

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Coordenação de Engenharia Química/CCET
Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



BRUNO DE AGUIAR PINHEIRO

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE GASEIFICAÇÃO E DE PRODUÇÃO DE GÁS NA
REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM ÁGUA SUPERCÍTICA DO GLICEROL**

São Luís
2019

BRUNO DE AGUIAR PINHEIRO

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE GASEIFICAÇÃO E DE PRODUÇÃO DE GÁS NA
REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM ÁGUA SUPERCRÍTICA DO GLICEROL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado do Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Daltro de Freitas

São Luís
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Pinheiro, Bruno de Aguiar.

Estudo da eficiência de gaseificação e de produção de gás na reação de gaseificação com água supercrítica do glicerol / Bruno de Aguiar Pinheiro. - 2019.

46 f.

Orientador(a): Antonio Carlos Daltro de Freitas.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

1. Biomassa. 2. Energia. 3. Gaseificação Supercrítica. 4. Glicerol. I. Freitas, Antonio Carlos Daltro de. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DALTRO DE FREITAS

Orientador – COEQ/CCET/UFMA

Prof^a. Dr^a. ANNAMARIA DÓRIA SOUZA VIDOTTI

COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. VALTER NUNES TRINDADE JÚNIOR

COEQ/CCET/UFMA

10 de dezembro de 2019

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha família, em especial meus pais e irmãos por todo o amor e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Luzia e Emivaldo, pela educação que me deram e pelo incentivo que me possibilitou chegar até aqui.

À minha irmã Bruna, por sempre acreditar em meu potencial e pela profunda amizade que cativamos.

Ao Prof. Antonio Carlos, pela valiosa orientação que tornou possível realizar esse trabalho com êxito.

Ao corpo docente do curso de Engenharia Química da UFMA, pelos ensinamentos e experiências compartilhadas que foram essenciais para a minha formação acadêmica.

Às minhas amigas Danielle e Adriana, que me acompanham ao longo de quase uma década, inclusive nas salas de aula do curso de Engenharia Química.

Agradeço também aos meus amigos Vanessa, Jan, Ananda e Roberta pelos momentos de diversão e de apoio na jornada universitária.

Aos caros amigos do Grupo de Eletroquímica da UFMA, pelos conhecimentos acadêmicos que foram de grande utilidade para a elaboração desse trabalho.

EPÍGRAFE

“São tempos difíceis para os sonhadores.”

O Fabuloso Destino de Amélie Poulain

PINHEIRO, Bruno de Aguiar. **Estudo da eficiência de gaseificação e da produção de gás na reação de gaseificação com água supercrítica do glicerol**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

RESUMO

A matriz energética global baseada no consumo de combustíveis fósseis tem se mostrado cada vez mais escassa e prejudicial ao meio ambiente, sendo necessário buscar outras fontes de energia limpas e renováveis. A conversão de biomassa em hidrogênio tem sido alvo de muitas pesquisas nas últimas décadas, mostrando resultados promissores que a destacam como uma fonte sustentável e abundante que pode contribuir para a geração eficiente de energia. O glicerol é um dos principais derivados do biodiesel, representando cerca de 10% em massa da produção total, o que o torna um resíduo indesejado devido à sua baixa pureza e grande quantidade gerada. Muitos processos termoquímicos já foram estudados visando transformar o glicerol em combustíveis, sendo a gaseificação supercrítica a técnica que vem mostrando os melhores resultados, pois a água supercrítica promove a conversão completa do substrato e inibe a formação de produtos indesejados. Nesse trabalho, foi avaliada a eficiência de gaseificação e de produção de gás no processo de gaseificação do glicerol com água supercrítica através da metodologia da superfície de resposta, tendo como variáveis independentes a temperatura, pressão e concentração inicial do glicerol. Para calcular as composições do sistema em equilíbrio, foi empregado um modelo termodinâmico de maximização da entropia, que foi resolvido por meio de programação não-linear no software *GAMS*. Os resultados foram avaliados por meio da análise de variância no software *Statistica StatSoft®* e mostraram que a temperatura é o fator de maior influência nas variáveis de resposta, seguida da concentração de glicerol, onde a produção de H_2 foi favorecida em altas temperaturas e baixas concentrações. Nas condições inversas foi observado maior formação de CH_4 , porém, o H_2 se manteve como componente majoritário em todos os casos. Não houve a formação de fase sólida e em alguns experimentos o C_2H_6 surgiu em pequenas frações como um composto intermediário. As curvas de contorno mostraram que temperaturas elevadas, baixas pressões e concentrações intermediárias de glicerol são as condições ótimas para o processo, possibilitando que o sistema atinja eficiência máxima teórica acima de 100 %.

Palavras-chave: Energia. Biomassa. Glicerol. Gaseificação Supercrítica.

PINHEIRO, Bruno de Aguiar. **Gasification efficiency and gas production study of supercritical water gasification of glycerol**. 2019. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

ABSTRACT

Global energy resources based on fossil fuel has becoming increasingly scarce and harmful to the environment, which means that clean and renewable energy sources need to be sought. The conversion of biomass to hydrogen and other gases has been the subject of much research in recent decades, showing promising results that highlight it as a sustainable and abundant source that can contribute to efficient energy generation. Glycerol is one of the main biodiesel derivatives, representing about 10% by mass of total production, which means that large amounts of this compound are generated in biodiesel plants, making it an unwanted residue due to its low purity. Many thermochemical processes have already been studied to turn glycerol into fuels and supercritical water gasification is the technique that has been showing the best results, since supercritical water promotes a favorable reaction medium for complete substrate conversion and inhibits the formation of undesired products. In this work, the gasification efficiency and gas production of glycerol gasification in supercritical water was evaluated using response surface methodology, considering as independent variables temperature, pressure and initial concentration of glycerol. A thermodynamic entropy maximization model was employed to calculate the equilibrium system compositions and it was solved by nonlinear programming in the *GAMS* software. The results were evaluated by analysis of variance in *Statistica StatSoft®* software and showed that temperature is the most influential factor in response variables, followed by glycerol concentration, where H_2 production was favored at high temperatures and low concentrations. CH_4 formation was increased at low temperatures and high glycerol concentrations, but H_2 remained as the major gaseous component in all cases. There was no solid phase formation and in some experiments small amounts of C_2H_6 was produced, which indicates that it is an intermediate compound. The contour plots showed that high temperatures, low pressures and intermediate glycerol concentrations are the optimal process conditions, allowing the system to reach theoretical maximum efficiency above 100 %.

Keywords: Energy. Biomass. Glycerol. Supercritical Gasification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação entre as temperaturas iniciais e finais do sistema	17
Figura 2 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados da eficiência de gaseificação	19
Figura 3 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados do rendimento de H ₂	20
Figura 4 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados do rendimento de CO ₂	21
Figura 5 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados para o rendimento de CO.....	22
Figura 6 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados do rendimento de CH ₄	23
Figura 7 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados do rendimento de C ₂ H ₆	24
Figura 8 – Curvas de contorno para a eficiência de gaseificação.....	25
Figura 9 – Curvas de contorno para o rendimento de H ₂	26
Figura 10 – Curvas de contorno para o rendimento de CO ₂	26
Figura 11 – Curvas de contorno para o rendimento de CO	27
Figura 12 – Curvas de contorno para o rendimento de CH ₄	28
Figura 13 – Curvas de contorno para o rendimento de C ₂ H ₆	29
Figura 14 - Valores ótimos de temperatura, pressão e concentração de glicerol	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matriz de experimentos do plano composto central	15
Tabela 2 – Temperaturas finais, eficiência de gaseificação e rendimento dos gases	16
Tabela 3 – Testes de significância e efeitos estimados para a eficiência de gaseificação.....	18
Tabela 4 – Testes de significância e efeitos estimados para o rendimento de H ₂	19
Tabela 5 – Testes de significância e efeitos estimados para o rendimento de CO ₂	20
Tabela 6 – Testes de significância e efeitos estimados para o rendimento de CO	21
Tabela 7 – Testes de significância e efeitos estimados para o rendimento de CH ₄	22
Tabela 8 – Testes de significância e efeitos estimados para o rendimento de C ₂ H ₆	23
Tabela 9 – Valores otimizados para os fatores e as variáveis de resposta.....	30

LISTA DE SÍMBOLOS

a_{mi}	número de átomos do elemento m no componente i
B	segundo coeficiente de virial
B_{ij}	segundo coeficiente de virial cruzado
C_{pi}	capacidade calorífica do componente puro i
H_i^k	entalpia molar parcial do componente i na fase k
H_i^0	entalpia molar parcial do componente i no estado inicial
H^0	entalpia total do sistema
n_i^k	número de mols do componente i na fase k
n_i^0	número de mols inicial do componente i
P	pressão
R	constante universal dos gases
\bar{S}_i^k	entropia molar do componente i na fase k
S	entropia total do sistema
T	temperatura
y_i	fração molar do componente i
z	fator de compressibilidade

Sobrescritos

g	fase gasosa
l	fase líquida
s	fase sólida

Subscritos

i	referente ao componente i
m	referente ao elemento m em um componente

Símbolos gregos

μ_i^k	potencial químico do componente i na fase k
ϕ_i	coeficiente de fugacidade do componente i

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	iii
DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE.....	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS	xi
SUMÁRIO.....	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Tecnologia de Gaseificação	4
3.1.1 ÁGUA SUPERCRTICA	5
3.1.2 GASEIFICAÇÃO DO GLICEROL	6
3.1.3 EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO	7
3.1.4 EFEITO DA PRESSÃO DO SISTEMA	8
3.1.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA.....	8
3.2 Planejamento de Experimentos.....	9
3.2.1 METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	10
3.2.2 EXPERIMENTO COMPOSTO CENTRAL.....	11
3.3 Noções básicas sobre Análise de Variância.....	11
4 METODOLOGIA	12
4.1 Modelagem Matemática e Análise Termodinâmica	12
4.2 Detalhes computacionais	14
4.3 Matriz de Experimentos.....	15
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
6 CONCLUSÃO	31
REFERÊNCIAS	32

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a demanda energética global vem aumentando consideravelmente. Esse fato está relacionado ao constante desenvolvimento da indústria e ao crescimento da população mundial, o que acarreta em maior consumo de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural. No entanto, essa matriz energética tem sido alvo de muitas críticas devido aos impactos ambientais que ela aporta, bem como à sua escassez, tornando-a um dos principais motivos das crises energéticas e econômicas que a sociedade moderna já enfrentou. Dessa forma, torna-se necessária a discussão sobre o nível de dependência global sobre essa matriz e a busca por novas fontes de energia limpa e renovável.

O hidrogênio se mostra como uma das alternativas promissoras para a produção de energia com baixa emissão de gases poluentes. É uma matéria-prima amplamente utilizada na indústria química e petroquímica, assim como na geração de energia. Tradicionalmente, o hidrogênio é obtido a partir de gás natural e da reforma de frações de petróleo, que não são consideradas rotas limpas, pois contribuem para a emissão de CO₂. A eletrólise da água é outra tecnologia disponível para a produção de H₂, mas é raramente empregada por causa dos custos associados ao grande consumo de energia.

Nesse contexto, a conversão de biomassa em hidrogênio se mostra como a tecnologia mais favorável e tem chamado a atenção de muitos pesquisadores. Os principais motivos desse destaque estão ligados às características da biomassa, pois é uma fonte limpa, renovável e tem grande abundância na natureza. Além disso, o seu uso ajuda a manter as emissões de CO₂ equilibradas, visto que as plantas absorvem o dióxido de carbono da atmosfera durante seu desenvolvimento, e tem baixo custo, uma vez que pode ser obtida a partir de resíduos rurais, urbanos e industriais.

O glicerol é um dos derivados de biomassa mais estudados recentemente, em virtude da grande produção oriunda da indústria de biodiesel que exibiu um grande crescimento nos últimos anos. É um poliálcool que tem larga utilização em alimentos e cosméticos, bem como na fabricação de produtos químicos de alto valor agregado. Na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel, o glicerol gerado representa 10% em massa da produção total e contém impurezas que o impedem de ser usado como insumo, sendo necessário passar por um processo complexo e dispendioso de purificação. Também não pode ser aplicado diretamente em sistemas de combustão, pois apresenta baixo poder calorífico e produz acroleína, que é altamente tóxica. Assim, o glicerol bruto acaba se tornando um resíduo indesejado cujo descarte no meio ambiente apresenta sérios riscos de contaminação.

Atualmente, muitas pesquisas concentram esforços no desenvolvimento de métodos de conversão do glicerol bruto em hidrogênio e outros combustíveis. Os processos termoquímicos, como a pirólise e a reforma à vapor, têm sido muito empregados para essa finalidade. No entanto, parte dos produtos formados se apresenta indesejavelmente na forma de coque e alcatrão, pois a biomassa não reage diretamente com o vapor em pressão atmosférica. Dentro desse âmbito, a gaseificação em água supercrítica se apresenta como uma rota de grande potencial, tendo em vista que a água em estado supercrítico tem propriedades que proporcionam um meio altamente reativo e homogêneo, favorecendo a rápida degradação da biomassa, com pouca ou nenhuma formação de compostos intermediários.

Além disso, a água supercrítica atua como reagente nas etapas da gaseificação, o que possibilita o uso da biomassa úmida sem a necessidade de uma etapa prévia de secagem. É um solvente poderoso, tanto para gases quanto para substâncias orgânicas, que solubiliza compostos intermediários, acarretando na inibição de reações de polimerização responsáveis pela formação de produtos indesejáveis. Conseqüentemente, a produção de gás aumenta o seu rendimento de maneira considerável e ocorre em faixas de temperatura relativamente baixas, comparando-se a outros processos termoquímicos.

A conversão do glicerol pode impulsionar a indústria de biodiesel, pois oferece um destino seguro e eficiente para esse resíduo que gera grande preocupação, e os gases produzidos podem ser vendidos ou queimados para atender as demandas energéticas das próprias plantas de produção. Desse modo, o hidrogênio se mostra como um recurso oportuno para a promoção de mudanças na matriz energética global. No entanto, a sua produção ainda é um dos maiores desafios a serem enfrentados, sendo o glicerol e a gaseificação em água supercrítica, dois aliados que podem contribuir para que esse obstáculo seja contornado, além de serem temas de grande relevância para o cenário atual no que diz respeito às preocupações com energia e meio ambiente.

2 OBJETIVOS

Esse estudo pode contribuir para desenvolvimento de novas fontes renováveis de energia, bem como auxiliar na compreensão do impacto que novas tecnologias podem trazer para a matriz energética global e estimular futuros trabalhos que buscam solucionar desafios relacionados à energia e meio ambiente no cenário atual.

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência de gaseificação e de produção de gás na reação de gaseificação com água supercrítica do glicerol utilizando a metodologia de superfície de resposta.

2.2 Objetivos Específicos

- Utilizar a técnica de planejamento de experimentos composto central para gerar a matriz de ensaios, considerando temperatura, pressão e concentração inicial de glicerol como variáveis independentes para a reação de gaseificação com água supercrítica;
- Empregar o modelo termodinâmico de maximização da entropia para estimar a composição química do sistema em condições de equilíbrio;
- Estudar a influência das variáveis independentes na reação de gaseificação com água supercrítica por meio de simulações computacionais com o software GAMS;
- Avaliar o efeito das variáveis independentes na eficiência de gaseificação e de produção de gás por meio da análise de variância;
- Determinar os valores das variáveis independentes que maximizam a eficiência de gaseificação e de produção de gás.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tecnologia de Gaseificação

A gaseificação foi empregada inicialmente na Suécia, na década de 1920, em gaseificadores para automóveis. Esse fato foi motivado pela escassez de petróleo e pela abundância de madeira na época. Posteriormente, diversos estudos foram realizados para aprimorar esses equipamentos e otimizar a sua performance na utilização de resíduos de madeira, tornando a gaseificação convencional de biomassa um dos meios mais atrativos e econômicos para a produção de energia (DE LASA et al., 2011).

Entretanto, essa tecnologia enfrenta algumas dificuldades técnicas, principalmente por causa da umidade da biomassa, que geralmente apresenta teores acima de 50 %. Isso significa aumento de custos e diminuição da eficiência do processo, tendo em vista que parte da energia deve ser destinada para a secagem do material antes da sua degradação. Além disso, a gaseificação convencional produz quantidades significativas de hidrocarbonetos pesados, como coque e alcatrão, limitando a produção eficiente de H₂ e de outros gases (OKOLIE et al., 2019).

O surgimento da gaseificação de biomassa em água supercrítica remete aos anos de 1980, quando Modell teve a ideia de imergir serragem de madeira de bordo em água sob altas temperaturas e elevadas pressões, observando uma rápida degradação da matéria orgânica. Daí em diante, Modell, em parceria com Thomason, publicou diversos trabalhos sobre o tema, onde foram utilizados diversos produtos florestais e resíduos aquosos como biomassa (HOUCINAT; OUTILI; MENIAI, 2018). Isso possibilitou a disseminação dessa técnica no meio científico, instigando muitos pesquisadores a testarem outros tipos de biomassa, como resíduos urbanos, rurais e industriais, que são objetos de estudo até os dias atuais.

Também chamado de gaseificação hidrotérmica, esse processo consiste em levar a biomassa às condições de temperatura e pressão da água supercrítica, precisamente, acima de 374 °C e 22,1 MPa. Nessas circunstâncias, a biomassa não precisa passar por um pré-tratamento, a formação de poluentes e produtos indesejados ocorre em pequenas frações, e a produção de hidrogênio é favorecida, tornando esse método bastante promissor para a conversão de biomassa. Todas essas vantagens podem ser atribuídas às características da água supercrítica, que se apresenta de forma muito diferente quando comparada aos outros solventes já conhecidos (VOLL et al., 2009) e (OKOLIE et al., 2019).

3.1.1 ÁGUA SUPERCRÍTICA

Como um dos solventes mais importantes da natureza, a água apresenta propriedades muito interessantes em condições ambiente. Em estado supercrítico, suas características mudam de forma surpreendente, tornando-a um meio reacional de grande relevância. Em temperaturas acima de 374 °C e pressões maiores que 22,1 MPa, a água se apresenta de tal forma que não há distinção entre suas fases líquida e gasosa, pois ambas coexistem e não há fronteira física entre elas. Isso acarreta em uma grande alteração nas suas propriedades físico-químicas, como a densidade, viscosidade, volume específico, constante dielétrica e produto iônico (KRUSE; DAHMEN, 2015).

Nessas circunstâncias, a densidade da água é aproximadamente 90 % menor do que em condições atmosféricas, pois as moléculas ficam mais distantes e menos pontes de hidrogênio são formadas, o que significa que a água deixa de ser uma grande rede conectada por essas ligações e passa a produzir aglomerados ou “clusters”. Essa estrutura mais flexível permite que as moléculas se movimentem mais livremente, levando à uma drástica diminuição na viscosidade do meio, o que promove reações químicas mais rápidas em virtude de melhores valores de difusividade. Adicionalmente, a constante dielétrica estática também diminui de maneira significativa, aumentando a solubilidade de compostos apolares, apesar da água se manter levemente polar como a acetona (CORREA; KRUSE, 2018) e (BRUNNER, 2009).

Gases como H₂, O₂, N₂, NH₃, CO, CO₂ são completamente miscíveis com a água supercrítica, favorecendo o rendimento do processo de gaseificação. Os compostos orgânicos tem a solubilização favorecida, onde as moléculas pouco polares ou apolares se misturam integralmente ao meio, enquanto que moléculas maiores se decompõem em blocos menores e continuam reagindo em solução, inibindo a produção de coque e alcatrão. Em relação aos minerais, eles precipitam na forma de sólidos ou se separam em uma fase líquida, uma vez que o efeito de solvatação das moléculas de água não está mais presente, sendo que esse fato está relacionado ao decréscimo sofrido pela constante dielétrica (KRUSE; DAHMEN, 2015).

Outro efeito observado em condições supercríticas, é a mudança do produto iônico da água. Na presença de íons ou compostos polares, as moléculas de água ainda são atraídas, apesar de serem menos polares. Dependendo do tipo de interação, pode ocorrer a liberação de mais íons H⁺, levando à diminuição do pH e a observação de que ácidos geralmente fracos se tornam fortes e vice-versa. Esse fenômeno e a sua combinação com o rápido movimento dos íons H⁺ e OH⁻ dentro dos clusters, influencia as reações químicas, principalmente aquelas catalisadas por ácidos (OKOLIE et al., 2019).

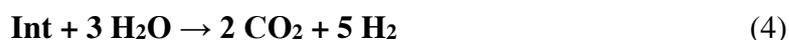
3.1.2 GASEIFICAÇÃO DO GLICEROL

Do ponto de vista cinético, a decomposição do glicerol em água supercrítica ocorre através de um caminho complexo, onde um mecanismo iônico pode competir com um mecanismo via radicais livres. O que define qual deles predomina é a densidade e o produto iônico da água. O primeiro é favorecido em baixas temperaturas e/ou altas pressões, condicionando a água em um estado de alta densidade e maior produto iônico. Alguns de seus produtos podem ser o acetaldeído, formaldeído e acroleína. O segundo mecanismo acontece preferencialmente em água de baixa densidade, ou seja, em altas temperaturas e/ou baixas pressões, sendo os gases os produtos mais comuns, assim como o álcool alílico e o metanol (KRUSE; DAHMEN, 2015).

May et al. (2010) realizaram experimentos de gaseificação hidrotérmica do glicerol com catalisadores e encontraram uma grande variedade de produtos. Dentre eles foram detectados hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, além dos gases esperados, o que mostra a complexidade do caminho reacional e evidencia a ideia de que ocorre competição entre os mecanismos iônico e via radicais livres. Guo e colaboradores (2013) propuseram um mecanismo que descreve a degradação do glicerol em água supercrítica. Na primeira etapa, ocorre a desidratação e a pirólise, onde são formados compostos intermediários (Int) e os gases CO, CO₂ e H₂ por meio da quebra da ligação dupla de carbono do glicerol. Essas reações são representadas pelas equações químicas 1 e 2:



Em seguida, os intermediários podem passar por dois tipos de reforma à vapor, como mostra as equações 3 e 4:



A equação 5 indica a possibilidade de pirólise dos intermediários que também passam pela reforma à vapor:



Após a formação dos gases, eles podem reagir entre si. Os autores consideraram apenas a reação de deslocamento gás-água (equação 6) e a reação de metanação (equação 7), desprezando as possíveis reações reversas:



3.1.3 EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

A temperatura tem sido reportada como um dos parâmetros de maior influência na gaseificação em água supercrítica, especialmente na ausência de catalisadores. Muitos estudos mostraram que a produção de gases aumenta com a temperatura, independentemente de outras variáveis. Além disso, a degradação completa da biomassa, assim como a distribuição dos produtos da gaseificação, depende desse fator. As faixas de temperatura de operação da gaseificação hidrotérmica podem ser reunidas em duas zonas, a de baixas temperaturas (350 – 500 °C) e de altas temperaturas (500 – 700 °C). A formação de CH₄ e CO acontece predominantemente na primeira zona, ao passo que H₂ e CO₂ tem sua produção favorecida na segunda zona (KRUSE, 2009).

A reação de deslocamento gás-água (equação 6) é endotérmica, enquanto que a reação de metanação (equação 7) é levemente exotérmica. Pelo Princípio de Le Chatelier, a geração de hidrogênio deve ser beneficiada por temperaturas maiores, ao contrário da produção de metano, que deve se privilegiar em baixas temperaturas. De modo geral, as reações químicas são aceleradas pela elevação da temperatura, o que proporciona a degradação mais rápida da biomassa e favorece o rendimento global do processo (GUTIÉRREZ ORTIZ et al., 2011).

Por outro lado, a temperatura elevada representa um desafio no que diz respeito à viabilidade econômica do método. Quanto maior a temperatura de operação, maior a demanda de energia e de materiais resistentes a condições extremas para a concepção dos gaseificadores, representando um alto custo para o processo. Para minimizar esses efeitos negativos, alguns atributos tem sido discutidos, como a recuperação de calor residual para cogeração e o desenvolvimento de novos materiais estáveis e de baixo custo que possam tornar o reator seguro para operar em condições supercríticas (OKOLIE et al., 2019).

3.1.4 EFEITO DA PRESSÃO DO SISTEMA

A influência da pressão na gaseificação hidrotérmica ainda não é bem compreendida, apesar de muitos trabalhos reportarem que não há efeito significativo da pressão no rendimento de gás. De acordo com o Princípio de Le Chatelier, a pressão favorece o sentido da reação que produz menos moléculas. As reações envolvidas na gaseificação supercrítica do glicerol podem competir entre si, principalmente as reações de reforma à vapor, metanação e deslocamento gás-água. Seguindo esse raciocínio, o aumento da pressão pode favorecer a produção de CH_4 com o subsequente consumo de CO , CO_2 e H_2 , o que indica uma dependência individual do rendimento de cada espécie gasosa com a pressão (OKOLIE et al., 2019).

Na revisão bibliográfica de De Lasa e colaboradores (2011), algumas pesquisas apontaram uma diminuição na quantidade de hidrocarbonetos leves e de alcatrão com a elevação da pressão na gaseificação de biomassa. Além disso, a fração de compostos aromáticos policíclicos sofreu aumento. Isso significa que cada sistema pode responder de forma peculiar aos efeitos da pressão, o que torna complexa a avaliação da sua influência em termos gerais. Assim como a temperatura, altas pressões representam um custo relevante para o processo, sendo necessário definir com cautela as faixas de pressão que os gaseificadores podem operar.

3.1.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA

A alimentação dos gaseificadores é composta basicamente de água e biomassa. Assim, a concentração também pode ser chamada de razão biomassa-água. Quando essa relação está elevada, significa dizer que a quantidade de água é menor em comparação à quantidade de biomassa. Nessas circunstâncias, a água se torna um reagente limitante e o rendimento na produção de H_2 e CO decresce, devido ao deslocamento da reação gás-água para a esquerda. Da mesma maneira, a formação de CH_4 é favorecida em consequência do deslocamento da reação de metanação para a direita, respeitando o Princípio de Le Chatelier (CORREA; KRUSE, 2018).

O rendimento do processo de gaseificação diminui à medida que a concentração da biomassa aumenta, afetando também a seletividade dos produtos. Alguns trabalhos demonstram que a gaseificação é mais eficiente quando a concentração da biomassa é menor que 10% em massa, favorecendo a decomposição completa da biomassa e o rendimento na produção de hidrogênio, que pode atingir valores acima de 100%, pois a água, atuando como reagente, pode ser convertida em outros gases (GUO et al.; 2013) e (HOUCINAT; MENIAI; OUTILI, 2018).

3.2 Planejamento de Experimentos

O planejamento de experimentos ou delineamento experimental, é um conjunto de ensaios desenvolvido com critérios científicos e estatísticos cujo principal objetivo é definir a influência de diversas variáveis nas respostas de um sistema ou processo. Algumas dessas variáveis são controláveis, ao passo que outras, como fatores ambientais, são incontroláveis (MONTGOMERY, 2017). Através de um planejamento de experimentos é possível realizar estudos que permitem:

- a) Especificar quais variáveis tem maior impacto nos resultados;
- b) Otimizar os resultados;
- c) Minimizar a variabilidade dos resultados;
- d) Minimizar o efeito de variáveis incontroláveis.

Uma das grandes vantagens dessa técnica é obtenção do máximo de informações realizando o mínimo de experimentos, garantindo a qualidade e a confiabilidade dos resultados com baixo custo. Essa ferramenta é de grande utilidade no desenvolvimento de novos processos ou na otimização daqueles que já estão em operação. Por esses motivos, o planejamento de experimentos é amplamente utilizado em pesquisas científicas e em estudos industriais. Para que os resultados obtidos tenham qualidade e confiabilidade, alguns critérios estatísticos devem ser respeitados, dentre eles, o uso de réplicas, de aleatorização e de blocos (BUTTON, 2016).

A réplica baseia-se na repetição de um teste mantendo as condições pré-estabelecidas, possibilitando estimar o efeito dos erros experimentais nas respostas e a influência das variáveis no comportamento do processo. A aleatorização permite que a sequência de ensaios seja aleatória, o que significa que os erros experimentais não-controláveis são distribuídos ao longo de todo o procedimento, viabilizando uma análise estatística segura. Um bloco representa uma porção homogênea do material experimental, e o seu uso propicia um experimento com maior precisão, pois define a influência de variáveis não controláveis (MONTGOMERY, 2017).

O planejamento de experimentos se embasa em duas noções essenciais, a de espaço experimental e de modelagem matemática das variáveis estudadas. O espaço experimental é definido como a região delimitada pelo domínio das variáveis de estudo, que são chamadas de fatores. O domínio é o conjunto de valores que podem ser assumidos pelos fatores, geralmente representados por níveis codificados, como -1 para o valor mais baixo (nível inferior), 0 para o

valor central e +1 para o valor mais alto (nível superior). O domínio de estudo é a zona escolhida dentro do espaço experimental para a realização dos experimentos, e é definido pela variação dos fatores em diversos níveis. Após a realização dos ensaios, é possível representar a variável de resposta em função dos fatores. A principal motivação dessa etapa de modelagem é a possibilidade de calcular todas as respostas do domínio de estudo sem a necessidade de realizar novos experimentos (GUOPY, 2006).

3.2.1 METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

O método da superfície de resposta consiste em um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas destinadas à análise de experimentos e modelagem de respostas influenciadas por diversos fatores. Seu objetivo principal é otimizar a resposta, definindo quais os níveis dos fatores para os quais o resultado é maximizado, nominal ou minimizado. Matematicamente, a resposta pode ser modelada pela equação 8:

$$y = f(x_1, x_2) + \epsilon \quad (8)$$

onde ϵ representa o resíduo ou o erro experimental observado na resposta y . A função matemática $f(x_1, x_2)$ é chamada de superfície de resposta (CARPINETTI, 2009). Na maioria dos experimentos, não se sabe ao certo como é a relação entre a resposta e as variáveis independentes. Nesse caso, o primeiro passo a ser tomado é encontrar uma função matemática que se aproxime adequadamente da relação real entre resposta e fatores. Geralmente, um polinômio de primeiro grau, representado pela equação 9, é a escolha inicial, assumindo-se que uma superfície plana representa bem a função em estudo (MONTGOMERY, 2017).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (9)$$

Se há uma curvatura no sistema, então uma superfície não-plana representa melhor a relação entre resposta e fatores, sendo necessário empregar um polinômio de grau superior, resultando em um modelo de segunda ordem, como mostra a equação 10:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (10)$$

Quase todos os problemas de superfície de resposta são bem equacionados utilizando-se um ou ambos os modelos. Os coeficientes são estimados pelo método dos mínimos quadrados e análise dos resultados é feita em uma superfície ajustada. Ao se realizar experimentos em dois níveis, é difícil definir se a resposta de interesse varia linearmente ou não com os fatores. Para contornar essa questão, outros ensaios podem ser realizados com pontos centrais no domínio de estudo (CARPINETTI, 2009).

3.2.2 EXPERIMENTO COMPOSTO CENTRAL

Os experimentos de planejamento composto central são bem utilizados para equacionar modelos de segunda ordem. São constituídos de três partes: um plano fatorial onde os fatores assumem dois níveis; ao menos um ponto central no domínio de estudo; pontos axiais ou de estrela, situados nos eixos de cada um dos fatores. Um ponto de estrela é aquele em que todos os fatores são fixados em suas médias de níveis, ou seja, no centro de cada uma das arestas da região experimental. Os pontos centrais são replicados e dão uma estimativa do erro puro e dos pontos axiais, sendo responsáveis pela determinação dos termos quadráticos do modelo (GUOPY, 2006).

3.3 Noções básicas sobre Análise de Variância

A análise de variância (ANOVA) é um método estatístico que permite avaliar as médias de várias populações ao mesmo tempo, baseando-se nas variâncias amostrais. Além disso, verifica se as médias apresentam diferenças significativas e se os fatores influenciam as variáveis de resposta. A ideia básica da ANOVA sugere a partição da variabilidade, onde são consideradas as variações dentro das amostras e entre as amostras (CARPINETTI, 2009).

Para saber se a diferença entre as médias é significativa, um teste de hipóteses é realizado, no qual a hipótese nula afirma que todas as médias da população são iguais e a hipótese alternativa diz que as médias são diferentes. Algumas suposições devem ser feitas para que o estudo seja realizado corretamente: as populações têm distribuição aproximadamente normal; as populações têm o mesmo desvio padrão; as amostras são aleatórias e mutuamente independentes. As variâncias são estimadas baseando-se na variação entre as médias e dentro das amostras, o que possibilita aplicar o teste F para decidir se a hipótese nula deve ser rejeitada ou não, levando em consideração o nível de significância α (MONTGOMERY, 2017).

4 METODOLOGIA

Nesse trabalho, é utilizada a maximização de entropia como metodologia, que recentemente vem sendo aplicada e apresenta poucos trabalhos publicados na literatura. Ela pode ser usada para o cálculo de equilíbrio em sistema com pressão e entalpia constantes. São aplicados também a modelagem matemática e a simulação computacional na resolução do problema, pois são ferramentas poderosas e essenciais para que seja realizada uma análise minuciosa do processo e das reações químicas.

4.1 Modelagem Matemática e Análise Termodinâmica

O modelo termodinâmico utilizado faz uso da abordagem não estequiométrica, o que significa que não é necessário definir as reações químicas que podem ocorrer no sistema, mas apenas os possíveis produtos da gaseificação. Para esse processo, foram considerados 17 compostos que podem ser encontrados na composição de equilíbrio (água, hidrogênio, metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, glicerol, oxigênio, nitrogênio, metanol, etanol, etano, propano, n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano e n-octano).

Na maximização da entropia, as variáveis consideradas são o número de mols das fases sólida, líquida e gasosa (n_i^s, n_i^l, n_i^g), a temperatura do sistema (T) e a própria entropia do sistema, além de todas as outras que dependem dessas variáveis, como as propriedades físicas dos componentes puros dependentes da temperatura. Já os parâmetros não se alteram durante o processo, nesse caso, os números de mols iniciais e as propriedades físicas dos componentes puros independentes da temperatura. Em condições de pressão e entalpia constantes, a maximização da entropia pode ser representada pela equação 11:

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \bar{S}_i^s + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \bar{S}_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \bar{S}_i^g \quad (11)$$

onde n_i^k é o número de mols do componente i na fase k e \bar{S}_i^k indica a entropia do componente i na fase k , que pode ser a fase sólida (s), líquida (l) ou gasosa (g). O número de mols não pode assumir valores negativos, representando uma restrição ao sistema, como mostra a equação 12:

$$n_i^s, n_i^l, n_i^g \geq 0 \quad (12)$$

Outra restrição que deve ser respeitada é o balanço de átomos (equação 13):

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot (n_i^s + n_i^l + n_i^g) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot n_i^0 \quad (13)$$

onde a_{mi} é o número de átomos do elemento m no componente i e n_i^0 representa o número de mols inicial do componente i . Como se trata de um sistema adiabático, a manutenção da entalpia deve ser satisfeita como uma terceira restrição, mostrada pela equação 14:

$$\sum_{i=1}^{NC} (n_i^s H_i^s + n_i^l H_i^l + n_i^g H_i^g) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^0 H_i^0 = H^0 \quad (14)$$

onde H_i^k é a entalpia do componente i na fase k , H_i^0 é a entalpia do componente i no estado inicial e H^0 é a entalpia total do sistema. A entropia de cada componente na mistura pode ser calculada pela equação 15 e o balanço de entalpia pode ser resolvido utilizando a equação 16:

$$S_i^k = - \left(\frac{\partial \mu_i^k}{\partial T} \right)_{P, n_i^k} \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (15)$$

$$-\frac{H_i^k}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^k}{T} \right)_{P, n_i^k} \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (16)$$

onde μ_i^k é o potencial químico do componente i na fase k . Os valores de H_i^k podem ser obtidos a partir da expressão do Cp_i para a fase gasosa (equação 17). É importante lembrar que nesse sistema a temperatura é variável, o que leva a mudança do Cp_i ao longo do processo, assim como de todas as outras propriedades que dependem dela.

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i^g}{\partial T} \right) = Cp_i^g \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (17)$$

Na elaboração desse modelo foram consideradas uma fase fluida supercrítica e uma fase sólida ideal, sendo o coque o único composto sólido possível de se formar como carbono puro. Assim, a entropia total pode ser expressa como mostra a equação 18:

$$S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \left(S_i^{g0} - R \left(\ln P + \ln \phi_i + (\ln n_i^g - \ln \sum_{j=1}^{NC} n_j^g) \right) \right) + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s S_i^{s0} \quad (18)$$

onde P representa a pressão do sistema e ϕ_i o coeficiente de fugacidade de cada componente. A equação de virial truncada no segundo coeficiente (equação 19) foi a função de estado escolhida para determinar o coeficiente de fugacidade, pois é menos complexa do ponto de vista matemático quando comparada às equações de estado cúbicas, e também por se tratar de um processo à altas pressões. Para estimar o segundo coeficiente de Virial, foi usada uma correlação proposta por Pitzer e Curl, modificada por Tsonopoulos. Utilizando essas relações, obtêm-se a equação 20, destinada para o cálculo do coeficiente de fugacidade, onde B representa o segundo coeficiente de Virial, B_{ij} o segundo coeficiente de Virial cruzado e y_i a fração molar dos componentes.

$$z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (19)$$

$$\ln \phi_i = \left[2 \sum_j^m y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (20)$$

A eficiência da gaseificação e o rendimento da produção dos gases são definidos de acordo com as equações 21 e 22 respectivamente:

$$\text{Eficiência de Gaseificação (EG)} = \frac{\text{Massa total de gás produzido}}{\text{Massa do glicerol alimentado}} \cdot 100 \quad (21)$$

$$\text{Rendimento em Gás} = \frac{\text{Mols do gás produzido}}{\text{Mols do glicerol alimentado}} \quad (22)$$

4.2 Detalhes computacionais

O delineamento de experimentos é realizado pelo software *Statistica StatSoft®*, adotando um planejamento composto central para a elaboração da matriz de ensaios. A avaliação dos resultados, usando a análise de variância, também é executada nesse software. Para a execução das simulações computacionais, foram usados como dados de entrada os valores de temperatura (773 – 923 K), pressão (230 – 270 bar) e concentração inicial de glicerol (5 – 10 % massa). O modelo proposto foi estruturado em programação não linear e resolvido no software *GAMS*, versão 23.1, por meio do solver CONOPT3, que emprega um algoritmo de Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) para solucionar os problemas de otimização.

4.3 Matriz de Experimentos

Nesse estudo, as superfícies de resposta foram obtidas a partir de um plano composto central 2^3 , contendo 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 2 réplicas do ponto central, totalizando 16 experimentos. Os pontos axiais se situam nas coordenadas $(\pm\alpha, 0, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0)$ e $(0, 0, \pm\alpha)$, onde α é a distância entre o ponto central e os pontos axiais, assumindo valor igual a 1. As variáveis independentes foram consideradas em três níveis: inferior, central e superior. Seguindo essa ordem, os níveis foram codificados em -1, 0 e 1, como apresenta a tabela 1. Para a temperatura, o nível inferior equivale a 773 K, o nível central 848 K e o superior 923 K. Em relação à pressão, esses valores são, respectivamente, 230, 250 e 270 bar e para a concentração inicial de glicerol, os níveis são referentes aos valores de 5, 7,5 e 10% em massa, seguindo a mesma ordem.

Tabela 1 – Matriz de experimentos do plano composto central

Ordem de Execução	Níveis Codificados			Níveis Reais		
	Temperatura	Pressão	C _i Glicerol	Temperatura (K)	Pressão (bar)	C _i Glicerol (% m/m)
1	0	-1	0	848,0	230,0	7,5
2	1	1	-1	923,0	270,0	5,0
3	-1	0	0	773,0	250,0	7,5
4	0	0	0	848,0	250,0	7,5
5	0	1	0	848,0	270,0	7,5
6	1	1	1	923,0	270,0	10,0
7	-1	1	1	773,0	270,0	10,0
8	1	-1	1	923,0	230,0	10,0
9	0	0	0	848,0	250,0	7,5
10	0	0	-1	848,0	250,0	5,0
11	-1	-1	-1	773,0	230,0	5,0
12	-1	-1	1	773,0	230,0	10,0
13	1	-1	-1	923,0	230,0	5,0
14	0	0	1	848,0	250,0	10,0
15	-1	1	-1	773,0	270,0	5,0
16	1	0	0	923,0	250,0	7,5

Os valores das variáveis de cada ensaio foram utilizados como dados de entrada, e cada experimento representa uma simulação computacional do processo de gaseificação nessas condições operacionais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

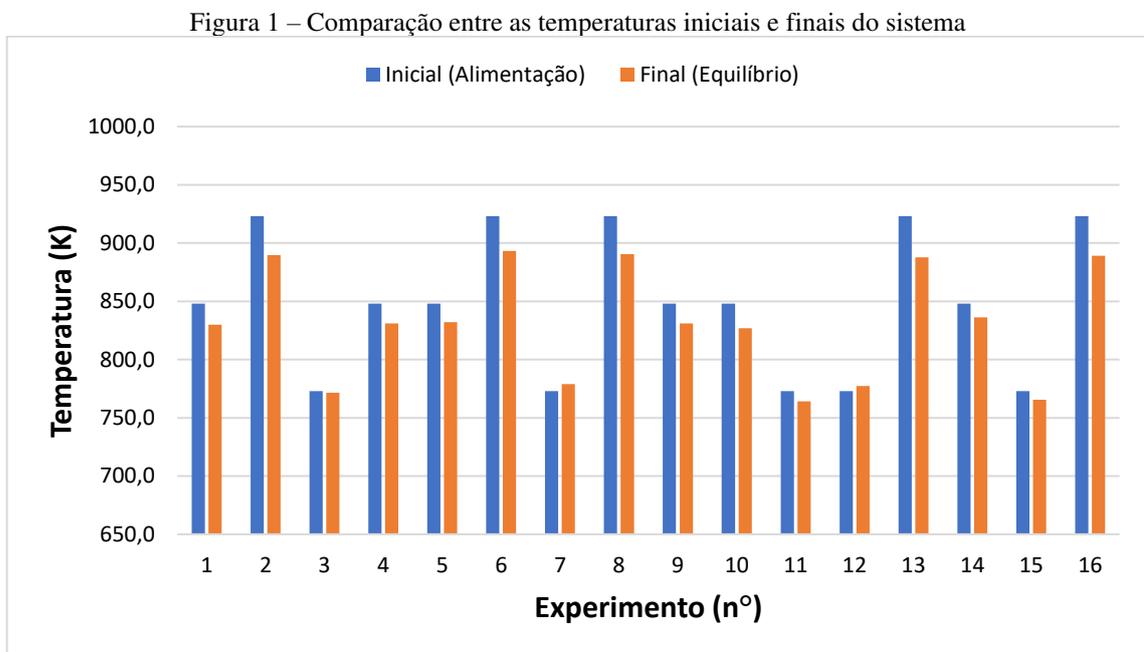
As simulações computacionais apresentaram como resposta a temperatura final e a composição da fase gasosa do sistema em equilíbrio, o que possibilitou calcular a eficiência de gaseificação (EG) e o rendimento dos gases produzidos de acordo com as equações 11 e 12, respectivamente. A tabela 2 resume esses resultados para todos os experimentos, sendo a eficiência expressa em porcentagem e os rendimentos expressos em mol de gás/mol de glicerol, sendo apresentada seguindo a ordem de codificação apresentada na tabela 1 da seção metodologia. Vale ressaltar que em nenhum experimento houve a formação de fase sólida (carbono) e os únicos gases que surgiram foram hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e etano (esse, sempre em pequenas quantidades).

Tabela 2 – Temperaturas finais, eficiência de gaseificação e rendimento de produção dos gases

Ordem de Execução	T _f (K)	EG	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆
1	829,952	116,426	2,598	1,892	0,031	1,115	4,960E-07
2	889,735	132,219	4,548	2,314	0,065	0,563	0,000
3	771,487	107,378	1,651	1,670	0,011	1,357	8,700E-07
4	831,079	115,772	2,530	1,876	0,030	1,132	5,293E-07
5	832,103	115,164	2,467	1,861	0,029	1,148	5,615E-07
6	893,356	118,267	2,773	1,913	0,071	1,071	5,348E-07
7	778,936	104,418	1,295	1,588	0,012	1,456	1,344E-06
8	890,405	119,565	2,909	1,944	0,075	1,037	4,722E-07
9	831,079	115,772	2,530	1,876	0,030	1,132	5,293E-07
10	826,932	121,527	3,416	2,058	0,028	0,855	0,000
11	764,204	110,966	2,316	1,797	0,010	1,134	3,884E-07
12	777,206	105,175	1,373	1,607	0,013	1,436	1,221E-06
13	887,755	134,003	4,734	2,358	0,068	0,515	0,000
14	836,110	111,431	2,034	1,757	0,032	1,266	8,541E-07
15	765,598	109,747	2,190	1,766	0,010	1,166	4,440E-07
16	889,146	125,033	3,519	2,093	0,070	0,875	2,628E-07

Ao se comparar as temperaturas iniciais (de alimentação) e finais (de equilíbrio), nota-se que ambas se mantiveram muito próximas entre si em todos os experimentos, como pode ser visto na figura 1. Isso pode ser explicado pelo fato de o sistema estudado ser composto por uma gama de reações complexas, onde as reações exotérmicas fornecem uma fração da energia requerida pelas reações endotérmicas, caracterizando um processo aproximadamente autotérmico em sua totalidade. Esse comportamento é relevante dentro do ponto de vista industrial, uma vez que reduz eventuais requerimentos energéticos para a manutenção dessas reações.

Em todos os experimentos, observa-se uma diminuição entre as temperaturas iniciais e finais, o que indica que a energia inicial do sistema supriu a demanda restante das reações endotérmicas, exceto para os experimentos 7 e 12, onde as temperaturas finais são levemente maiores. Nesses dois casos, a entalpia liberada pelas reações exotérmicas pode ter sido maior do que a entalpia absorvida pelas reações endotérmicas, levando ao aumento de temperatura do sistema. Essa afirmação está de acordo com o que é mostrado na tabela 1, pois os experimentos 7 e 12 ocorreram em menor temperatura e maior concentração de glicerol, ocasionando em duas situações que favorecem a formação de metano, cuja reação é exotérmica. Além disso, a tabela 2 mostra que os maiores rendimentos de metano ocorreram nesses dois experimentos, corroborando a afirmação anterior.



As eficiências de gaseificação foram todas acima de 100 %, mostrando-se dentro do esperado para o modelo termodinâmico proposto, que apresenta os máximos valores teóricos para cada experimento, indicando que o total de mols de gases gerado no processo de gaseificação foi superior ao número de mols de glicerol alimentado no sistema. Em todos os casos, os gases produzidos são ricos em H_2 , atendendo às principais expectativas do processo de gaseificação. Esse produto se mostra majoritário não só devido às condições operacionais, mas também pelo glicerol apresentar em sua composição a razão H/C elevada e pelo excesso de água no sistema, que atua como reagente e favorece a produção de H_2 pela reação de deslocamento gás-água (equação 6).

O CO₂ é o segundo gás de maior rendimento, seguido do CH₄ e do CO, sendo essa situação semelhante no trabalho de Houcinat, Outili e Meniai (2018), que estudaram a otimização da eficiência de gaseificação supercrítica do glicerol usando a metodologia de superfície de resposta, e também de Byrd, Pant e Gupta (2008), que fizeram experimentos de gaseificação do glicerol empregando um catalisador de rutênio.

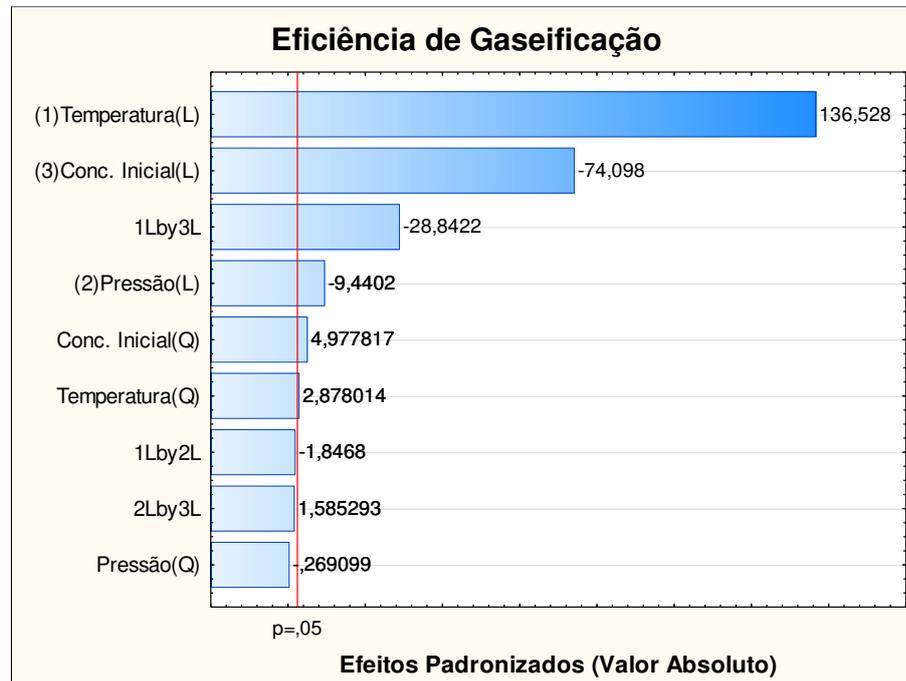
O componente minoritário da fase gasosa foi o C₂H₆, que apresentou rendimento muito próximo de zero na maioria dos casos e chegou a ser nulo nos experimentos 2, 10 e 13, podendo ser considerado como um composto intermediário para o processo em estudo. Guo e colaboradores (2012) realizaram testes de gaseificação supercrítica do glicerol em condições operacionais similares e encontraram quantidades mínimas de etano e eteno no produto gasoso, o que respalda os resultados observados nesse trabalho.

Para avaliar o efeito das variáveis independentes nas respostas, foi definido um nível de significância estatística de 5%. A tabela 3 apresenta os testes de significância para a eficiência de gaseificação, onde é possível notar, a partir do valor-p, que todos os efeitos principais lineares e quadráticos são significativos ($p < 0,05$), exceto o efeito quadrático da pressão. Dentre os demais efeitos, apenas a interação entre temperatura e concentração inicial se mostrou significativa. A figura 2 mostra um gráfico de pareto com os efeitos padronizados (valor-t) dos fatores para a eficiência de gaseificação. A temperatura se mostra como a variável de maior influência na eficiência de gaseificação, exercendo um efeito positivo, seguida pela concentração inicial, que tem um efeito negativo. A pressão é o quarto fator de maior efeito, sendo negativo para esse caso.

Tabela 3 – Testes de significância e efeitos estimados para a eficiência de gaseificação

Fator	Efeito	Erro Padrão	Valor-t	Valor-p
Média/Interação	115,8107	0,1002	1155,4576	0,0000
(1)Temperatura(L)	18,2805	0,1339	136,5280	0,0000
Temperatura(Q)	0,7505	0,2608	2,8780	0,0281
(2)Pressão(L)	-1,2640	0,1339	-9,4402	0,0001
Pressão (Q)	-0,0702	0,2608	-0,2691	0,7969
(3)Conc. Inicial(L)	-9,9214	0,1339	-74,0980	0,0000
Conc. Inicial(Q)	1,2981	0,2608	4,9778	0,0025
1L por 2L	-0,2765	0,1497	-1,8468	0,1143
1L por 3L	-4,3177	0,1497	-28,8422	0,0000
2L por 3L	0,2373	0,1497	1,5853	0,1640

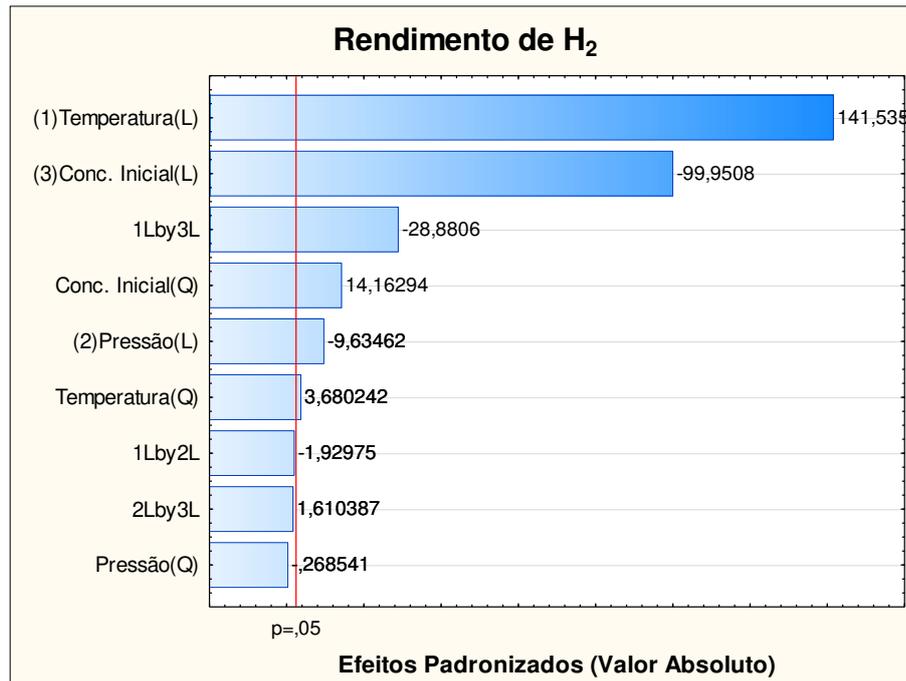
Figura 2 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados da eficiência de gaseificação



O teste de significância estatística para o rendimento de H₂ está disposto na tabela 4. Observa-se que os efeitos lineares e quadráticos são significativos e os fatores que favorecem o aumento no rendimento de H₂ são a temperatura, concentração e a interação entre pressão e concentração. Esses efeitos mostraram um resultado esperado, pois a reação de deslocamento gás-água, mostrada pela equação 6, é o principal meio de produção de H₂ na gaseificação e é endotérmica, sendo favorecida em altas temperaturas e também em baixas concentrações, devido ao princípio de Le Châtelier. A figura 3 traz o gráfico de pareto que indica a ordem de significância dos fatores, mostrando-se muito semelhante ao que foi observado para a eficiência de gaseificação.

Tabela 4 – Testes de significância e efeitos estimados para o rendimento de H₂

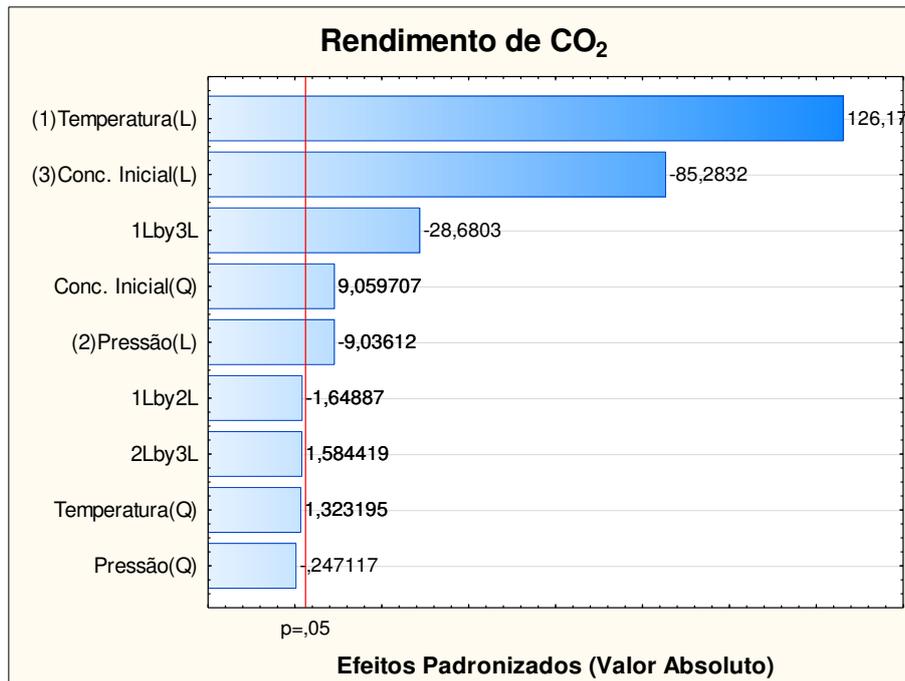
Fator	Efeito	Erro Padrão	Valor-t	Valor-p
Média/Interação	2,5342	0,0102	248,1105	0,0000
(1)Temperatura(L)	1,9312	0,0136	141,5354	0,0000
Temperatura(Q)	0,0978	0,0266	3,6802	0,0103
(2)Pressão (L)	-0,1315	0,0136	-9,6346	0,0001
Pressão (Q)	-0,0071	0,0266	-0,2685	0,7973
(3)Conc. Inicial(L)	-1,3638	0,0136	-99,9508	0,0000
Conc. Inicial(Q)	0,3764	0,0266	14,1629	0,0000
1L por 2L	-0,0294	0,0153	-1,9298	0,1019
1L por 3L	-0,4406	0,0153	-28,8806	0,0000
2L por 3L	0,0246	0,0153	1,6104	0,1584

Figura 3 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados do rendimento de H₂

Para o rendimento de CO₂, a tabela 5 mostra os testes de significância e a figura 4 apresenta o gráfico de pareto dos efeitos padronizados. Todos os efeitos principais mostraram valor-p menor que 0,05 e apenas o efeito quadrático da concentração teve a mesma resposta. A temperatura e a concentração inicial permanecem como a única interação significativa dentre as demais. Os efeitos positivos continuam por conta da temperatura (linear e quadrático), concentração inicial (quadrático) e interação entre pressão e concentração inicial, o que faz sentido pelos mesmos motivos do rendimento de H₂. Em relação à ordem de significância, a temperatura segue como o fator de maior influência, seguida da concentração inicial. O efeito quadrático da temperatura se deslocou para o penúltimo lugar em relação aos paretos anteriores.

Tabela 5 – Testes de significância e efeitos estimados para o rendimento de CO₂

Fator	Efeito	Erro Padrão	Valor-t	Valor-p
Média/Interação	1,8766	0,0026	721,0627	0,0000
(1)Temperatura(L)	0,4387	0,0035	126,1729	0,0000
Temperatura(Q)	0,0090	0,0068	1,3232	0,2340
(2)Pressão (L)	-0,0314	0,0035	-9,0361	0,0001
Pressão (Q)	-0,0017	0,0068	-0,2471	0,8131
(3)Conc. Inicial(L)	-0,2965	0,0035	-85,2832	0,0000
Conc. Inicial(Q)	0,0613	0,0068	9,0597	0,0001
1L por 2L	-0,0064	0,0039	-1,6489	0,1503
1L por 3L	-0,1115	0,0039	-28,6803	0,0000
2L por 3L	0,0062	0,0039	1,5844	0,1642

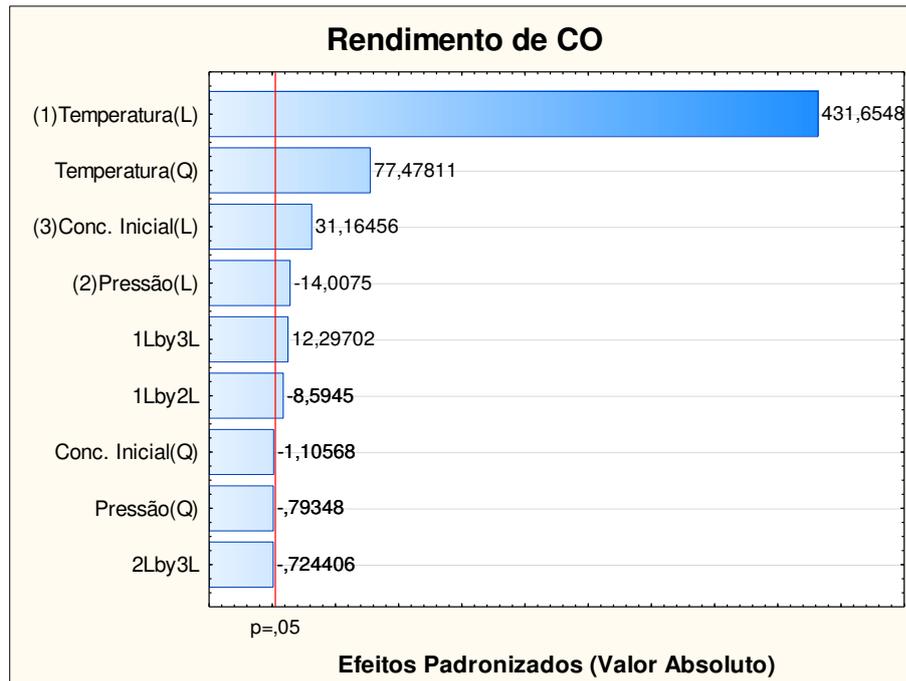
Figura 4 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados do rendimento de CO₂

A tabela 6 resume os efeitos dos fatores sobre o rendimento de CO. Nesse caso, os efeitos quadráticos de pressão e concentração inicial e a interação linear entre esses mesmos fatores foram os únicos não significativos. Os demais apresentaram valor-p igual a 0 ou muito próximo de 0. No que diz respeito à natureza dos efeitos, nota-se que a temperatura e a concentração inicial favorecem a produção de CO, assim como a interação linear entre elas. O efeito quadrático da temperatura também é positivo. No gráfico de pareto da figura 5, a temperatura se destaca como o fator de maior influência no rendimento de CO, seguido do seu efeito quadrático e da concentração inicial.

Tabela 6 – Testes de significância e efeitos estimados para o rendimento de CO

Fator	Efeito	Erro Padrão	Valor-t	Valor-p
Média/Interação	0,0304	0,0001	298,2914	0,0000
(1)Temperatura(L)	0,0588	0,0001	431,6548	0,0000
Temperatura(Q)	0,0205	0,0003	77,4781	0,0000
(2)Pressão (L)	-0,0019	0,0001	-14,0075	0,0000
Pressão (Q)	-0,0002	0,0003	-0,7935	0,4577
(3)Conc. Inicial(L)	0,0042	0,0001	31,1646	0,0000
Conc. Inicial(Q)	-0,0003	0,0003	-1,1057	0,3112
1L por 2L	-0,0013	0,0002	-8,5945	0,0001
1L por 3L	0,0019	0,0002	12,2970	0,0000
2L por 3L	-0,0001	0,0002	-0,7244	0,4961

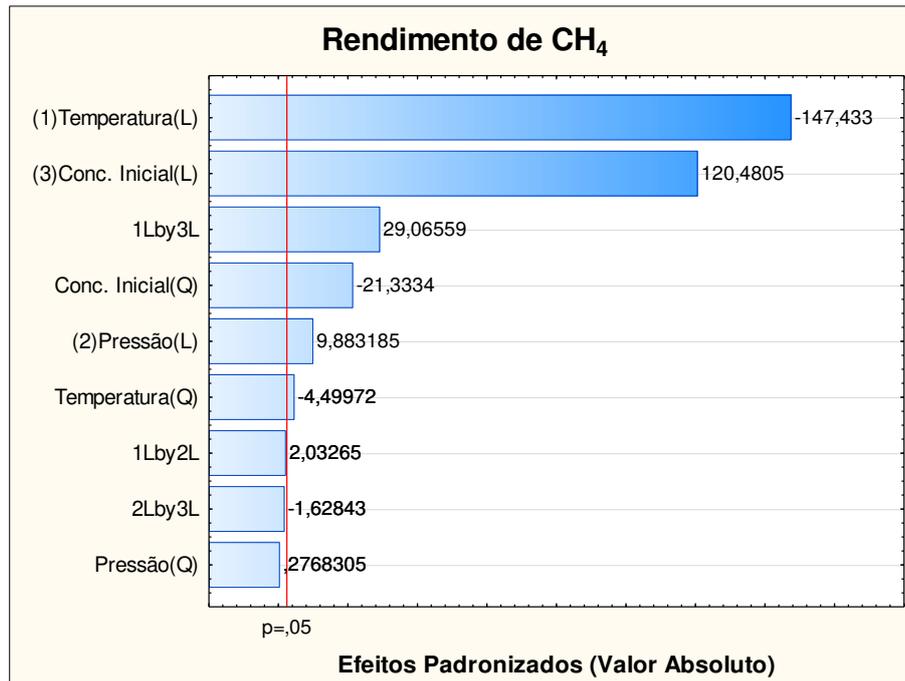
Figura 5 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados para o rendimento de CO



O rendimento de CH₄ pode ser melhor compreendido a partir da tabela 7. O efeito quadrático de pressão, a interação entre temperatura e pressão e entre pressão e concentração não são significativos para a produção de CH₄. Assim, fica claro que os efeitos antes positivos, agora se mostram negativos, e vice-versa. A figura 6 mostra que a temperatura continua exercendo grande influência no rendimento, mas nesse caso, o efeito é negativo. A concentração se mostra quase equivalente à temperatura e tem efeito positivo. Esse comportamento é esperado para a produção de CH₄, pois a reação de metanação (equação 7) é exotérmica, sendo favorecida em baixas temperaturas e em concentrações elevadas, onde a água se torna um reagente limitante e inibe a produção de H₂ na reação de deslocamento gás-água (equação 6).

Tabela 7 – Testes de significância e efeitos estimados para o rendimento de CH₄

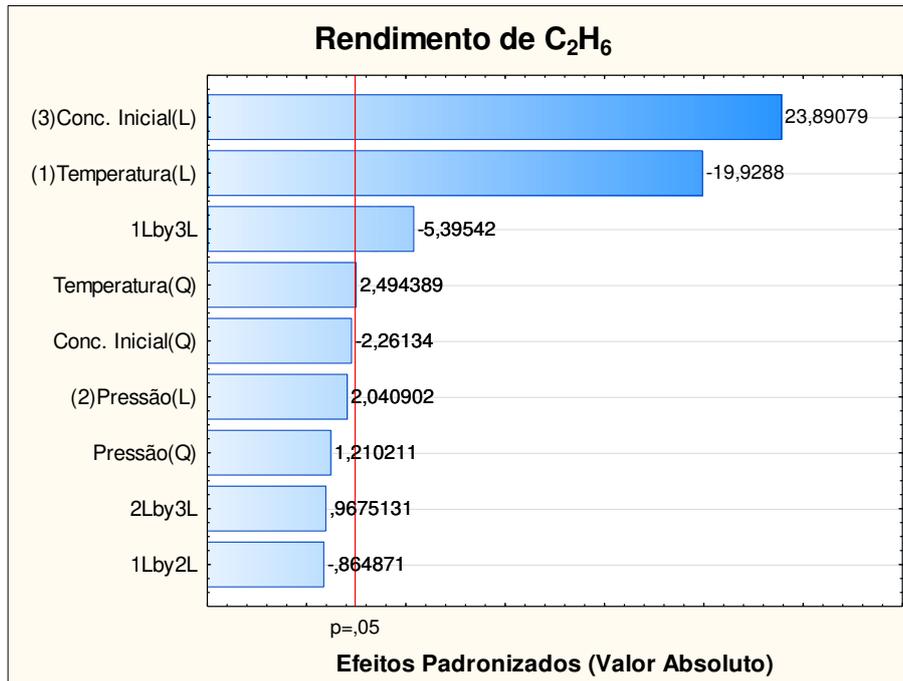
Fator	Efeito	Erro Padrão	Valor-t	Valor-p
Média/Interação	1,1310	0,0025	447,7350	0,0000
(1)Temperatura(L)	-0,4975	0,0034	-147,4330	0,0000
Temperatura(Q)	-0,0296	0,0066	-4,5000	0,0041
(2)Pressão (L)	0,0334	0,0034	9,8830	0,0001
Pressão (Q)	0,0018	0,0066	0,2770	0,7912
(3)Conc. Inicial(L)	0,4066	0,0034	120,4810	0,0000
Conc. Inicial(Q)	-0,1402	0,0066	-21,3330	0,0000
1L por 2L	0,0077	0,0038	2,0330	0,0883
1L por 3L	0,1097	0,0038	29,0660	0,0000
2L por 3L	-0,0061	0,0038	-1,6280	0,1546

Figura 6 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados do rendimento de CH₄

Os únicos fatores significativos para a produção de C₂H₆ são a temperatura, concentração inicial e a interação linear entre esses mesmos fatores, como mostra a tabela 8. A influência da maioria dos fatores é praticamente nula, sendo a concentração inicial o único fator que favorece o rendimento de etano, ao mesmo tempo que a temperatura é o único com efeito negativo. O etano se apresentou em quantidades ínfimas, tendo mais características de composto intermediário do que de produto da gaseificação, o que pode explicar o efeito positivo da concentração de glicerol. A figura 7 mostra a ordem de influência, onde a concentração inicial está em primeiro lugar, seguida da temperatura e do efeito de interação entre elas.

Tabela 8 – Testes de significância e efeitos estimados para o rendimento de C₂H₆

Fator	Efeito	Erro Padrão	Valor-t	Valor-p
Média/Interação	0,000001	0,000000	22,435900	0,000001
(1)Temperatura(L)	-0,000001	0,000000	-19,928800	0,000001
Temperatura(Q)	0,000000	0,000000	2,494400	0,046883
(2)Pressão (L)	0,000000	0,000000	2,040900	0,087335
Pressão (Q)	0,000000	0,000000	1,210200	0,271707
(3)Conc. Inicial(L)	0,000001	0,000000	23,890800	0,000000
Conc. Inicial(Q)	0,000000	0,000000	-2,261300	0,064429
1L por 2L	0,000000	0,000000	-0,864900	0,420339
1L por 3L	0,000000	0,000000	-5,395400	0,001671
2L por 3L	0,000000	0,000000	0,967500	0,370652

Figura 7 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados do rendimento de C_2H_6 

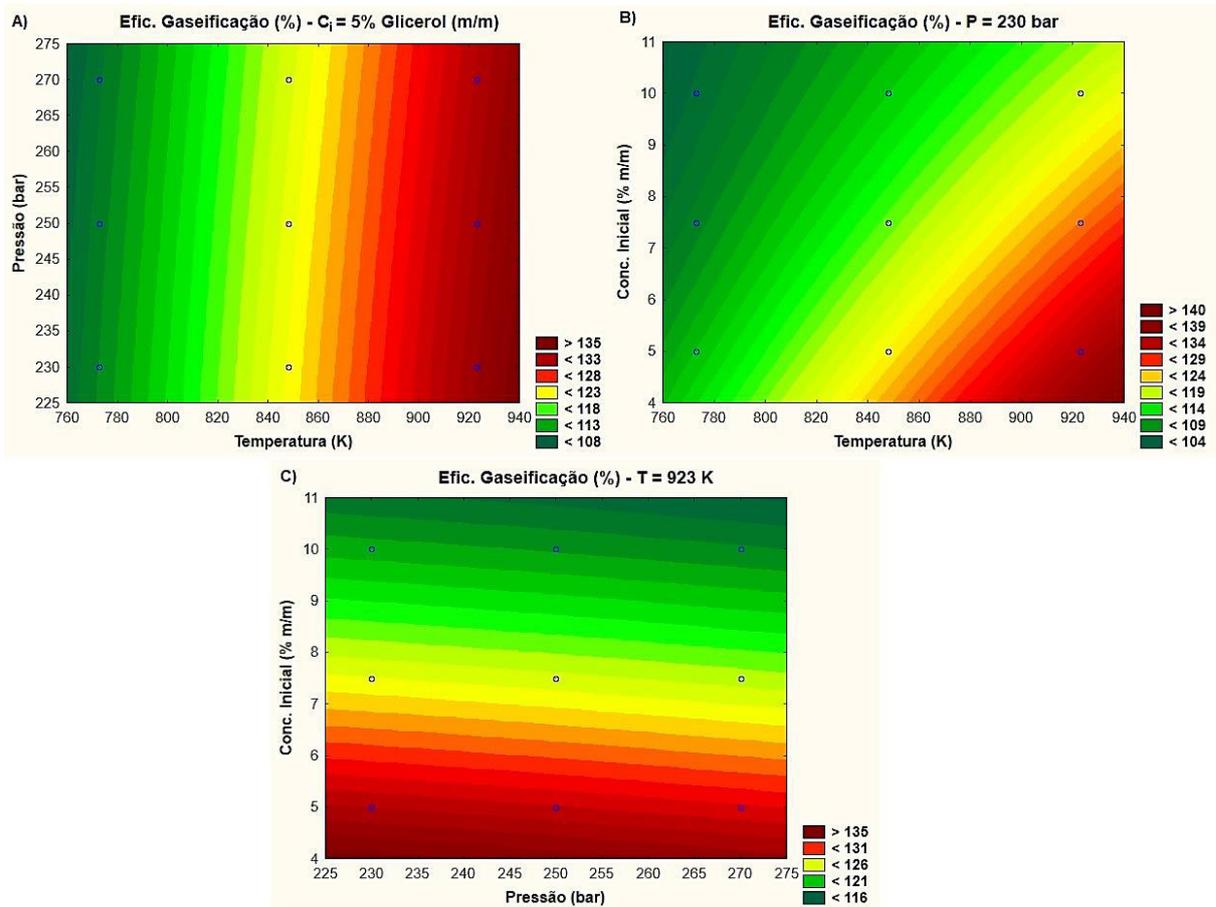
De modo geral, os fatores principais apresentaram efeitos dentro do esperado, em concordância com muitos trabalhos publicados que esclarecem a influência dessas variáveis no processo de gaseificação, dentro de um nível de confiança de 95%. O aumento de temperatura favorece a eficiência de gaseificação, os rendimentos de H_2 , CO_2 e CO ao passo que minimiza o rendimento de CH_4 e C_2H_6 . A concentração inicial mostra um efeito contrário ao da temperatura quando sofre acréscimo. O efeito da pressão, embora tenha tido comportamento semelhante ao da concentração de glicerol, se mostrou pouco significativo.

Apesar da temperatura e da concentração de glicerol terem efeitos individuais contrários, a interação entre esses fatores tem efeito negativo na eficiência de gaseificação e no rendimento de H_2 , CO_2 e CO . Isso significa que a maximização dessas respostas não é garantida pela elevação da temperatura e diminuição da concentração de glicerol de forma simultânea, tornando necessário realizar um estudo de otimização para se determinar as melhores condições operacionais. Uma das vantagens da metodologia de superfície de resposta é a possibilidade de se obter diversos resultados de acordo com o propósito desejado, sem a necessidade de realizar mais experimentos.

A figura 8 mostra as curvas de contorno para a eficiência de gaseificação. A região da figura 8A mostra que a eficiência de gaseificação atingiu valores máximos, acima de 135 %, na faixa de temperatura de 940 K, independentemente da pressão considerada no eixo vertical, como indica a legenda da figura. Mantendo a pressão fixada em 230 bar, figura 8B, essa resposta

pode chegar ao patamar acima de 140 %, com temperatura próxima de 940 K e concentração inicial de glicerol de até 5 % m/m. Na figura 8C, observa-se novamente que a pressão é pouco influente na resposta, pois para se chegar a uma eficiência acima de 135 %, basta fixar a temperatura em 973 K e manter a concentração de glicerol em até 5 % m/m.

Figura 8 – Curvas de contorno para a eficiência de gaseificação fixada em:
A) 5% glicerol (m/m); B) 230 bar e C) 923 K



O rendimento de H₂ pode ser maximizado nas mesmas condições que a eficiência de gaseificação, como pode ser visto na figura 9. Temperaturas elevadas, próximas de 940 K, e concentrações entre 4 e 6 % m/m beneficiam a produção de H₂, cujo rendimento pode chegar até acima de 5 mol/mol, sem efeito significativo da pressão. Esse comportamento é muito semelhante para o rendimento de CO₂, indicado pela figura 10. As variáveis foram fixadas nos mesmos pontos e as curvas de contorno possuem o mesmo formato. O valor máximo de rendimento de CO₂ se mostra pouco dependente da pressão e pode chegar acima de 2,4 mol/mol, quando se mantem a temperatura dentro da faixa de 920 a 940 K e a concentração de glicerol entre 4 e 5 % m/m.

Figura 9 – Curvas de contorno para o rendimento de H₂ fixado em:
 A) 5% glicerol (m/m); B) 230 bar e C) 923 K

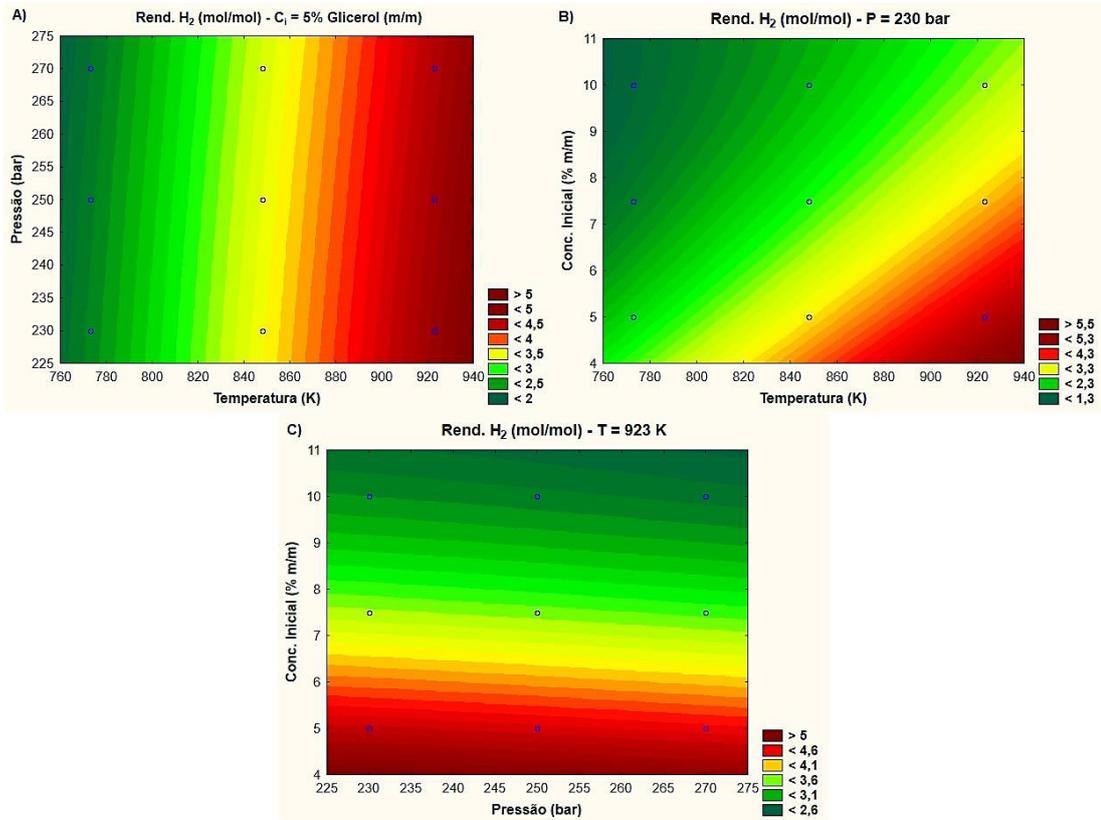
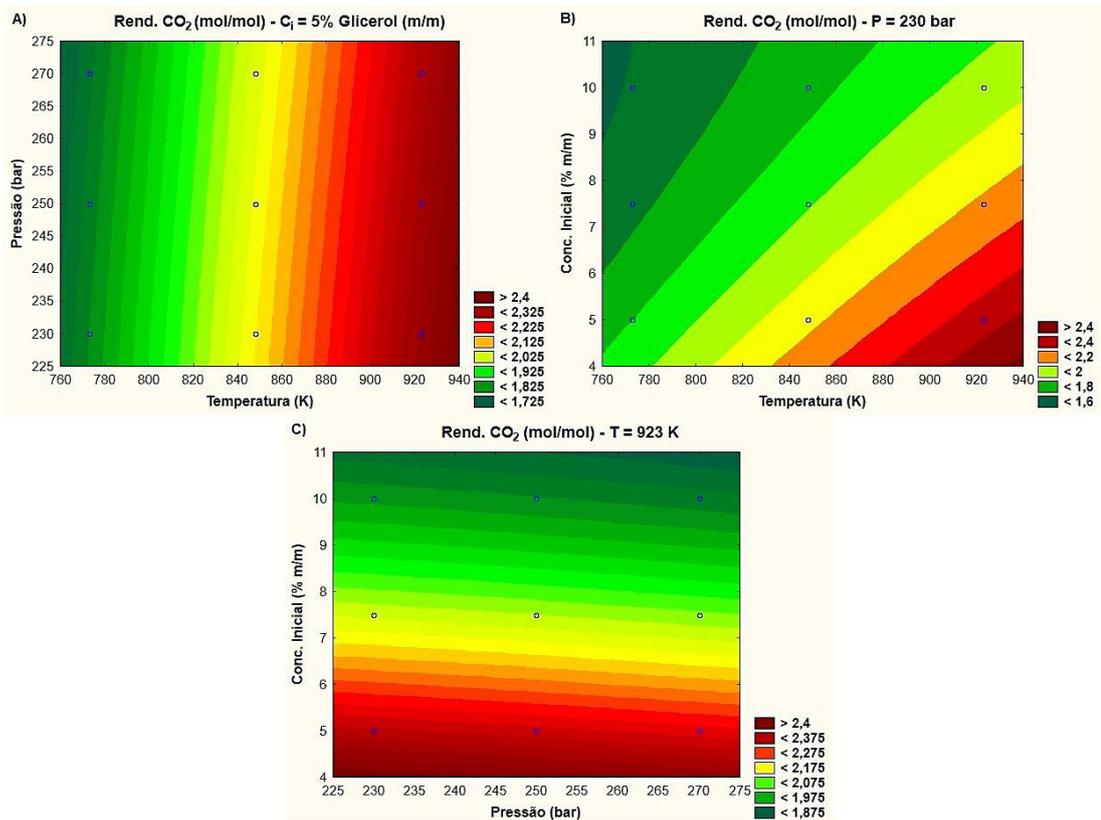
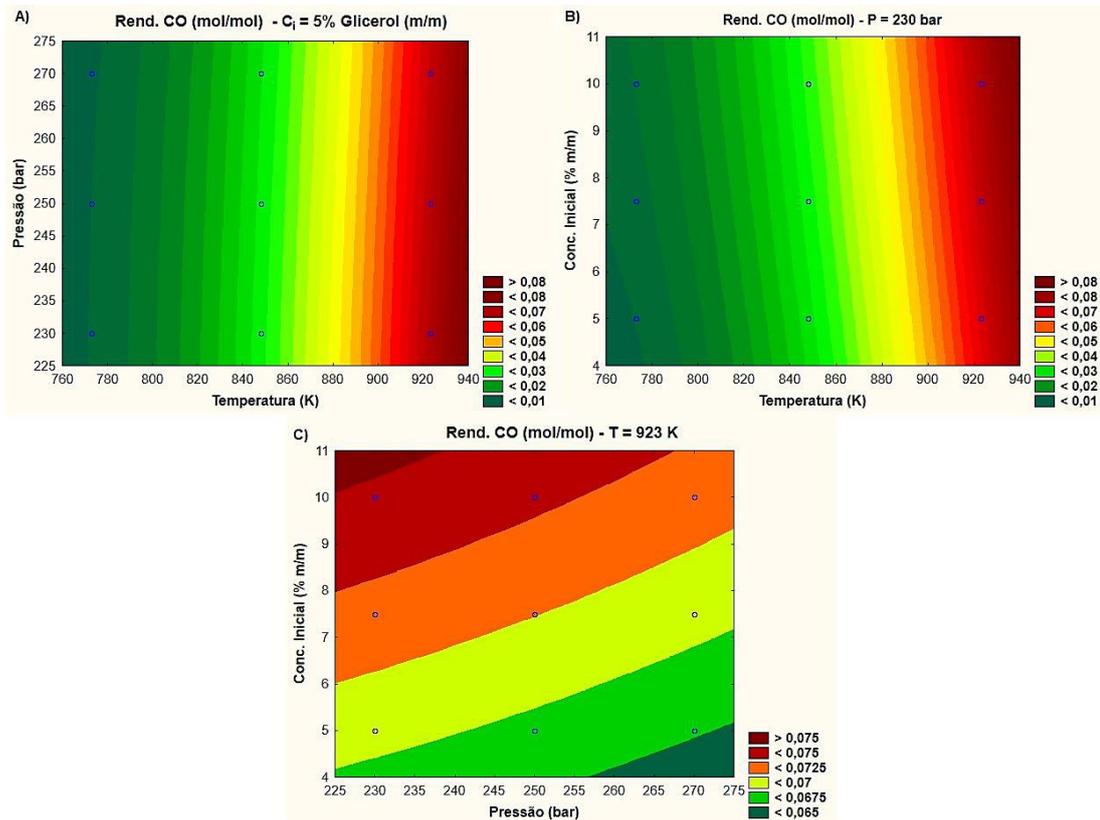


Figura 10 – Curvas de contorno para o rendimento de CO₂ fixado em:
 A) 5% glicerol (m/m); B) 230 bar e C) 923 K



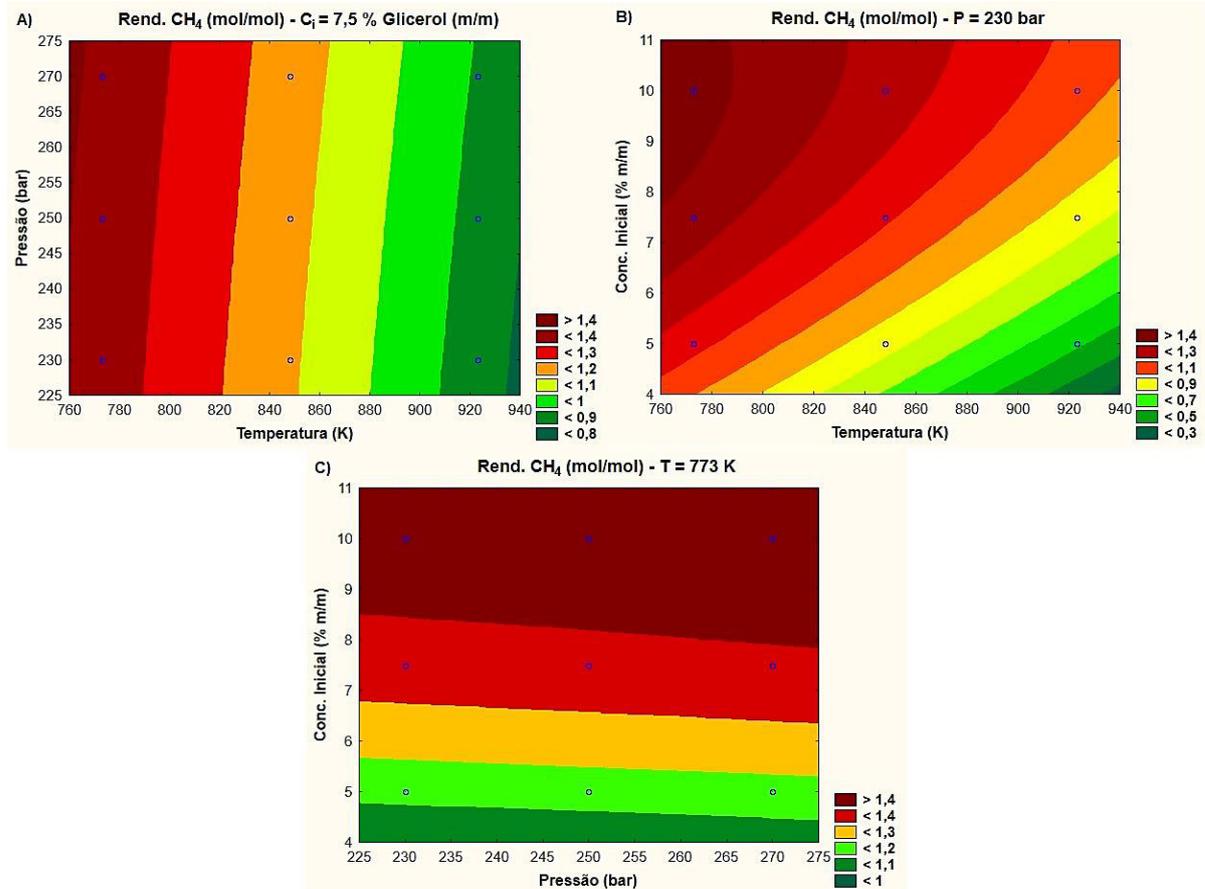
As curvas de contorno para o rendimento de CO, apresentadas na figura 11, foram fixadas nas mesmas condições das curvas anteriores, mas expressam um perfil distinto. O rendimento máximo, que pode chegar até 0,08 mol/mol, é totalmente independente da pressão quando a concentração de glicerol se mantém em 5 % m/m, como mostra figura 11A. As altas temperaturas possibilitam a maior produção de CO, assim como dos outros gases vistos anteriormente, no entanto, são em regiões de concentração elevada de glicerol (10 % m/m) que o máximo rendimento é atingido, como mostra a figura 11B. Na figura 11C, observa-se o efeito negativo do aumento da pressão quando a temperatura é conservada em 923 K, onde um valor mínimo de 225 bar promove o máximo rendimento de CO.

Figura 11 – Curvas de contorno para o rendimento de CO fixado em:
A) 5% glicerol (m/m); B) 230 bar e C) 923 K



Para o metano, a produção máxima ocorre nas situações adversas para os gases de maior interesse, ou seja, em baixas temperaturas e altas concentrações de glicerol, fato evidenciado pela figura 12. O maior valor de rendimento de CH_4 pode ser acima de 1,4 mol/mol, em temperaturas até 760 K e concentrações de glicerol entre 8 e 11 % m/m. A pressão manteve sua baixa influência, sendo essa a única semelhança encontrada com as outras variáveis de resposta.

Figura 12 – Curvas de contorno para o rendimento de CH_4 fixado em:
 A) 7,5% glicerol (m/m); B) 230 bar e C) 773 K



O rendimento máximo do etano é atingido em condições semelhantes para o metano, onde a temperatura tem efeito negativo e a concentração efeito positivo. Na figura 13 nota-se que o valor máximo não passa da ordem de 10^{-5} mol/mol, reforçando a ideia de que o etano é um composto intermediário da gaseificação se forma apenas em situações muito específicas e em pouquíssima quantidade. A maior produção de C_2H_6 ocorre em temperaturas em torno de 760 K e em concentrações de glicerol acima de 10 % m/m.

Após a análise das curvas de contorno, fica evidente que a maximização da eficiência de gaseificação e do rendimento dos gases de interesse pode ocorrer em diversas circunstâncias. Como foi dito anteriormente, não é possível determinar qual as melhores condições operacionais avaliando apenas os efeitos lineares, pois as interações entre alguns fatores se mostraram muito significativos, principalmente a interação entre temperatura e concentração inicial. Nesse contexto, torna-se necessário determinar qual o valor desejável de cada fator para que as variáveis de respostas alcancem os níveis desejados. A figura 14 mostra as curvas de tendência das variáveis de resposta e da desejabilidade em relação aos valores ótimos de temperatura, pressão e concentração inicial de glicerol.

Figura 13 – Curvas de contorno para o rendimento de C₂H₆ fixado em:
 A) 10% glicerol (m/m); B) 230 bar e C) 773 K

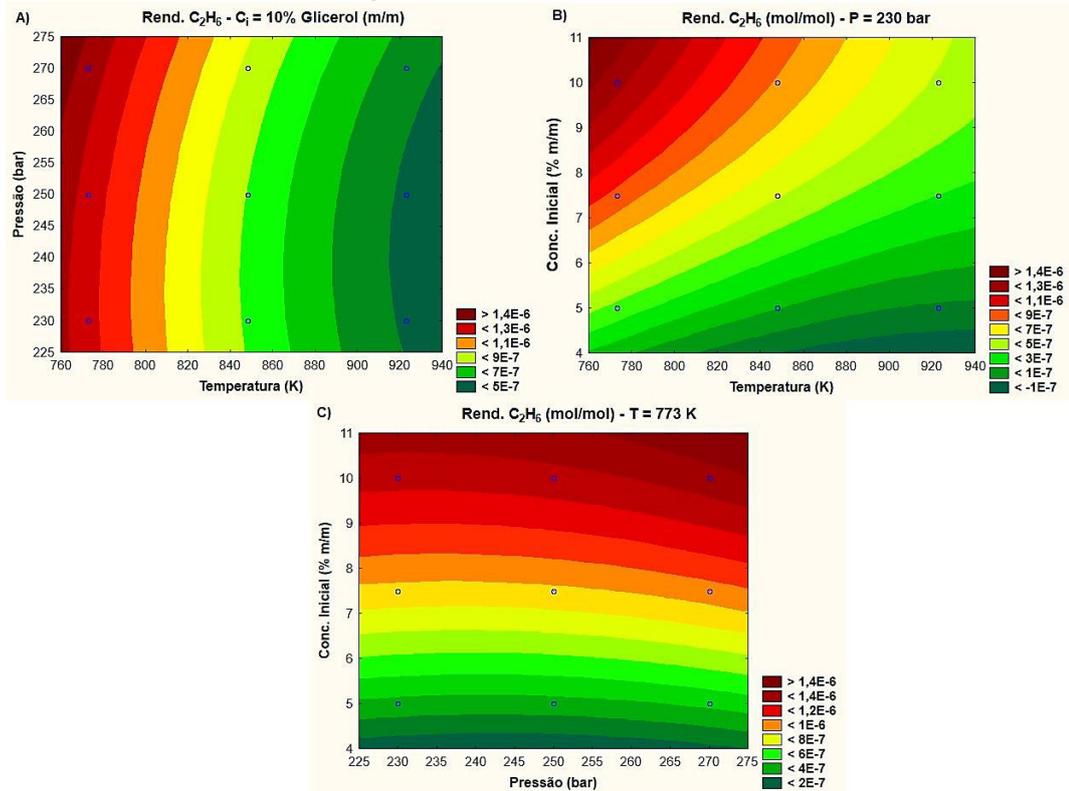
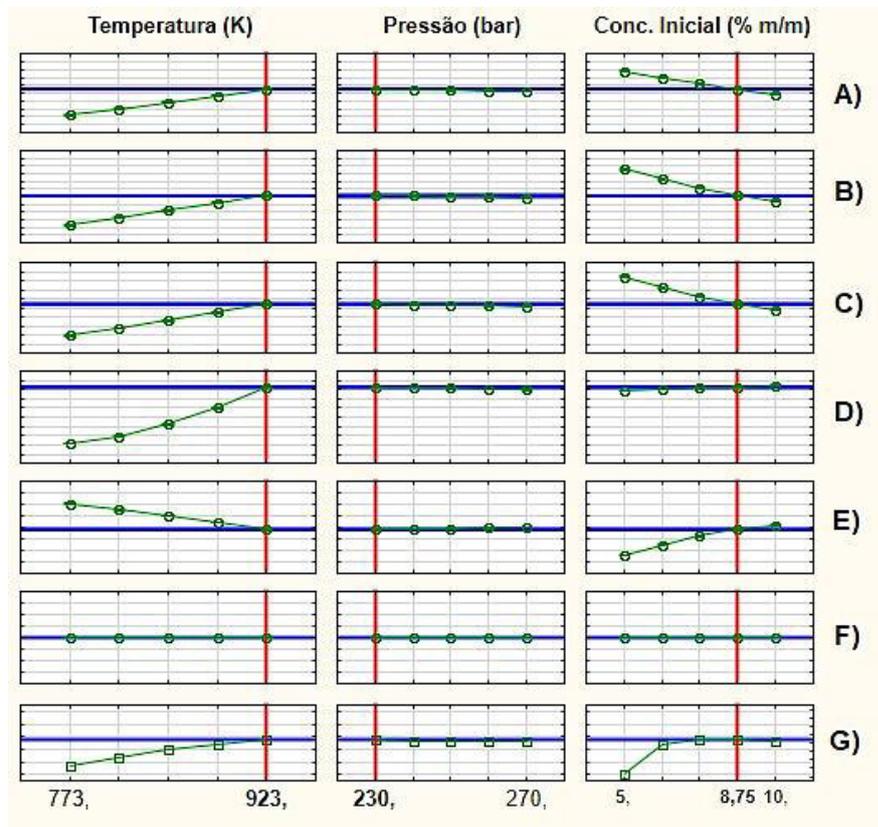


Figura 14 - Valores ótimos de temperatura, pressão e concentração de glicerol para:
 A) EG; B) CO₂; C) H₂; D) CO; E) CH₄; F) C₂H₆; G) Desejabilidade



Observa-se que os valores ótimos ou desejáveis possibilitam a maximização da eficiência de gaseificação e dos rendimentos de H₂, CO₂ e CO à medida que a produção de CH₄ e de C₂H₆ são minimizadas. A tabela 9 resume as condições de operação otimizadas e os valores obtidos das variáveis de resposta.

Tabela 9 – Valores otimizados para os fatores e as variáveis de resposta

Variáveis	Valores Otimizados pelo <i>Statistica StatSoft</i>®
Temperatura	923 K
Concentração Inicial	8,75 % m/m
Pressão	230 bar
Eficiência de Gaseificação	122,6 %
Rendimento H ₂	3,22 mol/mol
Rendimento CO ₂	2,02 mol/mol
Rendimento CO	0,07 mol/mol
Rendimento CH ₄	0,96 mol/mol
Rendimento C ₂ H ₆	0,00 mol/mol

Apesar da concentração de glicerol ter efeito negativo na eficiência e nos rendimentos de H₂ e CO₂, o seu valor desejável se mostrou muito acima do nível inferior, ressaltando a importância dos efeitos de interação para as variáveis de resposta.

6 CONCLUSÃO

O uso do modelo termodinâmico de maximização da entropia se mostrou adequado para a análise de eficiência da reação de gaseificação supercrítica do glicerol, fazendo previsões muito consistentes sobre a produção de gases. A metodologia de superfície de resposta em conjunto com o planejamento composto central de experimentos, possibilitou avaliar corretamente os efeitos dos fatores independentes nas variáveis de resposta, pois os resultados da análise de variância se mostraram em concordância com diversos trabalhos sobre o tema que explicam o efeito da temperatura, pressão e concentração de biomassa.

As simulações apresentaram temperaturas de equilíbrio muito próximas das temperaturas de alimentação, evidenciando que o processo de gaseificação supercrítica em sistema adiabático tem a vantagem de ser, em sua maioria, autotérmico, o que significa que as reações envolvidas requerem baixa fração de energia para serem mantidas. Os resultados de eficiência de gaseificação foram todos acima de 100% e são referentes ao máximo valor teórico que o sistema pode atingir, indicando que a quantidade de mols produzida foi maior do que a quantidade alimentada.

O rendimento de H_2 foi o maior entre todos os gases e em todos os experimentos, mostrando que o processo se comportou de forma consistente em relação ao comportamento da gaseificação supercrítica, transformando a maior parte do glicerol em produtos desejados, com baixa produção de compostos intermediários e nenhuma formação de fase sólida. A temperatura foi o fator de maior efeito positivo para a eficiência de gaseificação e rendimento de H_2 , CO_2 e CO , enquanto que a concentração de glicerol teve maior efeito negativo, exceto para a produção de CH_4 e C_2H_6 , que foram beneficiados por baixas temperaturas e altas concentrações.

As curvas de contorno mostraram que as respostas de interesse podem ser maximizadas em diferentes situações, tornando o estudo de otimização necessário. As condições operacionais desejáveis foram temperatura no valor máximo, pressão no valor mínimo e concentração inicial de glicerol entre o valor médio e máximo, ressaltando que apenas os efeitos lineares não são suficientes para determinar os pontos ótimos do sistema. A gaseificação em água supercrítica do glicerol se mostrou como uma excelente alternativa para a produção de H_2 , sugerindo uma nova forma de produção de energia limpa e renovável, ao mesmo tempo que viabiliza um destino correto do resíduo indesejado das plantas de biodiesel. Além disso, esse trabalho possibilita o desenvolvimento de futuros estudos que podem caracterizar outras rotas de gaseificação usando a mesma metodologia e considerando a reação acoplada de metanação e deslocamento gás-água no meio supercrítico.

REFERÊNCIAS

- BRUNNER, G. Near critical and supercritical water. Part I: Hydrolytic and hydrothermal processes. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 47, p. 373-381, 2009.
- BRUNNER, G. Near critical and supercritical water. Part II: Oxidative processes. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 47, p. 382-390, 2009.
- BUTTON, S. T. Metodologia para Planejamento Experimental e Análise de Resultados. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica**. Unicamp. Campinas, 2016. Disponível em: <<<http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/im317.html>>>
- BYRD, A. J.; PANT, K. K.; GUPTA, R. B. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. **Fuel**. v. 87, p. 2956-2960, 2008.
- CARPINETTI, L. C. R. Planejamento e Análise de Experimentos. **Escola de Engenharia de São Carlos**. USP. São Carlos, 2009. Disponível em: <<<http://repositorio.eesc.usp.br/handle/RIEESC/6043>>>
- CASTELLO, D.; FIORI, L. Supercritical water gasification of biomass: A stoichiometric thermodynamic model. **Internation Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 6771-6781, 2015.
- CORREA, C. R.; KRUSE, A. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – Review. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 133, p. 573-590, 2018.
- DE LASA, H.; SALAICES, E.; MAZUMDER, J.; LUCKY, RAHIMA. Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts, Thermodynamics and Kinetics. **Chemical Reviews**. v. 111, p. 5404-5433, 2011.
- FREITAS, A. C. D. **Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 381. 2015.
- FREITAS, A. C. D.; GUIRARDELLO, R. Use of CO₂ as co-reactant to promote syngas production in supercritical water gasification of sugarcane bagasse. **Journal of CO₂ Utilization**. v. 9, p. 66 – 73, 2015.

GOUPY, J. Tutoriel: Les Plans d'Experience. **Revue MODULAD**. n. 34, p. 55-73, 2006. Disponível em: << <http://www.modulad.fr/archives/numero-34/Goupy-34/goupy-34.pdf>>>

GUO, S.; GUO, L.; CAO, C.; YIN, J.; LU, Y.; ZHANG, X. Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 37, p. 5559-5568, 2012.

GUO, S.; GUO, L.; YIN, J.; JIN, H. Supercritical water gasification of glycerol: Intermediates and kinetics. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 78, p. 95-102, 2013.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J.; OLLERO, P.; SERRERA, A.; SANZ, A. Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p. 8994-9013, 2011.

HOUCINAT, I.; OUTILI, N.; MENIAI, A. H. Optimization of gas production and efficiency of supercritical glycerol gasification using response surface methodology. **Biofuels**. n. 5, v. 9, p. 625-633, 2018.

KRUSE, A. Hydrothermal biomass gasification. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 47, p. 391-399, 2009.

KRUSE, A.; DAHMEN, N. Water – A magic solvent for biomass conversion. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 96, p. 36-45, 2015.

MAY, A.; SALVADÓ, J.; TORRAS, C.; MONTANÉ, D. Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. **Chemical Engineering Journal**. v. 160, p. 751-759, 2010.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 9 ed. Wiley, 2017.

OKOLIE, J.; RANA, R.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Supercritical water gasification of biomass: a state-of-the-art review of process parameters, reaction mechanisms and catalysis. **Sustainable Energy & Fuels**. v. 3, p. 578-598, 2019.

PLOETZ, E. A.; SMITH, P. E. Gas or Liquid? The supercritical Behavior of Pure Fluids. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 123, p. 6554-6563, 2019.

VOLL, F. A. P.; ROSSI, C.C.R.S.; SILVA, C.; GUIRARDELLO, R.; SOUZA, R.O.M.A.; CABRAL, V. F.; CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, etanol, glycerol, glucose and cellulose. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 34, p. 9737-9744, 2009.

YANG, F.; HANNA, M. A.; MARX, D. B.; SUN, R. Optimization of hydrogen production from supercritical water gasification of crude glycerol – byproduct of biodiesel production. **International Journal of Energy Research**. v. 37, p. 1600-1609, 2013.

YANIK, J.; EBALE, S.; KRUSE, A.; SAGLAM, M.; YÜKSEL, M. Biomass gasification in supercritical water: Part 1. Effect of the nature of biomass. **Fuel**. v. 86, p. 2410-2415, 2007.

ZIYAI, M. R.; MEHRPOOYA, M.; AGHBASHLO, M.; OMID, M.; ALSAGRI, A. S.; TABATABAEI, M. Techno-economic comparison of three biodiesel production scenarios enhanced by glicerol supercritical water reforming process. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 44, p. 17845-17862, 2019.