



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# DINÂMICA MOLECULAR REATIVA DA GASEIFICAÇÃO DO GLICEROL EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

*Autor: Alan Chequim Alonso*

*Orientador: Prof. Dr. André Rodrigues Muniz*

*Co-Orientador: Me. Augusto Mohr Christmann*

Porto Alegre, novembro de 2020



Autor: Alan Chequim Alonso

# DINÂMICA MOLECULAR REATIVA DA GASEIFICAÇÃO DO GLICEROL EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química*

Orientador: Prof. Dr. André Rodrigues Muniz  
Co-Orientador: Me. Augusto Mohr Christmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr., Edson Cordeiro do Valle, UFRGS

Prof. Dr., Rodolfo Rodrigues, Unipampa

Porto Alegre

2020



## AGRADECIMENTOS

A meus pais, pois, sem seu incondicional apoio durante todo o curso de minha vida e trajetória acadêmica, não seria possível chegar até aqui.

Às amigadas do NAPSIG, pela troca de conhecimentos e experiências proporcionadas.

Aos colegas de curso que tive a oportunidade de entrar em contato durante minha carreira acadêmica.

## RESUMO

As crescentes preocupações com os efeitos do agravamento do efeito estufa e o futuro esgotamento das reservas naturais de combustíveis fósseis tornaram imperativa a busca por tecnologias alternativas sustentáveis. Uma das opções é o biodiesel, que pode ser obtido a partir de fontes vegetais muito comuns na agricultura humana, como a soja. Contudo o método de síntese mais empregado acarreta em grande quantidade de subprodutos, especialmente o glicerol, o qual representa 10% em massa do que é sintetizado. Portanto, soluções são necessárias responder à maior oferta do glicerol, figurando entre elas a gaseificação. Apesar da última já estar estabelecida para o trabalho com matérias primas secas e no estado sólido, como o carvão, por exemplo, há limitações no processamento de alimentação com maiores teores de umidade, que é o caso do glicerol resultante da produção de biodiesel. A gaseificação utilizando água supercrítica se apresenta como solução neste sentido, pois a água contida na matéria prima é utilizada como próprio agente gaseificante. Estudos experimentais já revelaram as composições e possíveis mecanismos que orientam o processo, porém ainda carece maior detalhamento sobre as etapas envolvidas. A dinâmica molecular reativa é importante recurso para este tipo de investigação. Assim, este trabalho apresenta resultados de simulações de dinâmica molecular para a gaseificação em água supercrítica do glicerol, usando o potencial reativo ReaxFF. As simulações foram conduzidas com o pacote computacional LAMMPS, sob temperatura de 3000K e pressão 25 MPa, em ambiente não catalítico, partindo de uma concentração inicial de 10% em massa de glicerol, por 2 ns. A decomposição devido à evolução de radicais, principalmente  $H\bullet$  e  $OH\bullet$ , é o mecanismo principal por meio do qual se procede a gaseificação. A composição final é sobretudo de  $H_2$  e  $CO_2$ , em 75% e 22% em base molecular, nesta ordem. Tais resultados concordam com os obtidos experimentalmente, apontando a viabilidade da utilização da dinâmica molecular reativa na investigação da gaseificação com água supercrítica.

**Palavras-chave:** gaseificação, MD, ReaxFF, SCWG, glicerol

## ABSTRACT

The ever increasing concern with the after effects of global warming and the depletion of fossil fuel natural reserves in the foreseeable future demand searches for sustainable alternative technologies. One option is biodiesel, which can be obtained from common agricultural crops, such as soybean. However the main synthesis method employed in its production results in a great amount of byproducts, especially glycerol, which accounts for a mass of at least 10% of the final product. Therefore, solutions are necessary in order to make use of the higher quantity of glycerol. Among many possible, there is the gasification. Even though well established for handling dry solid-state particulate matter, like coal, for instance, there are limitations in its application to wetter combustible materials, which is the common condition of the glycerol resulting from biodiesel production. Supercritical water gasification acts as an important workaround, as the water contained in the feedstock can be used as the gasification agent. Previous experiments already unraveled the composition and possible mechanisms that guide the process, but greater details about the chemical steps are still lacking. Thus this work displays the simulation results of the supercritical water gasification of glycerol, with the ReaxFF. The simulations were carried out using the LAMMPS computational package, under temperature of 3000K and pressure of 25 MPa, in a non-catalytic environment, from an initial 10% mass concentration of glycerol, for 2 ns. The decomposition due to radical production, mainly  $H\bullet$  e  $OH\bullet$ , is the main pathway in the gasification. The final gas composition is essentially represented by  $H_2$  and  $CO_2$ , in 75% and 22% molecular based concentration, in that order. The results agree with previous experimental data, which promote molecular dynamics simulations for further studies on the supercritical water gasification of glycerol.

**Keywords:** *gasification, MD, ReaxFF, SCWG, glycerol*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de transesterificação para produção de biodiesel. ....	2
Figura 2: Principais matérias-primas do biodiesel no Brasil. ....	3
Figura 3: Comparação para utilização de glicerol como alternativa de alimento e combustível. ....	6
Figura 4: Possíveis utilidades para o gás de síntese.....	9
Figura 5: Gaseificadores mais empregados: (a) de leito fixo, (b) de leito fluidizado, (c) de arraste. ....	11
Figura 6: Moléculas de (a) água e (b) glicerol, combinadas para resultar na (c) caixa inicial. ....	20
Figura 7: Procedimento utilizado para as condições termodinâmicas da simulação.....	21
Figura 8: Caixa de simulação (a) após 1 ns sob 3000K, e (c) ao final. ....	23
Figura 9: Caixa ao final da simulação com apenas as moléculas contendo carbono. ....	23
Figura 10: Massa específica do meio observada ao longo da simulação. ....	24
Figura 11: Algumas das reações químicas observadas durante a simulação, destacando a decomposição inicial do glicerol com (a) radical OH• e (b) molécula C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , e (c) reação de deslocamento gás-água, correspondendo às reações de 8, 9 e 13 da <b>Tabela 3</b> , respectivamente. ....	25
Figura 12: Evolução ao longo do tempo, a partir do início do aquecimento, aos 180 ps, até o final da simulação de (a) espécies radicalares H• e OH• e (b) H <sub>2</sub> O.....	27
Figura 13: Evolução ao longo do tempo, a partir do início do aquecimento, aos 180 ps, até o final da simulação de H <sub>2</sub> , CO e CO <sub>2</sub> . ....	28

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Produtos químicos que poderiam ser produzidos a partir do glicerol.....	5
<b>Tabela 2:</b> Principais reações na gaseificação com água supercrítica. ....	16
<b>Tabela 3:</b> Algumas reações químicas observadas ao longo da simulação. ....	26

## SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Biodiesel	2
2.2	Glicerol	3
2.3	Gaseificação	7
2.4	Gaseificadores	10
2.4.1	Gaseificadores de Leito Fixo	11
2.4.2	Gaseificadores de Leito Fluidizado	12
2.4.3	Gaseificadores de Arraste	13
2.5	Gaseificação com Água Supercrítica	13
2.6	Dinâmica Molecular	16
2.6.1	Dinâmica Molecular Reativa	17
2.6.2	Dinâmica Molecular Reativa de Gaseificação com Água Supercrítica	18
3	Metodologia	20
4	Resultados	23
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	29
	REFERÊNCIAS	30

## 1 Introdução

Desde o advento da Primeira Revolução Industrial, as emissões de gases de efeito estufa por atividades antropogênicas cresce exponencialmente, o que, somado aos efluentes e resíduos gerados, coloca em xeque a sustentabilidade do planeta, afetando todos os ecossistemas. Os recordes de temperatura registrados nos últimos anos estão diretamente ligados ao aquecimento global, com os níveis médios de CO<sub>2</sub> na atmosfera tendo atingido a marca histórica de 415 ppm. Sem sinais de que essa concentração pare de crescer nos próximos anos, torna-se vital a busca por tecnologias sustentáveis. Uma vez que o principal causador destas emissões é a queima de combustíveis fósseis, principalmente derivados do petróleo e do carvão, para obtenção de energia, compostos que disponibilizam o mesmo potencial dos já existentes são uma excelente alternativa. Entre os mesmos se destaca o biodiesel.

Apesar de representar importante fonte combustível, o uso do biodiesel também traz suas desvantagens, especialmente no que tange ao principal subproduto de sua produção: o glicerol. Uma vez que deixa o processo de síntese a baixa pureza, opções são buscadas para aproveitá-lo, figurando, entre tantas, a gaseificação em meio supercrítico aquoso.

Mesmo com os diversos estudos experimentais sobre a gaseificação, pouco se sabe ainda sobre os exatos mecanismos e reações envolvidas no processo, apesar de que certas rotas e modelos são bem aceitos na explicação dos fenômenos envolvidos no processo. Neste sentido, simulações da dinâmica dos sistemas podem aperfeiçoar a compreensão do que acontece.

Com o advento da computação surgiu a capacidade de realizar cálculos avançados que permitam aproximar cada vez mais modelos desenvolvidos ao que se pode observar na realidade, assim como comprovar teorias e hipóteses levantadas pelos pesquisadores. Por conseguinte, é indubitável que a era digital possibilitou um dos maiores avanços na história da humanidade.

A dinâmica molecular, surgida em meados do século XX, rapidamente tornou-se uma importante ferramenta para que cientistas pudessem simular fenômenos físicos, químicos e físico-químicos, utilizando metodologias e modelos adequados para a compreensão da natureza deles em escala atômica.

A partir do estudo realizado por VAN DUIN et al. (2001), se tornou popular a dinâmica molecular reativa, que viabiliza o estudo de sistemas envolvendo formação e quebra de espécies químicas, permitindo que diversos fenômenos envolvendo transformações químicas pudessem ser fielmente simulados usando uma metodologia baseada em mecânica clássica.

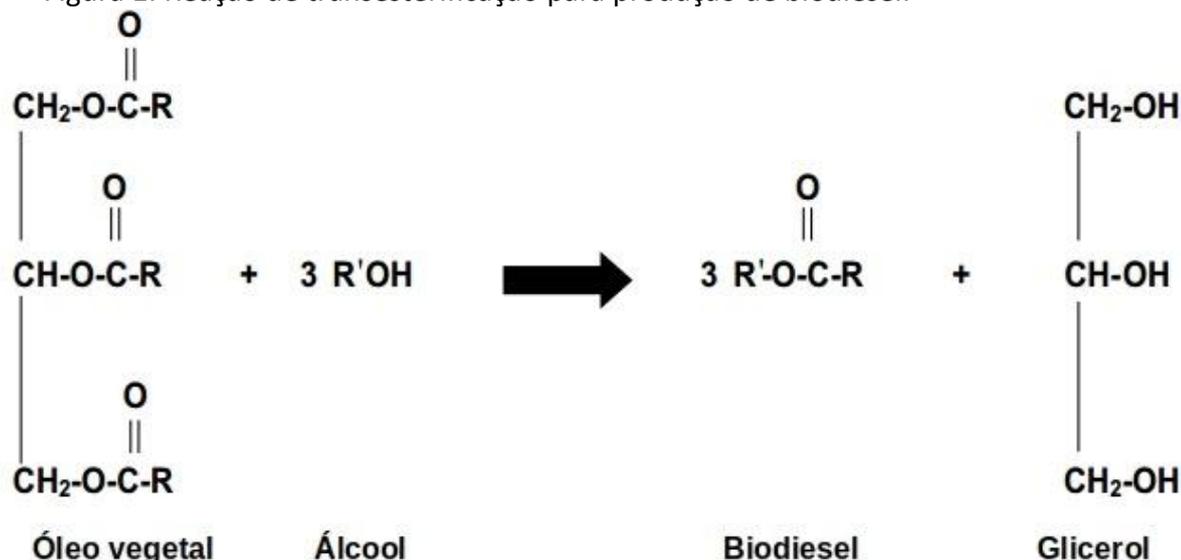
Portanto, dado à carência de estudos sobre os mecanismos envolvidos na gaseificação do glicerol em meio aquoso supercrítico e não catalítico e ao potencial oferecido por cálculos computacionais, este trabalho busca, por meio de simulação de dinâmica molecular reativa do processo, estabelecer as rotas seguidas para formação dos produtos e a composição gasosa final, recorrendo, sempre que disponível, a comparações com resultados obtidos experimentalmente.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Biodiesel

Segundo KNOTHE (2015), biodiesel é o óleo obtido a partir de reações de transesterificação (**Figura 1**), geralmente por catálise básica, em que os triglicerídeos presentes em óleos de origem vegetal e / ou gordura animal reagem com álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol, formando ésteres correspondentes e glicerol.

Figura 1: Reação de transesterificação para produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de KNOTHE (2015).

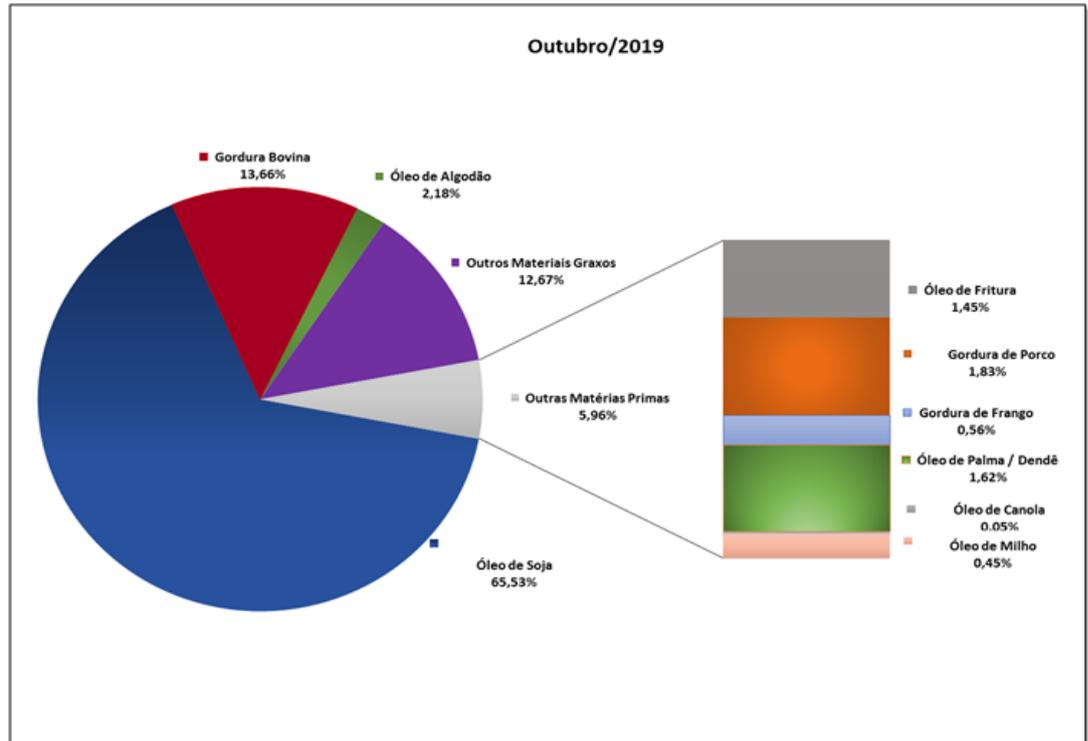
Uma grande variedade de matérias-primas pode ser utilizada para obtenção do biodiesel, como explica KNOTHE (2015). Entre as fontes vegetais que mais se destacam estão os óleos oriundos da soja, do algodão, da palma, da colza e do milho, enquanto que as gorduras oriundas de bovinos e frituras são as mais representativas em relação às fontes animais. No Brasil sobressalta-se a importância do óleo de soja, que corresponde a aproximadamente dois terços da produção nacional, enquanto que no mundo o óleo de colza é o que apresenta tal proporção, como pode ser observado na **Figura 2**.

Ainda conforme KNOTHE (2015), o biodiesel é biodegradável, renovável, e, com exceção de compostos  $\text{NO}_x$ , sua queima resulta em emissões de gases em menores proporções que as oriundas de sua principal contraparte de combustível fóssil, o diesel. Além disso, proporciona maior poder lubrificante, sem mencionar o fato de que seu poder calorífico é praticamente o mesmo de contrapartes não renováveis. No entanto, seu preço é significativamente maior, por isso, muitos países adotam a gradual incorporação de frações do mesmo ao diesel comum.

Apesar de sua existência e propriedades serem conhecidas desde o início do século XX, sua utilização e pesquisas científicas sobre seu potencial não foram quantitativamente significativas até a crise de energia causada pelos aumentos do preço do barril de petróleo na década de 1970, quando países como a Alemanha, a Áustria e os Estados Unidos buscaram no biodiesel uma possível solução para os problemas então correntes. Somada à

preocupação crescente com a procura por fontes alternativas e renováveis de combustível, desde meados de 1990 países começaram a estabelecer normas a fim de promover o uso do biodiesel, regulando misturas com o diesel.

Figura 2: Principais matérias-primas do biodiesel no Brasil.



Fonte: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>

No Brasil, conforme a ANP, desde 2008 tornou-se obrigatória a inclusão de biodiesel na mistura (2%) e, ao fim de 2018, o Ministério de Minas e Energia traçou o objetivo de atingir a marca do B15, correspondente a um percentual de 15%. Em março do presente ano, 2020, por exemplo, atingiu-se o B12. Conforme o percentual de biodiesel aumenta, é necessário um maior volume de produção. A expectativa é de que a produção passe de 5,4 bilhões de litros em 2018 para 10 bilhões em 2023, sendo que, em 2020, espera-se atingir 6,27 bilhões de litros (VOEGELE, 2020). Segundo o mesmo autor, desde 2011 o país não precisa mais importar, atingindo capacidade suficiente para inverter seu papel no mercado internacional, convertendo-se em exportador, porquanto 4 milhões de litros terão tal destino neste ano.

## 2.2 Glicerol

Mesmo apresentando diversos pontos positivos, a síntese do biodiesel traz uma séria desvantagem: a produção concomitante de glicerol, também conhecido como glicerina, representando cerca de 10% de toda massa de óleo produzido (KNOTHE, 2015). A crescente produção diminuiu excessivamente o preço de mercado do glicerol, visto à grande oferta agora presente.

Assim, por meio de breve conta, considerando a massa específica de 880 kg/m<sup>3</sup> de biodiesel, revela-se que, para o Brasil, a expectativa de produção de biodiesel em 2020

chegaria a mais de 5,5 milhões de toneladas, significando pelo menos 0,55 milhão de toneladas de glicerol produzido como subproduto.

Até 2006, o maior consumo observado de glicerol nos EUA foi de 0,2 milhão de toneladas de glicerol (NILLES, 2006). Mesmo com dificuldade para obtenção de dados confiáveis, com base no histórico, estima-se que os EUA sejam responsáveis por aproximadamente 25% do consumo mundial desta matéria-prima, isto é, o aproveitamento era de apenas 0,8 milhão de toneladas. Portanto, evidencia-se claramente que o contínuo aumento da demanda de biodiesel acarretará em enorme sobreoferta do seu principal subproduto.

O glicerol resultante da reação de transesterificação formadora do biodiesel resulta numa mistura de baixa pureza, que possui valor agregado baixíssimo. Uma alternativa seria a purificação do mesmo para obtenção de um subproduto mais valioso. Todavia, além de cara e complexa, a purificação de todo o material disponível geraria, mesmo assim, excesso de oferta no mercado, naturalmente diminuindo o preço do mesmo. Em 2005, por exemplo, conforme KNOTHE (2015), o preço do glicerol refinado variava de US\$ 1,35 a US\$ 1,75 por quilograma, todavia, devido à excessiva produção decorrente da produção de biodiesel, o preço chegou a atingir a marca histórica de apenas US\$ 0,55 por quilograma. Por conseguinte, soluções para utilização deste composto vêm sendo alvo de estudos, principalmente no que tange à utilização do próprio glicerol na síntese de outros produtos.

Apesar das diversas alternativas listadas na **Tabela 1**, as que ganham maior destaque são, em termos de valor de mercado, concomitante a um bom rendimento e aproveitamento do glicerol, a síntese de 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol, que encontram ampla aplicação em diversos ramos. Segundo KNOTHE (2015), oriundos da hidrogenação do acetol, obtido anteriormente com a desidratação do glicerol, os propanodióis encontram aplicação variada em diversos campos, incluindo anticongelantes e descongelantes veiculares. A própria DuPont já patenteou seu processo biotecnológico de produção de 1,3-propanodiol, que possui o maior valor entre ambos, sendo que estudos indicam a possibilidade de utilizar diversas espécies de micro-organismos na produção (ROSSI et al., 2016).

Na Europa, que inclusive possui problemas mais sérios com relação à destinação de todo subproduto (NILLES, 2006), disputa mercado com o 1,2-propanodiol a síntese de epicloridrina, utilizada principalmente na produção de resinas epóxi, contudo carece da mesma diversidade de aplicabilidades em relação àquela. A Solvay possuía, até 2006, 22 patentes vinculadas à produção de epicloridrina (KNOTHE, 2015).

A produção de etanol e hidrogênio também é uma rota interessante por empregar a fermentação do glicerol, em que micro-organismos como a *Escherichia coli* demonstraram um rendimento teórico máximo de 75% (ibid.). Todavia tal processo não teria como se beneficiar dos séculos de estudos e pesquisas envolvendo seres vivos fermentadores tradicionais, necessitando de desenvolvimentos próprios completos para que melhorias fossem alcançadas.

**Tabela 1:** Produtos químicos que poderiam ser produzidos a partir do glicerol.

Nome	Fórmula Química	Massa Molar (g/gmol)	Perda de Massa	Economia de Carbono
Glicerol	$C_3H_5(OH)_3$	92,1	0%	100%
Propanodióis	$C_3H_6(OH)_2$	76,09	17,4%	100%
Acetol (hidroxiacetona)	$C_3H_5O(OH)$	74,09	19,6%	100%
Ácido acrílico	$CH_2:CHCO_2H$	72,06	21,8%	100%
Etilenoglicol	$C_2H_4(OH)_2$	62,07	32,6%	67%
Óxido de propileno	$C_3H_6O$	58,08	36,9%	100%
Epicloridrina (1-cloro-2,3-epoxipropano)	$C_3H_5OCl$	92,53 (57,08)	0% (38,0%)	100%
Acroleína	$CH_2:CHCHO$	56,06	39,1%	100%
Etanol	$C_2H_5OH$	46,07	50,0%	67%

Fonte: Adaptado de KNOTHE (2015).

Além das oportunidades de utilização do glicerol em rotas sintéticas, soluções com teores menores deste componente, porém em grande volume, podem ser empregadas também como alternativa tanto na área de alimentos a animais, como ração, ou também como combustível (ibid.).

Uma vez que o subproduto costuma conter certo teor de sal, assim como resíduos de alcoóis utilizados na reação de transesterificação, principalmente o metanol, é necessária a remoção pelo menos do último, uma vez que pode ser reutilizado na própria planta e devido à sua toxicidade.

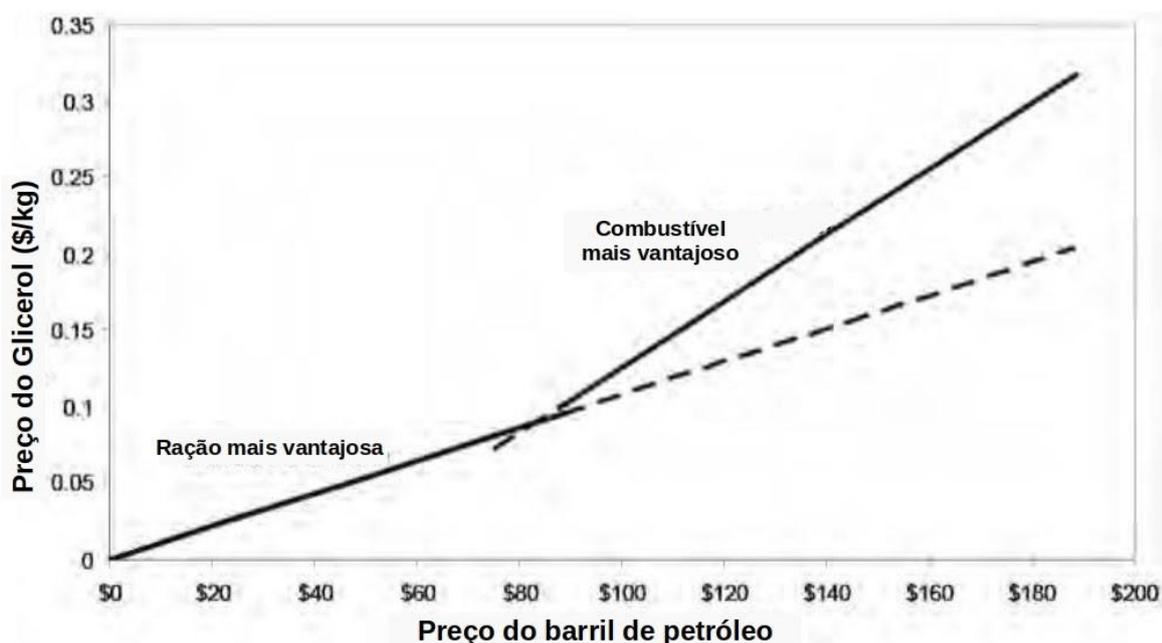
O glicerol também pode ser utilizado como alimento, em que disputa espaço diretamente com o milho, sendo misturado diretamente com este para diluição do teor de sais. O custo do milho puro, que regula a um preço de 18 (dezoito) a 20 (vinte) centavos de dólar por quilo consegue ser diminuído para 13 (treze) a 15 (quinze) centavos de dólar por quilo. Apesar de não ser significativa redução, isso propicia certa economia em milho, que pode ser utilizado em diversos outros ramos, estando incluída a produção de biocombustíveis na forma de etanol, especialmente nos EUA (ibid.).

O calor de combustão do glicerol em pureza de 90 a 94% representa cerca da metade do mesmo observado para o menor dos hidrocarbonetos, variando entre 44 a 50 MJ/kg. Possuindo cerca da metade do valor por quilograma de combustível líquido (\$0,50/kg a

\$1,00/kg), torna-se alternativa para utilização em caldeiras, por exemplo. Todavia contém maior teor de cinzas (ibid.).

No gráfico ilustrado na Figura 3, é possível comparar quão vantajoso se torna a utilização do glicerol na ração ou como combustível com base no preço do barril de petróleo. Observa-se que até aproximadamente \$100 por barril de petróleo, a melhor opção é seu emprego como alimento, quando então se converte em competidor direto ao combustível fóssil.

Figura 3: Comparação para utilização de glicerol como alternativa de alimento e combustível.



Fonte: KNOTHE, 2015.

Interessante alternativa é expressa também no mercado de poliésteres, uma vez que os grupos funcionais alcoóis do glicerol são capazes de reagir com ácidos carboxílicos (BEHR et al., 2008), todavia devido ao já consolidado mercado, e já que o glicerol acaba compondo apenas pequena proporção do produto final, baixo grau de aplicabilidade é encontrada.

Segundo VALLIYAPPAN et al. (2008), uma vez que o glicerol é um hidrocarboneto com átomos de oxigênio, o mesmo apresenta grande potencial para produção de gás de síntese, formado por hidrogênio ( $H_2$ ) e monóxido de carbono (CO). O primeiro pode ser empregado em células de combustível e reações de hidrogenação, enquanto que a combinação de ambos possibilita a síntese de diesel verde por meio de reações Fischer-Tropsch. Além disso, podem ser empregados na produção de energia por meio de sua combustão.

A obtenção do gás de síntese pode ser feita por meio de pirólise ou gaseificação com vapor, sendo que estudos realizados já demonstram a simplicidade e eficiência da gaseificação do glicerol (VALLIYAPPAN et al., 2008; STEIN et al., 1983), tanto com como também na ausência de catalisadores, diversas temperaturas e pressões.

### 2.3 Gaseificação

Segundo SPEIGHT (2020), gaseificação é o processo por meio do qual matéria orgânica, incluindo rejeitos e biomassa, pode ser convertida em energia elétrica, combustíveis e produtos químicos de alto valor. Tem sido empregado e desenvolvida há décadas como alternativa à combustão direta. Capaz de realizar a quebra em nível molecular, facilita a remoção de impurezas que poderiam gerar grandes despesas de tratamento para plantas industriais, além de possibilitar a utilização de energia que seria desperdiçada com rejeitos.

O processo de gaseificação em si consiste em uma ampla série de etapas de reação que convertem a matéria orgânica, composta por carbono, hidrogênio e oxigênio, além de impurezas como compostos nitrogenados e sulfurados e outros constituintes metálicos em gás de síntese, mistura de CO e H<sub>2</sub> e quantidade apreciável de outras espécies de hidrocarbonetos. Tal fenômeno procede com a utilização de um agente gaseificante, como ar, oxigênio e / ou vapor de água em um reator contendo a matéria-prima sob condições de temperatura, pressão e mistura controlada. Os subprodutos incluem os gases e cinzas formados pelas impurezas que fazem parte da matéria-prima, como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o metano (CH<sub>4</sub>), o vapor de água, H<sub>2</sub>O, o sulfeto de hidrogênio, H<sub>2</sub>S, o dióxido de enxofre, SO<sub>2</sub>, os óxidos de nitrogênio, NO<sub>x</sub>, o nitrogênio, N<sub>2</sub>, entre outros.

Várias são as variáveis envolvidas no processo, porém entre elas destacam-se o tipo de matéria-prima (seu estado físico e suas propriedades físico-químicas), a composição da mesma, o agente gaseificante utilizado, o meio de gaseificação e a termodinâmica e química envolvidas nas reações.

A matéria-prima utilizada geralmente é carbonácea, encontrando-se no estado sólido. Apesar da prerrogativa relativamente simples – converter o máximo possível do se encontra presente em gases, a verdade é que o fenômeno em si é extremamente complexo, sendo minimamente compreendido em termos moleculares. Todavia, de forma simples, pode-se resumir a gaseificação em cinco fenômenos físico-químicos distintos: secagem, pirólise, combustão, craqueamento e redução.

O primeiro processo, secagem, consiste na remoção da umidade do material antes que o mesmo ingresse na zona de pirólise do meio em que se procede a gaseificação. A premissa é a eliminação completa, porém a falha no cumprimento desta tarefa é um dos principais limitantes para a produção de uma mistura final com reduzida quantidade de potenciais poluentes atmosféricos.

Com a aplicação de calor em região de baixo teor de oxigênio, há a decomposição do material em líquidos, alcatrão e cinzas, na etapa de pirólise. Geralmente procede-se sob temperaturas da ordem de 300 °C, a depender da natureza do material carbonáceo empregado.

Realisticamente a combustão é a única das etapas em que se obtém energia térmica na gaseificação, uma vez que as reações químicas que acontecem são altamente exotérmicas. Assim, pode-se dizer que, se não é a única força-motriz, é no mínimo auxiliar na recuperação de calor para o processo anterior, de pirólise, e posterior, de redução.

O craqueamento é o processo térmico por meio do qual as moléculas mais pesadas são quebradas e decompostas em menores. É vital para garantir que o produto final do processo tenha as características adequadas para posterior processamento.

Por fim, na redução, há a remoção de átomos de oxigênio oriundos da combustão, garantindo maior poder combustível para os materiais presentes no meio. A depender do material e do meio físico empregados, geralmente é realizada com a injeção de dióxido de carbono ou vapor de água.

Ao final há a produção de espécies gasosas simples, como monóxido e dióxido de carbono (ibid.), junto ao hidrogênio, que compõe, junto ao primeiro, o gás de síntese (*synthesis gas – syngas*), com a utilização de quantidade controlada de oxigênio e / ou vapor de água.

Nota-se que, devido à capacidade de produção de hidrogênio, a gaseificação é vista como método consolidado para produção de hidrogênio a partir de matéria orgânica, sendo um dos processos mais versáteis para tal finalidade, apresentando impacto ambiental muito menor do que seria causado pela produção equivalente por meio de métodos de combustão.

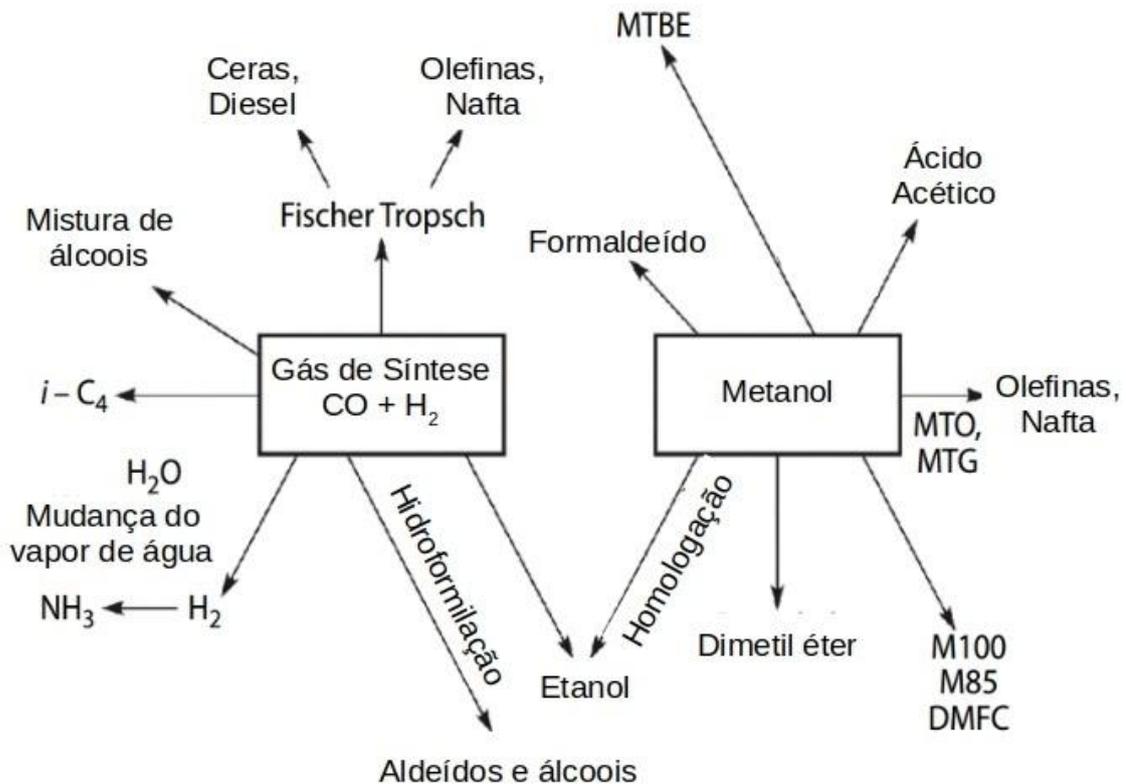
Junto a seu menor impacto ambiental, é potencialmente mais eficiente que a combustão direta da matéria-prima a ser utilizada, pois as condições propiciam a queima em temperaturas mais moderadas, diminuindo a produção de produtos tóxicos como dioxinas e furanos (ibid.). Igualmente, tal condição possibilita a eliminação de cinzas corrosivas, como cloretos metálicos e sais de potássio (ibid.).

Seu principal produto, o *syngas*, pode ser utilizado não só como combustível em si, mas também em células combustíveis, na produção de metanol e outros álcoois, ou em processos Fischer-Tropsch, o que acaba tornando ainda maior o leque de aplicações, como é possível observar na Figura 4. Mesmo podendo ser utilizado como combustível por si mesmo, a utilização do gás de síntese apenas como combustão não é indicada, tendo em vista que o calor de combustão do mesmo representa apenas cerca da metade do que o do gás natural, por exemplo. Assim, geralmente o *syngas* é utilizado como matéria-prima ou intermediário na síntese de produtos químicos de maior valor agregado.

De qualquer maneira, é importante salientar que a utilização deste produto da gaseificação angaria grande prestígio no sentido de produção de energia em estações termelétricas modernas movidas a gás. O uso de dois tipos diferentes de turbina, uma a gás e outras a vapor, permite uma redução de até 50%, em base volumétrica, na emissão de dióxido de carbono. Além disso, as emissões dos próprios gaseificadores são reduzíveis, uma vez que o CO<sub>2</sub> é passível separação antes da combustão, permitindo que maior quantidade de calor seja obtida.

A possibilidade de obter metanol e outros álcoois, como o etanol, bastante empregado nas plantas de biodiesel do país, a partir do gás de síntese oriundo da gaseificação apresenta especial importância para a indústria de biodiesel, uma vez que a mesma pode utilizá-lo diretamente no processo de transesterificação. Portanto, tal utilidade acabaria por propiciar maior integração dentro da planta.

Figura 4: Possíveis utilidades para o gás de síntese.



Fonte: Adaptado de SPEIGHT, 2020.

Tal flexibilidade da tecnologia de gaseificação é o que permite a refinarias e indústrias em geral o tratamento de praticamente qualquer subproduto ou rejeito para geração de produtos de alto valor na forma de eletricidade, vapor, hidrogênio e outros produtos baseados na síntese química, como o metanol, a amônia, o ácido acético e o formaldeído.

Além de realização da gaseificação, outro processo possível é a cogaseificação, em que rejeitos e / ou outros subprodutos são colocados junto ao material principal — geralmente carvão mineral —, permitindo o aproveitamento de equipamento(s) e processo(s) já pré-existentes. No entanto, tal situação enseja maiores cuidados, pois o controle fica mais complexo. Em alguns países, governos indicam que seria alternativa muito viável para gerir o lixo gerado em comunidades menores, uma vez que pode ser utilizado com o carvão.

Mesmo com a gaseificação do carvão estando bem estabelecida, a aplicação do mesmo processo ou da cogaseificação para biomassa ainda encontra-se em desenvolvimento incipiente, com estudos que buscam estimar a eficiência e o desempenho para diferentes tipos de alimentação, como resíduos de cana de açúcar, casca de arroz, palha de trigo, madeira, restos de produtos alimentícios, assim como subprodutos de diversos ramos industriais, como o glicerol produzido por indústrias de biodiesel (RODRIGUES, MUNIZ, MARCÍLIO, 2016).

Um dos fatores mais importantes a se considerar para que se obtenha performance é a manutenção do nível de umidade a níveis adequados antes de alimentar o gaseificador, uma

vez que a água presente seria vaporizada dentro do equipamento, absorvendo parte do calor necessário nas reações de pirólise e craqueamento, ou seja, resultando em gaseificação incompleta. Portanto, geralmente recomenda-se que o teor de umidade seja menor que 15% em massa antes de o material adentrar o equipamento. Contudo alternativas, como a utilização de água no estado supercrítico, permitem que a própria umidade seja utilizada como agente gaseificante, anulando desvantagens relacionadas a essa condição.

Outro fator a ser considerado é a proporção de minerais na matéria-prima. Tais substâncias formam cinzas e sinterizam-se, causando depósitos e corrosão no equipamento. Ainda maior importância adquire quando se trata de biomassa, pois geralmente contém maior quantidade de óxidos de metais alcalinos e sais, que são agentes extremamente fortes para a aceleração da deterioração do meio e prejudiciais ao controle satisfatório do processo.

## 2.4 Gaseificadores

Apesar da tendência de classificar a gaseificação com base nos seus resultados, como a energia produzida e a composição do gás de saída, a forma mais comum de classificar o processo se dá por meio do tipo de reator empregado e se o sistema opera ou não sob pressão.

Segundo SPRIGHT (2020), a principal diferença entre os gaseificadores se dá pelos seguintes fatores:

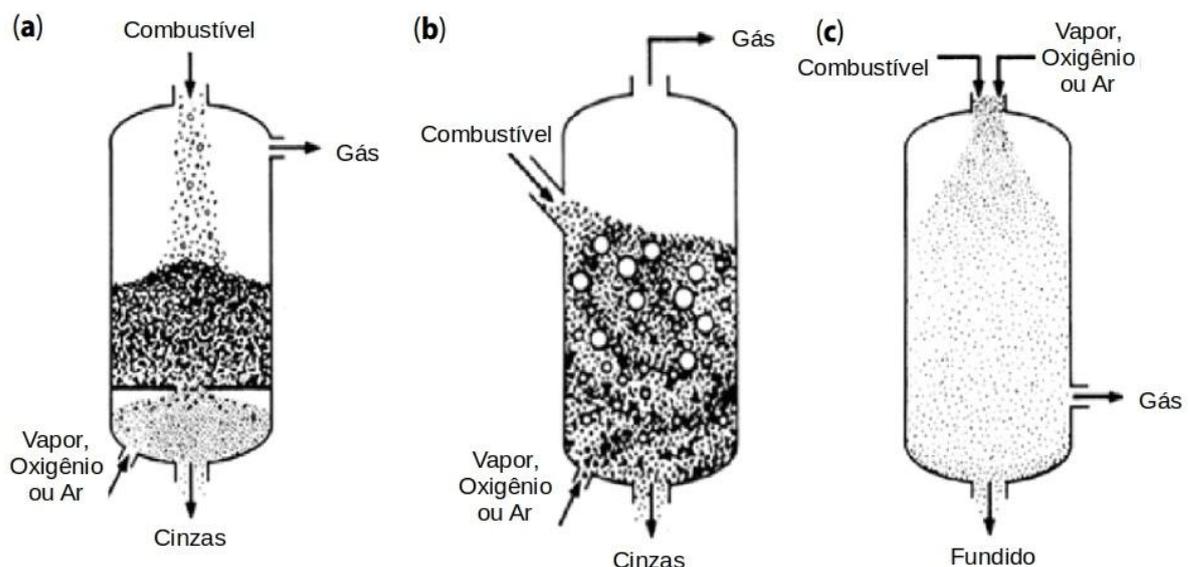
- Método de alimentação da matéria-prima e o modo como a mesma se move dentro do equipamento: a alimentação pode se dar pelas laterais ou pelo topo, sendo movida pela gravidade ou fluxos de ar.
- Oxidante ou agente gaseificante utilizado: geralmente baseado em ar, oxigênio ou vapor de água. O primeiro acaba diluindo o produto final, pois introduz grande quantidade de nitrogênio, prejudicando o processamento a montante.
- A amplitude térmica de operação;
- A forma como calor é provido dentro do gaseificador: seja por meio da combustão parcial da alimentação (aquecimento direto) ou via externa, com a circulação de substância inerte ou vapor (aquecimento indireto);
- Pressão de operação: pressões superiores à atmosférica, as quais proveem maior capacidade de produção em maiores capacidades, promovem a produção de hidrogênio e diminuem a exigência de equipamentos caros de purificação a montante. No entanto, sob pressões acima de 30 atm, o custo eleva-se tendo em vista a necessidade de pressurização da alimentação, e que o gaseificador precisa se tornar mais resistente do ponto de vista mecânico;

Ainda segundo o mesmo autor, tendo em vista a variedade de materiais que podem ser gaseificados — que podem incluir desde o mais tradicional, o carvão mineral, até rejeitos e resíduos mais variados, como biomassa, em conjunto aos diferentes agentes gaseificantes

que podem ser empregados — como vapor de água, água supercrítica ou ar, não existe solução única ou universal de gaseificador que abranja todas as possibilidades. Além disso, só com completo cuidado no projeto é possível viabilizar o processo, pois, devido à gaseificação demandar maior energia que a combustão, a obtenção de saldo positivo de energia gerada é significativamente mais complexa. Dessa maneira, encontram-se disponíveis no mercado quatro configurações de gaseificadores: os de leito fixo, sub-classificados em contracorrente ou concorrentes, os de leito fluidizado, os de arraste, e os que envolvem a utilização de sal(is) ou metal(is) derretidos, que não serão tratados nesta revisão.

Cada um dos equipamentos operará satisfatoriamente com base em parâmetros de estabilidade, qualidade do produto, eficiência e perda de carga a depender de propriedades do combustível, sendo que entre as quais se pode citar: calor de combustão, teor de umidade, produção de voláteis, teor de minerais (os quais possuem tendência a formar cinzas), composição química e reatividade das cinzas formadas, e reatividade, distribuição de tamanho, densidade e tendência à carbonização da alimentação (ibid.). Por conseguinte, a escolha do gaseificador adequado estará à mercê de tais fatores.

Figura 5: Gaseificadores mais empregados: (a) de leito fixo, (b) de leito fluidizado, (c) de arraste.



Fonte: Adaptado de SPRIGHT, 2020.

#### 2.4.1 Gaseificadores de Leito Fixo

Os gaseificadores mais comumente utilizados são os de contracorrente, em que a matéria-prima a ser gaseificada ingressa no topo do equipamento, enquanto que o gaseificante é introduzido na extremidade inferior. Operam sob pressões moderadas, variando entre 25 a 30 atmosferas. Seu modo de operação é exemplificado na Figura 5(a).

O vaso frequentemente possui grades que permitem a retenção do combustível, enquanto o agente gaseificante passa através dos suportes, reage com o material, com o gás então produzido saindo no topo. Calor é fornecido internamente ou por meio de fontes

externas. Devido a tal mecanismo de operação, os gaseificadores de leito fixo também são conhecidos como de leito descendente ou leito móvel.

As cinzas podem ser removidas em estado sólido ou fundido, a depender da sua composição química e da temperatura atingida dentro do reator. A fim de que as cinzas atinjam o último, é necessária maior proporção de gaseificante em relação ao carbono da alimentação, para que as reações químicas aqueçam suficientemente o material e o fundam.

A principal vantagem da operação em contracorrente se deve à eficiência de troca térmica do processo, porquanto o gás produzido, que se encontra a altas temperaturas, acaba por secar e aquecer a alimentação que ingressa no equipamento, minorando os efeitos da umidade da mesma, ou seja, permitindo que materiais mais úmidos, especialmente biomassa e resíduos sólidos urbanos possam ser processados. Além disso, entre outros pontos positivos, pode-se citar os relativos baixo custo e simplicidade do processo, e o fato de tal tecnologia já estar consolidada no mercado.

A outra opção é operar com correntes concorrentes de gaseificante e alimentação, em que o primeiro ingressa ao equipamento em conjunto com o primeiro, a partir do topo, em fluxo direcionado de cima para baixo, o que permite chamar também tais gaseificadores de corrente descendente (de gaseificante), frente ao tradicional, em que o ingresso do gaseificante se dá na extremidade inferior, desenvolvendo corrente ascendente.

Essa alternativa exige que calor seja fornecido ao topo do leito, seja por meio da combustão de certa fração do combustível ou por meio de fontes externas. Ainda assim o gás produzido sai a altas temperaturas, o que torna essa configuração tão eficiente quanto a outra. No entanto, mesmo que tal conformação permita um controle mais simplificado, sua capacidade de processar matéria-prima com maiores teores de umidade é significativamente menor: permite apenas teores máximos entre 10% a 25%, enquanto que a operação ascendentes pode trabalhar com teores de até 50%.

#### 2.4.2 *Gaseificadores de Leito Fluidizado*

Nestes gaseificadores, que estão ilustrados na Figura 5(b), partículas sólidas do combustível são suspensas devido à corrente ascendente do agente gaseificante, rico em oxigênio. Para manter o estado fluidizado do meio, fatores como o tamanho das partículas e a velocidade do gás devem ser levados em conta. O ingresso do combustível se dá pelas laterais, enquanto que o gás ingressa na parte inferior. As temperaturas atingidas são menores, até para evitar a sinterização das partículas, o que poderia comprometer a fluidização.

O estado do meio permite que o sólido recircule de maneira muito efetiva e, conjuntamente ao tamanho mais fino do mesmo, confere maior contato íntimo entre gaseificante e combustível, já que maior área superficial é exposta. Assim, taxas de reação são mais rápidas.

Em comparação aos reatores de leito fixo, as fronteiras entre as etapas de gaseificação — secagem, pirólise, oxidação e redução — não são tão óbvias, tendo em vista a homogeneidade do sistema, que permite que as mesmas ocorram ao longo de praticamente todo o volume do equipamento. Isso resulta em temperaturas menores e constantes, sem

observação de pontos de calor, assim como menores tempos de residência. Além disso, componentes sulfurados e clorados da alimentação se ligam aos inertes, diminuindo os problemas de *fouling* e manutenção. Portanto, gaseificadores de leito fluidizado apresentam tanta ou até superior aptidão para trabalho com biomassa, por exemplo.

Contudo apresentam desvantagens, dado às particularidades de operação: a conversão inicial é menor, exigindo ciclos a montante do gaseificador, sendo comum a passagem dos produtos por ciclones, que separam o sólido que ainda não reagiu completamente; a necessidade de matéria-prima sólida fina, pois só assim torna-se viável sua fluidização.

Para a eficiente operação, o projeto e controle desses gaseificadores são de extrema importância, uma vez que os transportes de massa e calor tanto dos sólidos quanto dos gaseificantes dentro do equipamento definem a eficiência atingível. Torna-se imprescindível a avaliação de parâmetros como a massa específica, o tamanho, o formato e a composição do particulado, assim como a velocidade do gás.

### 2.4.3 Gaseificadores de Arraste

Estes gaseificadores funcionam com a introdução concomitante de combustível sólido particulado fino ou líquido com o gaseificante, o que acaba formando uma suspensão após ingresso no gaseificador, como ilustrado na Figura 5(c). Operam sob as condições de temperaturas e pressão mais elevadas entre os três apresentados, com fluxo muito turbulento.

A natureza mais severa do meio causa alta e rápida conversão do combustível, com baixos tempos de residência necessários. Conseguem consumir praticamente a totalidade do alcatrão produzido, proporcionando um gás mais limpo, e derretem os minerais presentes, transformando-os em um fundido vítreo inerte.

Entre as desvantagens frente aos outros gaseificadores, salienta-se a exigência de que o particulado seja ainda mais fino que o que seria necessário na operação com os de leito fluidizado, e as próprias condições de operação. Devido ao baixo tempo de residência, temperaturas mais altas são necessárias, fazendo com que o gás deixe o equipamento sob condição térmica tão extrema que obriga etapas de resfriamento a montante (apesar da possibilidade de reaproveitamento da energia). As pressões podem chegar a até 50 atm, o que exige maior resistência do gaseificador. O conjunto destes fatores exige projetos mais sofisticados de equipamento, que também necessitará de materiais de construção e *designs* mais robustos para suportar o meio.

## 2.5 Gaseificação com Água Supercrítica

Como mencionado nas seções anteriores, um dos principais problemas relacionados à gaseificação de biomassa, rejeitos e subprodutos em geral é seu típico alto teor de umidade, exigindo processos prévios de secagem ou maior tempo de residência, com eficiências significativamente menores em comparação à operação com alimentação mais seca, o que torna o processo mais oneroso. Uma forma de contornar tal situação é transformar essa desvantagem em uma vantagem: utilizar a própria água presente na matéria-prima como mediador e reagente.

Segundo CORREA e KRUSE (2018), a gaseificação hidrotérmica é um processo de conversão de biomassa que ocorre em pressões consideravelmente maiores (aproximadamente 30 MPa), mas temperaturas relativamente inferiores (em torno de 600 °C), comparado à reforma e gaseificação seca (800-1200 °C). Além disso, como a própria denominação indica, a água é empregada como agente gaseificante. No tocante a esse método, pode-se dividi-lo em três subcategorias:

- Reforma em fase aquosa: com temperatura variando entre 215-265 °C, constando entre os principais produtos H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. É possível obter hidrogênio mesmo em tais condições subcríticas, porém o combustível deve estar diluído (até 1%), sendo necessária a concomitante utilização de catalisadores de metais nobres. Mesmo assim, a hidrólise é lenta, dificultando a gaseificação de matérias-primas de maior massa molar, como a celulose e a lignina.
- Gaseificação catalisada sob condições quase-críticas: se dá no intervalo de 350-400 °C, com o metano (CH<sub>4</sub>) como principal produto. Catalisadores auxiliam para que o CO produzido seja convertido em CH<sub>4</sub>.
- Gaseificação com água supercrítica (SCWG): conduzida em temperaturas acima do ponto crítico, geralmente acima de 500 °C, com o H<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub> entre os produtos principais. Apresenta altas taxas de conversão, porém depende fortemente das condições de operação, da alimentação, natureza do catalisador (se utilizado) e *design* do reator.

Este último processo se tornou objeto de inúmeros estudos nos anos recentes, sendo visto como promissor para gaseificação tanto de biomassa quanto de hidrocarbonetos em geral. Isso se deve às propriedades únicas da água em seu estado supercrítico.

Segundo BERMEJO e COCERO (2006), em uma mistura líquido-vapor típica, conforme a temperatura aumenta, o líquido se torna menos denso; com o aumento da pressão, o vapor torna-se mais denso. Assim, se ambas as condições termodinâmicas forem aumentadas simultaneamente, atinge-se um ponto em que a fronteira entre ambas fases deixa de ser visível, quando as massas específicas de ambas se tornam idênticas. À condição que caracteriza este estado físico dá-se o nome de “ponto crítico”, sendo o fluido acima da temperatura crítica T<sub>c</sub> denominado “fluido supercrítico” (SCF). O fluido supercrítico é de certa forma especial, pois apresenta simultaneamente propriedades de líquido e vapor, o que abre portas para o desenvolvimento de processos que não seriam passíveis de realização utilizando apenas um dos dois estados convencionais. Visto que a solubilidade de produtos no fluido supercrítico é função da massa específica do último, pode-se dizer que SCFs são, na verdade, solventes ajustáveis. O dióxido de carbono e a água figuram como as substâncias mais utilizadas em estado supercrítico.

Apesar de a água ser um líquido conhecidamente polar em condições ambientes, a polaridade da mesma muda em função da temperatura e pressão, sendo que, no estado supercrítico, à temperatura de 374 °C (647K) e pressão de 22,12 MPa (aproximadamente 220 atmosferas), um fenômeno interessantíssimo ocorre: a água se torna apolar, completamente miscível a substâncias orgânicas, uma vez que o número de ligações de hidrogênio é menor e sua força mais fraca (ibid.). Além disso, sob tais condições torna-se

completamente miscível com o oxigênio, criando ambiente reacional muito homogêneo para processos de oxidação e gaseificação.

Segundo GUO et al. (2007), o primeiro registro sobre a gaseificação com água supercrítica de que se tem notícia foi a patente concedida, em 1978, à Modell e colaboradores, que reportaram ter gaseificado glicose e serragem com um catalisador em condições próximas ao ponto crítico da água. Desde então, diversos outros estudos surgiram, como a utilização de catalisadores à base de níquel (ELLIOT et al., 1993), gaseificação de celulose e lignina (YOSHIDA e MATSUMURA, 2001), hidrogênio produzido pelo processamento de açúcares e alcoóis com catalisadores de platina (CORTRIGHT, DAVDA e DUMESIC. 2002), entre outras.

Para o glicerol em particular, a quantidade de trabalhos experimentais ainda não é significativa (menos de 10 até 2012), segundo GUO et al. (2012). ANTAL et al. (1985) estudaram a decomposição do glicerol a 500 °C e 34,5 MPa, descobrindo que os gases produzidos continham H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. KERSTEN et al. (2006), por sua vez, apontaram que, na ausência de catalisadores, apenas soluções diluídas podem ser gaseificadas eficientemente. Seguiram, então, diversas pesquisas sobre a utilização de catalisadores. ONWUDILI e WILLIAMS (2010) foram os pioneiros na gaseificação direta, em meio supercrítico aquoso, de subproduto oriundo de uma planta de biodiesel, contendo proporções de mássicas de 20,8, 42,3 e 33,1% de metanol, glicerol e ésteres metílicos de ácidos graxos, respectivamente, obtendo produto gasoso contendo até 90% de hidrogênio em volume.

As reações químicas que acontecem no decorrer do processo de gaseificação de água supercrítica são complexas, porém podem ser simplificadas como visto na **Tabela 2**, em que os valores de x e y representam as proporções molares de H/C e O/C, respectivamente. Baseado na informação da natureza das reações, e tendo como objetivo a obtenção da maior quantidade possível de hidrogênio, é indicada a utilização de altas temperaturas, favorecendo a reação de reforma a vapor (2), em detrimento da de metanação (4).

GUO et al. (2013) publicaram estudo sobre a cinética da gaseificação com água supercrítica do glicerol, estabelecendo modelos para sete reações típicas do processo, identificando de alguns dos principais intermediários envolvidos.

Mesmo com tais avanços, um melhor entendimento completo do processo ainda é necessário, e, neste sentido, simulações de dinâmica molecular reativa podem ser de grande auxílio.

**Tabela 2:** Principais reações na gaseificação com água supercrítica.

#	Nome	Reação	Natureza
(1)	Global	$\text{CH}_x\text{O}_y + (2-y)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + (2-y+x/2)\text{H}_2$	Endotérmica
(2)	Reforma a vapor	$\text{CH}_x\text{O}_y + (1-y)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + (1-y+x/2)\text{H}_2$	Fortemente endotérmica
(3)	Reação de deslocamento gás-água (RMV)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Levemente Exotérmica
(4)	Metanação	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Fortemente Exotérmica

Fonte: Autoria própria, baseado em GUO et al. (2007) e RODRIGUEZ et al. (2017).

## 2.6 Dinâmica Molecular

Método de simulação computacional baseado na resolução do problema de muitos corpos originado das leis de Newton, a dinâmica molecular é utilizada para estudar uma grande diversidade de fenômenos físico-químicos (RAPAPORT, 2004), como transições de fase, vibrações, escoamentos, adsorção, absorção, deformações mecânicas, reações químicas, entre outros. Mais especificamente, esta técnica permite analisar fenômenos em escala atômica, em intervalos de tempo na faixa de fs-ns e escalas de comprimento de nanômetros (ibid.).

As simulações são realizadas a partir de um modelo para o sistema (sólido, líquido, gás) desenvolvido em escala atômica, em que as partículas e suas respectivas velocidades são inicialmente definidas. Por meio da integração numérica das equações de movimento newtonianas abaixo dispostas (SCHRADER, 2018), obtém-se a evolução do sistema ao longo do tempo (trajetórias atômicas).

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \sum_{j=1; j \neq i}^N F_{ij} \quad (2.1)$$

$$F_{ij} = - \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (2.2)$$

$$\bar{v}_i(t) = \frac{d\bar{r}_i}{dt} \quad (2.3)$$

$$\bar{v}_i(t) = [v_x(t) \ v_y(t) \ v_z(t)] \quad (2.4)$$

$$\bar{r}_i(t) = [x(t) \ y(t) \ z(t)] \quad (2.5)$$

em que  $m_i$  representa a massa da partícula  $i$ ,  $r_i$  o vetor posição das partículas,  $t$  o tempo,  $F_{ij}$  a força que partícula  $i$  exerce sobre a  $j$ ,  $U(r_{ij})$ , a energia potencial interatômica,  $r_{ij}$  o vetor distância entre as partículas  $i$  e  $j$ , e  $v_i$ , o vetor velocidade de cada partícula.

O resultado obtido por este procedimento (trajetórias dinâmicas dos átomos – posições e velocidades) pode ser encarado como um conjunto discreto de microestados para as condições impostas (número de átomos, volume e energia total). Caso a hipótese ergódica seja satisfeita, as propriedades de um sistema macroscópico podem ser inferidas a partir de médias desse conjunto. Assim, por meio dos dados dos microestados ao longo da simulação, torna-se possível obter as informações termodinâmicas e físicas pertinentes sobre o sistema, como a energia cinética, assim como a energia potencial, velocidade, a pressão, a temperatura, etc.

Uma análise inicial permite constatar que tal método de resolução das equações levará a um grupo microcanônico (*ensemble*) NVE, isto é um sistema em que o número de átomos, volume e energia permanecem constantes ao longo do tempo. No entanto, nem sempre este é o ambiente que se deseja reproduzir. Por conseguinte, foram desenvolvidos algoritmos chamados de termostatos e barostatos para controle de temperatura e pressão, permitindo analisar processos em outras condições, como no ensemble canônico NVT (número de átomos, volume e temperatura constantes) e NPT (número de átomos, pressão e temperatura constantes), utilizado neste estudo, entre outros possíveis.

Entre os diversos termostatos/barostatos desenvolvidos, o método de Nosé-Hoover é um dos mais usados. Ele emula uma situação análoga à um banho termostático envolvendo o sistema, que mantém a temperatura constante, assim como o contato mecânico com um pistão, que controla a pressão ao alterar o volume da caixa de simulação.

### 2.6.1 Dinâmica Molecular Reativa

Como se nota na Equação 2.2, as forças de interação entre os corpos (partículas) em uma simulação são determinadas por meio de potenciais interatômicos clássicos ou campos de força. Estes consistem em funções analíticas com parâmetros empíricos, ajustados usando cálculos de mecânica quântica e/ou dados experimentais.

O ajuste de parâmetros adequado a cada situação (composição química, natureza das interações, etc.) é essencial para que os resultados obtidos em simulações consigam reproduzir o mais fielmente possível as condições reais, assegurando a confiabilidade das hipóteses e conclusões levantadas a partir da dinâmica molecular.

Uma alternativa é a descrição das interações através de cálculos de estrutura eletrônica via mecânica quântica, baseados em primeiros princípios (não requerendo parâmetros ajustados para cada situação). No entanto, esta apresenta um maior custo computacional envolvido, limitando sua aplicação em situações onde um grande número de átomos e/ou longo intervalo de simulação é requerido. Simulações de dinâmica molecular clássica permitem simulações com milhões de átomos, enquanto que baseadas em primeiros princípios são restritas a poucas centenas. Salienta-se, contudo, que a dinâmica molecular realizada com parâmetros corretos permite o estudo de diversos fenômenos com grande precisão, com um custo computacional significativamente inferior.

No intuito de estudar reações químicas em simulações de MD clássica, foram desenvolvidos diversos campos de força parametrizáveis que permitem descrever a quebra e a formação de ligações químicas, chamados de *potenciais reativos*. Entre elas, destaca-se o ReaxFF (*Reactive Force Field*), desenvolvido por VAN DUIN e colaboradores (2001). Ele utiliza

uma relação geral dependente da distância interatômica e a ordem de ligação, além de conter termos responsáveis por interações física e eletrônicas não relacionadas diretamente a ligações químicas, como potenciais de Coulomb e de Morse (van der Waals), apresentando resultados de qualidade similar aos de mecânica quântica quando corretamente parametrizados, porém com rapidez ordens de magnitude maior. A equação que descreve o sistema em uma simulação que utiliza o ReaxFF encontra-se abaixo.

$$E_{sist} = E_{ligações} + E_{sobre} + E_{sub} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (2.6)$$

onde  $E_{sist}$  representa a energia do sistema como um todo,  $E_{ligações}$ , a relacionada a ligações químicas,  $E_{sobre}$ , a de penalizações por sobrecoordenação,  $E_{sub}$ , a de penalizações por subcoordenação,  $E_{val}$ , a de ângulos de valência,  $E_{pen}$ , a de penalizações por ângulos de valência,  $E_{tors}$ , a de ângulos de torção,  $E_{conj}$ , a de efeitos de conjugação,  $E_{vdWaals}$ , a oriunda das interações de van der Waals, e  $E_{Coulomb}$ , a de interações eletrostáticas de Coulomb. Uma descrição completa dos cálculos envolvidos em cada termo está disponível no estudo original (VAN DUIN et al., 2001).

Desde a concepção do ReaxFF, diversas parametrizações foram desenvolvidas e publicadas para variadas espécies químicas e as mais diversas aplicações, como combustão (BHOI, BANERJEE e MOHANTY; 2014), explosão (REZA e ZHANG; 2013), catálise (ZOU e VAN DUIN; 2012), adsorção (ZHU, MONTI e MATHEW; 2018), pirólise (LIU et al., 2011), etc. Uma parametrização muito importante foi desenvolvida por LIU et al. (2011), que incluiu termo representante das forças de dispersão de London na equação do ReaxFF, permitindo descrição mais apurada das interações em sólidos cristalinos. O mesmo já foi aplicado em estudos anteriores de pirólise sob alta pressão DA SILVA (2018) e foi o escolhido para as simulações deste trabalho.

### 2.6.2 Dinâmica Molecular Reativa de Gaseificação com Água Supercrítica

Recentemente, foram publicados alguns trabalhos empregando simulações de dinâmica molecular reativa no estudo da gaseificação de diversas substâncias, utilizando água supercrítica como agente gaseificante.

Jin e colaboradores (JIN et al. 2016) combinaram simulações de dinâmica molecular com o ReaxFF e cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) para analisar a produção de hidrogênio na gaseificação do furfural em água supercrítica, importante intermediário em processos de despolimerização de biomassa lignocelulósica. Entre seus principais resultados está a estimativa da energia envolvida na abertura do anel cíclico (266,49 kJ/mol), e uma explicação da importância da água no estado supercrítico para a eficiência do processo: sua quebra forma radicais  $H\bullet$  e  $OH\bullet$ , de grande relevância ao mecanismo reacional, e seus átomos contribuíram em até 70% de todo o  $H_2$  produzido.

Foi estudado pelo mesmo grupo (JIN et al., 2018) a SCWG do antraceno e furfural, também com a combinação de simulações MD e cálculos DFT, porém em meio catalítico, na presença de Cu e Ni. Os catalisadores contribuíram para aumentar a produção de radicais  $H\bullet$ , assim como a produção de CO.

JIANG et al. (2017) investigaram a produção de *syngas* via SCWG, em MD reativa com ReaxFF, do benzo(a)pireno (BaP). A partir de diferentes proporções iniciais de BaP,  $H_2O$  e  $O_2$ ,

em diferentes temperaturas, foram determinados a constante de reação e alguns dos principais mecanismos de reação envolvidos.

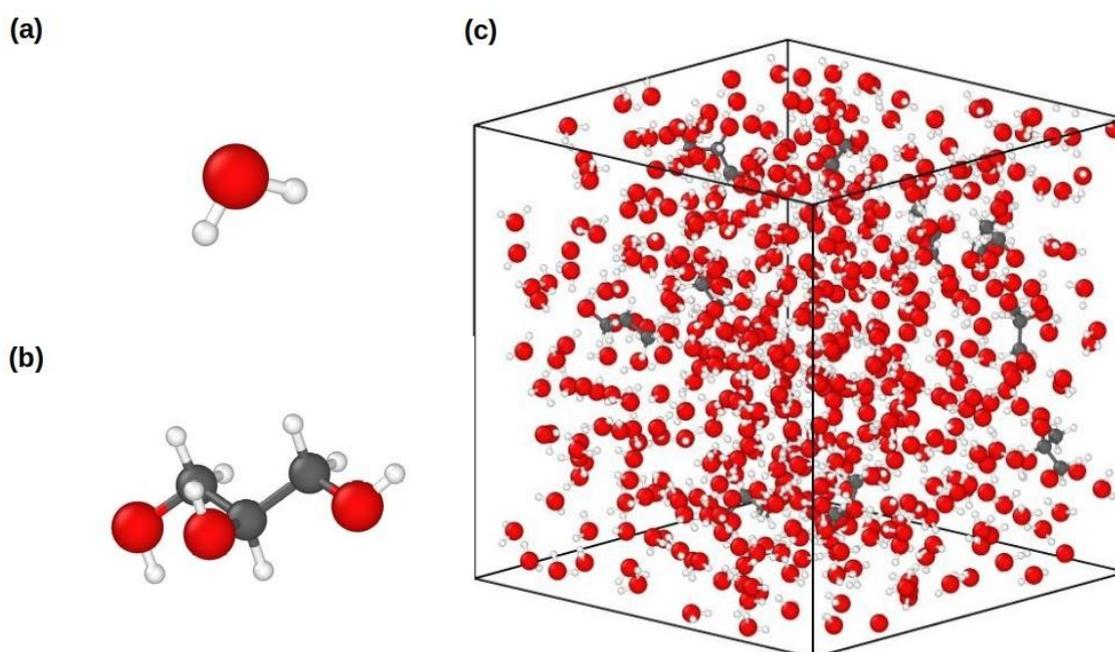
A gaseificação em água supercrítica do carvão mineral foi simulada com ReaxFF no estudo de JIN et al. (2018). Com diferentes concentrações iniciais, mantendo a massa específica inicial do sistema constante e sob variadas temperaturas. Determinou-se que a quantidade de H<sub>2</sub> produzida varia linearmente com a temperatura e a razão água/carvão.

### 3 Metodologia

A fim de investigar possíveis mecanismos e intermediários de importância nas reações do processo de gaseificação com água supercrítica do glicerol, o presente trabalho empregou a dinâmica molecular reativa com ReaxFF na reação de gaseificação do glicerol via água supercrítica. Os resultados obtidos serão comparados com dados experimentais para fins de validação, assim como trazer novas informações.

Partindo de moléculas de água e glicerol, mostradas nas Figuras 6(a) e 6(b), respectivamente, foi construída caixa de simulação em formato cúbico, nas dimensões 25x25x25Å, na quantidade de 500 moléculas de água para 10 de glicerol, mantendo uma fração mássica de 10% do último, conforme experimento realizado por GUO et al. (2012) em reator tubular de fluxo contínuo, utilizando o *software* Packmol (MARTÍNEZ et al., 2009), obtendo-se uma quantidade de átomos igual a 1640. A massa específica inicial foi calculada de forma a ser a mais próxima possível à da água, 1 g/cm<sup>3</sup>. O resultado pode ser visto na Figura 6(c).

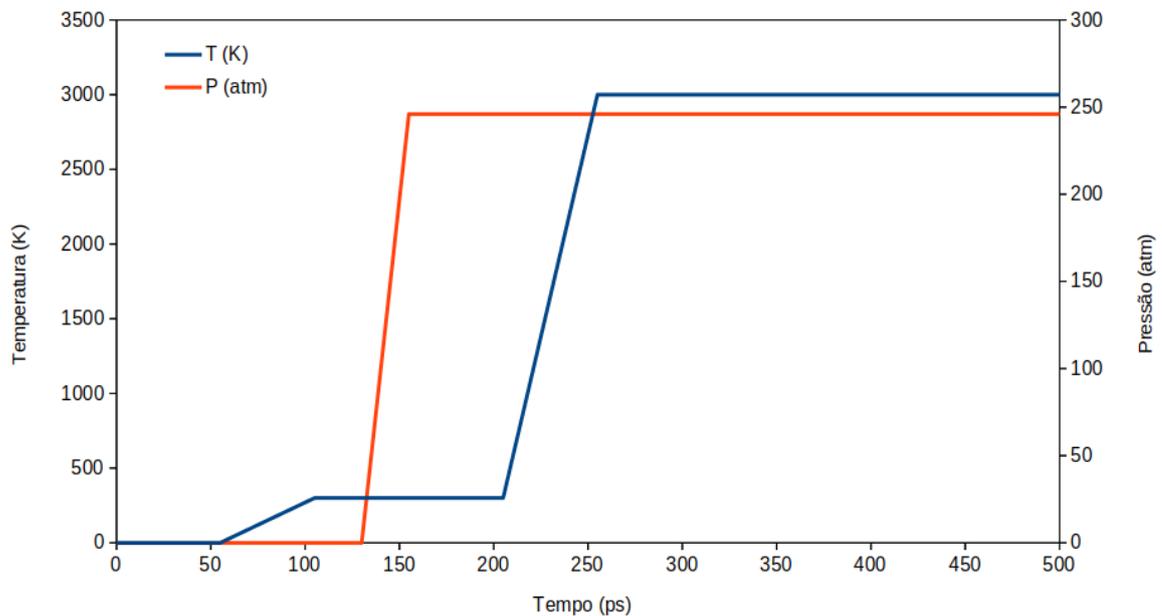
Figura 6: Moléculas de (a) água e (b) glicerol, combinadas para resultar na (c) caixa inicial.



Fonte: Autor.

Para realização das simulações foi empregado o pacote computacional *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS), amplamente empregado em pesquisas envolvendo dinâmica molecular. Foram utilizados em média quatro núcleos físicos em processamento paralelo, cada um com *clock* de 3,1 GHz, em um computador com sistema operacional Linux. O potencial interatômico utilizado foi o ReaxFF com a parametrização de LIU et al. (2011), já empregado em reações de pirólise e com compostos instáveis. O passo de tempo da simulação foi de 0,1 fs, adequado às condições empregadas, e o controle de pressão e temperatura foi realizado com o barostato e termostato de Nosé-Hoover, com parâmetros de amortecimento de 10<sup>2</sup> passos de tempo para a temperatura, e de 10<sup>5</sup> para a pressão.

Figura 7: Procedimento utilizado para as condições termodinâmicas da simulação.



Fonte: Autor.

Para a realização da simulação em si, o seguinte algoritmo foi empregado, conforme ilustrado na Figura 7:

1. Minimização de energia: durando 55 ps (picosegundos), à temperatura de 0K e pressão nula. Procedimento padrão para que as distâncias interatômicas se equilibrem de maneira a manter o sistema coeso com base no campo de força utilizado.
2. Aquecimento até condição de temperatura ambiente: durante 50 ps a temperatura do sistema foi elevada de 0 até 300K, mantendo a pressão nula. Dessa maneira leva-se o sistema a condições ambientes, podendo-se estudar seu comportamento sob tais condições.
3. Equilíbrio em temperatura ambiente: durante 25 ps a temperatura foi mantida à 300K, com a mesma pressão anterior, visando ao equilíbrio termostático.
4. Pressurização à temperatura constante: durante 25 ps, pressurizou-se o sistema, indo de 0 a 246 atm, acima da pressão crítica, sob temperatura ambiente. Tal procedimento emularia a pressurização prévia a que se deve submeter a alimentação do gaseificador antes do processo propriamente dito.
5. Equilíbrio em alta pressão e temperatura ambiente : durante 50 ps, a pressão e a temperatura foram mantidas constantes a 246 atm e 300K, respectivamente. Assim, como já feito no terceiro passo, o sistema pode atingir o equilíbrio barostático.
6. Aquecimento para gaseificação: durante 50 ps, a temperatura foi elevada de 300 a 3000K, sendo a pressão mantida constante em 246 atm. Para que o processo

possa ser observado em tempo viável de simulação, empregam-se altas temperaturas para acelerar a cinética.

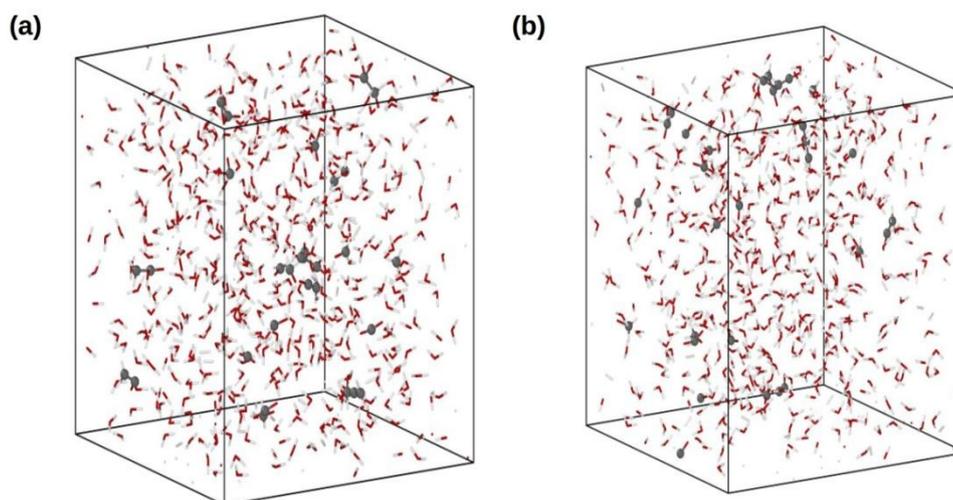
7. Reações de gaseificação: durante 2 ns o sistema foi mantido submetido a pressões e temperatura constantes de 246 atm e 3000K, nesta ordem, permitindo que as reações químicas fossem realizadas.

Informações detalhadas das espécies químicas, posições atômicas e ligações presentes em intervalos de tempo fixo são exportáveis por meio de algoritmos internos do LAMMPS (*fixes*), as quais foram captadas a cada 2,5, 1,0 e 2,5 ps, respectivamente. A partir dos arquivos gerados com essas informações, as trajetórias atômicas foram então processadas, sendo as imagens geradas por meio do uso do *software* Ovito (STUKOWSKI, 2009), enquanto que as reações observadas e foram determinadas com a ferramenta ChemTraYzer (DÖNTGEN, 2015; *ibid.*, 2018; KRÖGER, 2017), com base nos dados de ligações interatômicas.

## 4 Resultados

Como é possível observar na Figura 8, houve completa decomposição do glicerol inicialmente presente. As severas condições termodinâmicas e a característica oxidativa do meio fizeram com que grande quantidade de moléculas gasosas fosse sintetizada, destacando-se entre elas o  $H_2$  e o  $CO_2$ .

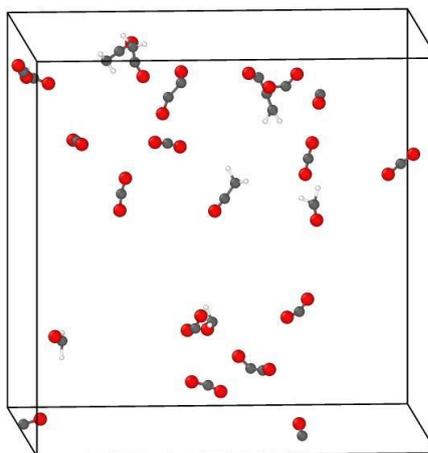
Figura 8: Caixa de simulação (a) após 1 ns sob 3000K, e (c) ao final.



Fonte: Autor.

A Figura 9 dispõe apenas as espécies orgânicas observadas ao final da simulação. Predomina  $CO_2$ , um dos principais produtos gasosos obtidos com gaseificações em meio supercrítico aquoso. Além disso, há algumas espécies intermediárias em relação à reação global, como o metanal ( $CH_2O$ ), o monóxido de carbono ( $CO$ ) e a etenona ( $C_2H_2O_2$ ), denotando que o tempo de simulação não foi suficiente para atingir a estabilização.

Figura 9: Caixa ao final da simulação com apenas as moléculas contendo carbono.

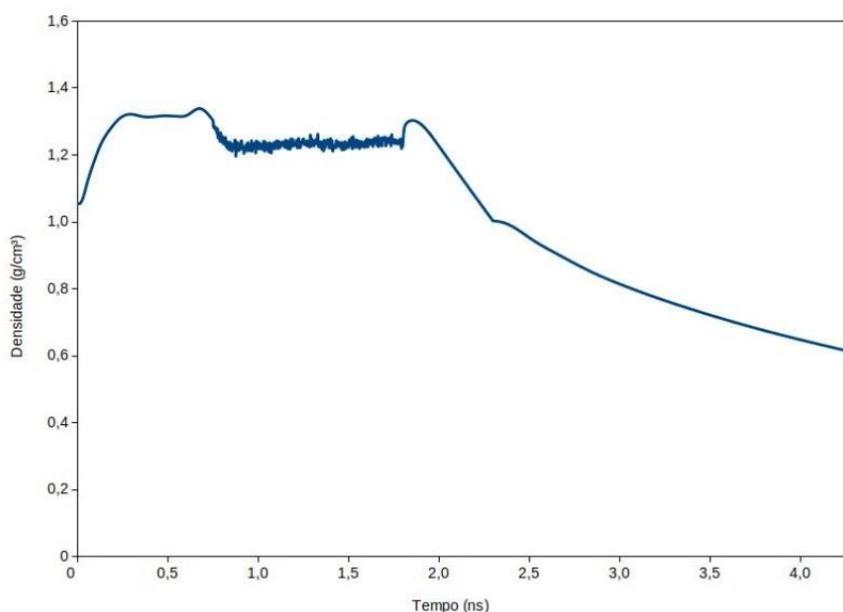


Fonte: Autor.

Apesar de não ser o foco principal do trabalho a avaliação da acurácia do potencial interatômico utilizado, é possível avaliar sua predição com as informações da massa

específica do meio, ilustrada na Figura 10. A mesma iniciou em  $1,05 \text{ g/cm}^3$ , próximo à da água, porém aumentou durante a minimização de energia para  $1,3 \text{ g/cm}^3$ , caracterizando erro relativo de aproximadamente 30%. Após aquecimento até 300K, houve uma diminuição para  $1,2 \text{ g/cm}^3$ , o que ainda representa erro de 20%, não sendo observada mudança significativa quando da compressão ainda sob mesma temperatura. A súbita mudança observada em torno de 1,8 ns se dá devido ao aquecimento até 3000K, que estimulou rápidas reações químicas, com a formação de espécies gasosas.

Figura 10: Massa específica do meio observada ao longo da simulação.



Fonte: Autor.

Embasado nas análises das espécies que evoluíram durante a simulação, foi possível determinar as reações químicas que aconteceram no decorrer do processo. A relação dessas observações encontra-se disponível na **Tabela 3**, com ilustrações na Figura 11. Foram observadas dezenas de eventos de formação e quebra de ligações a partir das interações interatômicas, porém algumas se destacam, conforme indicado na tabela.

Dado às severas condições de temperatura da simulação (3000K), não surpreende a observação de que as reações intermediadas por espécies radiculares predominem no processo. Assim, como pode ser observado nas reações de números 1 a 7, e 12, na **Tabela 3**, grande quantidade de radicais  $\text{H}\bullet$  e  $\text{OH}\bullet$  são produzidos a partir de interações entre os aglomerados de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .

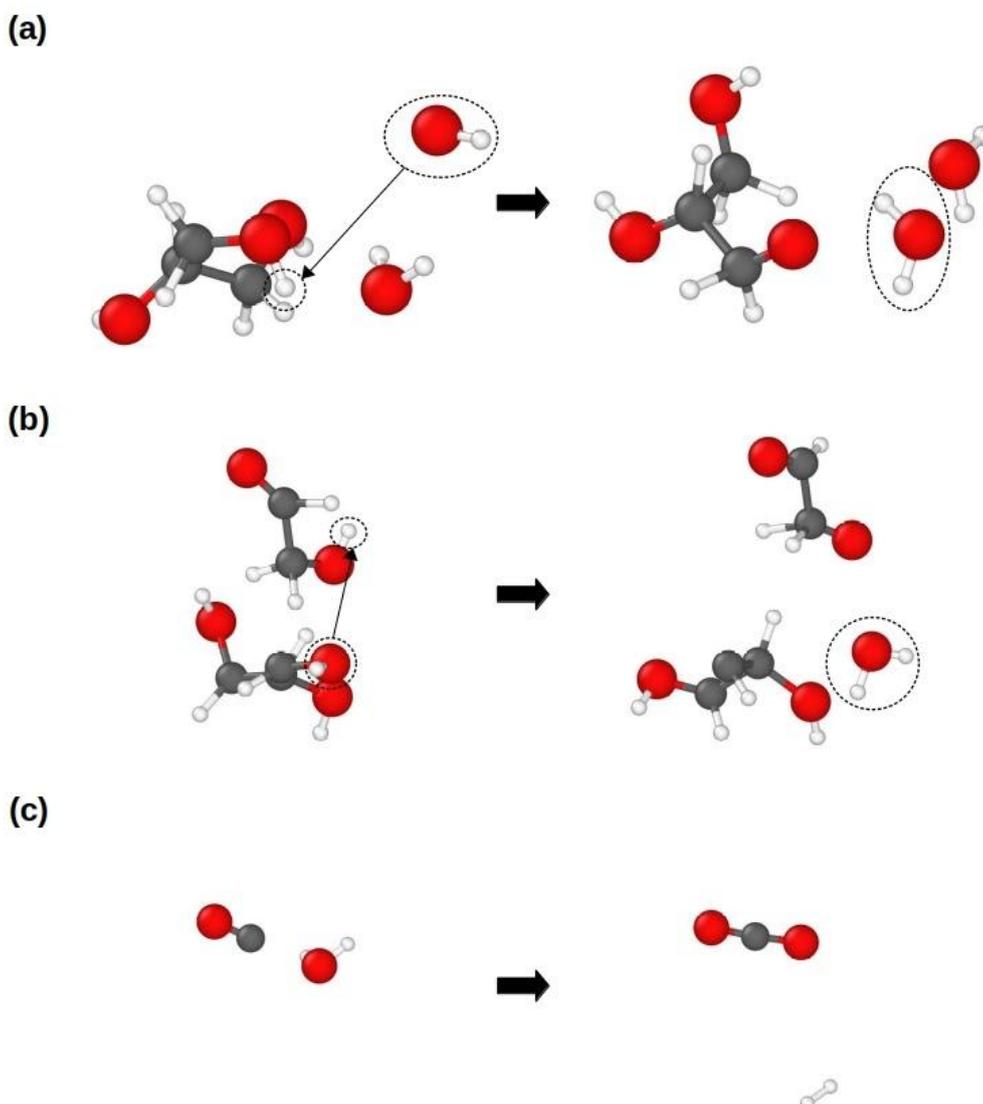
Os gráficos das Figuras 12(a) e 12(b) mostram a evolução das principais espécies radiculares ao longo do tempo, em que se evidencia a rápida evolução das mesmas, com a decomposição das moléculas de água presentes no início da simulação. Após serem utilizadas na decomposição do glicerol, observa-se que o número de moléculas de água se manteve constante ao longo do tempo.

Ambos GUO et al. (2013), em estudo experimental, quanto JIN et al. (2016), em MD reativa com ReaxFF, relatam que a evolução de radicais livres é o principal mecanismo para

iniciar a decomposição posterior do glicerol. Os últimos ainda reportaram que a água foi o principal contribuinte na produção de tais espécies, como observado também neste trabalho.

As moléculas de glicerol, por estarem sujeitas às condições termodinâmicas severas e à presença massiva da contínua evolução dos radicais, acabam se decompondo em contato com estes últimos, conforme pode ser visto nas reações 8 a 13 da **Tabela 3**. Na Figura 11(a), um radical hidroxila realiza ataque à molécula de glicerol, removendo um hidrogênio ligado a outro átomo de oxigênio, correspondendo à reação 8 da **Tabela 3**, enquanto que, na Figura 11(b), uma molécula de glicerol já decomposto, porém reativa, faz com que uma molécula de água seja eliminada do glicerol, configurando a reação 9 da **Tabela 3**.

Figura 11: Algumas das reações químicas observadas durante a simulação, destacando a decomposição inicial do glicerol com (a) radical  $\text{OH}\cdot$  e (b) molécula  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , e (c) reação de deslocamento gás-água, correspondendo às reações de 8, 9 e 13 da **Tabela 3**, respectivamente.



**Tabela 3:** Algumas reações químicas observadas ao longo da simulação.

#	Reações	Observações
1	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}$	69
2	$\text{H}_2 + \text{HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	53
3	$\text{H} + \text{HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	15
4	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{HO}$	13
5	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{HO}$	15
6	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	5
7	$2\text{H}_2\text{O} + \text{HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 + \text{HO}$	2
8	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{HO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	1
9	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	1
10	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3$	2
11	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3 + \text{HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	2
12	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}$	1
13	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	2

Uma vez que foi empregada uma temperatura elevada (3000K), reações de natureza mais exotérmica, como a de metanação, número 4 da **Tabela 2**, não foram observadas. Além disso, não foi observada a síntese de qualquer molécula de  $\text{CH}_4$  (metano) ao longo da simulação. Contudo, reações, como a de deslocamento gás-água, foram verificadas, assim como se observa na Figura 11(c), atestando a reação 13 da **Tabela 3**.

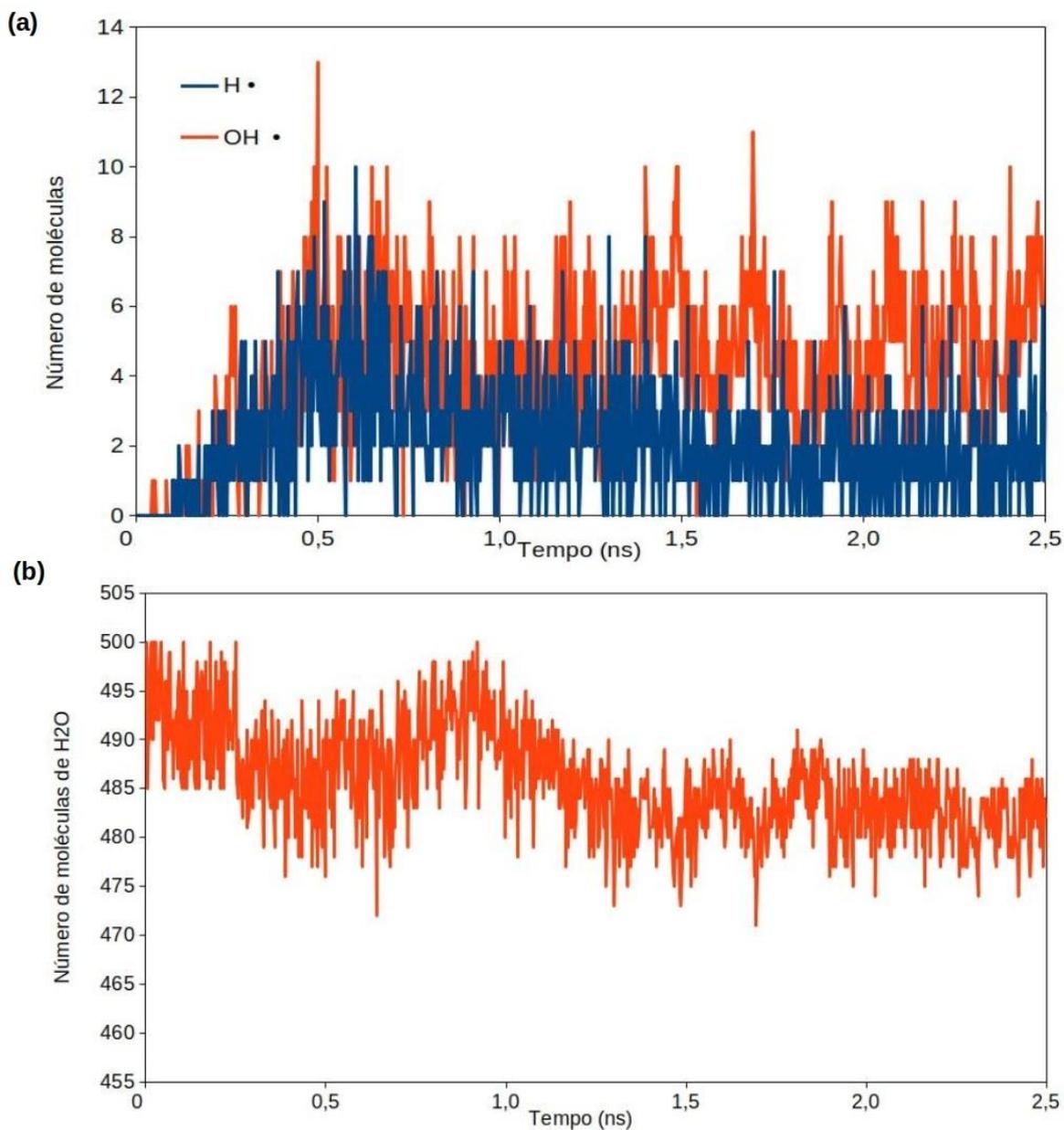
Análise da Figura 12 leva à constatação de que a síntese das espécies gasosas ainda não se encontrava totalmente estabilizada, isto é, ainda haveria reações químicas que resultam na sua produção. Todavia as condições ao final da simulação estão muito próximas da estabilização, possibilitando discussão dos resultados obtidos.

Como o glicerol encontra-se relativamente diluído, à concentração mássica de 10%, a reação de deslocamento gás-água é extremamente favorecida, graças à presença de grande quantidade de moléculas de água. Assim, apesar de ser possível observar alguma quantidade de monóxido de carbono, o mesmo é prontamente consumido, resultando em quantidade negligenciável. A presença predominante de  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{CO}$  é comum em processos envolvendo gaseificação em meio aquoso supercrítico (GUO et al., 2012).

Além da água, que é o principal constituinte do sistema, pode-se observar, a partir da Figura 13, que a solução gasosa final tem concentração molecular de aproximadamente 75%

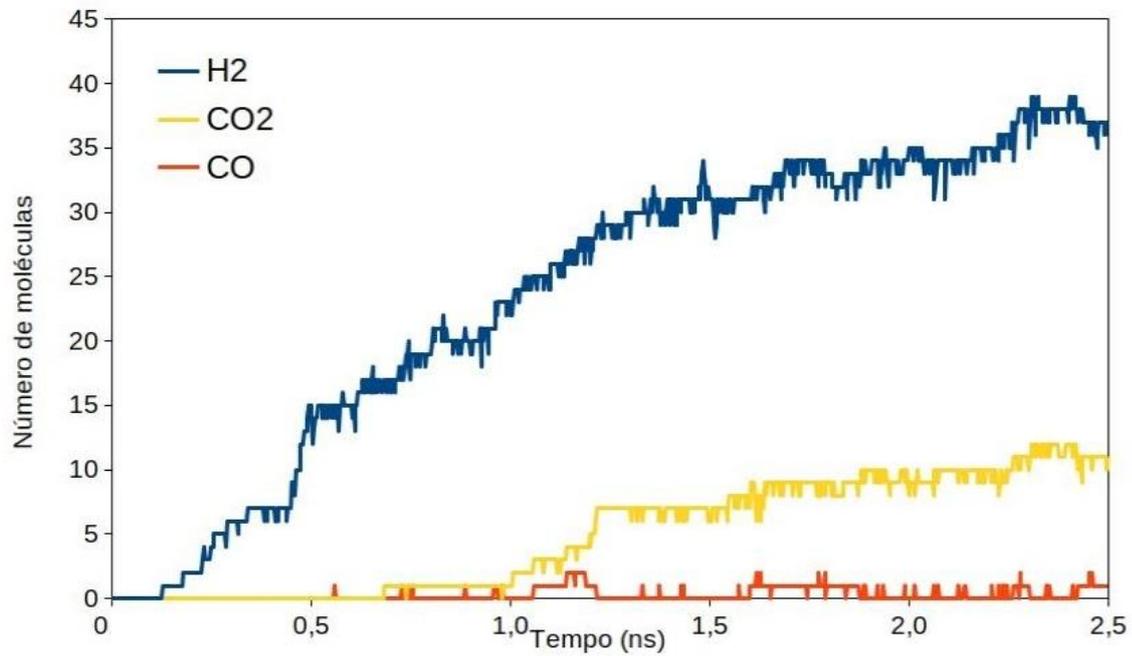
de H<sub>2</sub> e 22% de CO<sub>2</sub>. A grande quantidade do primeiro corrobora a viabilidade do processo para a produção de hidrogênio.

Figura 12: Evolução ao longo do tempo, a partir do início do aquecimento, aos 180 ps, até o final da simulação de (a) espécies radicalares H• e OH• e (b) H<sub>2</sub>O.



Fonte: Autor.

Figura 13: Evolução ao longo do tempo, a partir do início do aquecimento, aos 180 ps, até o final da simulação de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>.



Fonte: Autor.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho, foi realizada a simulação da dinâmica molecular reativa da gaseificação do glicerol com emprego de água supercrítica. Foi possível analisar as reações envolvidas no processo e a composição do produto formado.

Com as condições termodinâmicas empregadas (3000K e 246 atm), reações químicas procederam à produção de uma mistura gasosa final composta principalmente por H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, na concentração de 75% e 22% em base molecular, respectivamente, corroborando a viabilidade da obtenção de hidrogênio a partir do processo empregado.

O principal mecanismo observado foi a decomposição por intermédio de espécies radicalares, especialmente H• e OH•, produzidas rapidamente logo no início da simulação, principalmente devido às moléculas de água, mantendo-se a certo nível pelo resto do tempo, que, por serem muito reativas, acarretam na quebra das moléculas maiores.

A constatação dos intermediários e mecanismos observados é validada pelos trabalhos experimentais, que atestam a decomposição radicalar em condições termodinâmicas severas e não catalíticas, assim como a contribuição significativa da água para a formação dos gases.

Para trabalhos futuros, seria interessante a realização de estudos que envolvessem simulações similares, testando os efeitos que diferentes concentrações iniciais de glicerol, de temperatura e de diferentes parametrizações de ReaxFF teriam sobre o resultado final, principalmente devido ao fato ter sido observado significativo erro de predição para a massa específica do meio, que chegou a até 30% acima do valor esperado.

## REFERÊNCIAS

ANTAL JR, M. J. et al. Pyrolytic sources of hydrocarbons from biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 8, p. 291-303, 1985.

BEHR, Arno et al. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 13-30, 2008.

BERMEJO, M. D.; COCERO, M. J. Supercritical water oxidation: a technical review. **AIChE Journal**, v. 52, n. 11, p. 3933-3951, 2006.

BHOI, Sanjukta; BANERJEE, Tamal; MOHANTY, Kaustubha. Molecular dynamic simulation of spontaneous combustion and pyrolysis of brown coal using ReaxFF. **Fuel**, v. 136, p. 326-333, 2014.

CORREA, Catalina Rodriguez; KRUSE, Andrea. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production—Review. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 573-590, 2018.

CORTRIGHT, R. Davda; DAVDA, R. R.; DUMESIC, James A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. In: **Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group**. 2011. p. 289-292.

DA SILVA, Andreia Fernandes et al. Thermal annealing of graphite oxide under high pressure: An experimental and computational study. **Carbon**, v. 139, p. 1035-1047, 2018.

DÖNTGEN, Malte et al. Automated discovery of reaction pathways, rate constants, and transition states using reactive molecular dynamics simulations. **Journal of chemical theory and computation**, v. 11, n. 6, p. 2517-2524, 2015.

DÖNTGEN, Malte et al. Automated Chemical Kinetic Modeling via Hybrid Reactive Molecular Dynamics and Quantum Chemistry Simulations. **Journal of chemical information and modeling**, v. 58, n. 7, p. 1343-1355, 2018.

ELLIOTT, Douglas C.; SEALOCK JR, L. John; BAKER, Eddie G. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 2. Development of catalysts for gasification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 8, p. 1542-1548, 1993.

GUO, L. J. et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a systematic experimental and analytical study. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3-4, p. 275-286, 2007.

GUO, Simao et al. Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. **International journal of hydrogen energy**, v. 37, n. 7, p. 5559-5568, 2012.

GUO, Simao et al. Supercritical water gasification of glycerol: Intermediates and kinetics. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 78, p. 95-102, 2013.

JIANG, Dandan et al. H<sub>2</sub> and CO production through coking wastewater in supercritical water condition: ReaxFF reactive molecular dynamics simulation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 15, p. 9667-9678, 2017.

JIN, Hui et al. Molecular dynamic investigation on hydrogen production by furfural gasification in supercritical water. **International journal of hydrogen energy**, v. 41, n. 36, p. 16064-16069, 2016.

JIN, Hui et al. Molecular dynamic simulation of hydrogen production by catalytic gasification of key intermediates of biomass in supercritical water. **Journal of Energy Resources Technology**, v. 140, n. 4, 2018.

JIN, Hanhui et al. Numerical investigation of coal gasification in supercritical water with the ReaxFF molecular dynamics method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 45, p. 20513-20524, 2018.

KERSTEN, Sascha RA et al. Gasification of model compounds and wood in hot compressed water. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 12, p. 4169-4177, 2006.

KNOTHE, Gerhard; KRAHL, Jürgen; VAN GERPEN, Jon (Ed.). **The Biodiesel Handbook**. Elsevier, 2015.

KRÖGER, Leif C. et al. Assessing statistical uncertainties of rare events in reactive molecular dynamics simulations. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 13, n. 9, p. 3955-3960, 2017.

LIU, Lianchi et al. ReaxFF-1g: Correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 40, p. 11016-11022, 2011.

LIU, Lianchi et al. Mechanism and kinetics for the initial steps of pyrolysis and combustion of 1, 6-dicyclopropane-2, 4-hexyne from ReaxFF reactive dynamics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 19, p. 4941-4950, 2011.

MARTÍNEZ, Leandro et al. PACKMOL: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. **Journal of computational chemistry**, v. 30, n. 13, p. 2157-2164, 2009.

MODELL, Michael. **Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water**. U.S. Patent n. 4,543,190, 24 de set. de 1985.

NILLES, Dave. Combating the Glycerin Glut. **Biodiesel Magazine**, 01 de set. de 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselmagazine.com/articles/1123/combating-the-glycerin-glut/>>. Acesso em: 27 set. 2020.

ONWUDILI, Jude A.; WILLIAMS, Paul T. Hydrothermal reforming of bio-diesel plant waste: Products distribution and characterization. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 501-509, 2010.

RAPAPORT, Dennis C. **The art of molecular dynamics simulation**. Cambridge University Press, 2004.

REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M.; POLING, Bruce E. The properties of gases and liquids. 1987.

REZA SEYF, Hamid; ZHANG, Yuwen. Molecular dynamics simulation of normal and explosive boiling on nanostructured surface. **Journal of heat transfer**, v. 135, n. 12, 2013.

RODRIGUES, R.; MUNIZ, A. R.; MARCILIO, N. R.. Evaluation of biomass and coal co-gasification of brazilian feedstock using a chemical equilibrium model. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 2, p. 401-414, 2016.

ROSSI, Daniele Misturini et al. Bioconversion of residual glycerol from biodiesel synthesis into 1, 3-propanediol and ethanol by isolated bacteria from environmental consortia. **Renewable Energy**, v. 39, n. 1, p. 223-227, 2012.

SCHRADER, Gabriel. **Efeito elastocalórico em nanotubos de carbono**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

SPEIGHT, James G. **Handbook of Gasification Technology: Science, Processes, and Applications**. John Wiley & Sons, 2020.

STEIN, Yolanda S.; ANTAL JR, Michael Jerry; JONES JR, Maitland. A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 4, n. 4, p. 283-296, 1983.

STUKOWSKI, Alexander. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 18, n. 1, p. 015012, 2009.

VALLIYAPPAN, T. et al. Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. **Topics in Catalysis**, v. 49, n. 1-2, p. 59-67, 2008.

VAN DUIN, Adri CT et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 41, p. 9396-9409, 2001.

VOEGELE, Erin. Report: Brazilian biodiesel production to increase 6% in 2020. **Biodiesel Magazine**, 21 de set. de 2020. Disponível em: <http://www.biodieselmagazine.com/articles/2517163/report-brazilian-biodiesel-production-to-increase-6-in-2020>>. Acesso em: 27 set. 2020.

YOSHIDA, Takuya; MATSUMURA, Yukihiko. Gasification of cellulose, xylan, and lignin mixtures in supercritical water. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 40, n. 23, p. 5469-5474, 2001.

ZHU, Chuantao; MONTI, Susanna; MATHEW, Aji P. Cellulose Nanofiber–Graphene Oxide Biohybrids: Disclosing the Self-Assembly and Copper-Ion Adsorption Using Advanced Microscopy and ReaxFF Simulations. **ACS nano**, v. 12, n. 7, p. 7028-7038, 2018.

ZOU, Chenyu; VAN DUIN, Adri. Investigation of complex iron surface catalytic chemistry using the ReaxFF reactive force field method. **JOM**, v. 64, n. 12, p. 1426-1437, 2012.