



Avaliação de unidades para purificação de glicerina

Karla Carolina Silvério Santos

Projeto Final de Curso

Orientadora

Prof^ª. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

SETEMBRO 2012

Avaliação de unidades para purificação de glicerina

Karla Carolina Silvério Santos

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Reinaldo Coelho Mirre, D. Sc.

Luciana L. de Pinho Rolemberg de Andrade, M.Sc.

Orientado por:

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2012

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha família e aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado.

Citação

“Eu gosto do impossível porque lá a concorrência é menor.”

Walt Disney

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades e vitórias concebidas.

A minha família que me amou e me apoiou em todo o percurso da minha vida.

Aos amigos que compartilharam alguns dos momentos mais importantes da minha vida, com companheirismo e amor.

A professora e orientadora Sílvia Maria pelos ensinamentos e pela paciência, acreditando em mim, em momentos em que nem eu mais acreditava.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Avaliação de unidades para purificação de glicerina

Karla Carolina Silvério Santos

Setembro, 2012

Orientador: Prof^ª. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

A crescente preocupação mundial com o meio ambiente, juntamente com a busca por fontes de energia renováveis, fez com que houvesse um aumento significativo da produção do biodiesel e conseqüentemente do seu subproduto, a glicerina. Diante desse cenário, surge uma preocupação com o destino da glicerina produzida, já que a oferta supera a demanda. O uso intensivo da glicerina é essencial para a sustentabilidade econômica da indústria de biodiesel.

Devido a esta realidade, pesquisas estão sendo desenvolvidas para buscar alternativas para a utilização deste volume excedente. A aplicação da glicerina na indústria está condicionada ao grau de pureza, que deve ser igual ou superior a 95%. Para obter este grau de pureza, a glicerina deve ser submetida à etapas de purificação.

O presente trabalho visa analisar diversos cenários de purificação utilizando o simulador de processos UNISIM da HONEYWELL. Foi realizada uma avaliação econômica dos diversos cenários simulados, variando os equipamentos e algumas condições operacionais. Os parâmetros pertinentes à avaliação econômica foram as dimensões principais da coluna (diâmetro e altura), as cargas térmicas (condensador e refeedor), as dimensões dos trocadores de calor, o custo de utilidades e o custo fixo total. Com base na avaliação econômica foi verificado que a forma mais eficaz de purificação é a utilização de colunas de destilação, justificando a sua larga utilização na indústria.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| Capítulo I - Introdução | 1 |
| I.1- Objetivo do trabalho | 4 |
| I.2 - Estrutura do trabalho | 4 |
| Capítulo II - Revisão Bibliográfica | 6 |
| II.1 - Biodiesel | 6 |
| II.2 – Obtenção do biodiesel | 10 |
| II.2.1 - Esterificação | 10 |
| II.2.2 - Transesterificação | 11 |
| II.3- Glicerina | 16 |
| II.4 - Processo de purificação: destilação | 25 |
| II.5 - Modelo termodinâmico | 30 |
| II.6 - Equações cúbicas | 35 |
| Capítulo III – Metodologia | 36 |
| III. 1 – Introdução | 36 |
| III.2 - Cálculo das propriedades do biodiesel | 39 |
| III.3 - Unidades propostas | 40 |
| III.3.1 - Unidade 1 | 41 |
| III.3.2 - Unidade 2 | 44 |
| III.3.2.1 - Unidade 2a | 45 |
| III.3.2.2 - Unidade 2b | 46 |
| III.3.2.3 - Unidade 2c | 47 |
| III.3.3 - Unidade 3 | 48 |
| III.3.4 - Unidade 4 | 51 |
| III.4 - Avaliação econômica | 53 |

| | |
|---|-----------|
| III.4.1 - Cálculo do investimento para uma coluna de destilação, um condensador e um retervedor | 53 |
| III.4.2 – Cálculo do investimento para um trocador de calor | 55 |
| III.4.3 - Cálculo do investimento para um tanque de flash | 57 |
| III.4.4 - Utilidades: Vapor e Água de Resfriamento | 58 |
| Capítulo IV – Resultados e discussão | 59 |
| IV.1 – Unidades simuladas | 59 |
| IV.2 – Dimensionamento dos equipamentos | 61 |
| IV.3 – Avaliação econômica | 64 |
| Capítulo V - Conclusões | 74 |
| Bibliografia | 75 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura II.1 - Matriz energética brasileira | 8 |
| Figura II.2 - Reação de esterificação | 10 |
| Figura II.3 -Reação direta de esterificação | 10 |
| Figura II.4 - Reação de produção do biodiesel | 11 |
| Figura II.5 - Processo de produção de biodiesel | 12 |
| Figura II.6 - Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno | 17 |
| Figura II.7 - Principais setores industriais de utilização da glicerina..... | 19 |
| Figura II.8 - Coluna de destilação | 27 |
| Figura II.9 - Exemplo de pratos de colunas de destilação | 28 |
| Figura II.10 - Exemplo de recheios de colunas de destilação | 28 |
| Figura II.11 - Exemplo de coluna de destilação..... | 29 |
| Figura II.12 - Primeira parte do algoritmo proposto por Eric Carlson para a escolha de um modelo termodinâmico fidedigno com as características da fase líquida do sistema | 33 |
| Figura II.13 - Segunda parte do algoritmo proposto por Eric Carlson para a escolha de um modelo termodinâmico fidedigno com as características da fase líquida do sistema | 34 |
| Figura III.14 - Fluxograma da unidade 1..... | 42 |
| Figura III.15 - Perfil de temperatura da coluna de destilação na unidade 1 | 43 |
| Figura III.16 - Fluxograma da unidade 2..... | 44 |
| Figura III.17 - Perfil de temperatura da coluna de destilação na unidade 2 | 45 |
| Figura III.18 - Fluxograma da unidade 3..... | 49 |
| Figura III.19 - Perfil de temperatura da coluna de destilação na unidade 3 | 51 |
| Figura III.20 - Fluxograma da unidade 4..... | 52 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela II.1 - Capacidade produtiva de biodiesel em 2006..... | 7 |
| Tabela II.2 - Características da produção em função da rota de processo | 13 |
| Tabela II.3 - Parâmetros da equação de Peng-Robison | 35 |
| Tabela III.4 - Caracterização da alimentação..... | 38 |
| Tabela III.5 - Quantidade de cada grupamento funcional presente em cada molécula de éster que compõe o biodiesel analisado.. | 39 |
| Tabela III.6 - Propriedades termodinâmicas calculadas pela metodologia de Joback. | 40 |
| Tabela III.7 - Composição da Alimentação | 41 |
| Tabela III.8 - Condições das correntes na unidade 1 | 42 |
| Tabela III.9 - Condições de operação da coluna de destilação da unidade 1 | 43 |
| Tabela III.10 - Porcentagens Vaporizadas da Corrente de Entrada | 44 |
| Tabela III.11 - Condições das correntes na unidade 2a..... | 46 |
| Tabela III.12 - Condições de operação da coluna de destilação da unidade 2a..... | 46 |
| Tabela III.13 - Condições das correntes na unidade 2b..... | 47 |
| Tabela III.14 - Condições de operação da coluna de destilação da unidade 2b..... | 47 |
| Tabela III.15 - Condições das correntes na unidade 2c..... | 48 |
| Tabela III.16 - Condições de operação da coluna de destilação da unidade 2c..... | 48 |
| Tabela III.17 - Condições das correntes na unidade 3..... | 50 |
| Tabela III.18 - Condições de operação da coluna de destilação da unidade 3..... | 50 |
| Tabela III.19 - Condições das correntes na unidade 4..... | 52 |
| Tabela III.20 - Fator de correção para a pressão de projeto | 54 |
| Tabela III.21 - Fator de correção para o material do casco da coluna | 54 |
| Tabela III.22 - Fator de correção para o material do casco e do tubo | 56 |
| Tabela III.23 - Fator de correção para a pressão de projeto | 56 |
| Tabela III.24 - Fator de correção para o tipo de trocador de calor..... | 56 |

| | |
|---|----|
| Tabela III.25 - Parâmetros de estimativa de custos para vaso de pressão | 57 |
| Tabela III.26 - Fatores para o cálculo de custo de utilidades..... | 58 |
| Tabela III.27 - Valor comercial da glicerina..... | 58 |
| Tabela IV.28 - Caracterização das correntes de saída da unidade 1..... | 59 |
| Tabela IV.29 - Caracterização das correntes de saída da unidade 2..... | 59 |
| Tabela IV.30 - Caracterização das correntes de saída da unidade 3..... | 60 |
| Tabela IV.31 - Condições das correntes de saída na unidade 4 | 60 |
| Tabela IV.32 - Dimensão das colunas de destilação utilizadas nas simulações..... | 62 |
| Tabela IV.33 - Dimensão do tanque de flash utilizado na simulação..... | 62 |
| Tabela IV.34 - Dimensão dos trocadores de calor utilizados nas simulações..... | 63 |
| Tabela IV.35 - Cálculo do investimento das colunas de destilação. | 64 |
| Tabela IV.36 - Cálculo do investimento dos condensadores. | 64 |
| Tabela IV.37 - Cálculo do investimento dos refeedores..... | 65 |
| Tabela IV.38 - Cálculo do investimento dos trocadores de calor da unidade 1 | 65 |
| Tabela IV.39 - Cálculo do investimento dos trocadores de calor da unidade 2a | 66 |
| Tabela IV.40 - Cálculo do investimento dos trocadores de calor da unidade 2b | 66 |
| Tabela IV.41 - Cálculo do investimento dos trocadores de calor da unidade 2c | 66 |
| Tabela IV.42 - Cálculo do investimento dos trocadores de calor da unidade 3 | 67 |
| Tabela IV.43 - Cálculo do investimento dos trocadores de calor da unidade 4 | 67 |
| Tabela IV.44 - Cálculo do investimento do vaso de pressão da unidade 4 | 68 |
| Tabela IV.45 - Resumo dos investimentos..... | 69 |
| Tabela IV.46 - Custos operacionais da unidade 1 | 69 |
| Tabela IV.47 - Custos operacionais da unidade 2a | 70 |
| Tabela IV.48 - Custos operacionais da unidade 2b | 70 |
| Tabela IV.49 - Custos operacionais da unidade 2c..... | 70 |
| Tabela IV.50 - Custos operacionais da unidade 3 | 71 |

| | |
|---|----|
| Tabela IV.51 - Custos operacionais da unidade 4. | 71 |
| Tabela IV.52 - Resumo dos custos operacionais nas unidades simuladas | 72 |
| Tabela IV.53 - Receitas das unidades expostas no presente trabalho..... | 72 |
| Tabela IV.54 - Análise econômica do presente trabalho | 73 |

Capítulo I- INTRODUÇÃO

Em 1900, o inventor alemão Rudolph Diesel levou à exposição internacional de Paris um motor com um novo sistema de funcionamento, chamado de “ciclo Diesel”. O motor era movido com óleo de amendoim e, nas primeiras décadas do século XX, foram utilizados óleos de várias outras espécies vegetais para seu funcionamento. No entanto o alto custo de produção de sementes foi uma dificuldade para utilização do motor Diesel. A abundância de petróleo no início do século XX e o baixo custo para refino de seu óleo fez com que os óleos vegetais fossem substituídos pelo óleo refinado de petróleo, que então foi chamado de “óleo diesel”. Nas décadas de 30 e 40, óleos vegetais eram utilizados apenas em caso de emergência (Ma & Hanna, 1999). Além de sua grande disponibilidade no início do século, a alta densidade energética do petróleo colaborou para torná-lo a matéria-prima mais conveniente para combustíveis utilizados nos setores de transporte, agricultura e indústria. Segundo o Ministério da Ciência e Tecnologia do Brasil (2005), a matriz energética mundial tem participação de 80% de fontes de carbono fóssil, sendo 36% de petróleo. No Brasil, a participação do petróleo é ainda maior, na ordem de 43%. Entretanto, os combustíveis fósseis são grandes poluidores do ambiente, seja pela emissão de gases de efeito estufa durante a combustão, seja pelo descarte de resíduos ou pelos derramamentos que eventualmente ocorrem no mar e no solo. Além destes inconvenientes, não são raros os anos em que o consumo excede a produção (International Energy Agency, 2006).

Diante dessa situação, e a crescente preocupação mundial com o meio ambiente, juntamente com a busca por fontes de energia renováveis, o biodiesel tornou-se o centro das atenções e interesses. Diversos países, dentre eles o Brasil, procuram o caminho do domínio tecnológico desse biocombustível, tanto em nível agrônômico como industrial, o que deverá provocar fortes impactos na economia brasileira e na política de inclusão social do país. O biodiesel é o combustível derivado de óleos vegetais ou de gordura animal que pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel derivado de petróleo e, por ser biodegradável, não tóxico e praticamente livre de enxofre e compostos aromáticos, é considerado um combustível ecológico, podendo promover uma redução substancial na emissão de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos quando em substituição ao diesel convencional no motor (Storck Biodiesel, 2008). Pode ser obtido por diferentes processos, como craqueamento, transesterificação ou esterificação, tendo

glicerina como subproduto. A transesterificação é o método estimulado pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel no Brasil, consistindo na reação química de triglicerídios com alcoóis (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (Silva et al., 2007).

O Brasil tem grande destaque no panorama mundial do biodiesel, devido à sua grande diversidade em grãos de onde é extraído o óleo vegetal, e sua extensa criação de animais bovinos que fornecem gordura animal ou sebo. Frente a esse grande potencial de produção, ao final do século XX, o Governo Federal intensificou as discussões sobre a produção e uso do biodiesel, sendo efetuados vários estudos por comissões interministeriais em parceria com universidades e centros de pesquisa, e estratégias foram traçadas pelo ministério brasileiro, dentre elas o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL), que visa à gradual substituição do diesel proveniente do petróleo pelo biodiesel. Assim, devido aos inúmeros incentivos governamentais que impulsionam a produção de biodiesel, tal combustível está sendo produzido largamente, e um fator preocupante frente a este exacerbado crescimento, é o destino do glicerol excedente, já que para cada tonelada de biodiesel obtido são gerados 100 kg de glicerol, provocando efeitos adversos à economia do biodiesel (Bowker et al., 2008). Devido a esta realidade, pesquisas estão sendo desenvolvidas para buscar alternativas para a utilização deste volume excedente de glicerol. Não há definida na Política Nacional de Biodiesel uma alternativa para absorver este elevado volume excedente. Além disso, os mercados tradicionais do glicerol (indústria de cosméticos, de resinas, farmacêutica, têxtil, alimentícia) têm uma capacidade limitada de absorção de quantidades maiores do produto (Gonçalves et al., 2009).

O glicerol é o nome comum do composto orgânico 1,2,3 propanotriol, descoberto por Carl W. Scheele, em 1779, durante a separação de uma mistura aquecida de PbO preparada com óleo de oliva. Os seus sinônimos são glicerina, trihidroxipropano, glicil álcool, gliceril e 1,2,3-trihidroxipropano. Na natureza, o glicerol existe em vegetais (soja, mamona, babaçu, girassol, palma, algodão, coco, dendê, pinhão manso) e animais, em formas combinadas de glicerina com ácidos graxos (Lages et al., 1997). Em microrganismos eucarióticos, o glicerol constitui o principal composto formado para regular as variações de atividade de água em ambientes altamente osmofílicos. O

glicerol na sua forma pura apresenta-se como um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, com sabor doce, solúvel em água e álcool, insolúvel em éter e em clorofórmio (Wang et al.,2001). Devido às suas características físicas e químicas e ao fato de ser inócuo, o glicerol puro apresenta diferentes aplicações, mas ainda poucos estudos estão sendo direcionados para a utilização de glicerol bruto na forma direta.

As características físicas, químicas e nutricionais do glicerol bruto dependem do tipo de ácido graxo (gordura animal ou óleo vegetal) e do tipo de catálise empregada na produção de biodiesel. No entanto, a procura pela glicerina purificada é muito maior, devida ao seu valor econômico. A aplicação do glicerol na indústria está condicionada ao grau de pureza, que deve ser igual ou superior a 95%. Para obter grau de pureza superior a 95% (p/p) (grau alimentício ou farmacêutico), o glicerol deve ser submetido à destilação, mas sob custo elevado. Por outro lado, o glicerol bruto contém elementos nutricionais, como, fósforo, enxofre, magnésio, cálcio, nitrogênio e sódio, e que são factíveis de serem utilizados por microrganismos para o seu crescimento durante processos fermentativos (Xiu et al.,2007).

A rentabilidade de vários processos químicos depende, em parte, da venda dos subprodutos, permitindo a redução dos custos de produção e conseqüentemente, do preço final do produto. Dessa forma, existe um grande interesse na purificação do glicerol ou no seu reaproveitamento direto, sem tratamento, o que proporcionará a viabilização do processo de produção de biodiesel, permitindo que este se torne competitivo no crescente mercado de biocombustíveis. Os processos para sua purificação incluem filtração, destilação a vácuo, descoloração e troca de íons para a remoção principalmente de K^+ e Na^+ , utilizados como catalisadores (Revista Eletrônica da Universidade do Minho, 2010). No entanto, os tratamentos de purificação são de custo excessivamente elevados para pequenos e médios produtores nacionais de biodiesel. Devido a este fato, uma maior quantidade de efluentes contendo glicerol poderá ser descartada no meio ambiente sem nenhum tratamento, aumentando conseqüentemente os problemas e riscos ambientais. Uma alternativa para a utilização do glicerol é a sua conversão em produtos de grande utilidade, tais como hidrogênio e etanol. A transformação do glicerol por processos biotecnológicos pode ser uma escolha viável, uma vez que existe uma grande necessidade de buscas alternativas para sua

utilização, evitando que se torne um problema no futuro devido a sua acumulação (Costa et al., 2010).

Segundo HGCA(2007), o excesso de glicerol proveniente da produção de biodiesel associado à baixa demanda mundial (0,5 bilhões ton/ano) e baixo custo, projetam um desequilíbrio econômico nas indústrias oleoquímicas e de refino de glicerol, ao tempo de pôr em risco a sustentabilidade econômica de usinas de biodiesel no mundo. No Brasil, a maioria das plantas industriais de biodiesel não valoriza efetivamente o glicerol. A projeção do volume de glicerol no país para o ano 2013 é de 488 milhões e as perspectivas, nesse sentido, não são auspiciosas, devido a que poucas apresentam planos futuros para sua conversão em produtos de maior valor agregado.

O uso intensivo da glicerina é essencial para a sustentabilidade econômica da indústria de biodiesel no país. A queda brusca do preço do glicerol no cenário internacional nos últimos 5 anos tem obrigado à paralisação da produção da glicerina sintética a partir de propileno. O excesso de volume de glicerol, o alto preço do propileno e as vantagens de produzir compostos derivados da indústria petroquímica de maior valor, conspiraram para o severo declínio das indústrias de glicerina sintética. Diante desta realidade, estão sendo desenvolvidas pesquisas voltadas à utilização deste volume excedente de glicerol (Rivaldi et al., 2007).

I.1 Objetivo do trabalho

Este trabalho visa simular e avaliar economicamente vários cenários para a purificação da glicerina bruta a partir da corrente que deixa a unidade de separação do biodiesel após o reator de transesterificação de óleos vegetais, usando ou álcool metílico ou álcool etílico, e buscando a unidade mais rentável entre elas.

I.2 Estrutura do trabalho

No capítulo 1 é realizada uma introdução geral a respeito do biodiesel, do glicerol e sobre o objetivo do trabalho.

No capítulo 2 é realizada uma revisão bibliográfica onde são encontradas as características constitucionais do biodiesel como composto químico, passando pelos processos produtivos existentes, reações químicas para obtenção, principais matérias-primas utilizadas, sua utilização como combustível, vantagens e desvantagens de seu emprego. Também é realizada uma abordagem sobre as características do glicerol, sua obtenção, seu uso na indústria e novos estudos para a utilização do mesmo. Neste capítulo também são apresentados os modelos termodinâmicos escolhidos para a simulação.

No capítulo 3 são inseridas todas as metodologias utilizadas para se realizar as simulações de cada rota de processo. Neste capítulo é realizada a descrição de cada unidade abordada e a simulação das mesmas utilizando o *software* UNISIM da HONEYWELL, nas condições desejadas, obtendo os resultados da purificação. Também é apresentado a metodologia para a realização da avaliação econômica.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões, mostrando a análise de investimentos, os custos operacionais, as receitas produzidas e os lucros obtidos em cada unidade simulada. Por fim no capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho desenvolvido, assim como novas propostas para extensão e um maior aprofundamento acerca do tema.

Capítulo II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Biodiesel

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras.

O governo brasileiro objetivando a implementação (técnica e econômica) de forma sustentável da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social via geração de emprego e renda, publicou em janeiro de 2005 a lei nº11.097, na qual afirma que biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Essa mesma lei estabelece a obrigatoriedade de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Esse percentual obrigatório será de 5%, oito anos após a publicação da referida lei, havendo um percentual obrigatório intermediário de 2%, três anos após a publicação da mesma. Em maio de 2005, foi publicado o decreto nº5.448 que já autoriza a adição de 2% de biodiesel ao óleo comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. (www.biodiesel.gov.br. Acesso em: 18/01/2011).

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos (caminhões, tratores, camionetes, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100.

Atualmente, os principais países produtores de biodiesel no mundo estão na Europa, a destacar a Alemanha com crescimento médio anual de 20% de sua capacidade produtiva, considerada hoje o maior consumidor mundial de biodiesel. Os EUA, apesar de se interessarem pelo negócio anos após os países europeus, apresentam um

crescimento expressivo com taxas médias anuais de crescimento da ordem de 25% (www.biodiesel.gov.br. Acesso em: 18/01/2011).

Estes números positivos, tanto na Europa quanto nos EUA, são frutos de duas circunstâncias:

(1) o elevado preço em que se encontra o barril de petróleo e as projeções que indicam um crescimento ainda maior do seu preço; e

(2) políticas energéticas, agrícolas, tributárias e ambientais, que tornam a produção e utilização do biodiesel um negócio atraente.

A Tabela II.1 apresenta as capacidades dos principais países produtores de biodiesel no mundo, no ano de 2006 (www.biodieselbr.com. Acesso em: 20/01/2011).

Tabela II.1 - Capacidade produtiva de biodiesel em 2006.

| País | Capacidade (kton/ano) | País | Capacidade (kton/ano) |
|--------------------|------------------------------|------------------|------------------------------|
| EUA | 2300 | Polônia | 100 |
| Alemanha | 2000 | Brasil | 96 |
| Itália | 600 | Espanha | 70 |
| França | 420 | Eslováquia | 70 |
| Reino Unido | 345 | República Tcheca | 63 |
| Áustria | 140 | Dinamarca | 30 |

Fonte: www.biodieselbr.com. Acesso em: 20/01/2011.

Atualmente, os custos de produção do biodiesel não são competitivos quando comparados com o óleo diesel; dessa forma muitos países concedem incentivos fiscais para o biodiesel, estimulando uma concorrência entre os dois combustíveis. Essa competitividade é mais facilmente alcançada em países que adotam cargas tributárias elevadas sobre o óleo diesel. Nota-se uma elevada carga tributária sobre o óleo diesel, principalmente na Europa (Galiassi et al., 2008).

Com o objetivo de inserir este biocombustível na matriz energética brasileira de forma gradual, o governo brasileiro criou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biocombustível (PNPB). Atualmente, o comércio de biodiesel é viabilizado através dos leilões da ANP. No primeiro foram comercializados 60,9 kton de combustível, no segundo 147,9 kton, e estima-se que esse cenário tende a aumentar ainda mais. No Brasil, existem 34 projetos de plantas de biodiesel, totalizando uma capacidade estimada de 972,7 kton/ano de biodiesel. A previsão do consumo de biodiesel no Brasil é de 1900kton em 2013 (Cunha et al., 2010).

Cada vez mais o preço da gasolina, diesel e derivados de petróleo tendem a subir. A cada ano o consumo aumenta e as reservas diminuem. Além do problema físico, há o problema político: a cada ameaça de guerra ou crise internacional, o preço do barril de petróleo dispara. Na Figura II.1 pode-se observar como está disposta a matriz energética do Brasil, destacando a enorme dependência ao petróleo. (www.biodieselbr.com. Acesso em: 20/01/2011).

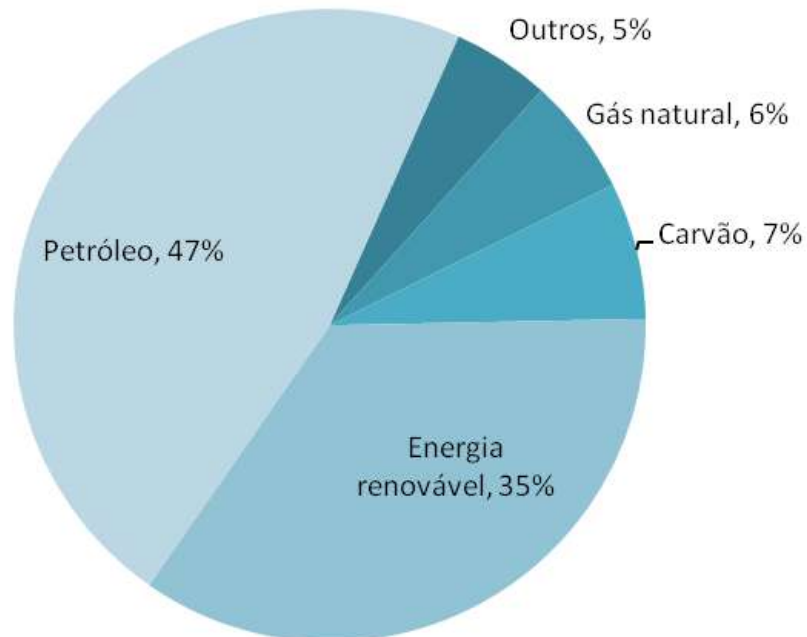


Figura II.1-Matriz energética brasileira(Acarrini, 2006).

Segundo estudo realizado pela ANP, Resolução nº 42 (2005), cada litro da nova mistura diminui em 3% a emissão de CO₂, além de reduzir também a emissão de material particulado. Entre outras vantagens do uso do biodiesel podemos destacar:

- O biodiesel é uma fonte limpa e renovável de energia que contribui ainda para a geração de empregos no setor primário, que no Brasil é de suma importância para o desenvolvimento social. Com isso, mantém o trabalhador no campo, reduzindo o inchaço das grandes cidades e favorecendo o ciclo da economia auto-sustentável, essencial para a autonomia do país.
- O biodiesel é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor.
- O biodiesel tem risco de explosão baixo. Ele precisa de uma fonte de calor acima de 150°C para explodir. Com isso, tem fácil transporte e fácil armazenamento, devido ao seu menor risco de explosão.
- Para a utilização do biocombustível, não precisa de nenhuma adaptação em caminhões, tratores ou máquinas.
- Outra grande vantagem é que, na formação das sementes, o gás carbônico do ar é absorvido pela planta.
- O calor produzido por litro é quase igual ao do diesel.
- Pouca emissão de partículas de carvão. O biodiesel é um conjunto de ésteres e, por isso, já tem dois átomos de oxigênio na molécula.
- Na queima do biodiesel, ocorre a combustão completa.
- Possibilidade de utilização dos créditos de carbono vinculados ao Mecanismo de Desenvolvimento Limpo decorrentes do Protocolo de Kioto.
- Sem a presença de aromáticos (benzeno).
- Estável e com boa atividade.

(<http://blog.eco4planet.com>. Acesso em: 22/01/2011).

II.2 Obtenção do biodiesel

II.2.1 Esterificação

Uma das reações de transformação dos ácidos carboxílicos em ésteres frequentemente usadas são as que utilizam cloretos de ácido, onde um ácido reage com SOCl_2 , formando assim um cloreto de ácido que então reage com um álcool, formando então o éster. A Figura II.2 apresenta a reação de esterificação para a obtenção do biodiesel.

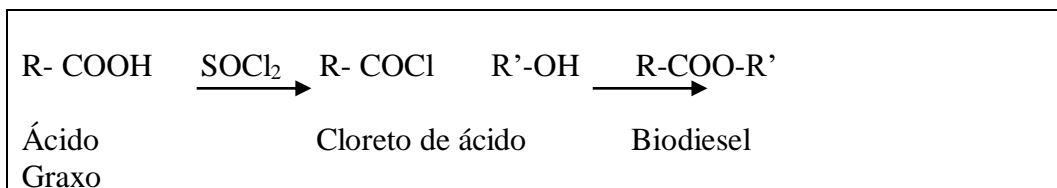


Figura II.2- Reação de esterificação (Morrison et al., 1992).

O ácido pode ser também transformado diretamente em éster, quando aquecido com um álcool em presença de pequena quantidade de um ácido mineral. No caso de catálise homogênea, normalmente é usado o ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorídrico anidro. Pode-se optar também pela utilização de um catalisador ácido heterogêneo no processo.

A reação é reversível, obtendo-se assim, no estado de equilíbrio, apreciáveis quantidades dos reagentes e dos produtos. Porém, adicionando-se álcool ou ácido em excesso à reação é possível deslocar o equilíbrio favorecendo a esterificação (Morrison et al., 1992).

A esterificação de ésteres para a produção de biodiesel, com catalisadores heterogêneos ácidos, possui a vantagem de tornar mais barato o processo de separação do glicerol, além de eliminar a necessidade de utilização de óleos refinados com baixo teor de ácidos graxos livres (Aranda et al., 2004). A Figura II.3 apresenta a reação direta de esterificação para obtenção do biodiesel e água, como subproduto.

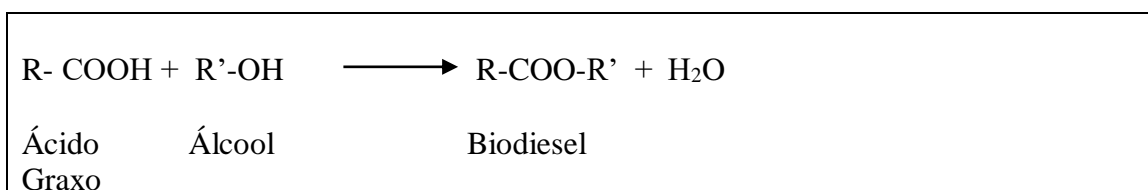


Figura II.3- Reação direta de esterificação (Morrison et al., 1992).

II.2.2 Transesterificação

Na transesterificação homogênea, um éster reage com um álcool, utilizando-se um ácido ou uma base como catalisador. Forma-se um éster com o radical do álcool no lugar do radical antigo do éster, e este passa a formar um novo álcool. O álcool inicial deve ser adicionado em excesso para favorecer o deslocamento do equilíbrio no sentido do éster pretendido, ou então um dos produtos deve ser retirado a medida que a reação progride (Geris et al., 2007), como mostrado na Figura II.4.

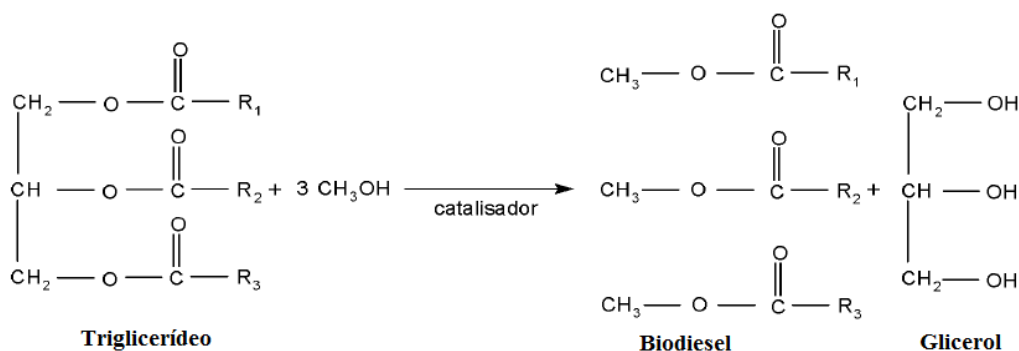


Figura II.4- Reação de produção do biodiesel(Geris et al., 2007).

O óleo (ou a gordura animal) é composto basicamente por triglicerídeos, onde R₁, R₂ e R₃ são longas cadeias de átomos de carbono e hidrogênio. Existem 5 tipos de cadeias comumente encontradas na composição dos óleos vegetais e gorduras animais:

Palmitica: R = -(CH₂)₁₄-CH₃ (16:0)

Esteárica: R = -(CH₂)₁₆-CH₃ (18:0)

Oléica: R = -(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ (18:1)

Linoléica: R = -(CH₂)₇CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₄CH₃ (18:2)

Linolênica: R = -(CH₂)₇CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH₃ (18:3)

Essas cadeias são designadas por dois números. O primeiro corresponde ao número de átomos de carbono (incluindo o carbono da carboxila no qual a cadeia está ligada) e o segundo corresponde ao número de duplas ligações (National Renewable Energy Laboratory, 2004).

Pode-se estabelecer um fluxograma do processo de produção do biodiesel a partir de óleos e gorduras ricas em triglicerídeos, principal matéria-prima para obtenção deste combustível. Este fluxograma é mostrado na Figura II.5.

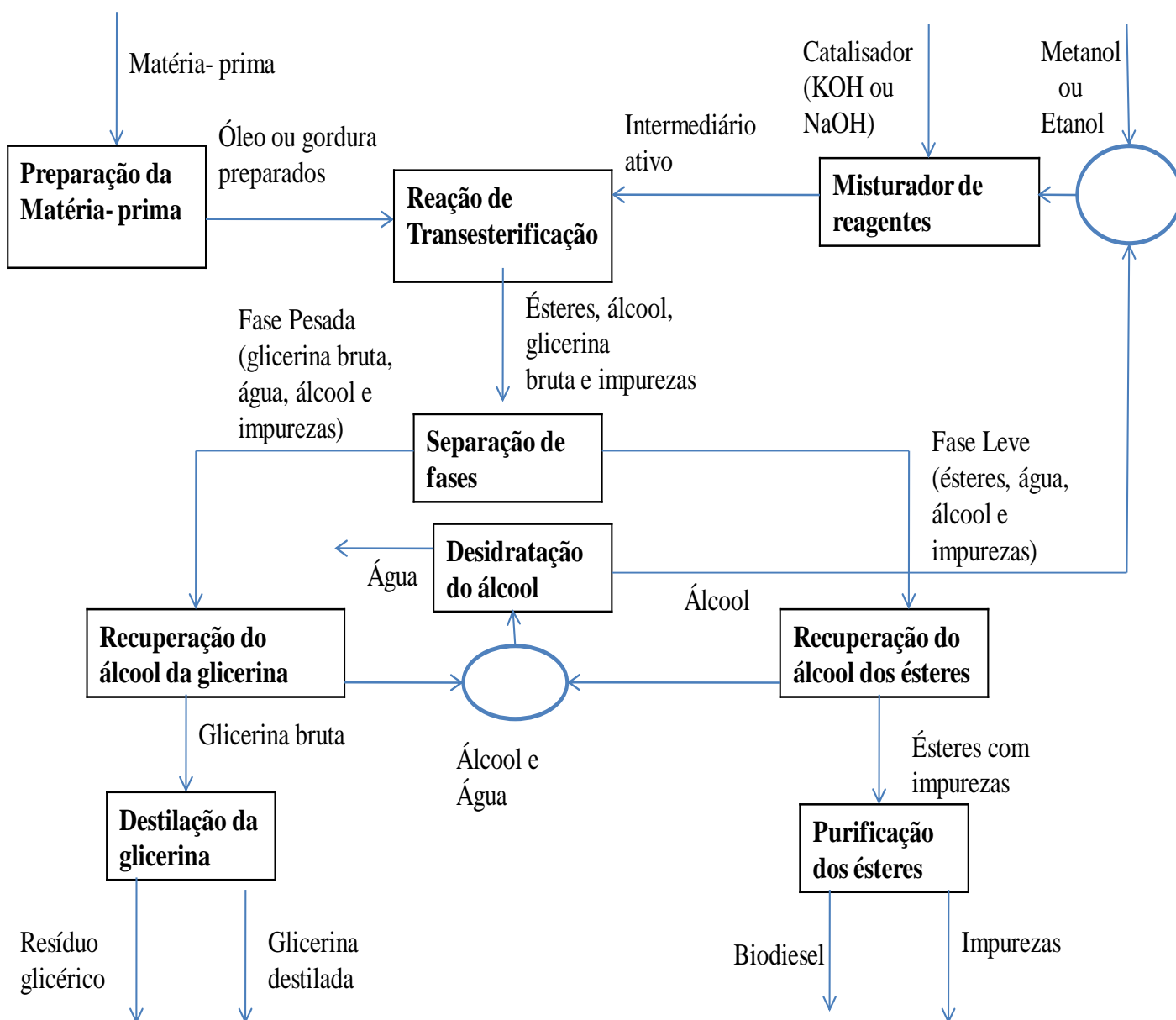


Figura II.5- Processo de produção de biodiesel (Parente, 2003).

Segundo Parente (2003), antes de iniciar a reação química, faz-se necessária uma preparação da matéria-prima para que esta tenha o mínimo de acidez e umidade. A não eliminação destes elementos reduz a eficiência do processo de transesterificação, assim como reduz a qualidade do produto final. A esterificação ácida é o pré-tratamento mais

indicado atualmente, por transformar os ácidos graxos em biodiesel, além do seu reduzido tempo de reação, quando comparado com a esterificação básica. Este estágio envolve a mistura de materiais com altos teores de ácidos graxos com uma solução de metanol na presença de um catalisador ácido.

A reação química, usualmente denominada de transesterificação é a etapa de conversão do óleo ou gordura nos ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos que constituem o biodiesel. As equações a seguir apresentam estas reações:



Sob o ponto de vista objetivo, as duas reações são equivalentes, pois tanto os ésteres metílicos quanto os etílicos são considerados como biodiesel e são capazes de substituir o óleo diesel. As duas reações acontecem na presença de um catalisador, o qual pode ser o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH). No Brasil o NaOH é muito mais barato do que o KOH, porém, é muito difícil decidir genericamente qual dos dois catalisadores deve ser utilizado, ficando a decisão para ser analisada caso a caso. A Tabela II.2 apresenta sinteticamente as condições de produção considerando os processos com rotas metílica e etílica (Parente, 2003).

Tabela II.2- Características da produção em função da rota de processo.

| Corrente de Entrada | Rota do processo | |
|--|------------------|---------|
| | Metílica | Etílica |
| Quantidade consumida de álcool por 1000 litros de biodiesel | 90kg | 130kg |
| Excesso recomendado de álcool, recuperável, por destilação, após reação | 100% | 650% |
| Temperatura recomendada de reação | 60°C | 85°C |
| Tempo de reação | 45min | 90min |

Fonte: Parente, 2003.

A rota metílica, completamente dominada na Europa e nos EUA, é no momento a mais consagrada mundialmente. O metanol é em geral mais utilizado por ter uma cadeia

produção/consumo mundial mais desenvolvida, ser mais barato e possuir diversas vantagens em termos de processo como:

(1) Maior taxa de conversão dos óleos vegetais em biodiesel;

(2) Maior facilidade de separação das fases constituídas de biodiesel e glicerina.

Atualmente, a produção nacional de metanol é incipiente e não atende a demanda nacional: aproximadamente metade do metanol consumido é importada. Plantas de biodiesel que utilizam esse álcool no processo estão sujeitas ao risco de não fornecimento, se tornando um gargalo para a produção (Abiquim. Guia da Indústria Química Brasileira, 2005).

O etanol é, em uma primeira análise, menos interessante pela maior complexidade das reações. Essas limitações decorrem principalmente do maior tamanho de sua cadeia de carbono e do seu caráter azeotrópico. No entanto o processo de produção ainda se encontra em evolução e tecnologias disponíveis comercialmente podem ficar obsoletas. Nesse contexto as limitações da rota etílica expostas acima também podem ser superadas (Barreto et al., 2008). No Brasil, por exemplo, pesquisas promissoras envolvendo a rota etílica vem sendo realizadas nos laboratórios de diversas universidades no país.

Atualmente as vantagens do uso da rota etílica estão relacionados à disponibilidade do produto, da cadeia de suprimento e da infra-estrutura de oferta: a produção alcooleira nacional está consolidada e o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar, açúcar e álcool etílico. Sob o ponto de vista ambiental, o etanol leva vantagem sobre o metanol, tendo em vista que este último é obtido de derivados do petróleo ou do gás natural. Com essas condições a rota etílica pode ser viável para a produção de biodiesel, especialmente em usinas integradas que possam produzir açúcar, etanol e biodiesel, como é o caso de algumas plantas no Brasil (www.anp.gov.br. Acesso em: 30/03/2011).

O produto da reação de transesterificação pode ser dividido em duas fases; a fase pesada, composta de uma mistura de glicerina, álcool, água e impurezas e a fase leve, composta do éster (metílico ou etílico), álcool, água e impurezas. É possível que se encontre traços de glicerina na fase leve e de éster na fase pesada. Devido à diferença de densidade entre metil ésteres e glicerina, as duas fases podem ser separadas por

gravidade em um equipamento convencional de decantação, onde a glicerina é retirada do fundo de um vaso decantador. Em alguns casos, uma centrífuga é utilizada para separar as duas fases, dependendo do fornecedor da tecnologia (Ferrari et al.,2005).

A fase pesada é encaminhada para o processo de recuperação do álcool, o que é feito por evaporação. A mistura álcool e água que vaporiza deste processo é encaminhada para o processo de desidratação do álcool, o que é feito por destilação.

Dependendo das características particulares de cada processo, qualquer camada de emulsão (sabões) formadas entre as duas fases pode ser removida e reagida com ácidos fortes (HCl, H₂SO₄ ou H₃PO₄) para recuperar os ácidos graxos. A água acidificada resultante desta etapa do tratamento é reciclada ou neutralizada e enviada para o tratamento de efluentes. O controle deste material varia entre os fornecedores tecnológicos. No intuito de recuperar os ácidos graxos e os ésteres, o material pode ser acidificado (tipicamente com HCl, H₂SO₄ ou H₃PO₄) e enviado para um tanque de decantação, onde a mistura é separada por gravidade. Os ácidos graxos, juntamente com os ésteres dissolvidos, permanecem no topo do vaso decantador, podendo ser bombeados para um tanque de armazenamento, utilizado em outro processo ou vendido. Alternativamente, a mistura pode retornar ao processo de biodiesel para o tratamento em um sistema de esterificação catalisado por ácido, para converter a fração de ácidos graxos em ésteres ou ser reintroduzido no sistema de transesterificação para maximizar a eficiência global.

A glicerina acidificada é, então, neutralizada com uma base fraca a um pH de 7,0 a 7,5 e enviada para armazenagem de glicerina pura. Em alguns casos, o sal formado, por exemplo K₃PO₄, K₂SO₄ ou KCl (quando o catalisador utilizado é o KOH), pode ser recuperado para uso como fertilizante, dependendo das regulamentações locais de descartes de efluentes e quantidades de sal envolvido. Quando o NaOH é utilizado como catalisador e o HCl como fonte de acidificação, o sal formado é o NaCl. Este sal é geralmente deixado na glicerina ou, quando removido, é descartado em um efluente, sem periculosidade. A glicerina produzida no processo de biodiesel pode variar sua pureza, usualmente entre 50% e 88%, dependendo do tratamento após a acidificação.É válido ressaltar que a glicerina típica gerada como co-produto contém catalisador (material alcalino) de forma que a adição de ácido para neutralizá-la pode resultar na

precipitação de sais. Dessa forma, o manuseio da fração de glicerina é uma consideração importante no projeto global do processo (Parente, 2003).

O aumento da concentração da glicerina que deixa o processo gera a cristalização dos sais em solução e a necessidade de equipamentos que removam este material sólido. A vantagem óbvia é que a inerente qualidade da glicerina produzida é aumentada, tornando-a então, mais atrativa para potenciais clientes. A escolha de quanto se deve estender o processamento da glicerina está, principalmente, relacionada à escala da unidade. A glicerina bruta já é um produto comercializável, porém, o mercado valoriza mais a glicerina purificada, o que é feito por destilação a vácuo, resultando em um produto transparente e límpido, denominado comercialmente de glicerina destilada. O resíduo deste processo, contendo de 10% a 15% de glicerina ainda está tendo sua aplicação pesquisada.

Também por evaporação elimina-se a mistura álcool e água do éster, sendo este remetido para o processo de purificação. A mistura álcool e água é encaminhada para desidratação. A desidratação da mistura metanol com água é muito mais fácil que a da mistura etanol com água. Isso ocorre pois a diferença de volatilidade entre o metanol e a água é muito grande e não existe azeotropismo para dificultar a completa separação, o que não ocorre com o etanol.

Uma vez que tenha passado pelo processo de recuperação do álcool, o éster deve sofrer um processo de purificação, onde são lavados por centrifugação e desumidificados, para que suas características se enquadrem perfeitamente nas especificações desejadas. Esta é uma fase bastante crítica e deve ser rigorosamente controlada, para que sejam eliminadas todas as impurezas, principalmente resíduos de glicerina (Parente, 2003).

II.3 Glicerina

O glicerol foi primeiramente descoberto em 1779 por Scheele, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Na época, ele o batizou de “o doce princípio das gorduras”. O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicérides, em todos os óleos graxos animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio, no processo

de manufatura de sabões. O glicerol pode ser produzido por via química ou fermentativa. Existem centenas de usos, principalmente na indústria química. Os processos de produção são de baixa complexidade tecnológica.

Desde 1949, o glicerol também tem sido produzido comercialmente pela síntese do propeno, mostrado na Figura II.6. A etapa inicial é a cloração a alta temperatura, envolvendo radicais livres como intermediários, para formar o cloreto de alila. Este é então reagido com ácido hipocloroso (água sanitária), resultando em haloidrina. Por fim, o tratamento da haloidrina com excesso de base leva ao glicerol. Esta rota representa atualmente 25% da capacidade de produção dos EUA e 12,5% da capacidade de produção mundial, mas muitas unidades estão sendo desativadas em virtude da grande oferta de glicerol oriundo da produção de biodiesel (Zhou et al., 2008).

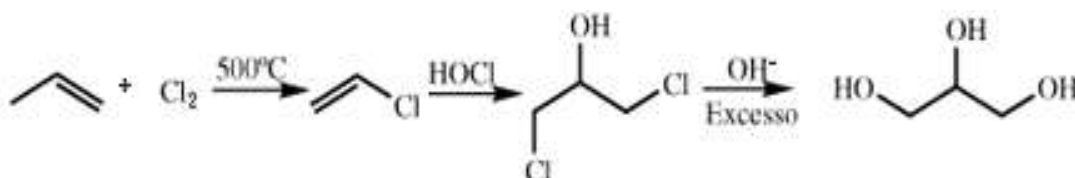


Figura II.6 - Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno (Zhou et al., 2008).

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas. A chamada glicerina loira é normalmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, onde a fase glicerínica sofreu um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo. Em geral, esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos (Knothe et al., 2006).

A glicerina purificada tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos, fumo, indústrias de plásticos (produção de resinas e poliésteres devido à sua reatividade polifuncional), indústria de lubrificantes, dentre

outros. A glicerina é insolúvel em derivados do petróleo, além de ser não tóxica, o que permite sua utilização na indústria de alimentos, onde é utilizado como aditivo alimentar em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, emulsificantes e umectantes (Mota et al., 2009). Ele é usado para conservar bebidas e alimentos tais como refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e carne, ração animal seca. Todas estas aplicações utilizam hoje principalmente sorbitol. É possível que o glicerol venha a tomar parte dos mercados de sorbitol, se os preços caírem nos próximos anos em função de superprodução, de acordo com a produção do biodiesel (<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>. Acesso em: 18/08/2011).

Recentemente novas aplicações do glicerol vêm sendo descobertas, seu emprego como substrato para fermentações bacterianas com a finalidade de se obter produtos de alto valor agregado como polímeros biodegradáveis, raminolipídeos e biosurfactantes (Mota et al., 2009). O glicerol é atualmente um dos ingredientes mais utilizados na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos. Por ser não-tóxico, não-irritante, sem cheiro e sabor, o glicerol tem sido aplicado como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens. Ele também é empregado no processamento de tabaco, a fim de tornar as fibras do fumo mais resistentes e evitar quebras, empregado na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas. Na indústria têxtil, o glicerol é usado para amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras têxteis.

Em termos de transformação química o glicerol ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquídicas e como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos. A Figura II.7 mostra uma distribuição percentual de aplicações mais usuais da glicerina.

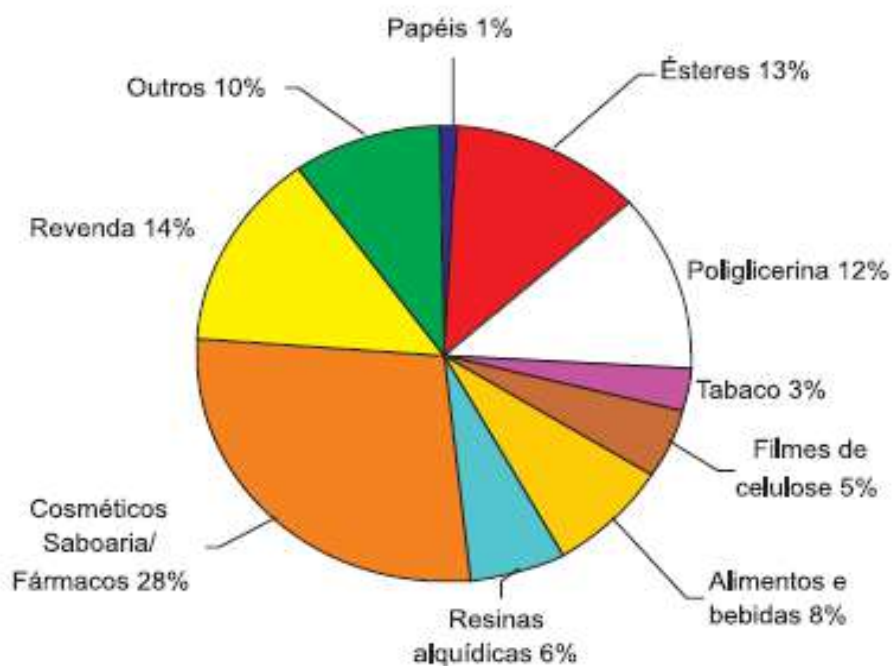


Figura II.7- Principais setores industriais de utilização da glicerina (Mota et al., 2009).

Devido a grande importância do glicerol na indústria, quilos de glicerina são refinados anualmente no mundo inteiro. Atualmente, o preço do glicerol no mercado brasileiro está em torno de US\$1.05/kg e a expectativa é o aumento desse preço com a inflação nos próximos 10 anos (www.aliceweb.desenvolvimento.gov.br. Acesso em: 01.05.2012). O preço da produção de glicerol por fermentação microbiana é de difícil estimativa. A “High Plains Corporation (Wichita, KS)”, relatou que o custo de produção de glicerol está entre US\$0.40/kg e US\$0.53/kg, o que resulta em um investimento lucrativo em comparação aos preços de venda no mercado (quase 300% de lucro) (Wang, 2001).

Cada país tem capacidade produtiva e, no entanto, a produção global não é considerável no âmbito da indústria química mundial (em torno de 1 a 1,5 milhão de toneladas por ano). Na prática, a demanda por produtos primários, setor onde o produto tem maior pureza e valor, dita a quantidade de glicerina produzida. O mercado é complexo, imprevisível e conhecido pela alta volatilidade de preços. Na Europa, a política de incentivo à produção de biodiesel baseada em preços baixos de óleos vegetais causou uma redução significativa no seu preço, o que indica a grande sensibilidade do preço da

glicerina à sua oferta. O acréscimo da disponibilidade de glicerina no mercado brasileiro, com a implantação do B2 (mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo), deverá ser da ordem de 60 a 80 mil toneladas/ano e com a introdução do B5 (mistura de 5% de biodiesel ao diesel de petróleo) em 2013, a previsão é de que esta produção aumente para 150 mil toneladas por ano (Seminário Co-Produtos do Biodiesel, 2009).

Esses excedentes de glicerina derivada do biodiesel poderão levar a grandes reduções no preço, eliminando parte da produção de glicerina de outras fontes. Os grandes volumes de glicerina previstos (subprodutos) só poderão ter mercado a preços muito inferiores aos atuais: todo mercado de óleo-químicos poderá ser afetado. Dependendo do crescimento da oferta e redução de preços decorrente da produção de biodiesel, a glicerina entrará no mercado de outros polióis, principalmente o sorbitol, na área de drogas, cosméticos e outros (Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. Biocombustíveis. Caderno NAE, 2004). Se o glicerol tiver um grande crescimento de oferta com redução de preços em função da produção de biodiesel, e grande parte do mercado de sorbitol for substituído por glicerol nas aplicações de drogas, cosméticos e outros, estima-se nesse novo cenário que a demanda por glicerina seja em torno de 300mil ton/ano. Muitas aplicações de sorbitol em alimentos poderão ser substituídas pelo glicerol. Do ponto de vista tecnológico, existem poucas aplicações para as quais a glicerina não entraria no mercado de sorbitol. A demanda cresce mais nos mercados de uso pessoal, higiene dental e alimentos, onde o produto tem maior pureza e valor, corresponde a 64% do total. Em alimentos, a demanda de glicerina e derivados cresce 4% ao ano.

Buscam-se também novas aplicações de grandes volumes para a glicerina no mundo, e isto, provavelmente, se dará nos intermediários para plásticos, como o propanodiol-PDO, contudo não são soluções de curto prazo. O cuidado a ser tomado, juntamente com o desenvolvimento de outros usos, é não usar nos estudos de custos os créditos para glicerina com base nos valores de mercado de hoje (Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. Biocombustíveis. Caderno NAE, 2004).

A busca por novas aplicações é de extrema importância já que estamos diante de um passivo ambiental gerado a partir do biodiesel. A dificuldade de acomodação de uma oferta de glicerina quase três vezes maior que a demanda se agrava porque a glicerina resultante da produção de biodiesel tem características diferentes da que é produzida

tradicionalmente. (<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>. Acesso em: 18/08/2011). Ela carrega resíduos de metanol e outros produtos e não deveria ser usada em alimentos, cosméticos e medicamentos. As aplicações industriais podem aceitar produtos com teores de glicerol mais baixos, entre 90% e 98%, porém a presença de contaminantes pode interferir na coloração, o que dificulta seu uso em fábricas de glicerina tradicional. A exportação de glicerina foi uma solução adotada por muitos produtores de biodiesel, cujos tanques estavam lotados de glicerina nos últimos meses de 2008. Os usuários passaram a perceber as diferenças qualitativas entre os produtos obtidos pelos processos tradicionais de hidrólise e saponificação dos obtidos da transesterificação com metanol, atribuindo a eles preços diferenciados.

Atualmente, a glicerina de origem vegetal possui o melhor preço, por conta do apelo ambiental. Os preços mais altos são pagos pela glicerina com certificado Kosher, para uso em produtos alimentícios da comunidade judaica. A glicerina Kosher é muito valorizada, mas sua demanda é pequena, tanto que deve existir um ou dois produtores no Brasil, no máximo. Mesmo a produção de glicerina vegetal é restrita, porque os produtores não querem dispensar o uso eventual de gorduras animais.

O resíduo da transesterificação, chamado de glicerina bruta, não tem mercado porque contém muita água (quase 60%). São poucas as usinas equipadas com unidades de destilação; ainda assim, a água que sai do destilador também precisaria ser tratada antes do descarte. Vários produtores de biodiesel estão investindo em destilarias de glicerina para valorizá-la. Uma opção é arrendar instalações desativadas de fábricas de sabonete ou similares, capazes de separar a água da glicerina (Fairbanks,2009).

Pode-se ressaltar outro problema no Brasil referente à logística de distribuição dessa matéria-prima, pois existem 12 unidades que refinam glicerina no país, e todas estão na região Sudeste. Não há nenhuma no Nordeste ou Centro-Oeste, onde a produção de biodiesel é maior. No Brasil não há legislação específica sobre a forma de descarte dessa glicerina, apenas para efluentes industriais em geral. São as secretarias estaduais de meio ambiente que controlam a forma de descarte desse produto, mas, as duas formas de descarte possíveis (nos rios ou queima) geram problemas ambientais. Nos rios, provoca consumo excessivo de oxigênio, podendo matar a população aquática e a queima libera na atmosfera a cloreína, substância de caráter cancerígeno. Por isso é

fundamental que as pesquisas avancem para novos mercados de utilização da glicerina. (<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>. Acesso em: 18/08/2011).

O planejamento no Programa Nacional de Biodiesel, também deixou ao relento a glicerina. A produção de cada 90 m³ de biodiesel é acompanhada por 10 m³ de glicerina pura. Dessa forma, considerando a mistura B4 (mistura de 4% de biodiesel ao diesel de petróleo), em um ano serão produzidos 1,9 milhão de m³ de biodiesel e 210 mil m³ de glicerina a procurar um destino. Esse número é teórico, salienta-se. Há perdas a considerar, além do fato de parte da glicerina de biodiesel ser consumida na forma de energia nas próprias usinas. Além disso, também ocorrem lançamentos criminosos nos cursos d'água, como já se verificou nos estados do Ceará e da Bahia. Estima-se que o Brasil tenha uma produção de 250 mil t/ano de glicerina loira (glicerina proveniente do processo de produção do biodiesel), em um ambiente de consumo da mistura B3 (mistura de 3% de biodiesel ao diesel de petróleo). Essa glicerina carrega grande quantidade de água, cuja remoção provoca perdas de até 30% de volume. Estima-se um excedente disponível de 125 mil t/ano de glicerina bidestilada de biodiesel no mercado nacional (Fairbanks, 2009).

A maior possibilidade de consumo de glicerina que está em estudos consiste na produção de propeno “verde”, para ser polimerizado em polipropileno. Essa resina terá fonte renovável, característica que lhe assegurará um prêmio no preço final de venda. Essa ideia surgiu na Brasken (empresa petroquímica brasileira), que buscou apoio no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ) e está em etapa piloto, com expectativa de início da fase semi-industrial. O excedente de glicerina de biodiesel provoca a criatividade de vários setores industriais. A indústria de tintas foi a primeira a intensificar o consumo do material para a produção de resinas alquídicas ou como reticulante, disputando a aplicação com o conhecido pentaeritritol sintético. Também há comentários de substituição de polióis sintéticos pelo triálcool. Os usos nas tintas comportariam de 20% a 30% da glicerina loira (glicerina proveniente do processo de produção de biodiesel) produzida no Brasil (Fairbanks, 2009).

Aplicações mais imediatas da glicerina a 80% já estão sendo usadas nos EUA, essa glicerina é usada como plastificante para concreto bombeado, ou pode ser aplicada como fluido para perfuração de poços de petróleo. Uma aplicação que foi estudada é o

uso como componente energético em rações animais, desaconselhado por alguns estudiosos do assunto, por conter resíduos de metanol, condenados pelas políticas de boas práticas de produção (Fairbanks, 2009).

Um uso possível é a substituição do sorbitol como adoçante na produção de alimentos, mas isso se restringe às glicerinas de alta qualidade e certificadas. A glicerina também motivou as universidades nacionais a desenvolverem pesquisas de novas aplicações. A Universidade Federal da Paraíba, por exemplo, estuda a produção de substâncias bioativas, como antibióticos, analgésicos e leishmanicidas com base na glicerina. A Universidade Federal do Paraná estuda a obtenção de plastificantes para PVC utilizando o mesmo material (Moreira, 2010).

Em um primeiro momento, devem ser incentivados os usos imediatos, que dispensem maiores transformações do material, ou seja, exijam pouco investimento. Porém, eles agregam pouco valor à glicerina e tendem a ser deixados de lado em favor de alternativas mais rentáveis. O empecilho nesse caso é que os resíduos de metanol e outros contaminantes podem ser um problema. Outra possibilidade é a injeção da glicerina em poços de petróleo para aumentar a recuperação de óleo em campos maduros, objeto de pesquisas nas universidades da Bahia. Nesse caso, a produção da glicerina deve estar muito próxima dos poços para que o custo de transporte não onere demais a operação (Moreira, 2010).

Outra possibilidade é a fermentação da glicerina para a obtenção de biogás, permitindo que as usinas de biodiesel se tornem auto suficientes em energia. Aqui, as dificuldades são o tamanho das instalações e o destino do lodo residual. A queima de glicerina parcialmente desidratada em caldeiras para gerar vapor é desaconselhada por pesquisadores. A alcalinidade residual da transesterificação (feita com o auxílio do catalisador metilato de sódio ou da soda cáustica) é neutralizada com ácidos, resultando na formação de sais dissolvidos. Lançados com a glicerina nas caldeiras, podem se incrustar nas paredes e encurtar a vida útil do equipamento (Fairbanks, 2009).

Além disso, a queima da glicerina pode formar acroleína, substância muito tóxica, que é um intermediário para o ácido acrílico, e pode ser obtida industrialmente pela desidratação e oxidação do glicerol, empregando catalisadores ácidos. O desafio que se propõe à pesquisa reside na criação de catalisadores bifuncionais, capazes de desidratar seletivamente o glicerol a acroleína e oxidá-la imediatamente, formando o ácido acrílico

em uma só etapa. É importante salientar que o Brasil importa ácido acrílico e seus derivados (acrilatos e polímeros superabsorventes), não tendo produção local. Outros produtos que podem ser obtidos pela oxidação do glicerol são a di-hidróxi-acetona, aplicada nas formulações de protetores solares, e o ácido hidróxipirúvico. Também estão sendo desenvolvidos estudos no Brasil e no exterior para a produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), aproveitando o glicerol como insumo. Com isso, seria possível produzir hidrocarbonetos na faixa do diesel e da gasolina de fonte renovável, por meio do processo de Fischer-Tropsch. Também existe a possibilidade teórica de converter cada glicerol em três moléculas de metanol e, assim, fechar o ciclo completo do biodiesel, hoje abastecido de metanol petroquímico. Isso exigiria contar com suprimento barato de hidrogênio. Pesquisadores pedem atenção ao uso do glicerol como base para a produção de ésteres, éteres e acetais com aproveitamento como aditivos para a gasolina, diesel e ao próprio biodiesel. Da reação do glicerol com isobuteno, saem éteres para aditivação do diesel e do biodiesel. Mais estudos são necessários para a obtenção de aditivos pela reação de álcoois primários (como o etanol) com o glicerol, de modo que forneçam aditivos de fonte renovável. Acetais e cetais da glicerina também servem como aditivos para combustíveis, melhorando a sua fluidez e reduzindo a emissão de particulados. Acetatos de glicerol (acetinas) podem ser adicionados ao biodiesel, com vantagens. Cada um desses aditivos melhora propriedades específicas de cada combustível, podem aumentar a octanagem da gasolina em até dois pontos, mesmo sem adição de etanol, ou reduzir a formação de goma da gasolina (Moreira, 2010).

A química da glicerina também permite desenvolver aditivos antioxidantes para o biodiesel, hoje obtidos por rotas petroquímicas e considerados como especialidades dominadas por poucos produtores mundiais. Estima-se que uma planta de antioxidantes não seria grande, nem muito complexa, e poderia ficar ao lado das usinas do biodiesel, exigindo apenas um reator, os reagentes e catalisadores adequados. Haveria a vantagem de estocar e escoar o aditivo já misturado ao éster, com ganho logístico. Essa aplicação ainda depende de uma avaliação de desempenho e da aprovação da ANP.

O aproveitamento de recursos renováveis para a produção de resinas termoplásticas deve ganhar o reforço da Brasken (empresa petroquímica brasileira) nos próximos anos. A empresa pretende iniciar a produção comercial de polipropileno feito de propeno derivado do glicerol, a partir de 2012 (Moreira, 2010). A tecnologia foi desenvolvida em parceria com a UFRJ, e está atualmente em fase piloto. Entre várias propostas de

desenvolvimento de produtos, uma delas se destacou: a fabricação de glicerina sintética, partindo do propeno. Pensou-se na viabilidade de realizar o caminho inverso, fazer o propeno partindo da glicerina, e uma parceria entre Brasken e UFRJ nasceu para validar essa ideia. O pesquisador do IQ-UFRJ dr. Cláudio José A. Mota, verificou a viabilidade técnica do projeto, porém entendeu ser necessário aprimorar o processo em duas etapas (hidrogenólise para 1,3 propanodiol e a posterior conversão a propeno) para fazer tudo em uma etapa única, usando catalisadores. Isso resultou nas patentes do processo e do catalisador. A Brasken planeja montar uma planta comercial capaz de gerar 100 mil ton/ano de propeno de glicerina, escala considerada mínima para dar viabilidade ao investimento. Para tanto, precisa garantir o suprimento de 260 mil ton/ano de glicerina purificada, volume quase igual a toda a glicerina de biodiesel que será produzida no país nos próximos doze meses. O polipropileno verde certamente terá um preço *premium*, mas não poderá ser totalmente descolado da realidade do mercado. Os setores de autopeças, cosméticos e produtos farmacêuticos são possíveis interessados em adquirir o produto (Fairbanks, 2009).

II.4 Processo de purificação: destilação

A destilação fundamenta-se no processo físico de equilíbrio líquido/vapor que permite separar dois ou mais componentes de uma mistura. O princípio base é a diferença de volatilidades dos componentes: vaporizam preferencialmente os componentes mais voláteis, sendo que a separação será tanto mais fácil quanto maior forem as diferenças de volatilidades. Assim, por destilação é possível separar os componentes mais voláteis para a fase vapor enquanto que os menos voláteis ficam, preferencialmente, na fase líquida (Kister, 1990).

Em termos práticos, quando temos duas ou mais substâncias formando uma mistura líquida, a destilação pode ser um método adequado para purificá-las, bastando que cada componente que compõe a mistura, apresente uma volatilidade razoavelmente diferente entre si. Essa diferença de volatilidade fica representada no fato de algumas substâncias apresentarem maior facilidade para se encontrarem em sua fase de vapor, enquanto outras apresentam maior facilidade de se encontrarem em sua fase líquida. Isso fica

evidente quando se analisa a temperatura de ebulição/vaporização de uma determinada substância, em uma dada pressão (Staudt, 2007).

O uso da destilação como método de separação disseminou-se pela indústria química moderna. Pode-se encontrá-la em quase todos os processos químicos industriais que apresentam fase líquida, onde for necessária uma purificação ou separação entre componentes. Pode-se dizer que o processo de destilação mais utilizado na indústria química para efetuar a separação entre componentes de uma mistura que não formam azeótropos é a destilação utilizando a coluna de pratos, com alimentação contínua. Esta coluna é constituída por um recipiente cilíndrico dentro do qual se encontra uma série de pratos internos entre os quais circulam vapor e líquido em contracorrente. As duas fases presentes em cada prato sofrem transferência de massa e calor e assume-se que se encontram em equilíbrio ao deixar o prato. No topo da coluna existe, geralmente, um condensador que condensa o vapor proveniente da coluna, sendo parte do condensado, designado por refluxo, reenviado para o prato superior. Denomina-se por razão de refluxo (R) a razão entre o fluxo da corrente reenviada e o fluxo da corrente produzida no topo, que deixa a coluna, destilado. Na base da coluna encontra-se um refulvedor que vaporiza parte da corrente de líquido da base, para o prato inferior, onde entra sob a forma de vapor. A corrente retirada na base da coluna designa-se por resíduo. Na Figura II.8 apresenta-se um esquema de uma coluna de destilação. (http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=143&id=67&option=com_content&task=view. Acesso em: 03/03/2012).

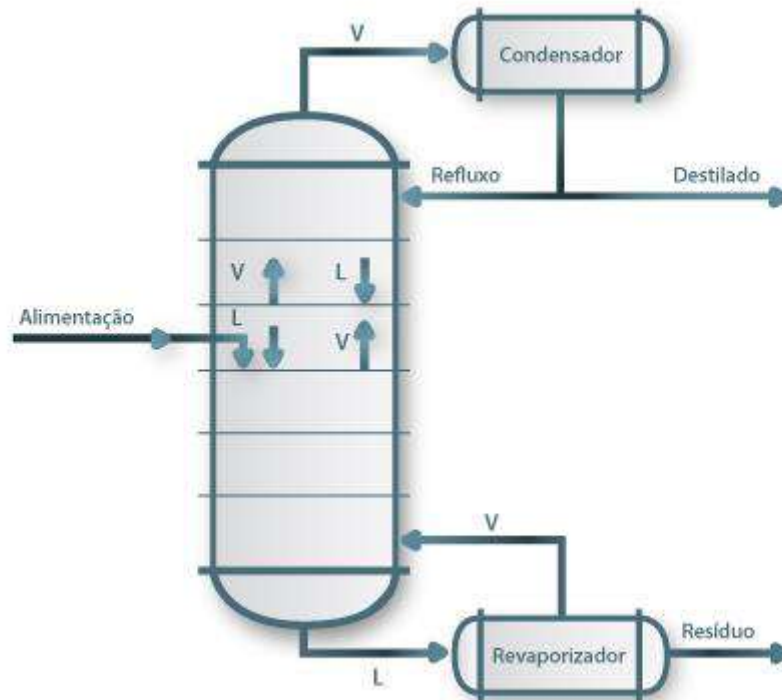


Figura II.8- Coluna de destilação.

(http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=143&id=67&option=com_content&task=view. Acesso em: 03/03/2012).

Os pratos, onde ocorre o contato entre as fases em equilíbrio, podem ser de vários tipos: perfurados, de campânula, de válvulas, etc. Os vários tipos de pratos são mostrados na Figura II.9. Ainda existem colunas menos usuais, que são conhecidas como colunas de recheio ou enchimento. O enchimento, por sua vez, também pode ter diversas configurações (anéis de Raschig e Pall, Berl Saddle, etc.), como mostrado na Figura II.10. O objetivo de qualquer um desses dispositivos é sempre o de promover um bom contato entre as fases com uma queda de pressão mínima.

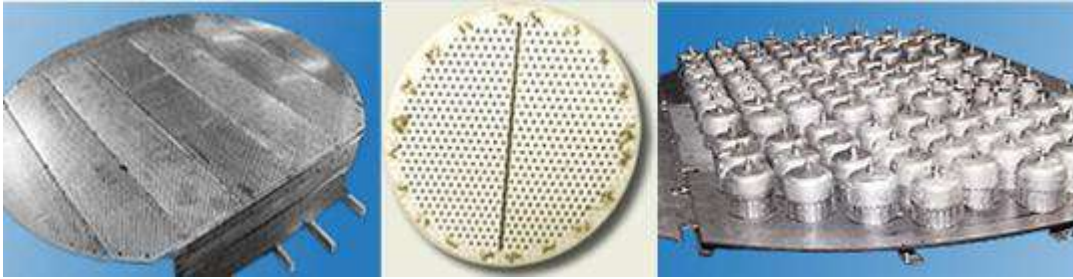


Figura II.9-Exemplo de pratos de colunas de destilação.

(http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=143&id=67&option=com_content&task=view. Acesso em: 03/03/2012).

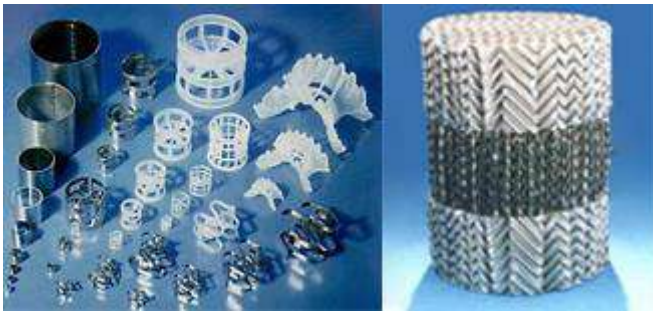


Figura II.10-Exemplo de recheios de colunas de destilação.

(http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=143&id=67&option=com_content&task=view. Acesso em: 03/03/2012).

As aplicações da destilação são várias, sendo a mais comum, ao nível industrial, a da separação de misturas de hidrocarbonetos em refinarias de petróleo. Contudo, a destilação aplica-se em muitos outros processos industriais, seja na purificação das matérias-primas do processo, seja na separação de impurezas, por exemplo dos produtos de reação; a Figura II.11 mostra uma coluna de destilação em uma indústria química. Assim, a destilação é uma operação essencial na indústria de polímeros, alimentar, farmacêutica, dos biocombustíveis (produção de bioetanol), na dessalinização da água, etc.

A destilação é, intrinsecamente, uma operação de separação que envolve grandes consumos de energia no refeedor, exigindo, por outro lado, consumos elevados de água no condensador. Contudo, os processos de separação alternativos, como a extração por solventes, aparecem normalmente associados também a operações de destilação, e

não conseguem, individualmente, conduzir a produtos de elevado grau de pureza. A seleção da melhor operação de separação para purificar uma dada corrente implica, necessariamente, em uma análise econômica do processo global. Muitas vezes a integração de diferentes processos pode conduzir à solução econômica e energeticamente mais favorável (Staudt, 2007).



Figura II.11 -Exemplo de coluna de destilação.

(http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=143&id=67&option=com_content&task=view. Acesso em: 03/03/2012).

A glicerina bruta, subproduto do processo, mesmo com impurezas agregadas constitui um produto com valor agregado. Obviamente, a glicerina purificada, apresenta um maior valor de mercado. Desta forma, para a purificação da glicerina bruta, deve ser realizada a destilação a vácuo, resultando em um produto límpido e transparente, denominado comercialmente como glicerina. A utilização de um processo de purificação em detrimento do outro, está relacionada com os gastos em termos de energia para a manutenção do processo.

II.5 Modelo termodinâmico

O modelo termodinâmico é responsável pelo cálculo do equilíbrio de fases da mistura para o processo da separação. A representação/predição do comportamento real de misturas é de grande importância em diversas aplicações industriais, onde o equilíbrio de fases tem que ser conhecido.

Alguns pares de líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições. Este fato acontece devido ao estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico (Smith et al., 2007).

O estado de equilíbrio termodinâmico é buscado por todos os sistemas. A termodinâmica fornece um critério de estabilidade que deve ser satisfeito, estabelecendo que, a uma temperatura e pressão constantes, um estado estável é aquele que apresenta um mínimo na energia livre de Gibbs (Abrams et al., 1975):

$$dG_{T,p} \leq 0$$

Ao misturar duas ou mais substâncias é definida dG como a diferença entre a energia livre de Gibbs da solução e a dos compostos puros. Se $dG \leq 0$, forma-se uma solução monofásica estável; porém se $dG \geq 0$, a solução homogênea é instável e o sistema é obrigado a se dividir em duas ou mais fases, a fim de minimizar a energia livre de Gibbs. Desta maneira se formam sistemas bifásicos ou até multifásicos.

Um sistema heterogêneo composto de duas ou mais fases é um sistema fechado e cada fase é um sistema homogêneo aberto dentro do sistema total fechado. Um sistema deste tipo, em que não ocorra reação química, estará em equilíbrio em relação aos processos de transferência de calor, deslocamento da fronteira e transferência de massa (Hackbart, 2007).

Para que exista equilíbrio mecânico e térmico, a pressão e a temperatura dentro do sistema devem ser uniformes através de todas as π fases. Se μ_i é o potencial químico, espera-se que também tenha um valor uniforme através de todas as fases que compõem o sistema heterogêneo. Isto foi provado por Gibbs em 1875, e o resultado para um

sistema heterogêneo fechado sem reação química em equilíbrio com relação aos processos mencionados é:

$$\begin{aligned}
 T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \\
 P^{(1)} &= P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \\
 \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(\pi)}
 \end{aligned}$$

onde os sobrescritos representam as fases e os subscritos representam os componentes.

O potencial químico não é uma quantidade mensurável, e não tem equivalência no mundo físico real. Portanto, é desejável expressá-lo em termos de alguma função auxiliar que possa ser facilmente identificada com a realidade física. Esta função auxiliar foi desenvolvida por Lewis, e é conhecida como fugacidade. A fugacidade, f , se relaciona com o coeficiente de atividade, γ , através da seguinte equação:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^o}$$

Onde γ_i coeficiente de atividade da espécie i na solução, \hat{f}_i é a fugacidade da espécie i em solução, x_i a fração molar do componente i e f_i^o é a fugacidade da espécie i pura na mesma temperatura e pressão do sistema. Por outro lado, o coeficiente de atividade se relaciona com a energia de Gibbs parcial molar em excesso através da equação:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i$$

O coeficiente de atividade mede o grau de afastamento da mistura em relação ao comportamento ideal, considerando tanto a disposição das moléculas na solução, quanto a formação ou quebra de ligações entre moléculas, ocorridas durante o processo de mistura de componentes puros (Maduro, 2005).

O coeficiente de atividade é função da temperatura e composição da fase líquida, sendo sua expressão geralmente obtida a partir de um modelo matemático para a energia livre de Gibbs em excesso, como é mostrado abaixo:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_j x_j \ln \gamma_j$$

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{n-1}^\alpha, T, P)$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{n-1}^\beta, T, P)$$

Sendo α e β as fases presentes na mistura.

Nesses modelos para a energia livre de Gibbs em excesso, a energia de interação entre as moléculas é considerada na forma de parâmetros de interação binária, que são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais (Renon et al., 1968). Todas as medidas experimentais destes dados de equilíbrio podem ser utilizadas para estimar novos parâmetros de interação que compreendem vários métodos de cálculo de propriedades termodinâmicas que são indispensáveis nos estudos de simulação.

A escolha de um modelo termodinâmico capaz de representar com mais precisão o comportamento da fase deve obedecer as regras heurísticas apresentadas por Eric Carlson (*Carlson's Recommendation Rule*). Essas regras na verdade são algoritmos para tomada de decisões, onde estabelecem uma relação entre as características do sistema real e o modelo termodinâmico capaz de representar as características do sistema no equilíbrio de fases.

As Figuras II.12 e II.13 mostram os algoritmos representativos da regra heurística, propostos por Carlson na determinação de um modelo termodinâmico capaz de representar as características comportamentais da fase líquida no equilíbrio termodinâmico.

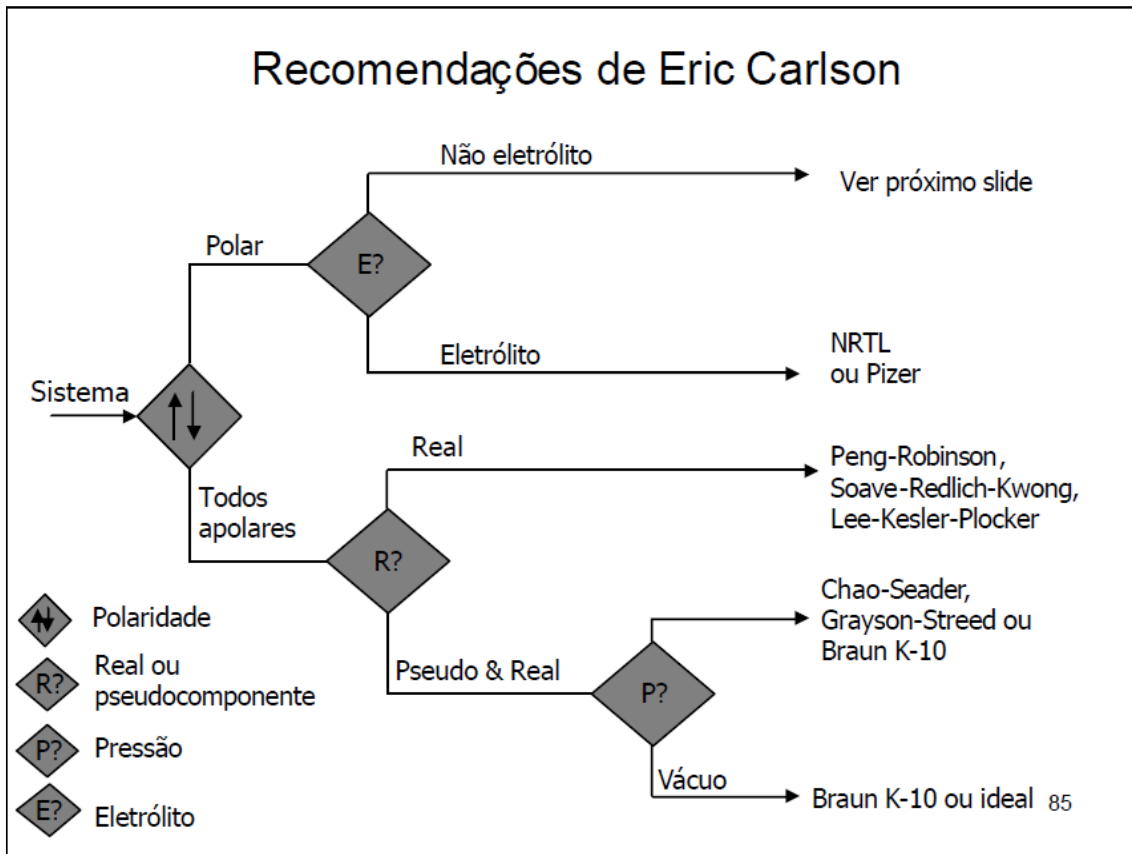


Figura II.12 - Primeira parte do algoritmo proposto por Eric Carlson para a escolha de um modelo termodinâmico fidedigno com as características da fase líquida do sistema. (http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=143&id=67&option=com_content&task=view. Acesso em: 03/03/2012).

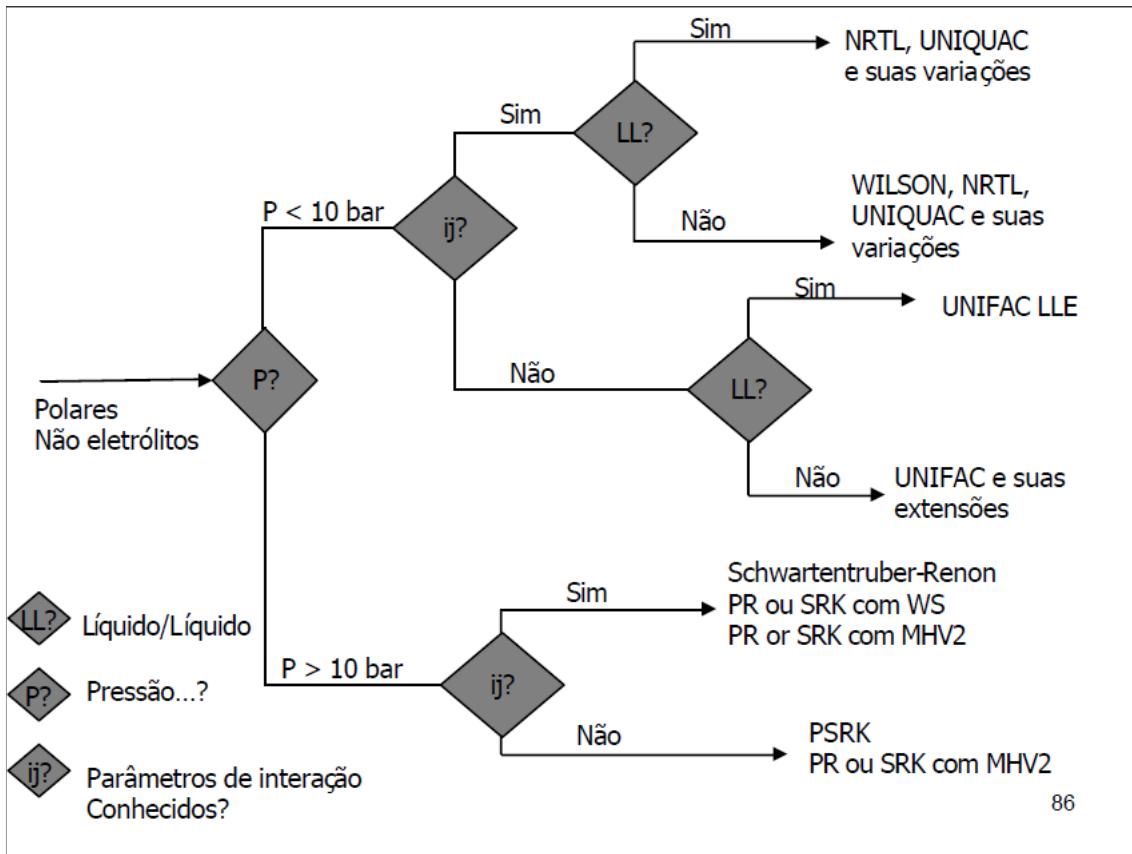


Figura II.13 - Segunda parte do algoritmo proposto por Eric Carlson para a escolha de um modelo termodinâmico fidedigno com as características da fase líquida do sistema. (http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=143&id=67&option=com_content&task=view. Acesso em: 03/03/2012).

O modelo NRTL possui dois parâmetros equivalentes aos de Wilson e mais um terceiro parâmetro (α) para quebrar o critério de estabilidade, que impede a representação do equilíbrio líquido-líquido pelo modelo de Wilson (Smith et al., 2007). Em termos de G^E , o modelo NRTL é dado pela equação abaixo:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k}$$

II.6 Equações cúbicas

O termo “equações de estado cúbicas” aplica-se a equações empíricas que, quando expandidas, contêm termos elevados à terceira potência. Uma equação cúbica é o polinômio mais simples capaz de fornecer o limite do gás ideal a volume infinito e de representar os volumes de ambas as fases, líquida e vapor (Smith et al., 2007). A maior parte das equações de estado cúbicas possuem dois parâmetros, e podem ser escritas de uma forma generalizada como:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2}$$

A equação acima contém dois termos: o primeiro termo é identificado como as forças repulsivas entre as moléculas, e o parâmetro b , chamado de covolume, é uma medida do tamanho da molécula; o segundo termo é identificado como o termo atrativo, e o parâmetro a , chamado de parâmetro de energia, fornece uma medida das forças de atração intermoleculares. Apesar das equações cúbicas serem empíricas, é possível emprestar um certo significado físico aos termos e aos parâmetros que as constituem. Os parâmetros de energia e covolume, a e b , podem ser calculados forçando as condições do ponto crítico (http://www.eq.ufc.br/MD_Termodinamica.pdf. Acesso em: 06/02/2012):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

Com a equação geral acima é possível escrever a equação cúbica de Peng-Robinson (1976), esta equação foi utilizada para modelar o processo na fase gasosa, como aparece na Tabela II.3.

Tabela II.3 - Parâmetros da equação de Peng-Robison.

| Equação | U | W | b | A |
|--------------|---|----|---------------------------|--|
| Peng-Robison | 2 | -1 | $\frac{0.07780RT_c}{P_c}$ | $\frac{0.45724R^2T_c^2\alpha(T)}{P_c}$ |

Fonte: (http://www.eq.ufc.br/MD_Termodinamica.pdf. Acesso em: 06/02/2012).

O objetivo final de todas estas expressões para $\alpha(T)$ é melhorar a previsão da pressão de vapor para componentes puros da equação de estado. Algumas destas expressões dependem do fator acêntrico ω ; outras dependem de constantes ajustáveis, sem um significado físico concreto.

As equações de Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e PengRobinson representam razoavelmente bem o comportamento de hidrocarbonetos nas regiões de líquido e vapor e de algumas outras substâncias puras na região de vapor (Sandler et al., 1989).

Capítulo III - METODOLOGIA

III.1 Introdução

A reação entre óleos vegetais com alcoóis, para a produção do biodiesel tem se tornado recentemente tema de inúmeras pesquisas. A reação mais empregada é a transesterificação dos óleos com etanol ou metanol em meio alcalino, onde a separação das fases é uma etapa muito importante, porém os parâmetros de processo não estão ainda claramente definidos, podendo elevar os custos de produção.

Os pacotes computacionais comerciais, simuladores de processos, empregam equações de estado cúbicas para o cálculo de equilíbrio principalmente para a indústria de petróleo e gás natural, porém, não disponibilizam uma ampla base de parâmetros das regras de mistura para as diferentes equações de estado. Esta dificuldade é encontrada para sistemas mesmos os mais comuns que são as misturas de hidrocarbonetos, além da total ausência dos parâmetros dos constituintes de produtos naturais.

Tais dificuldades incorporam a necessidade de se realizar uma estimativa dos parâmetros termodinâmicos fundamentais para a simulação do processo, como temperaturas críticas, pressões críticas e volumes críticos, ou seja, dados PVT (pressão-volume-temperatura) da mistura de ésteres que compõe o biodiesel.

É necessário que a especificação da carga usada com todos os componentes presentes e o pacote termodinâmico mais adequado à mistura para os cálculos de equilíbrio estejam definidos antes de se iniciar as simulações. As condições e a composição da corrente de entrada utilizadas neste trabalho encontram-se na Tabela III.4.

Tabela III.4 -Caracterização da Alimentação.

| Corrente de Entrada | |
|------------------------------------|----------|
| Pressão (bar) | 1,0 |
| Temperatura (°C) | 74,00 |
| Fração mássica do biodiesel | 0,00004 |
| Fração mássica do etanol | 0,00 |
| Fração mássica do glicerol | 0,62311 |
| Fração mássica de água | 0, 37685 |

Fonte: Berardinelli et al., 2011.

Na literatura não há uma base de dados termodinâmicos que contenha propriedades críticas de ésteres de ácidos graxos, o que implica no uso da metodologia de contribuição de grupos, para a estimativa de tais propriedades. Para o presente trabalho, foi utilizada a metodologia desenvolvida por Joback, conhecida assim como método de Joback para caracterização do biodiesel. A criação do pseudocomponente se dá com a atribuição dos valores para temperatura de ebulição, densidade, massa molar, temperatura crítica, volume crítico, pressão crítica e fator acêntrico (Berardinelli et al., 2011).

O método de Joback é um método de contribuição de grupos que utilizando a informação básica estrutural de uma molécula química como uma lista de grupos funcionais simples, adiciona parâmetros para estes grupos funcionais, e calcula propriedades termofísicas como uma função da soma dos parâmetros do grupo. Joback assume que não há interações entre os grupos e, portanto, utiliza apenas as contribuições aditivas e não as contribuições entre os grupos. A grande vantagem da utilização de grupos simples é o pequeno número de parâmetros necessários.

A popularidade e o sucesso do método Joback provém principalmente da lista de um simples grupo para todas as propriedades. Isto permite obter todas as onze propriedades suportadas a partir de uma única análise da estrutura molecular. O método Joback ainda

usa um esquema de grupo muito simples e fácil, o que torna o método utilizável também para pessoas com conhecimento apenas de química básica (Joback et al., 1987).

Desenvolvimentos mais recentes de métodos para a estimação de parâmetros têm mostrado que a qualidade do método Joback é limitada, a lista de grupos não cobre muitas moléculas comuns suficientemente bem. Um dos grandes problemas do método é a não diferenciação dos compostos aromáticos dos alifáticos, e sabe-se que os mesmos diferem fortemente.

Apesar dessas desvantagens, o método ainda é muito utilizado, pois consegue uma boa estimativa para a maioria das moléculas (Nannoolal et al., 2007).

III.2 Cálculo das Propriedades do Biodiesel

Na Tabela III.5 são contabilizados os grupamentos funcionais de cada éster que compõem o biodiesel obtido a partir dos ácidos graxos:

Tabela III.5 - Quantidade de cada grupamento funcional presente em cada molécula de éster que compõe o biodiesel analisado.

| Éster | CH ₃ | =CH- | -CH ₂ - | -COO- | >CH- | -OH |
|------------|-----------------|------|--------------------|-------|------|-----|
| Mirístico | 2 | 0 | 12 | 1 | 0 | 0 |
| Palmitato | 2 | 0 | 14 | 1 | 0 | 0 |
| Estearato | 2 | 0 | 16 | 1 | 0 | 0 |
| Oleato | 2 | 2 | 14 | 1 | 0 | 0 |
| Linoleato | 2 | 4 | 12 | 1 | 0 | 0 |
| Araquidato | 2 | 0 | 18 | 1 | 0 | 0 |
| Erucato | 2 | 2 | 17 | 1 | 0 | 0 |

Fonte: Berardinelli et al., 2011.

A partir da Tabela III.5, foram utilizadas as relações matemáticas adotadas por Joback em sua metodologia de cálculo para contribuições de grupos, para o cálculo dos valores das propriedades termodinâmicas de interesse, a partir da quantidade de cada grupamento funcional presente nas moléculas de ésteres de ácido graxo que constitui o biodiesel em questão, e os valores das contribuições para cada grupamento funcional. Com isso, os valores obtidos para cada propriedade termodinâmica foram obtidos para cada éster oriundo de ácido graxo, como segue exposto na Tabela III.6:

Tabela III.6 - Propriedades termodinâmicas calculadas pela metodologia de Joback.

| Éster | Fração Mássica | MM Éster | Fração Molar |
|-------------------|-----------------------|-----------------|---------------------|
| Mirístico | 0,00437 | 228.4 | 0,00525 |
| Palmitato | 0,12832 | 270.5 | 0,13838 |
| Estereato | 0,04687 | 298.5 | 0,04578 |
| Oleato | 0,25302 | 296.5 | 0,24887 |
| Linoleato | 0,56443 | 294.7 | 0,55904 |
| Araquidato | 0,00299 | 326.6 | 0,00267 |

Fonte: Berardinelli et al., 2011.

III.3 Unidades propostas

Neste trabalho foram propostas 4 unidades para a obtenção de glicerina purificada a partir da corrente que deixa a unidade de separação biodiesel/glicerol. A vazão mássica da corrente que alimenta a unidade de purificação é de 1890 kg/h e foi utilizada em todos os cenários baseada nos estudos realizados por Zhang (2003) e por Haas (2005). A sua composição mássica está apresentada na Tabela III.7.

Em se tratando de processos envolvendo o glicerol, o tratamento da fase líquida deve ser representado pelo modelo termodinâmico NRTL. Este modelo é escolhido em

virtude da corrente que será separada conter biodiesel constituído por uma mistura complexa de ésteres de ácidos graxos, com cadeias longas; água e glicerol, sendo esses dois últimos altamente polares.

Tabela III.7 - Composição da Alimentação para todas as unidades propostas.

| Corrente de entrada | Fração mássica |
|----------------------------|-----------------------|
| Biodiesel | 0,00004 |
| Água | 0,37685 |
| Glicerina | 0,62311 |

III.3.1 Unidade 1

A unidade 1 proposta é composta por uma coluna de destilação que é responsável pela separação da água e biodiesel da glicerina. Esta coluna de destilação possui 4 pratos reais, cuja eficiência é de 70% (West, 2003). A destilação ocorre à vácuo, pois a temperatura da corrente de glicerina não pode ultrapassar 150°C, acima dessa temperatura a glicerina é degradada (Zhang et al., 2003).

O objetivo da coluna é obter um produto com o teor superior a 98% de glicerina, que pode reutilizada na indústria alimentícia (Lópes et al., 1999). Da coluna de destilação resultam duas correntes: a corrente superior (corrente 2) contém praticamente água e biodiesel, já a corrente inferior é o produto de interesse, glicerina purificada. As condições das correntes na unidade 1 expressas em frações mássicas são apresentadas na Tabela III.8. A unidade 1 também contém um resfriador, que é utilizado para resfriar a glicerina purificada até a temperatura de 45°C, apropriada para a sua estocagem (Haas, 2005). O fluxograma da unidade 1 é apresentado na Figura III.14.

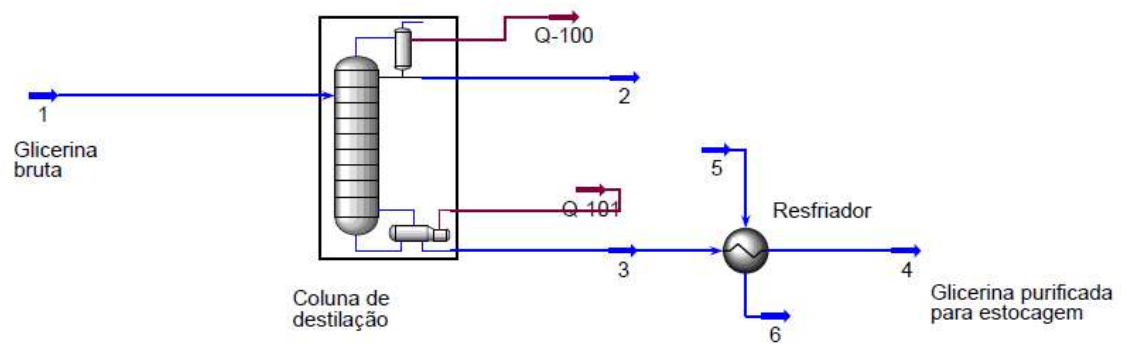


Figura III.14 - Fluxograma da unidade 1.

Tabela III.8 - Condições das correntes na unidade 1.

| Corrente | Pressão (bar) | Temperatura(° C) | Fração mássica de biodiesel | Fração mássica de água | Fração mássica de glicerina |
|------------|---------------|------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Corrente 1 | 1,0 | 74,00 | 0,00004 | 0,37685 | 0,62311 |
| Corrente 5 | 5,07 | 20,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 6 | 5,07 | 25,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |

Na Tabela III.9 são apresentadas as condições de operação da coluna de destilação utilizada na unidade 1.

Tabela III.9 - Condições de operação da coluna de destilação da unidade 1.

| Descrição | Valores |
|----------------------|---------|
| Número de estágios | 4,0 |
| Razão de refluxo | 2,0 |
| Prato de carga | 2,0 |
| Eficiência da coluna | 70% |

Na Figura III.15 é mostrado o perfil de temperatura da coluna de destilação utilizada na unidade 1. Como mencionado anteriormente, a coluna possui 4 estágios teóricos e um aumento gradativo de temperatura em cada prato, aumentando a separação.

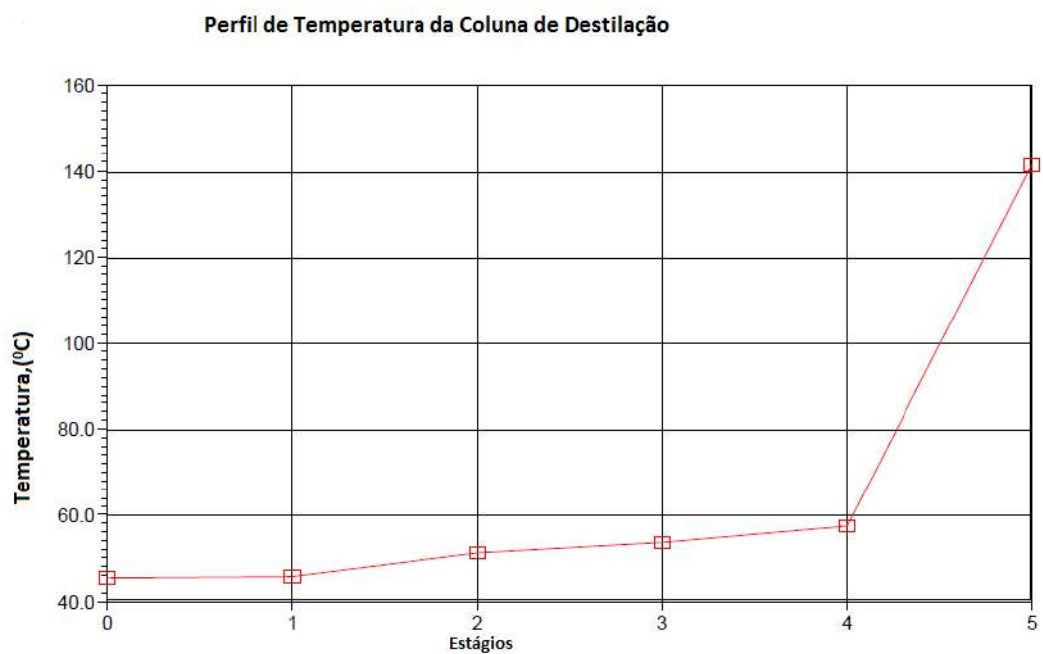


Figura III.15 -Perfil de temperatura da coluna de destilação na unidade 1.

III.3.2 Unidade 2

A unidade 2 proposta contém um trocador de calor, uma coluna de destilação e um resfriador. Esta unidade foi dividida em três subunidades (2a, 2b, 2c) cuja única diferença entre uma e outra é a porcentagem vaporizada da corrente de entrada. Todas estas unidades possuem o mesmo objetivo, obter um produto com teor acima de 98% de glicerina (Lópes et al., 1999). O objetivo de vaporizar parcialmente a corrente de entrada foi verificar a possibilidade de redução do investimento. As porcentagens vaporizadas da corrente de entrada (corrente 1) são apresentadas na Tabela III.10.

Tabela III.10 - Porcentagens Vaporizadas da Corrente de Entrada.

| Subunidades | Porcentagens vaporizadas |
|----------------|--------------------------|
| 2 ^a | 20 |
| 2b | 40 |
| 2c | 60 |

O fluxograma da unidade 2 é apresentado na Figura III.16.

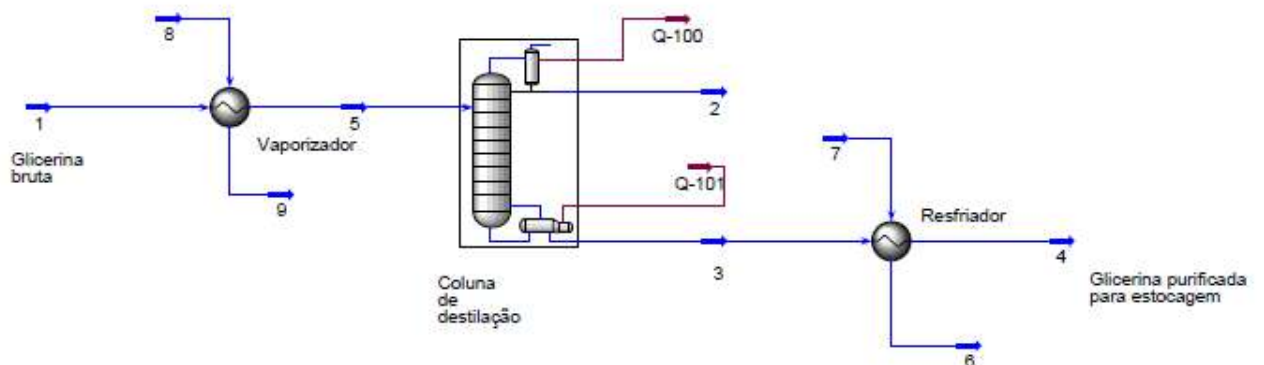


Figura III.16 - Fluxograma da unidade 2.

Na Figura III.17 é mostrado o perfil de temperatura da coluna de destilação utilizada na unidade 2, foram encontrados o mesmo perfil de temperatura em todas as subunidades (2a, 2b, 2c) simuladas. Como mencionado anteriormente, a coluna possui 4 estágios teóricos e um aumento gradativo de temperatura em cada prato, aumentando a separação.

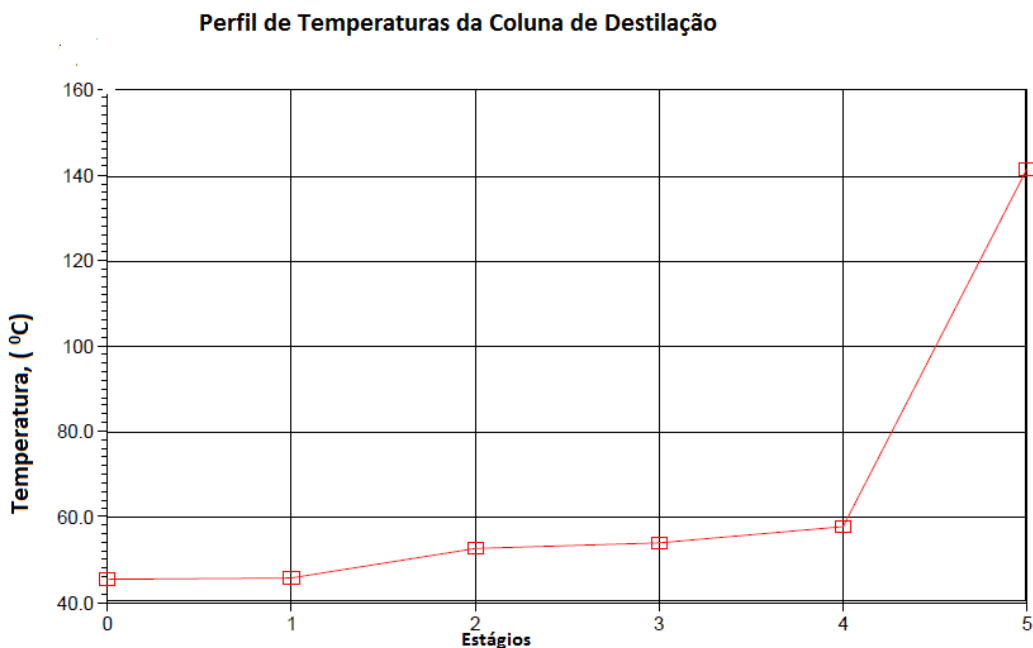


Figura III.17 -Perfil de temperatura da coluna de destilação na unidade 2.

III.3.2.1 Unidade 2a

Na proposta da unidade 2a, foi prevista a instalação de um trocador de calor para vaporizar em 20% a corrente de entrada antes de alimentar a coluna. A corrente que sai do trocador de calor entra na coluna de destilação que separa água e biodiesel da glicerina. A Tabela III.11 mostra as condições das correntes na unidade 2a. Esta coluna possui os mesmos parâmetros da coluna de destilação utilizada na unidade 1, mostrados na Tabela III.12.

Tabela III.11 - Condições das correntes na unidade 2a.

| Corrente | Pressão (bar) | Temperatura (°C) | Fração mássica de biodiesel | Fração mássica de água | Fração mássica de glicerina |
|-------------------|----------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Corrente 1 | 1,0 | 74,00 | 0,00004 | 0,37685 | 0,62311 |
| Corrente 5 | 1,0 | 111,60 | 0,00004 | 0,37685 | 0,62311 |
| Corrente 6 | 5,07 | 25,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 7 | 5,07 | 20,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 8 | 8,92 | 175,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 9 | 8,92 | 175,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |

Tabela III.12 - Condições de operação da coluna de destilação na unidade 2a.

| Descrição | Valores |
|-----------------------------|----------------|
| Número de estágios | 4,0 |
| Razão de refluxo | 2,0 |
| Prato de carga | 2,0 |
| Eficiência da coluna | 70% |

III.3.2.2 Unidade 2b

Na unidade 2b proposta, a carga entra 40% vaporizada e as condições das correntes estão na Tabela III.13.

Tabela III.13 - Condições das correntes na unidade 2b.

| Corrente | Pressão (bar) | Temperatura (°C) | Fração mássica de biodiesel | Fração mássica de água | Fração mássica de glicerina |
|-------------------|--------------------------|-----------------------------|--|---------------------------------------|--|
| Corrente 1 | 1,0 | 74,00 | 0,00004 | 0,37685 | 0,62311 |
| Corrente 5 | 1,0 | 117,90 | 0,00004 | 0,37685 | 0,62311 |
| Corrente 6 | 5,07 | 25,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 7 | 5,07 | 20,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 8 | 8,92 | 175,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 9 | 8,92 | 175,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |

Tabela III.14 - Condições de operação da coluna de destilação na unidade 2b.

| Descrição | Valores |
|-----------------------------|----------------|
| Número de estágios | 4,0 |
| Razão de refluxo | 2,0 |
| Prato de carga | 2,0 |
| Eficiência da coluna | 70% |

III.3.2.3 Unidade 2c

Na unidade 2c proposta, a corrente de entrada está 60% vaporizada e as condições das correntes estão na Tabela III.15.

Tabela III.15 - Condições das correntes na unidade 2c.

| Corrente | Pressão (bar) | Temperatura (°C) | Fração mássica de biodiesel | Fração mássica de água | Fração mássica de glicerina |
|-------------------|----------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Corrente 1 | 1,0 | 74,00 | 0,00004 | 0,37685 | 0,62311 |
| Corrente 5 | 1,0 | 137,30 | 0,00004 | 0,37685 | 0,62311 |
| Corrente 6 | 5,07 | 25,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 7 | 5,07 | 20,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 8 | 8,92 | 175,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 9 | 8,92 | 175,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |

Tabela III.16 - Condições de operação da coluna de destilação na unidade 2c.

| Descrição | Valores |
|-----------------------------|----------------|
| Número de estágios | 4,0 |
| Razão de refluxo | 2,0 |
| Prato de carga | 2,0 |
| Eficiência da coluna | 70% |

III.3.3 Unidade 3

Na unidade 3 utilizou-se um trocador de calor para aquecer a corrente de entrada até a temperatura de 100°C; esta corrente segue para a coluna destilação que tem como objetivo separar a água e obiodiesel da glicerina. A coluna de destilação possui os mesmos parâmetros que as colunas propostas anteriormente, apresentados na Tabela III.18. A unidade 3 difere das demais, pois a corrente de glicerina purificada que deixa a

coluna de destilação é utilizada para aquecer a corrente de entrada em um trocador de calor. O fluxograma da unidade 3 é mostrado na Figura III.18. O objetivo dessa integração energética é reduzir tanto o consumo de vapor quanto o consumo de água de resfriamento. A corrente de glicerina purificada após trocar calor com a corrente de entrada, é enviada a um trocador de calor para resfriar até a temperatura de 45°C, temperatura apropriada para a estocagem. As condições das correntes de entrada da unidade 3 são apresentadas na Tabela III.17.

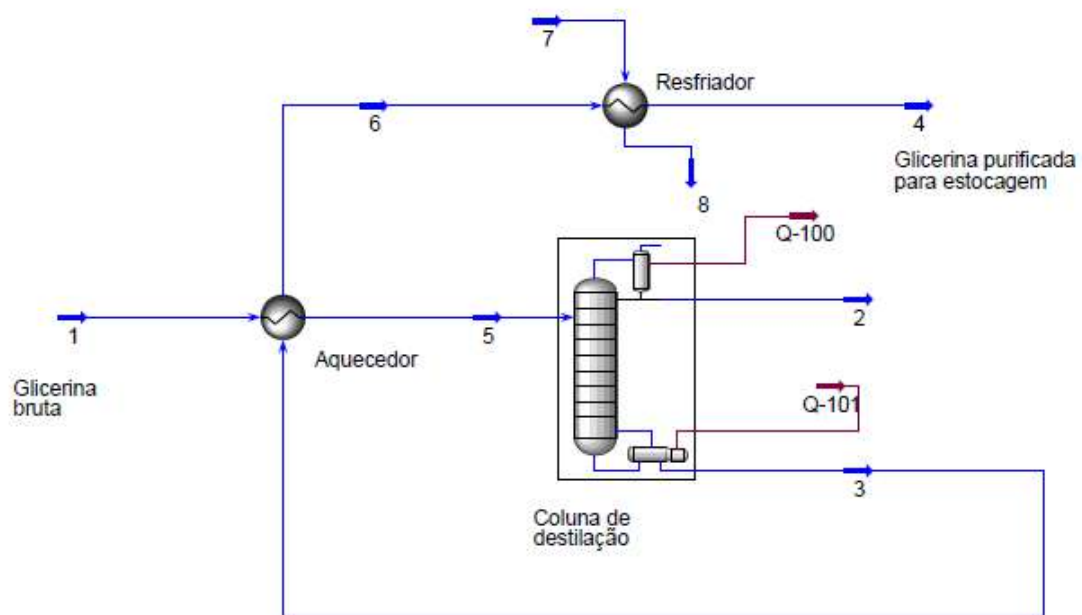


Figura III.18 - Fluxograma da unidade 3.

Tabela III.17 - Condições das correntes de entrada na unidade 3.

| Corrente | Pressão (bar) | Temperatura(°C) | Fração mássica de biodiesel | Fração mássica de água | Fração mássica de glicerina |
|-------------------|----------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Corrente 1 | 1,0 | 74,0 | 0,00004 | 0,37685 | 0,62311 |
| Corrente 5 | 1,00 | 105,0 | 0,00004 | 0,37685 | 0,62311 |
| Corrente 7 | 5,07 | 20,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 8 | 5,07 | 25,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |

Tabela III.18 - Condições de operação da coluna de destilação na unidade 3.

| Descrição | Valores |
|-----------------------------|----------------|
| Número de estágios | 4,0 |
| Razão de refluxo | 2,0 |
| Prato de carga | 2,0 |
| Eficiência da coluna | 70% |

Na Figura III.19 é mostrado o perfil de temperatura da coluna de destilação utilizada na unidade 3. Como mencionado anteriormente, a coluna possui 4 estágios teóricos e um aumento gradativo de temperatura em cada prato aumentando a separação.

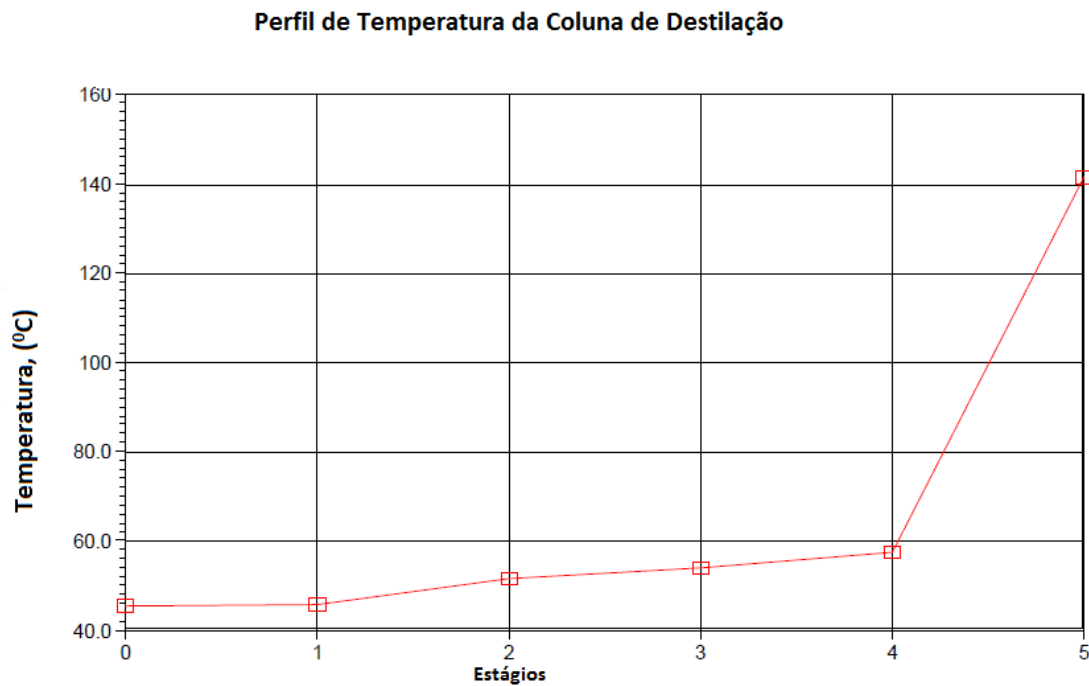


Figura III.19 - Perfil de temperatura da coluna de destilação na unidade 3.

III.3.4 Unidade 4

Na unidade 4, foi utilizado um evaporador (Marton et al., 2009) ao invés de uma coluna de destilação com a finalidade de remover a água da mistura inicial. O objetivo do evaporador é remover a água, finalidade similar às das colunas de destilação mostradas nos cenários anteriores, ou seja, obter uma glicerina com teor superior a 98 %. O fluxograma da unidade 4 é apresentado na Figura III.20.

A corrente inicial entra em um trocador de calor (evaporador), onde ela é 55% vaporizada. Essa corrente segue para um tanque de flash onde ocorre a separação da água e biodiesel da glicerina. Os dois produtos do flash; a corrente superior (corrente 6) contém água e biodiesel e a corrente inferior (corrente 3) o produto de interesse, corrente com 98% de glicerina purificada. A corrente superior (corrente 6), após deixar o tanque de pressão passa por um trocador de calor (resfriador_1) para que a corrente seja resfriada a 45°C, temperatura apropriada para descarte (Marton et al., 2009). A corrente inferior (corrente 3) proveniente do tanque de pressão passa em trocador de

calor (resfriador_2) para que a mesma alcance 45°C, temperatura apropriada para estocagem. As condições das correntes na unidade 4 são apresentados na Tabela III.19.

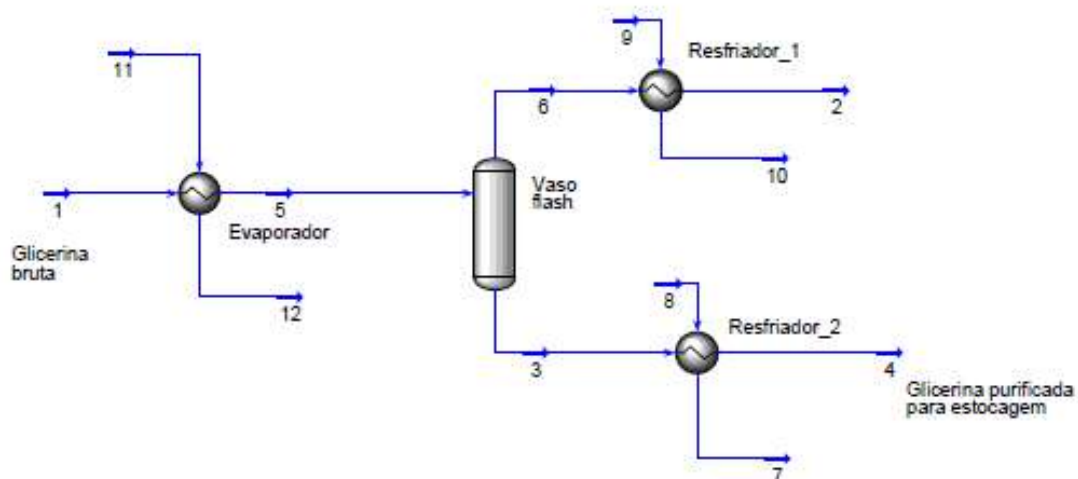


Figura III.20 –Fluxograma da unidade 4.

Tabela III.19 - Condições das correntes na unidade 4.

| Corrente | Pressão (bar) | Temperatura (°C) | Fração mássica de biodiesel | Fração mássica de água | Fração mássica de glicerina |
|-------------|---------------|------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Corrente 1 | 1,00 | 74,00 | 0,00004 | 0,37685 | 0,62311 |
| Corrente 7 | 5,07 | 25,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 8 | 5,07 | 20,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 9 | 5,07 | 20,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 10 | 5,07 | 25,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 11 | 8,92 | 175,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |
| Corrente 12 | 8,92 | 175,00 | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 |

III.4 Avaliação econômica

A avaliação de custos para a coluna de destilação e equipamentos auxiliares (condensador e refeedor) foi realizada de acordo com o livro de C.A. Perlingeiro, de 2005, adaptado de Douglas (1988). Os custos relacionados a utilidades (vapor e água de resfriamento) e vasos flash são estimados por intermédio de outras fontes.

Para a atualização de valores para o ano de 2011, foi utilizado o Índice Marshall & Swift (M&S) igual a 1.533,3, divulgado pela revista Chemical Engineering em Novembro de 2011.

III.4.1 Cálculo do investimento para uma coluna de destilação, um condensador e um refeedor

O custo do casco da coluna é dado por:

$$C_{casco} = \frac{M\&S}{280} 101,9 D^{1,066} H^{0,802} (2,19 + F_c) \text{ [US\$]}$$

Onde D é o diâmetro (ft), H a altura (ft), M&S o índice Marshall&Swift e F_c um fator de correção calculado a partir de fatores que levam em conta a pressão de projeto (F_p) e o material do casco da coluna (F_m).

$$F_c = F_p F_m$$

Os valores para os fatores de correção F_c e F_m seguem expostos nas tabelas III.20 e III.21, respectivamente.

Tabela III.20 - Fator de correção para a pressão de projeto.

| Pressão (psi) | Até 50 | Até 100 | Até 200 | Até 300 | Até 500 | Até 700 | Até 1000 |
|---------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| F_p | 1,00 | 1,05 | 1,15 | 1,20 | 1,45 | 1,80 | 2,50 |

Fonte: Perlingeiro, 2005.

Tabela III.21 - Fator de correção para o material do casco da coluna.

| Material do casco | Aço carbono | Aço inoxidável | Monel | Titânio |
|-------------------|-------------|----------------|-------|---------|
| F_m | 1,00 | 2,25 | 3,89 | 4,25 |

Fonte: Perlingeiro, 2005.

Os valores atribuídos foram $F_p = 1,00$ e $F_m = 1,00$, já que a coluna de destilação irá operar à baixa pressão e a carga a ser processada não é corrosiva (não há a presença de enxofre).

Após o cálculo do custo do casco, o custo instalado dos internos pode ser calculado como 20% desse valor. Dessa maneira, obtém-se o custo total da coluna de destilação acrescentando-se 20% do custo do casco (Simoncelli et al.,2011). Como as vazões de vapor e líquido dentro da coluna são iguais, as mesmas possuem as mesmas dimensões, portanto o mesmo custo de investimento.

O custo do condensador é dado pela equação abaixo:

$$C_{cond} = \frac{M\&S}{280} (328) \left(\frac{Q_c}{3000} \ln \frac{T_b - 68}{T_b - 77} \right)^{0,65} \quad [US\$]$$

Onde Q_c é a carga térmica do condensador (BTU/hr) e T_b , a temperatura de bolha do destilado (°F). Da mesma forma que as colunas de destilação apresentadas

anteriormente, os condensadores possuem a mesma dimensão, logo os mesmos custos de investimento.

Para o refeedor, o custo é dado por:

$$C_{ref} = \frac{M\&S}{280} (328) \left(\frac{Q_R}{11250} \right)^{0,65} \quad [US\$]$$

onde Q_R é a carga térmica do refeedor (BTU/hr). As cargas térmicas nos refeedores são diferentes para cada unidade simulada, pois há variação nas condições da carga, por consequência haverá variação na carga térmica no refeedor.

III.4.2 Cálculo do investimento para um trocador de calor

O custo do trocador de calor é dado pela equação abaixo:

$$C = \frac{M\&S}{280} (101,3) A^{0,65} (2,29 + F_c') \quad [US\$]$$

Onde A é a área de troca térmica e F_c' é um fator global de correção calculado a partir de fatores de correção que levam em conta o material do trocador (Tabela III.22), a pressão de operação (Tabela III.23) e o tipo de trocador (Tabela III.24).

$$F_c' = (F_d + F_p) F_m$$

Tabela III.22 - Fator de correção para o material do casco e do tubo.

| Casco | Aço Carbono | Aço Carbono | Aço Inox | Monel | Aço Carbono | Titânio |
|-------|-------------|-------------|----------|-------|-------------|---------|
| Tubo | Aço Carbono | Aço Inox | Aço Inox | Monel | Titânio | Titânio |
| F_m | 1,00 | 2,81 | 3,75 | 4,25 | 8,95 | 13,05 |

Fonte: Perlingeiro, 2005.

Tabela III.23 - Fator de correção para a pressão de projeto.

| Pressão de projeto (psi) | Até 150 | Até 300 | Até 400 | Até 800 | Até 1000 |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|----------|
| F_p | 0 | 0,10 | 0,25 | 0,52 | 0,55 |

Fonte: Perlingeiro, 2005.

Tabela III.24 - Fator de correção para o tipo de trocador de calor.

| Tipo de trocador | Vaso refervedor | Cabeça flutuante | Tubo | Tubo fixo |
|------------------|-----------------|------------------|------|-----------|
| F_d | 1,35 | 1,00 | 0,85 | 0,80 |

Fonte: Perlingeiro, 2005.

Os valores atribuídos foram: $F_p=0$; $F_m = 1,00$ e $F_d =0,85$, já que o trocador de calor irá operar à baixa pressão, a carga separada não é corrosiva (não há a presença de enxofre) e o tipo de trocador utilizado foi casco e tubo, muito utilizado nas instalações industriais (www.lurgi.com. Acesso em: 09/05/2012).

III.4.3 Cálculo do investimento para um tanque de flash

Para estimativa do custo do tanque de pressão, foi utilizado método exponencial de acordo com *Perry's Chemical Engineers' Handbook (1999)*. Os custos apresentados têm como referência os Estados Unidos, com índice M&S igual a 1000, os quais são corrigidos pelo índice referente a 2011 (1.533,3). Para o cálculo do investimento do tanque de flash apresentado na unidade 4 foi utilizada a equação de custo obtida do *Perry's Chemical Engineers' Handbook (1999)* e os parâmetros de estimativa de custos apresentados na Tabela III.25.

$$C2 = \frac{M\&S}{1000} \times C1 \times \left(\frac{q2}{q1}\right)^n$$

Tabela III.25 - Parâmetros de estimativa de custos para vaso de pressão.

| Equipamento | Vaso de pressão (Horizontal, 150 psig, Aço Carbono) |
|--|--|
| Dimensão base (q1, m³) | 3,8 |
| Custo aproximado (C1, US\$1.000) | 6,3 |
| Faixa de dimensão aplicável (m³) | 0,4 – 302 |
| Expoente (n) | 0,62 |

Fonte: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 1999.

III.4.4 Utilidades: vapor de baixa pressão e água de resfriamento

Para a estimativa dos custos relacionados ao consumo de utilidades quente e fria no refulvador e condensador da coluna, respectivamente, optou-se por usar os valores empregados por Queirós (2007). Essa metodologia simplificada permite a estimativa de custos a partir das cargas dos trocadores de calor obtidas pelas simulações. Avaliamos os custos operacionais para a utilização dos equipamentos por um período de um ano, equivalente a 8760 h. A receita é obtida pela relação abaixo:

$$\text{Receita} = (\text{preço de mercado}) \times (\text{quantidade de glicerol em toneladas})$$

A quantidade de glicerol obtida em uma unidade é fornecida diretamente pelo programa UNISIM da HONEYWELL. A escolha da unidade mais eficiente energeticamente em um período de 10 anos foi feita de acordo com a relação (O'Brien et al., 1999):

$$\text{Ganho} = (\text{Receita}) - (\text{Gastos Energéticos} + 0,10 \cdot \text{Investimentos})$$

Na Tabela III.26 e Tabela III.27, encontram-se os valores dos custos de utilidades e o valor de mercado da glicerina, utilizados no presente trabalho.

Tabela III.26 - Fatores para o cálculo de custo de utilidades.

| Gastos energéticos | Custo operacional (US\$) |
|-------------------------------|---------------------------------|
| Vapor de baixa pressão | 60.000\$/ MW ano |
| Água de resfriamento | 6.000\$/ MW ano |

Fonte: Queirós, 2007.

Tabela III.27 - Valor comercial da glicerina.

| Item | Custo operacional (US\$) |
|-----------------------------|---------------------------------|
| Glicerina purificada | 1027,03/ton |

Fonte: www.aliceweb.desenvolvimento.gov.br. Acesso em: 03/05/2012.

Capítulo IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 Unidades simuladas

O presente trabalho consiste na simulação e avaliação econômica de quatro unidades. O objetivo de todas as unidades é a purificação da glicerina contida na corrente que deixa a unidade de separação biodiesel/glicerol. Na Tabela IV.28 são apresentadas as correntes de saída da unidade 1.

Tabela IV.28 - Caracterização das correntes de saída da unidade 1.

| Corrente | Pressão (bar) | Temperatura (°C) | Fração mássica de biodiesel | Fração mássica de água | Fração mássica de glicerina |
|------------|---------------|------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Corrente 2 | 0,1 | 45,61 | 0,00007 | 0,99913 | 0,00080 |
| Corrente 3 | 0,15 | 141,9 | 0,00003 | 0,01987 | 0,98010 |
| Corrente 4 | 0,15 | 45,00 | 0,00003 | 0,01987 | 0,98010 |

A variação da porcentagem vaporizada da carga não influenciou nenhuma corrente de saída, pois todas as simulações com modificação da porcentagem vaporizada, apresentaram as mesmas condições. Na Tabela IV.29 são mostradas as correntes de saída encontradas na simulação da unidade 2.

Tabela IV.29 - Caracterização das correntes de saída da unidade 2.

| Corrente | Pressão (bar) | Temperatura(°C) | Biodiesel | Água | Glicerol |
|------------|---------------|-----------------|-----------|---------|----------|
| Corrente 2 | 0,1 | 45,61 | 0,00007 | 0,99913 | 0,00080 |
| Corrente 3 | 0,15 | 141,70 | 0,00003 | 0,01987 | 0,98010 |
| Corrente 4 | 0,15 | 45,00 | 0,00003 | 0,01987 | 0,98010 |

Na Tabela IV.30 são apresentadas as correntes de saída encontradas na simulação da unidade 3.

Tabela IV.30 - Caracterização das correntes de saída da unidade 3.

| Corrente | Pressão (bar) | Temperatura(°C) | Biodiesel | Água | Glicerol |
|-------------------|----------------------|------------------------|------------------|-------------|-----------------|
| Corrente 2 | 0,10 | 45,61 | 0,00007 | 0,99913 | 0,00080 |
| Corrente 3 | 0,15 | 141,7 | 0,00003 | 0,01987 | 0,98010 |
| Corrente 4 | 0,15 | 45,0 | 0,00003 | 0,01987 | 0,98010 |
| Corrente 6 | 0,15 | 84,57 | 0,00003 | 0,01987 | 0,98010 |

Na unidade 4 a carga líquida entra em um trocador de calor e posteriormente em um vaso flash, esses dois equipamentos tem como objetivo simular as funções de um evaporador, já que este equipamento não está presente no simulador UNISIM da HONEYWELL. As correntes de saída da unidade 4 são apresentadas na Tabela IV.31.

Tabela IV.31 - Condições das correntes de saída na unidade 4.

| Corrente | Pressão (bar) | Temperatura(°C) | Biodiesel | Água | Glicerol |
|-------------------|----------------------|------------------------|------------------|-------------|-----------------|
| Corrente 2 | 0,10 | 45,00 | 0.00010 | 0,92159 | 0,07831 |
| Corrente 3 | 0,15 | 130,00 | 0,00001 | 0,01955 | 0,98044 |
| Corrente 4 | 0,10 | 45,00 | 0,00001 | 0,01955 | 0,98044 |
| Corrente 5 | 0,10 | 130,00 | 0,00004 | 0,37685 | 0,62311 |
| Corrente 6 | 0,10 | 130,00 | 0,00010 | 0,92159 | 0,07831 |

IV.2 Dimensionamento dos Equipamentos

Para que os cálculos de investimento sejam realizados, primeiramente é necessário definir as dimensões dos equipamentos utilizados nas simulações. Os recursos disponíveis para dimensionamento de equipamentos de processo do Unisim da Honeywell são o “*Tray Sizing*”, “*Vessel Sizing*” e “*Shell & Tube Exchange Design*”, o qual disponibilizam o projeto preliminar de colunas de destilação, seja de pratos ou recheadas; de tanques de flash e trocadores de calor. Os dados fundamentais para os cálculos econômicos foram o diâmetro e a altura da coluna, o volume do tanque de flash e a área do trocador de calor.

A obtenção desses dados a partir do simulador constitui apenas estimativas preliminares. Contudo, tendo em vista a natureza simplificada da metodologia de estimativa de custos, considera-se o uso dessas ferramentas como sendo satisfatórias para indicar as dimensões dos equipamentos utilizados na simulação.

Para a utilização da ferramenta “*Tray Sizing*” foi necessário definir o tipo de interno (pratos perfurados, valvulados, borbulhadores ou recheios) empregado na coluna. Devido a sua maior flexibilidade em termos de vazão de vapor e custo apenas ligeiramente elevado, os pratos valvulados foram escolhidos para todas as simulações realizadas. A Tabela IV.32 apresenta a dimensão das colunas de destilação utilizadas nos cenários simulados e a Tabela IV.33 apresenta a dimensão do tanque de pressão utilizado na unidade 4.

Para a utilização da ferramenta “*Shell & Tube Exchange Design*” foi necessário definir o tipo de trocador (casco e tubo, placas, circular adiabático). O trocador empregado nas simulações foi o de casco e tubo, um dos mais utilizados na indústria química. Na Tabela IV.34 são mostradas as dimensões dos trocadores de calor.

Tabela IV.32 - Dimensão das colunas de destilação.

| Coluna de destilação | Dimensões |
|-----------------------------|------------------|
| Altura (ft) | 8,00 |
| Diâmetro (ft) | 3,00 |

Tabela IV.33 - Dimensão do tanque de pressão.

| Tanque de flash | Dimensão |
|-------------------------------|-----------------|
| Volume (m³) | 3,80 |

Tabela IV.34 - Dimensões dos trocadores de calor utilizados nas simulações.

| Unidade | Equipamento | Área(ft²) |
|-------------------|--------------------|-----------------------------|
| Unidade 1 | | |
| | Resfriador | 176,00 |
| Unidade 2a | | |
| | Vaporizador | 53,09 |
| | Resfriador | 176,00 |
| Unidade 2b | | |
| | Vaporizador | 104,40 |
| | Resfriador | 176,00 |
| Unidade 2c | | |
| | Vaporizador | 171,10 |
| | Resfriador | 176,00 |
| Unidade 3 | | |
| | Aquecedor | 194,60 |
| | Resfriador | 121,20 |
| Unidade 4 | | |
| | Evaporador | 148,80 |
| | Resfriador_1 | 653,60 |
| | Resfriador_2 | 168,20 |

IV.3 Avaliação econômica

Primeiramente foram avaliados os investimentos para a implementação de cada unidade. Na Tabela IV.35 calculou-se o custo de investimento da coluna de destilação utilizada nas unidades simuladas.

Tabela IV.35 -Cálculo do investimento das colunas de destilação.

| | Altura (ft) | Diâmetro (ft) | Fator de correção (Fc) | Índice de Marshall&Swift | Custo do casco (US\$) | Custo da coluna (US\$) |
|---------------------------------|----------------|------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Coluna de destilação | 8,00 | 3,00 | 1,00 | 1.533,30 | 30.431,50 | 36.517,80 |

Na Tabela IV.36 é apresentado o custo de investimento para implementação do condensador, utilizado nas unidades simuladas:

Tabela IV.36 - Cálculo do investimento dos condensadores.

| | Índice de Marshall&Swift | Q _C (BTU/hr) | T _b (°F) | Custo do condensador (US\$) |
|--------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------------------|
| Condensador | 1.533,30 | 4,587 x 10 ⁶ | 114,10 | 78.191,85 |

Na Tabela IV.37 é apresentado o custo de investimento dos refeedores utilizados nas unidades simuladas.

Tabela IV. 37 - Cálculo do investimento dos refervedores.

| | Índice de Marshall&Swift | Q_R (BTU/hr) | Custo do refervedor (US\$) |
|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Unidade 1 | 1.533,30 | 4,723 x 10 ⁶ | 91.061,64 |
| Unidade 2^a | 1.533,30 | 4,112 x 10 ⁶ | 83.220,12 |
| Unidade 2b | 1.533,30 | 3,688 x 10 ⁶ | 77.536,81 |
| Unidade 2c | 1.533,30 | 3,207 x 10 ⁶ | 70.804,06 |
| Unidade 3 | 1.533,30 | 4,542 x 10 ⁶ | 88.777,81 |

Na Tabela IV.38 é apresentado o custo de investimento do trocador de calor utilizado na unidade 1.

Tabela IV.38 - Cálculo do investimento dos trocadores de calor da unidade 1.

| Unidade 1 | Índice de Marshall&Swift | A (ft²) | F_c' | Custo do trocador (US\$) |
|-------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Resfriador | 1.533,30 | 176,00 | 0,85 | 50.187,00 |

Nas Tabela IV.39, Tabela IV.40, Tabela IV.41 são apresentados os custos de investimento dos trocadores de calor utilizados nas unidades: 2a, 2b e 2c, respectivamente.

Tabela IV.39 – Cálculo do investimento dos trocadores de calor da unidade 2a.

| Unidade 2a | Índice de Marshall&Swift | A (ft²) | F_c' | Custo do trocador (US\$) |
|--------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Vaporizador | 1.533,30 | 53,09 | 0,85 | 23.028,54 |
| Resfriador | 1.533,30 | 176,00 | 0,85 | 50.187,00 |

Tabela IV.40 - Cálculo do investimento dos trocadores de calor da unidade 2b.

| Unidade 2b | Índice de Marshall&Swift | A (ft²) | F_c' | Custo do trocador (US\$) |
|--------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Vaporizador | 1.533,30 | 104,40 | 0,85 | 35.740,74 |
| Resfriador | 1.533,30 | 176,00 | 0,85 | 50.187,00 |

Tabela IV.41 - Cálculo do investimento dos trocadores de calor da unidade 2c.

| Unidade 2c | Índice de Marshall&Swift | A (ft²) | F_c' | Custo do trocador (US\$) |
|--------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Vaporizador | 1.533,30 | 171,10 | 0,85 | 49.128,40 |
| Resfriador | 1.533,30 | 176,00 | 0,85 | 50.187,00 |

Na Tabela IV.42 é apresentado o custo de investimento do trocador de calor utilizado na unidade 3.

Tabela IV.42 - Cálculo do investimento dos trocadores de calor da unidade 3.

| Unidade 3 | Índice de Marshall&Swift | A (ft²) | F_c' | Custo do trocador (US\$) |
|-------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Aquecedor | 1.533,30 | 194,60 | 0,85 | 53.573,63 |
| Resfriador | 1.533,30 | 121,20 | 0,85 | 39.380,83 |

Na tabela IV.43 é apresentado o cálculo do investimento do trocador de calor utilizado na unidade 4.

Tabela IV.43 - Cálculo do investimento dos trocadores de calor da unidade 4.

| Unidade 4 | Índice de Marshall&Swift | A (ft²) | F_c' | Custo do trocador (US\$) |
|---------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Evaporador | 1.533,30 | 148,80 | 0,85 | 44.998,71 |
| Resfriador_1 | 1.533,30 | 653,60 | 0,85 | 117.750,03 |
| Resfriador_2 | 1.533,30 | 168,20 | 0,85 | 48.729,85 |

E, por fim, na Tabela IV.44 é apresentado o custo de investimento do vaso de pressão utilizado na unidade 4.

Tabela IV.44 - Cálculo do investimento do vaso de pressão da unidade 4.

| | Dimensão base (q1, m³) | Custo aproximado (US\$) | Expoente (n) | Dimensão (q2, m³) | Custo do flash (US\$) |
|------------------------|--|--------------------------------|---------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| Vaso de pressão | 3,8 | 6.300,00 | 0,62 | 0,40025 | 2.393,03 |

Após análise da Tabela IV.45, onde são apresentados todos os custos de investimento dos equipamentos utilizados nas simulações, foi observado que a unidade 4 é a que necessita de menores investimentos para a implementação.

Tabela IV.45 - Resumo dos investimentos.

| | Trocador de calor (US\$) | Condensador (US\$) | Refervedor (US\$) | Coluna de destilação (US\$) | Tanque de flash (US\$) | TOTAL (US\$) |
|-------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------------------|-------------------------------|---------------------|
| Unidade 1 | 50.187,00 | 78.191,85 | 91.061,64 | 36.517,80 | - | 255.958,29 |
| Unidade 2a | 73.215,54 | 78.191,85 | 83.220,12 | 36.517,80 | - | 271.145,31 |
| Unidade 2b | 85.927,74 | 78.191,85 | 77.536,81 | 36.517,80 | - | 278.174,20 |
| Unidade 2c | 99.315,40 | 78.191,85 | 70.804,06 | 36.517,80 | - | 284.829,11 |
| Unidade 3 | 92.954,46 | 78.191,85 | 88.777,81 | 36.517,80 | - | 296.441,92 |
| Unidade 4 | 211.478,59 | - | - | - | 2.393,03 | 213.871,62 |

Em uma segunda análise realizada foram avaliados os gastos energéticos para a operação das unidades simuladas, em um ano de funcionamento. Na Tabela IV.46 foram apresentados os custos operacionais da unidade 1.

Tabela IV.46 - Custos operacionais da unidade 1.

| Gastos energéticos | Potência (MW) | Gastos para 1 ano de operação (US\$) |
|-------------------------------|----------------------|---|
| Vapor de baixa pressão | 1,3840 | 83.040,00 |
| Água de resfriamento | 1,4360 | 8.616,00 |
| TOTAL | | 91.656,00 |

Nas Tabela IV.47, Tabela IV.48, Tabela IV.49 foram apresentados os custos operacionais das unidades: 2a, 2b e 2c, respectivamente.

Tabela IV.47 -Custos operacionais da unidade 2a.

| Gastos energéticos | Potência (MW) | Gastos para 1 ano de operação (US\$) |
|-------------------------------|----------------------|---|
| Vapor de baixa pressão | 1,3841 | 83.046,00 |
| Água de resfriamento | 1,4330 | 8.598,00 |
| TOTAL | | 91.644,00 |

Tabela IV.48 -Custos operacionais da unidade 2b.

| Gastos energéticos | Potência (MW) | Gastos para 1 ano de operação (US\$) |
|-------------------------------|----------------------|---|
| Vapor de baixa pressão | 1,3843 | 83.058,00 |
| Água de resfriamento | 1,4325 | 8.592,00 |
| TOTAL | | 91.650,00 |

Tabela IV.49 -Custos operacionais da unidade 2c.

| Gastos energéticos | Potência (MW) | Gastos para 1 ano de operação (US\$) |
|-------------------------------|----------------------|---|
| Vapor de baixa pressão | 1,3841 | 83.046,00 |
| Água de resfriamento | 1,4325 | 8.595,00 |
| TOTAL | | 91.641,00 |

Na Tabela IV.50 foram apresentados os custos operacionais da unidade 3.

Tabela IV.50 - Custos operacionais da unidade 3.

| Gastos energéticos | Potência (MW) | Gastos para 1 ano de operação (US\$) |
|---------------------------|----------------------|---|
| Vapor de baixa pressão | 1,3841 | 83.046,00 |
| Água de resfriamento | 1,3794 | 8.276,40 |
| TOTAL | | 91.322,40 |

E por fim, na Tabela IV.51 foram apresentados os custos operacionais da unidade 4.

Tabela IV.51 - Custos operacionais da unidade 4.

| Gastos energéticos | Potência (MW) | Gastos para 1 ano de operação (US\$) |
|---------------------------|----------------------|---|
| Vapor de baixa pressão | 0,4075 | 24.450,00 |
| Água de resfriamento | 0,4567 | 2.740,20 |
| TOTAL | | 27.190,20 |

Foi observado que a unidade que necessita de um menor gasto energético também é a unidade 4, como apresentado na Tabela IV.52

Tabela IV.52 - Resumo dos custos operacionais nas unidades simuladas.

| Unidades | Gastos para 1 ano de operação (US\$) |
|-------------------|---|
| Unidade 1 | 91.656,00 |
| Unidade 2a | 91.644,00 |
| Unidade 2b | 91.650,00 |
| Unidade 2c | 91.641,00 |
| Unidade 3 | 91.322,40 |
| Unidade 4 | 27.190,20 |

Em uma terceira análise foram calculadas as receitas que cada unidade produz em um ano de funcionamento e constatou-se que as unidades que utilizam uma coluna de destilação produzem a mesma receita e esta é maior do que a produzida pela unidade que utiliza um vaso de pressão (unidade 4). O resultado pode ser observado na Tabela IV.53.

Tabela IV.53 - Receitas das unidades expostas no presente trabalho.

| Glicerina | Taxa (ton/h) | Receita para 1 ano de operação (US\$) |
|-------------------|---------------------|--|
| Unidade 1 | 1,1767 | 10.586.514,32 |
| Unidade 2a | 1,1767 | 10.586.514,32 |
| Unidade 2b | 1,1767 | 10.586.514,32 |
| Unidade 2c | 1,1767 | 10.586.514,32 |
| Unidade 3 | 1,1767 | 10.586.514,32 |
| Unidade 4 | 1,0823 | 9.737.218,02 |

Para escolha da unidade mais vantajosa economicamente foram avaliados os ganhos dados pela equação abaixo, segundo O'Brien:

$$\text{Ganho} = (\text{Receita}) - (\text{Gastos Energéticos} + 0,10 \cdot \text{Investimentos})$$

Os ganhos foram calculados considerando que todas as unidades possuíam a mesma vazão mássica de entrada. Os resultados foram expostos na tabela IV.54.

Tabela IV.54: Análise econômica do presente trabalho.

| Cenários | Receita | Custos operacionais | Investimentos | Ganho |
|-------------------|----------------|----------------------------|----------------------|---------------|
| Unidade 1 | 10.586.514,32 | 91.656,00 | 255.958,29 | 10.469.262,49 |
| Unidade 2a | 10.586.514,32 | 91.644,00 | 271.145,31 | 10.467.755,79 |
| Unidade 2b | 10.586.514,32 | 91.650,00 | 278.174,20 | 10.467.046,90 |
| Unidade 2c | 10.586.514,32 | 91.641,00 | 284.829,11 | 10.466.390,41 |
| Unidade 3 | 10.586.514,32 | 91.322,40 | 296.441,92 | 10.465.547,73 |
| Unidade 4 | 9.737.218,02 | 27.190,20 | 213.871,62 | 9.688.640,66 |

Observamos que a unidade 4 mesmo possuindo o menor investimento e o menor custo operacional, é a unidade que possui o menor ganho, visto que durante a simulação esta unidade possuiu a maior perda de glicerina purificada na corrente residual.

A unidade 3 apesar de possuir um custo operacional menor dentre as unidades que possuem colunas de destilação por possuir uma integração energética, é a unidade que possui o maior investimento, com isso diminuindo seu lucro final.

A unidade 1 é a mais vantajosa economicamente, pois possui um ganho de R\$10.469.262,49; o maior dentre todas as unidades simuladas.

Capítulo VI - CONCLUSÃO

- i. A unidade 2 proposta mostra que a vaporização da carga em qualquer porcentagem não afeta capacidade de separação desta unidade.
- ii. Todas as unidades propostas foram capazes de alcançar o teor de glicerina no produto final.
- iii. De acordo com os dados obtidos nas simulações do presente trabalho, observou-se que a utilização de uma tecnologia de evaporação (evaporador) apesar de possuir um menor investimento e um menor custo operacional é a unidade menos rentável dentre as unidades simuladas, pois a mesma tem uma perda considerável de glicerina purificada na corrente residual.
- iv. As unidades que tiveram sua corrente de entrada parcialmente vaporizadas (unidades 2a, 2b e 2c), apesar de possuírem custos operacionais menores do que a unidade que possui corrente de entrada líquida (unidade 1), os gastos com investimentos foram maiores, o que no resultado global não resultou comparativamente em ganhos satisfatórios.
- v. A unidade 1 foi a unidade que apresentou, economicamente, os melhores resultados, mesmo possuindo o maior custo operacional dentre as unidades simuladas. Esta unidade é a mais usual nos processos industriais para a purificação de glicerina proveniente da fabricação do biodiesel.

Cabe aqui ressaltar alguns aspectos quanto a possíveis trabalhos futuros, onde neste caso seria desejável a simulação no próprio UNISIM de outros equipamentos que viessem a promover a separação do glicerol, sem exigir uma demanda energética tão alta como a observada pela utilização da coluna de destilação, como por exemplo, a utilização de separadores centrífugos (hidrociclones).

BIBLIOGRAFIA

- Abiquim. **Guia da Indústria Química Brasileira**. 2005.
- Abrams, D.S., Prausnitz, J.M.. **Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems**, AIChE Journal, v. 21, 116–128. 1975.
- Acarrini, J. H.. **Seminário Investimentos em Biodiesel** . Casa Civil da Presidência da República. Rio de Janeiro, 16 de março de 2006.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução nº 42. Brasil, 2005.
- Aranda, D. A.G., Antunes, O.A.C.. **WO pat. 2004096962 2004**.
- Barreto, E. J. F., Gonzalez, W. A.. **Biodiesel e óleo vegetal in natura. Soluções energéticas para a Amazônia**, 2008.
- Barros, G. S. A. C., Silva, A. P., Ponchio, L.A..**Custos de produção de biodiesel no Brasil**. Revista de Política Agrícola, v.15, n.3, p.36-50. 2006.
- Berardinelli, P. C. S. P., D`Avila, T. C.. **Avaliação de unidade para obter biodiesel e glicerol utilizando UNISIM da HONEYWELL**. Maio, 2011.
- **Biocombustíveis**. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: 30/03/2010.
- **Biodiesel no Brasil**. Disponível em: www.biodieselbr.com. Acesso em: 20/01/2010.
- **Biofuels**. Disponível em: www.lurgi.com. Acesso em: 09/05/2012.
- Bowker, M., Davies, P. R., Al-Mazroai, L. S.. **Photocatalytic Reforming of Glycerol over Gold and Palladium as an Alternative Fuel Source**. Journal Catalysis Letters. 128, 253-255. 2008.
- **Brasil não tem destino certo para glicerina**. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>. Acesso em: 18/08/2011.
- **Chemical Engineering**. Vol. 118, nº 12. Novembro, 2011.

- Costa, J. B.. **Produção biotecnológica de hidrogênio, etanol e outros produtos a partir do glicerol da reação de formação de biodiesel.** Julho, 2010.
- Cunha, M. L.. **Análise dos impactos de uma usina de biodiesel à luz dos objetivos e das diretrizes do programa nacional de produção e uso do biodiesel.** 2010.
- Douglas, J.M.. **Conceptual Design of Chemical Processes.**McGraw-Hill. 1988.
- Fairbanks, M.. **Crescimento do biodiesel provoca inundação no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações.** Revista Química e Derivados Edição nº 487. Julho, 2009.
- Ferrari, R. A., Oliveira, V. S., Scabio, A.. **Biodiesel de soja- taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico- química e consumo em gerador de energia.** Fevereiro, 2005.
- Galiassi, R. S.. **Estudo da cadeia do biodiesel em países desenvolvidos.** 2008.
- Geris, R., Santos N. A. C., Amaral B. A., Maia I. S., Castro V. D., Carvalho J. R. M.. **Biodiesel de soja- reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** Outubro, 2007.
- **Glicerina- subproduto do biodiesel.**Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>. Acesso em: 18/08/2011.
- Gonçalves, B. R. L., Perez, L., Ângelo, A. C. D.. **Glicerol: Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel,** São Paulo. 2009.
- Haas, M. J., Mcaloon, A. J., Yee, W. C., Foglia, T. A.. **A process model to estimate biodiesel production costs.** 2005.
- Hackbart, L. M.. **Equilíbrio líquido- líquido de sistemas contendo fenol- água- solvente: obtenção e modelagem termodinâmica.** 2007.
- **HGCA – HOME GROWN CEREALS AUTHORITY.** Disponível em: http://hgca.com/document.aspx?fn=load&media_id=3605&publicationId=2363. Acesso em: 14/05/2010.

- <http://blog.eco4planet.com/>. Acesso em: 22/01/2010.
- International Energy Agency. **World oil supply and demand**. 2005.
- Joback, K. G., Reid, R.C.. **Estimation of pure- component properties from group-contributions**. Chem. Eng. Commun., 57, 233-243. 1987.
- Kister, H. Z.. **Distillation Operation**, McGraw-Hill, New York. 1990.
- Knothe, G., Van Gerpen, J., Krahl, J., Ramos, L. P..**Manual do Biodiesel**, cap. 11, São Paulo. 2006.
- Lages, F., Lucas, C.. **Biochem. Biophys. Acta**. 1997.
- Lópes, F. D., Revilla, J. L. G., Munilla, M. H.. **Manual dos Derivados da Canade-Açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melão, outros derivados, resíduos, energia**.Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, pp. 393-397. 1999.
- Ma, F., Hanna, M.A..**Biodiesel production: a review**. **Bioresource Technology**, v.70, n.1, p.1-15.1999.
- Maduro, R. M.. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas nicotina + água + extratante**. Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas. 2005.
- Marton, G., Herseczki, Z.. **WP-3 Optimisation of secondary processing (i.e biodiesel production)**. University of Pannonia. April, 2009.
- **Modelos utilizados na simulação iterativa**. Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=143&id=67&option=com_content&task=view. Acesso em: 03/03/2012.
- Moreira, B. M.. **Brasil and biodiesel growing up together**. August, 2010.
- Morrison, R. T., Boyd R. N.. **Organic Chemistry**, 6th Edition. January, 1992.
- Mota, C. J. A., Silva C. X. A., Gonçalves, V. L. C..**Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**. 2009.
- Nannoolal, Y., Rarey, J., Ramjugernath, J.. **Estimation of pure component properties Part 2. Estimation of critical property data by group contribution**. 2007.

- National Renewable Energy Laboratory. **Biodiesel Production Technology**. Julho, 2004.
- Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. **Biocombustíveis**. Caderno NAE. 2004.
- O'Brien, D. J., Roth, L. H., McAloon, A. J..**Ethanol production by continuous fermentation- pervaporation: a preliminary economic analysis**.July, 1999.
- Parente, E. J. S.. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. 2003.
- Perlingeiro, C. A. G.. **Engenharia de Processos - Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos**. 1ª Edição. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA. 2005.
- Perry, R. B., Green, D. W.. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7ª Ed. McGraw-Hill. 1999.
- **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. Disponível em: www.biodiesel.gov.br. Acesso em: 18/01/2010.
- Queirós, E. M., Ahón, V., Costa, A.. **Incertezas na Síntese de Rede de Trocadores de Calor - Estudos de Caso**. 4º PDPETRO. 2007.
- **Revista Eletrônica da Universidade do Minho**. Disponível em: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/5858>. Acesso em 14/05/2010.
- Rivaldi, J. D., Sarrouh B. F., Silva S. S.. **Glicerol de biodiesel- Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel**. 2007.
- Sandler, S. I.. **Chemical and Engineering Thermodynamics**, 2nd ed., JohnWiley & Sons. 1989.
- **Seminário Co- produtos do Biodiesel**. Maio, 2009.
- **Separações e operações unitárias**. Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=143&id=67&option=com_content&task=view. Acesso em: 03/03/2012.

- Simoncelli, A. P. P., Teixeira, L. V., Fernandes, M. M.. **Separação do syncrude para obtenção de diesel na tecnologia GTL.** Fevereiro, 2012.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C.. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química,** sétima edição LTC. 2007.
- Staudt, P. B..**Modelagem e simulação dinâmica de colunas de destilação.** 2007.
- **Storck Biodiesel. O que é o biodiesel?**Disponível em: www.storckbiodiesel.com.br. Acesso em: 05/05/2010.
- Wang, Z. X., Zhuge, J., Fang, H., Prior, B. A.. **Glycerol production by microbial fermentation: A review.** In: *Biotechnology Advances* v.19, pp. 201-223. 2001.
- West, A. H.. **Process simulation and catalyst development for biodiesel production.** 2003.
- www.aliceweb.desenvolvimento.gov.br. Acesso em: 01/05/2012.
- Xiu Z.L., Chen X., Sun Y.Q., Zhang D. J.. **Stoichiometric analysis and experimental investigation of glycerol–glucose cofermentation in Klebsiella pneumoniae under microaerobic conditions.***Biochem Eng J* 33. 2007.
- Zhang, Y., McLean, D. D., Kates, M.. **Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment.** January, 2003.
- Zhou, C. H., Beltramini, J. N., Fan, Y. X., Lu, G. Q..**Chem. Soc. Rev.**2008.

