação de glicerol variando entre 0,08 a 0,52% em fração mássica na alimentação.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos das simulações feitas no software GAMS tratando o equilíbrio como um problema de maximização de entropia seguindo as condições reacionais fornecidas pelo planejamento experimental feito no software STATISTICA®. Os resultados apresentados na Tabela 2 são a formação de hidrogênio, a razão hidrogênio/monóxido de carbono e syngas ao longo da SCWG do glicerol, além da temperatura de equilíbrio do sistema para determinadas condições de temperaturas, pressões e composição de biomassa na alimentação.

Verificando os resultados apresentados na Tabela 2, nota-se que o aumento da concentração de biomassa tende a diminuir a formação de hidrogênio e consequentemente, a formação de syngas também diminui ao longo da reação. Este comportamento é previsto pelo modelo de Lu et al. (2006) quando estes afirmam que a formação de gases é um inversamente proporcional a concentração de biomassa na alimentação. Verifica-se também, que a temperatura é um parâmetro muito significativo para a formação de hidrogênio e syngas, onde estes são favorecidos pelo aumento da temperatura.

Os resultados da Tabela 2 indicam que os parâmetros de maior influência para a formação de hidrogênio e syngas são a temperatura e composição de biomassa para todas as condições de pressão avaliadas. Nota-se também, que a pressão é o parâmetro de menor influência sobre a SCWG do glicerol, onde verifica-se variação média de 0,86% sobre a formação de hidrogênio variando a pressão de 240 a 280 bar, essa diferença é insignificante, a um nível de 95% de confiança. Este comportamento está de acordo com análise feita por Withag et al. (2012) ao avaliar a reação de SCWG de compostos representativos de biomassa.

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Glicerol (%wt)	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO	T <sub>eq</sub> (K)
723,00	240,00	0,24	3,52E-03	1513,046	497,161
723,00	240,00	0,48	2,60E-04	14748,518	393,957
723,00	280,00	0,24	3,26E-03	1511,662	497,194
723,00	280,00	0,48	2,60E-04	14225,311	395,748
1123,00	240,00	0,24	2,41E-01	11,067	919,066
1123,00	240,00	0,48	3,59E-02	43,744	643,302
1123,00	280,00	0,24	2,24E-01	11,081	919,891
1123,00	280,00	0,48	3,33E-02	43,221	643,477
586,64	260,00	0,38	1,60E-04	0,000	382,027
1259,36	260,00	0,38	2,36E-01	5,887	908,982
923,00	226,36	0,38	9,68E-03	242,000	548,703
923,00	293,64	0,38	8,51E-03	283,667	548,815
923,00	260,00	0,09	1,49E-01	56,576	844,035
923,00	260,00	0,53	4,90E-04	3441,439	415,015

923,00	260,00	0,38	9,04E-03	301,333	548,764
923,00	260,00	0,38	9,04E-03	301,333	548,764

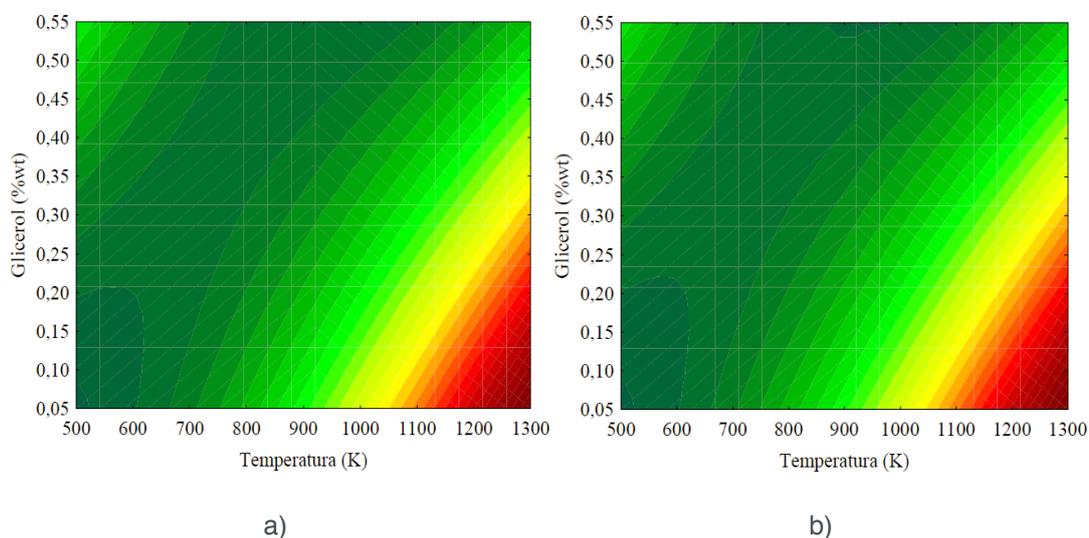
Tabela 2 – Delineamento experimental seguido dos resultados das simulações para a SCWG do glicerol.

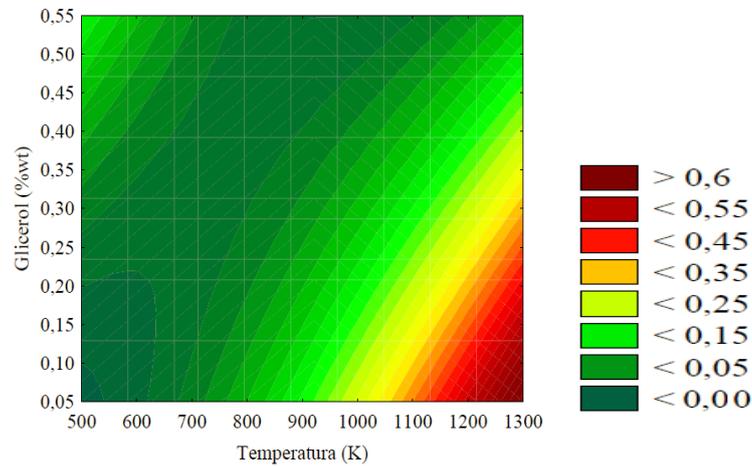
A Figura 1 apresenta as curvas de nível para a formação de hidrogênio para valores fixados de pressão (240 (a), 260 (b) e 280 (c) bar) variando os demais parâmetros (temperatura e composição na alimentação).

Analisando as Figuras 1 (a, b e c), verifica-se que a formação de hidrogênio apresenta comportamento semelhante para todas condições de pressão analisadas, com base nessa análise, fica mais evidente que a pressão é um parâmetro de pouco efeito com respeito à formação de hidrogênio ao longo da reação de SCWG do glicerol.

A Figura 2 apresenta a superfície de resposta para a formação de syngas ao longo da SCWG do glicerol fixando a pressão em 260 bar e variando os demais parâmetros.

A superfície de resposta apresentada na Figura 2 mostra que a formação de syngas possui maiores índices de formação operando a altas temperaturas e baixas concentrações de biomassa na alimentação, o que está de acordo com o apresentado na Tabela 2.





c)

Figura 1 – Curvas de nível para a formação de hidrogênio em função da temperatura e composição de glicerol na alimentação para valores de pressão fixados (a: 240 bar; b: 260 bar; c: 280 bar).

A Figura 3 apresenta a curva de nível para a razão molar  $H_2/CO$ , que é um dos principais parâmetros de qualidade utilizados para caracterização e especificação de qualidade do Syngas, formada ao longo da SCWG do glicerol.

A razão  $H_2/CO$  apresenta comportamento inverso ao observado para a formação de hidrogênio e syngas, sendo decrescente com o aumento da temperatura e da fração água/glicerol na alimentação. As razões de crescimento da formação de syngas e decrescimento da razão  $H_2/CO$ , são previstas pela Equação 2, pois o aumento de água na alimentação favorece o deslocamento da reação de *water gas shift* para a formação de hidrogênio, componente majoritário para a formação do syngas em processos de SCWG, com conseqüente consumo do CO formado ao longo da reação em detrimento da formação de maiores concentrações de  $CO_2$ . A razão  $H_2/CO$  para as condições analisadas, apresenta valor mínimo igual a 11, sendo distante da proporção 2/1, relação ótima para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch (Freitas, 2012).

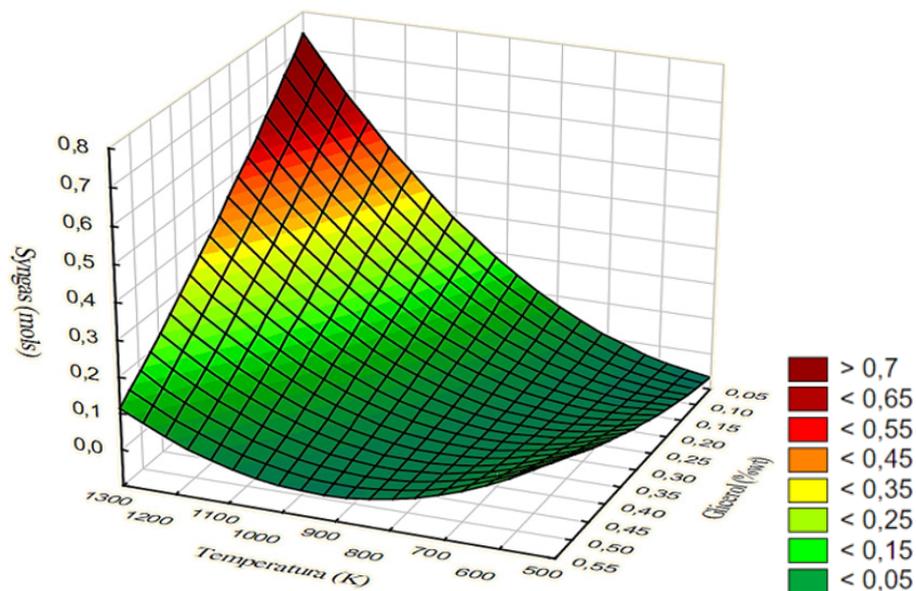


Figura 2 – Superfície de resposta para a formação de syngas ao longo da SCWG do glicerol a 260 bar.

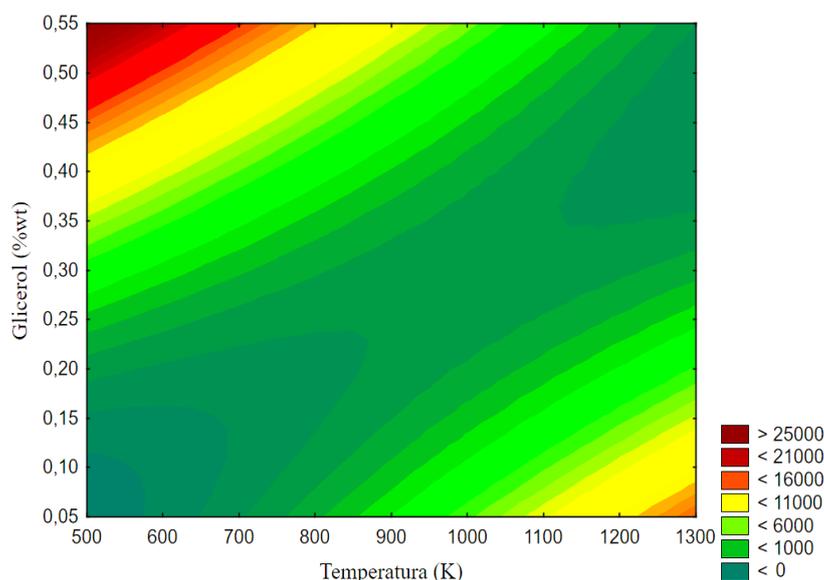


Figura 3 – Razão H<sub>2</sub>/CO para o gás formado da SCWG do glicerol a 260 bar.

A razão H<sub>2</sub>/CO apresenta comportamento inverso ao observado para a formação de hidrogênio e syngas, sendo decrescente com o aumento da temperatura e da fração água/glicerol na alimentação. As razões de crescimento da formação de syngas e decrescimento da razão H<sub>2</sub>/CO, são previstos pela Equação 2, pois o aumento de água na alimentação favorece o deslocamento para a formação de hidrogênio, componente majoritário para a formação do syngas. A razão H<sub>2</sub>/CO para as condições analisadas, apresenta valor mínimo igual a 11, sendo distante da proporção 2/1, relação ótima para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch (2012).

A Figura 4 apresenta a temperatura de equilíbrio do sistema como função da concentração de biomassa fixando valores da temperatura inicial.

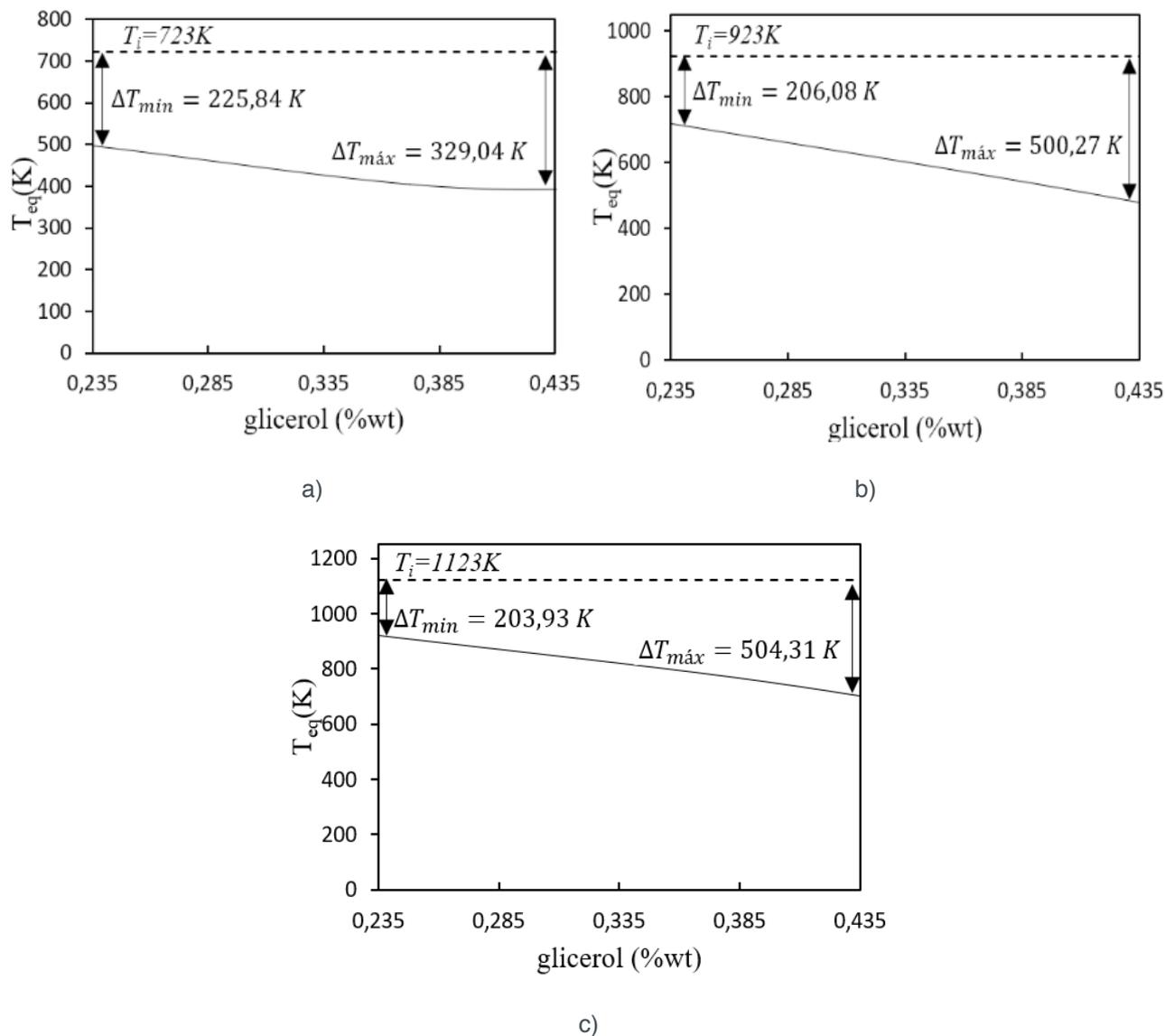


Figura 4 – Comportamento térmico da SCWG do glicerol em função da composição de biomassa na alimentação para temperaturas (a: 723 K; b: 923 K; c: 1123 K).

Os resultados apresentados na Figura 4 indicam que a reação de SCWG do glicerol apresenta comportamento levemente endotérmico para toda faixa de condições analisadas. Maiores diferenças entre as temperaturas iniciais e de equilíbrio ao longo da reação são encontradas à medida que se eleva a composição de biomassa na alimentação. A temperatura de equilíbrio diminui em 20,5% variando a concentração inicial de biomassa do menor para o maior valor em análise (0,235 a 0,435 %wt de glicerol). O aumento da temperatura inicial para a SCWG do glicerol, implica na elevação da temperatura de equilíbrio, um resultado semelhante ao apresentado por Freitas e Guirardello (2012) para a gaseificação da glicose e celulose.

Para as condições nas quais o sistema de SCWG do glicerol foi termodinamicamente caracterizado nesse trabalho, este apresenta comportamento endotérmico, tendo em vista que a temperatura de equilíbrio é sempre menor que a temperatura inicial, esse comportamento se mostrou mais acentuado para maiores concentrações de biomassa na alimentação, indicando que reações de caráter

endotérmico são responsáveis pelo consumo da biomassa na parcela inicial da reação. A pressão não apresentou influência estatística, a 95% de confiança, dentro das condições testadas sobre o comportamento térmico da reação de SCWG do glicerol.

## 4 | CONCLUSÃO

Com base no apresentado, conclui-se que para a obtenção de maiores índices de syngas ao longo da reação de SCWG do glicerol, deve-se operar em altas temperaturas e baixas concentrações de glicerol na alimentação. Estas condições favorecem a diminuição da razão  $H_2/CO$  para valores mais próximos do almejado para aplicação do mesmo na síntese de Fischer-Tropsch. Muito embora, em nenhuma das condições avaliadas foram obtidas razões molares  $H_2/CO$  próximas de 2. A pressão não apresentou influência significativa para a formação de syngas dentro das condições testadas considerando 95% de confiança, com base nos testes estatísticos realizados. A SCWG para o glicerol apresentou comportamento levemente endotérmico para todas as condições avaliadas, com comportamento endotérmico mais pronunciado para regiões com maior concentração de biomassa na alimentação, um indicativo de que as reações de consumo de biomassa são essencialmente endotérmicas. Com base nos dados obtidos por esse trabalho, é possível ainda inferir que as condições que favorecem a formação de hidrogênio ao longo da reação de SCWG do glicerol, favorecem também a diminuição do efeito endotérmico ao longo da reação, um fator importante visando futuras aplicações industriais desse processo.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brasil (Processo: 402882 / 2016-4).

## REFERÊNCIAS

ARDILA, Y. C. Gaseificação da biomassa para a produção de gás de síntese e posterior fermentação para bioetanol: modelagem e simulação do processo. 2015.

CALZAVARA, Y. et al. Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 4, p. 615-631, 2005. ISSN 0196-8904.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K.; STIMMING, U. Fuel cells—fundamentals and applications. **Fuel cells**, v. 1, n. 1, p. 5-39, 2001. ISSN 1615-6846.

CASTIER, M. Solution of the isochoric–isoenergetic flash problem by direct entropy maximization. **Fluid Phase Equilibria**, v. 276, n. 1, p. 7-17, 2009. ISSN 0378-3812.

DE OLIVEIRA RESENDE, M. et al. NOTA TÉCNICA: DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA ESPECIALISTA PARA SELEÇÃO DE REATORES DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA. **REVISTA ENGENHARIA NA AGRICULTURA-REVENG**, v. 25, n. 1, p. 83-91, 2017. ISSN 2175-6813.

FREITAS, A. C.; GUIRARDELLO, R. Supercritical water gasification of glucose and cellulose for hydrogen and syngas production. **Equilibrium**, v. 1, p. 6, 2012.

FREITAS, A. C. D. **ANÁLISE TERMODINÂMICA DE PROCESSOS DE REFORMA DO METANO E DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**. 2012. 313 (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP

FREITAS, A. C. D. D. Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch. 2012.

\_\_\_\_\_. Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global. 2015.

HUELSMAN, C. M. Phenol Gasification in Supercritical Water: Chemistry, Byproducts, and Toxic Impacts. 2014.

LACHOS-PEREZ, D. Projeto e construção de uma unidade piloto para hidrólise e gaseificação em água sub/supercrítica. 2015.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D. et al. Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: kinetic and evolved gas analyses. **Energy**, v. 71, p. 456-467, 2014. ISSN 0360-5442.

LU, Y. et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a parametric study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 7, p. 822-831, 2006. ISSN 0360-3199.

PACHAURI, N.; HE, B. Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities. Proceedings of the ASABE Annual International Meeting, 2006, American Society of Agricultural and Biological Engineers St. Joseph .... p.1-16.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. Mcgraw-hill New York, 2001.

**SILVA, S. C. F. Gaseificação de Vinhaça em água supercrítica**. 2016. 102 (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo

WITHAG, J. A. et al. System model for gasification of biomass model compounds in supercritical water—a thermodynamic analysis. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 61, p. 157-166, 2012. ISSN 0896-8446.

## ÍNDICE REMISSIVO

### SÍMBOLOS

$\beta$ -ciclodextrina 99, 100, 101, 104

### A

Adsorção 14, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 103, 104, 106, 109

Adsorvente 75, 80, 82, 83, 85, 86, 87, 88, 90, 93, 95, 97, 131

ATR 106, 107

### B

Bagaço de cana 85, 86, 87, 88, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97

Bagasse 49, 51, 60, 86, 98

Biomassa 36, 38, 39, 42, 43, 45, 46, 47, 48, 68, 71, 75, 78

### C

Carvão ativado 75, 78, 85, 87, 88, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 98

Cinética 5, 85, 87, 89, 94, 97, 100, 101, 102, 103, 104, 130

Cogeneration 49

Collection 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60

Compostos de interesse 39, 62

Corantes 62, 67, 69, 70, 71, 75, 76, 77, 86, 87, 92, 93, 94, 98, 100, 102, 104

Couro wetblue 85, 87, 88, 91, 92, 93, 94, 95, 97

### D

Dióxido de titânio 11, 13, 18, 109

DRX 106, 107, 123, 125, 126

### E

Efficiency 2, 12, 32, 34, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 73, 76, 86

### F

Fármacos de liberação controlada 1

Fotocatálise heterogênea 11, 13, 20

### G

Glicerol 36, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47

Grafeno 3, 8, 14, 106, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115

## H

Hammers modificado 106

## I

Irradiação solar 11, 15

Isotermas 75, 79, 80, 81, 83, 85, 87, 90, 95, 96, 97, 103

## M

Maximização de entropia 36, 39, 40, 42

Mercado de óleos essenciais 22, 24

Microencapsulação 22, 23, 25, 27, 28, 31, 32

## N

Nanopartículas 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 26

Nanotecnologia 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9

## P

Particulate material 49, 50, 52, 55, 57

Poliamida 99, 100, 101, 104

Purificação 62, 63, 66, 67, 68, 69, 71, 74, 79

## R

Raman 106, 107, 113, 114

Recuperação 62, 70

## S

SCWG 36, 37, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47

Síntese hidrotérmica 120, 125

Sistemas aquosos bifásicos 62, 63, 69, 70, 71

Sodalita 118, 119, 120, 121, 125, 126, 127, 128, 129

Spray drying 22, 23, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35

## T

Tingimento têxtil 99, 105

Agência Brasileira do ISBN  
ISBN 978-85-7247-747-5



9 788572 477475