



**Integração Energética de uma Unidade  
Produtora de Biodiesel via Metanólise  
Supercrítica Empregando Óleo de Fritura**

**Bruno Cesar Christo da Cunha**

**Projeto Final de Curso**

**Orientador**

**Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.**

**Fevereiro de 2013**

# **INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DE UMA UNIDADE PRODUTORA DE BIODIESEL VIA METANÓLISE SUPERCRÍTICA EMPREGANDO ÓLEO DE FRITURA**

*Bruno Cesar Christo da Cunha*

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

Aprovado por:

---

Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

---

Hugo Gomes D'Amato Villardi, Eng.

---

Natalia Mury Abi-Ramia, M.Sc.

Orientado por:

---

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2013

Christo da Cunha, Bruno Cesar

Integração energética de uma unidade produtora de biodiesel via metanólise supercrítica empregando óleo de fritura / Bruno Cesar Christo da Cunha. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

ix, 123 p., il.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Projeto Final de Curso – UFRJ/ EQ/ Engenharia Química, 2013.

1. Biodiesel. 2. Rota supercrítica. 3. Integração Energética. 4. Monografia. (Graduação - UFRJ/EQ) 5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. I. Integração energética de uma unidade produtora de biodiesel via metanólise supercrítica empregando óleo de fritura.

*"Quando não houver esperança  
Quando não restar nem ilusão  
Ainda há de haver esperança  
Em cada um de nós  
Algo de uma criança..."*

(Enquanto Houver Sol - Titãs)

# AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Alcides e Luiza, pelo grande esforço que sempre fizeram para que eu pudesse seguir meus estudos, mesmo nos momentos mais difíceis.

A minha irmã Camylla, que apesar de não ter participado tão ativamente na minha formação, certamente sempre torceu pelo meu sucesso.

A todos os professores, que de certo modo, me ajudaram em minha trajetória. Sem dúvidas, foi decisivo para que eu pudesse encerrar este ciclo de estudos.

Em especial, meu agradecimento às Professoras Bluma e Luiza, a M.Sc. Beatriz Vieira e a Begoña Julián, que foram muito importantes para mim durante a graduação.

Ao meu orientador Professor Fernando Pellegrini, que com sua experiência e conhecimento enriqueceu este trabalho com diversas sugestões de melhoria e ponderações. Ao mesmo tempo, sua orientação me permitiu desenvolver este trabalho de maneira independente, contribuindo decisivamente para minha formação como engenheiro.

Aos meus amigos Álvaro Smiderle, Felipe Okamura e Karen Filippo, Gabriel Tenenbaum que, mais que apenas amigos, são pessoas que admiro e que me ajudaram muito durante a graduação. Gostaria de agradecer também ao Pedro Veillard, por sua grande parceria durante toda a faculdade.

Aos meus colegas de estágio Marcio Braga, Natalia Mury e Priscila Giglio pela paciência e ensinamentos durante 2012.

A todos que de certa forma foram importantes durante o tempo que estive na UFRJ.

Ao Professor Eduardo Mach, ao Hugo Villardi e a Natalia Mury pela disponibilidade de participar da banca de avaliação deste trabalho.

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

## **INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DE UMA UNIDADE PRODUTORA DE BIODIESEL VIA METANÓLISE SUPERCRÍTICA EMPREGANDO ÓLEO DE FRITURA**

Bruno Cesar Christo da Cunha

Fevereiro, 2013

Orientador: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

O Biodiesel é um combustível renovável produzido através de uma reação de transesterificação que emprega óleo vegetal e álcool, normalmente aplicando catálise alcalina. No entanto, a proposta de nova rota tecnológica empregando álcool supercrítico tem se mostrado interessante por facilitar as etapas de purificação do biodiesel, tendo em vista que não há a produção de sabão como sub-produto. Outro fator igualmente importante é a possibilidade de utilização de matérias-primas menos nobres, como é o caso do óleo de fritura. Apesar disso, os custos operacionais, principalmente com utilidades, impossibilitam as operações de unidades que utilizem esta nova rota. Neste sentido, este trabalho avalia a integração energética como instrumento na redução dos custos operacionais de unidades produtoras de biodiesel via rota supercrítica, ao desenvolver uma rede integrada a partir de uma unidade sem integração energética, que também foi obtida durante o desenvolvimento deste trabalho. Como conclusão, este projeto verificou que o custo das redes integrada e não integrada difere em R\$ 174.885,64, enquanto a economia anual em utilidades na planta integrada é considerável, cerca de R\$ 3.100.000,00, tornando o processo de integração viável e necessário.

# ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Motivação .....	3
1.2. Objetivo .....	3
1.3. Estrutura do Projeto .....	3
2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1. Objetivo .....	5
2.2. Matriz Energética Brasileira .....	5
2.2.1. Evolução do Cenário Nacional .....	6
2.2.2. Cenário do Consumo de Petróleo .....	8
2.2.3. O Setor de Transportes .....	9
2.3. Combustíveis Renováveis no Brasil .....	13
2.3.1. Histórico do Etanol no Brasil .....	13
2.3.2. Histórico do Biodiesel no Brasil.....	15
2.3.3. Dados Mercadológicos Sobre o Etanol .....	18
2.3.4. Dados Mercadológicos Sobre o Biodiesel.....	20
2.4. O Biodiesel: Concepção Técnica.....	23
2.4.1. Contexto Histórico no Desenvolvimento do Biodiesel .....	24
2.4.2. Matérias-primas na Produção do Biodiesel.....	25
2.4.3. Extração de Óleos Vegetais.....	29
2.4.4. Métodos de Conversão de Óleos Vegetais em Combustíveis .....	31
2.4.5. A Transesterificação .....	33
2.4.6. Rota Industrial Alcalina.....	34
2.4.7. Rota Supercrítica .....	37
2.4.8. Produção de Biodiesel Empregando Óleo de Fritura .....	47
2.4.9. Álcool na Produção de Biodiesel.....	49
2.5. Simulação de Processos .....	50
2.5.1. Vantagem do Uso de Simuladores .....	50
2.5.2. Implementando a Simulação de uma Planta Química: Aspectos gerais... 52	
2.6. Síntese de Processos .....	54
2.6.1. O Fluxograma Embrião .....	55

2.6.2.	A Reação.....	56
2.6.3.	Etapas de Separação .....	57
2.7.	Integração Energética.....	58
2.7.1.	Análise de Pinch .....	62
2.7.1.1.	Método Gráfico .....	62
2.7.1.2.	O Ponto de Pinch e seu Significado.....	66
2.7.1.3.	Algoritmo Tabela-problema .....	67
2.7.2.	Síntese da Rede de Trocadores.....	72
2.7.2.1.	Diagrama de Redes .....	72
2.7.2.2.	Desenvolvendo uma Rede de Trocadores.....	73
2.7.3.	A Importância da Otimização do Valor de $\Delta T_{min}$ .....	79
2.8.	Análise Econômica de Projetos .....	80
2.8.1.	Estimativa dos Custos.....	84
2.8.2.	Estimativa de Investimento .....	84
2.8.3.	Estimando o ISBL .....	85
3.	Metodologia .....	86
3.1.	Definição dos Pseudocomponentes no Simulador.....	86
3.2.	Seleção do Modelo Termodinâmico .....	90
3.3.	Capacidade Instalada da Unidade .....	91
4.	Resultados .....	92
4.1.	Descrição do Fluxograma Não-Integrado Energeticamente.....	92
4.1.1.	Metanólise Supercrítica .....	92
4.1.2.	Recuperação do Metanol .....	93
4.1.3.	Purificação do Biodiesel.....	95
4.1.4.	Análise do Produto e Rendimento Global do Processo.....	98
4.2.	Obtenção do Fluxograma Integrado Energeticamente.....	101
4.3.	Dimensionamento e Orçamento dos Trocadores de Calor .....	104
4.3.1.	Da Planta Não Integrada Energeticamente.....	105
4.3.2.	Planta Integrada Energeticamente .....	106
4.4.	Determinação dos Custos Com Utilidades .....	107
4.4.1.	Planta Não Integrada Energeticamente.....	109
4.4.2.	Planta Integrada Energeticamente .....	111
4.4.3.	Comparativo dos Resultados .....	112



4.5. Viabilidade Econômica.....	113
5. Conclusões e Sugestões.....	115
5.1. Conclusões .....	115
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros .....	116
Referências Bibliográficas.....	117

# 1. Introdução

A crescente demanda por energia primária e a preocupação com o esgotamento das reservas disponíveis de recursos fósseis tem se mostrado mais evidentes nos últimos anos. Entre 1970 e 2010, o consumo de energia no Brasil triplicou, enquanto a população apenas duplicou no mesmo período. Além disso, eventos como RIO+20 (2012) e a Convenção de Copenhagen (2009) ratificam a inquietação em relação ao futuro da humanidade, no que diz respeito ao clima e à escassez de recursos energéticos.

Neste sentido, muitos trabalhos e tecnologias estão sendo desenvolvidos com intuito de diversificar a matriz energética global. Biocombustíveis, dentre eles o etanol e o biodiesel, estão se mostrando como alternativas importantes neste cenário.

Apesar disso, no Brasil, que é considerado um dos países que mais emprega energia limpa no mundo, a utilização de energias renováveis corresponde a apenas 45% de sua matriz energética (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2011), indicando que ainda há muito a ser feito. Na matriz brasileira, o petróleo ainda figura como a fonte de energia mais importante, utilizada principalmente no setor de transportes, tendo o diesel como o principal subproduto aplicado para este fim. O crescimento na venda de veículos automotores, na ordem de 111%, entre 2005 e 2011 (Federação Nacional da Distribuição de Veículos Automotores), torna o cenário ainda mais preocupante.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo (2012), os biocombustíveis são produzidos a partir de biomassa renovável, podendo substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão. Este tipo de combustível experimenta substancial crescimento sempre que os preços do petróleo disparam no mercado internacional. No entanto, na história recente verificam-se longos períodos de estagnação quando os preços deste combustível fóssil retornam a patamares razoáveis. Assim ocorreu com o etanol no Brasil entre as décadas de 1950 e 1970, após a segunda guerra mundial, e na década de 1990, após a estabilização dos preços de petróleo naquela época.

Em relação ao Biodiesel, seu surgimento na matriz energética brasileira é recente, datado de 2006, ano em que a Empresa de Pesquisa Energética reporta os primeiros dados de produção. Em 2010, a produção de biodiesel atingiu 2,4 milhões de metros cúbicos.

O biodiesel é obtido através de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, empregando álcool de cadeia carbônica curta, sobretudo metanol e etanol. A transesterificação é um dos métodos empregados para tornar óleos naturais compatíveis com motores a combustão. Em geral, reporta-se que sua alta viscosidade impede seu emprego *in natura*. Este método de conversão se consolidou por apresentar maior simplicidade e menores custos.

No entanto, ainda assim, os custos de produção de biodiesel são altos. Em função do aumento do preço das *commodities* agrícolas observado nos últimos anos, o preço de óleos vegetais subiu consideravelmente, impactando diretamente na rentabilidade de unidades produtoras de biodiesel.

A partir deste cenário, a busca por matérias-primas mais baratas se intensificou. O óleo de fritura, que possui baixo custo, tem se mostrado uma solução para esta problemática. No entanto, seu alto teor de acidez livre impede a utilização deste insumo na transesterificação via rota alcalina, que é a usualmente empregada, devido ao elevado consumo de catalisador alcalino e à formação de sabão no meio reacional.

Ao mesmo tempo, pesquisas identificaram a viabilidade técnica de uma nova rota empregando álcool supercrítico. Verifica-se que os problemas observados no emprego de óleo de fritura na rota alcalina não ocorrem ao se utilizar a rota supercrítica (KNOTHE e colaboradores, 2010). Apesar disso, as condições severas de temperatura e pressão ainda tornam este processo inviável economicamente. Um ponto de melhoria investigado em trabalhos recentes é o aumento da pureza de subprodutos, como glicerol, que podem ser utilizados como fonte de recursos para a unidade.

Além disso, a economia em utilidades como água e vapor através da integração energética também é vista como uma importante ferramenta para reduzir os custos de produção, de modo que será instrumento de estudo no presente trabalho.

## **1.1. Motivação**

Nos últimos anos, com a limitação dos recursos naturais existentes e com aumento acentuado do preço da energia e da água, a economia de utilidades passou a figurar entre os pontos mais importantes em projetos de unidades industriais. Ao mesmo tempo, apesar de notoriamente reduzir custos em energia e utilidades, pouco foi discutido em outros trabalhos se a redução nos custos operacionais são representativos e compensam um investimento maior, em geral observado em unidades integradas energeticamente.

## **1.2. Objetivo**

Verificar a importância da integração energética como instrumento para a redução de custos operacionais de uma planta industrial, em especial de uma unidade produtora de biodiesel via rota supercrítica.

## **1.3. Estrutura do Projeto**

Este projeto está estruturado em cinco itens: Introdução, Revisão Bibliográfica, Metodologia, Resultados e Conclusão. Quanto à revisão bibliográfica objetiva-se situar o leitor a respeito da matriz energética brasileira, da problemática dos combustíveis renováveis no Brasil e no mundo, da concepção técnica sobre o biodiesel, além de tratar da síntese e integração de processos e, por último, discutir sobre a análise de viabilidade econômica.

Em relação à metodologia, foi descrito o método empregado para obtenção dos pseudocomponentes no simulador e foi justificada a escolha do modelo termodinâmico empregado, além de definir a capacidade instalada da unidade e as condições reacionais do processo.

Com respeito aos resultados, primeiramente foi descrito o fluxograma obtido para produção de biodiesel dentro das especificações da ANP. Ainda nos resultados, realizou-se a integração energética da planta e orçou-se o custo das redes de trocadores integrada e não integrada. Outro ponto discutido foi a determinação do custo operacional com utilidades e a economia gerada ao se integrar uma unidade produtora de biodiesel via rota supercrítica.

A conclusão sintetiza os resultados obtidos e sugere melhorias para futuros projetos que possam dar continuidade aos pontos não investigados no presente trabalho.

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1. Objetivo**

O objetivo deste capítulo é situar o leitor sobre aspectos econômicos que ratificam a necessidade de implantação de novas unidades de biodiesel no Brasil. Além disso, esta revisão apresenta conceitos técnicos a respeito da produção de biodiesel, incluindo o uso de diversas matérias-primas e as rotas tecnológicas existentes. Por último, nesta revisão serão discutidos itens como síntese de processos, uso de simuladores de processo em projetos industriais, integração energética e avaliação econômica de projetos.

### **2.2. Matriz Energética Brasileira**

Nas últimas décadas o Brasil vem apresentando rápido desenvolvimento econômico. Acompanhando este fenômeno, o consumo de energia, seja ela de origem renovável ou de origem não renovável, cresceu de maneira substancial. Segundo TOLMASQUIM e colaboradores (2007), o histórico da evolução do consumo de energia e do crescimento populacional no Brasil indica que em 1970 a demanda de energia primária era inferior a 70 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep), enquanto a população atingia cerca de 93 milhões de habitantes. Já em 2000, a demanda de energia quase triplicou, alcançando 190 milhões de tep, ao passo que a população, no mesmo ano, chegou a 170 milhões de habitantes (aumento de 83%). Ou seja, o aumento no consumo de energia foi muito mais veloz que o crescimento populacional observado. No presente item serão abordados tópicos que situem o leitor quanto a atual conjuntura da matriz energética brasileira, apresentando dados sobre a evolução do consumo das principais fontes de energia e a participação de mercado de cada uma delas. Além disso, será avaliado o cenário do consumo de petróleo e, também, será descrito o setor de transportes, um dos principais consumidores de combustíveis.

## 2.2.1. Evolução do Cenário Nacional

Com objetivo de verificar a atual dependência pelo uso do petróleo e de fontes não renováveis, faz-se necessária uma análise da matriz energética brasileira. Apesar de programas de fomento de utilização de energias renováveis, como o PROÁLCOOL na década de 70 e o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, criado em 2004, a matriz energética brasileira ainda está baseada fortemente no uso de petróleo como fonte de energia. A Figura 2.1 mostra a evolução no consumo de diversas fontes de energia (em tonelada equivalente de petróleo - tep) entre 1970 e 2010.

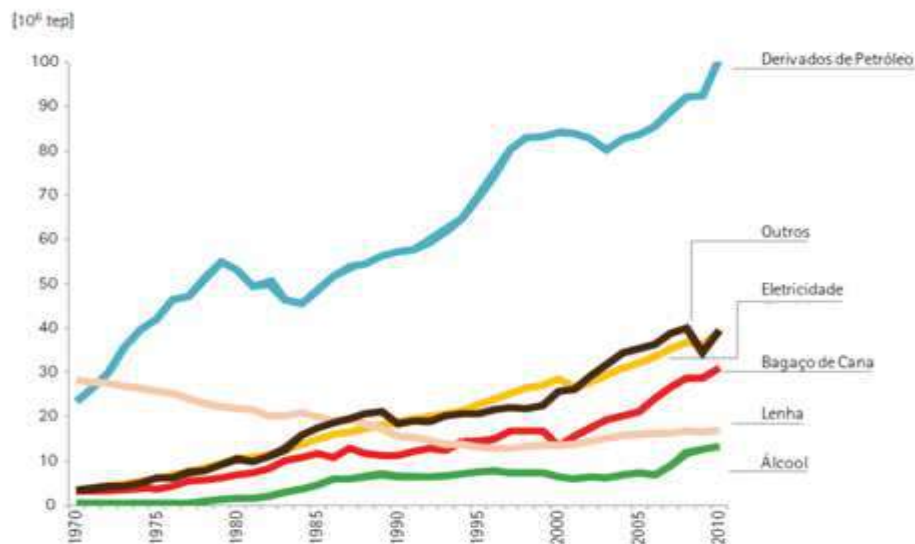


Figura 2.1 – Evolução no consumo de energia, por fonte, entre 1970 e 2010 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2011, p.23)

Verifica-se que a participação das fontes renováveis ainda é menor do que as demais, sendo o uso de petróleo e seus derivados a fonte mais aplicada. No entanto, dados estatísticos reportados pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), em 2011, demonstram que o percentual de participação de energias não renováveis na matriz brasileira diminuiu de 60,7% em 2001 para 54,5% em 2010, como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Evolução do percentual de participação das diversas fontes de energia na matriz brasileira entre 2001 e 2010. (Adaptado de EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2011, p.21)

Fontes	Participação na Matriz Energética Brasileira (%)									
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Total Não Renovável	60,7	58,8	56,3	56,2	55,5	55,0	54,3	54,1	52,8	54,5
Petróleo e Derivados	45,4	43,0	40,1	39,1	38,7	37,8	37,5	36,6	37,9	37,6
Gás Natural	6,5	7,4	7,7	8,9	9,4	9,6	9,3	10,3	8,7	10,3
Carvão Mineral e Coque	6,9	6,5	6,7	6,7	6,3	6,0	6,0	5,8	4,7	5,2
Urânio (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	2,0	1,9	1,8	1,5	1,2	1,6	1,4	1,5	1,4	1,4
Total Renovável	39,3	41,2	43,7	43,8	44,5	45,0	45,7	45,9	47,2	45,5
Hidráulica e Eletricidade	13,6	14,0	14,6	14,4	14,8	14,8	14,9	14,0	15,2	14,0
Lenha e Carvão Vegetal	11,6	11,9	12,9	13,2	13,0	12,6	12,0	11,6	10,1	9,7
Derivados da Cana	11,8	12,8	13,4	13,5	13,8	14,6	15,9	17,0	18,2	17,8
Outras Renováveis	2,4	2,5	2,8	2,7	2,9	3,0	2,9	3,4	3,8	4,0

Além disso, verifica-se que a evolução em 6,2% na energia renovável se deve principalmente ao forte crescimento da participação de derivados de cana (de 11,8% em 2001 para 17,8% em 2011) e do grupo "outros renováveis" (de 2,4% em 2001 para 4,0% em 2010), no qual está incluído o biodiesel.

A partir de dados divulgados pelo Banco Central do Brasil (2012) sobre o valor do Produto Interno Bruto Brasileiro (PIB) e os respectivos consumos de energia informados pela EPE (2011), indicados na Figura 2.2, conclui-se que o consumo de energia acompanhou a evolução da atividade econômica nos últimos anos.

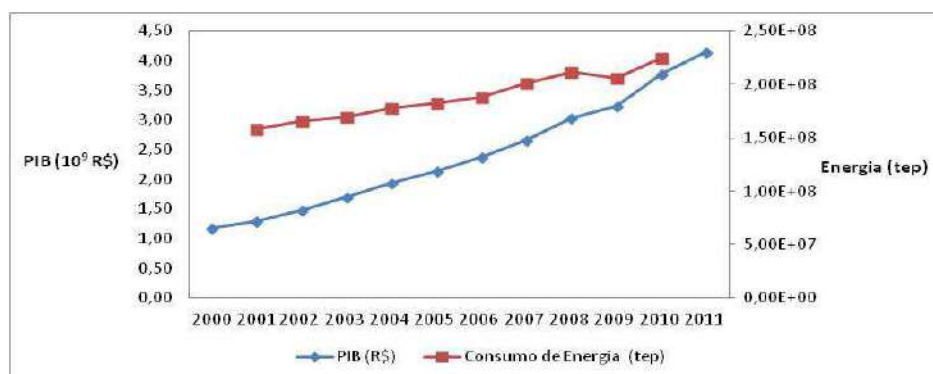


Figura 2.2 – Evolução do consumo de energia e do PIB brasileiro entre 2000 e 2011. (Adaptado do Banco Central do Brasil (2012) e da Empresa de Pesquisa Energética (2011)).



## 2.2.2. Cenário do Consumo de Petróleo

Conforme informado anteriormente, o petróleo é a principal fonte de energia no Brasil. Dados reportados pela EPE, em 2011, relatam que o crescimento no consumo de petróleo entre 2001 e 2011 foi de 8,6%, aproximadamente. A Tabela 2.2 indica os volumes de produção, importação, exportação e consumo desta *commodity*.

Tabela 2.2 – Dados mercadológicos do Petróleo no Brasil entre 2003 e 2010. (Adaptado de EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2011, p.40)

	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Produção <sup>1</sup> (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> )	87.024	86.211	94.997	100.241	101.755	105.618	113.520	119.595
Importação <sup>2</sup> (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> )	19.885	26.162	19.916	19.421	24.120	22.122	21.762	19.659
Exportação (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> )	14.030	13.395	15.930	21.357	24.454	25.138	30.503	36.645
Varição de Estoques, Perdas e Ajustes <sup>3</sup> (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> )	135	-130	-156	804	-363	-171	-1.288	1.104
Consumo (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> )	93.014	98.848	98.827	99.109	101.058	102.431	103.491	103.713

Observações: 1 - Não inclui líquidos de gás natural; 2 - Inclui condensados de Nafta e Líquido de Gás Natural; 3 - A partir de 2009 os estoques de petróleo e seus derivados são informados (anteriormente eram estimados).

Verifica-se que o volume produzido cresceu significativamente, partindo de cerca de 87 milhões de metros cúbicos, em 2003, para 120 milhões em 2010. O consumo teve um aumento acumulado de 10 milhões de metros cúbicos, totalizando praticamente 104 milhões no último ano da série.

A literatura reporta a distribuição da utilização do petróleo no Brasil. Verificou-se que os derivados de petróleo são utilizados sobretudo no setor de transportes. Observa-se, também, que a evolução no consumo de derivados por este setor se mostrou significativa, conforme apresentado na Figura 2.3.

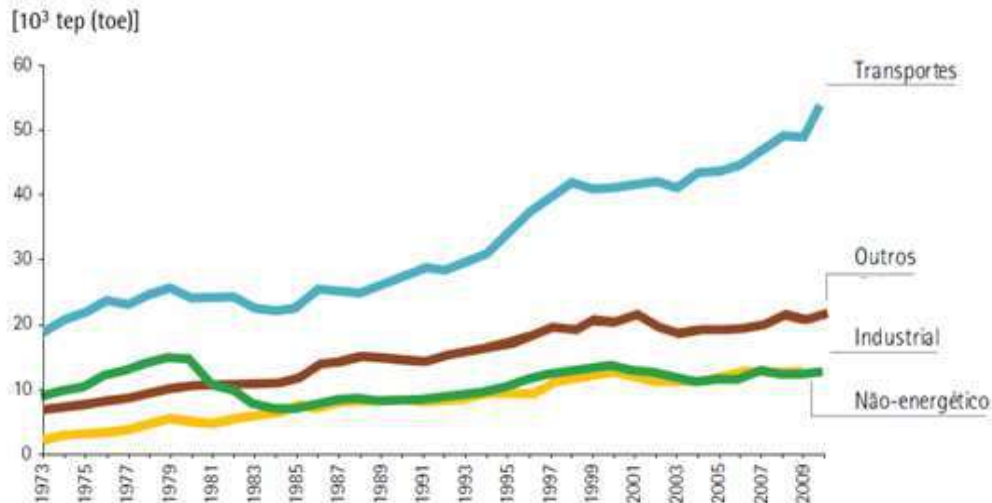


Figura 2.3 – Evolução no consumo de derivados de Petróleo e Gás Natural por setor entre 1973 e 2009 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2011, p.51).

### 2.2.3. O Setor de Transportes

O setor de transportes é o principal consumidor de petróleo e seus derivados, dentre eles o diesel, a gasolina e o querosene de aviação. No Brasil, o transporte de cargas e pessoas é realizado normalmente através do modal rodoviário, conforme ilustrado pelos Figuras 2.4 e 2.5.

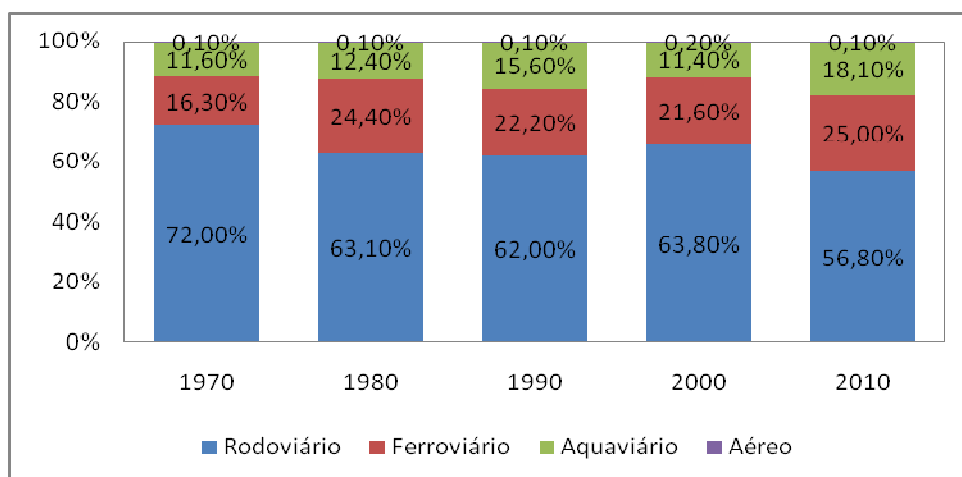


Figura 2.4 – Distribuição da participação dos modais no transporte de carga no Brasil entre 1970 e 2010 (Adaptado de EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2012a)

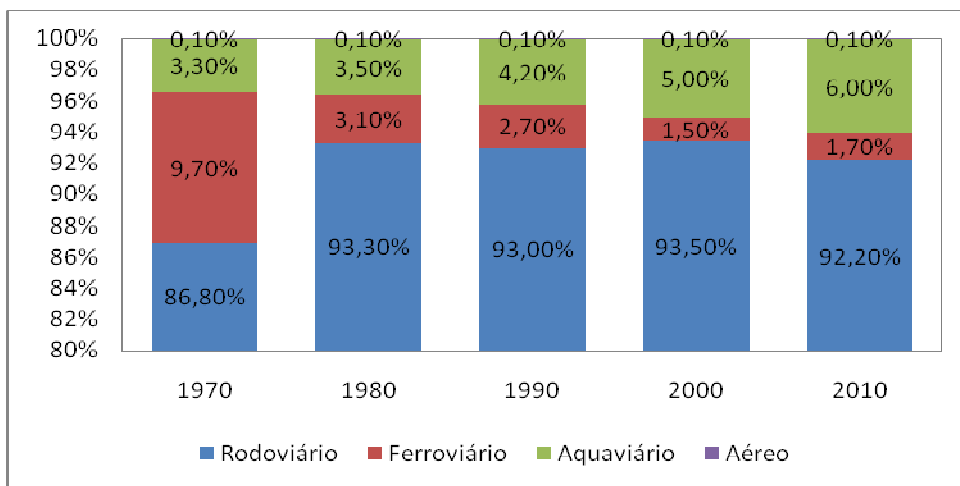


Figura 2.5 – Distribuição da participação dos modais no transporte de pessoas no Brasil entre 1970 e 2010 (Adaptado de EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2012a)

Observa-se que a participação do modal rodoviário no transporte de cargas, utilizando principalmente caminhões, vem reduzindo gradativamente entre 1970 e 2010, porém ainda é responsável por 56,8% do volume transportado. Em relação ao transporte de pessoas, a participação do transporte rodoviário chegou a impressionantes 92,2% em 2010. Este modal utiliza como combustível a gasolina, o diesel, o gás natural, o etanol e o biodiesel (misturado ao diesel mineral).

A distribuição dos percentuais do consumo total com transportes é reportada na literatura e é apresentada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Participação dos combustíveis utilizados no setor de transportes. (Adaptado de EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2011, p.74).

Fontes	Participação no Setor de Transportes no Brasil (%)									
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Óleo Diesel	52,0	52,5	52,0	52,1	50,9	50,9	49,9	49,2	48,4	48,6
Óleo Combustível	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4	1,6	1,7	1,6	1,4
Gasolina Automotiva	27,2	25,3	27,2	26,3	25,9	27,1	24,8	23,3	23,4	25,2
Querosene	6,7	6,3	4,6	4,6	4,9	4,5	4,5	4,5	4,5	4,6
Álcool Etílico	11,2	12,4	12,0	12,5	13,3	12,0	14,9	17,6	18,8	17,3
Outras	1,4	2,0	2,7	3,0	3,5	4,1	4,2	3,8	3,3	2,8

Verifica-se que o diesel é responsável por quase metade do consumo de combustível empregado em transportes, seguido pela gasolina. Juntos, em 2010, representaram uma parcela de 73,8% do mercado brasileiro de combustíveis utilizados em transporte. Observa-se que a participação do etanol subiu expressivamente no período reportado. Em 2001, representava 11,2% do mercado, enquanto em 2010 obteve-se resultado igual a 17,3%. Não obstante, foram verificadas quedas isoladas importantes na participação do etanol nos anos de 2006 e 2010, ao mesmo tempo em que houve um aumento da participação da gasolina. Este movimento pode ser justificado pelo aumento do preço do etanol observado nestes anos, comprovado pelo histórico dos preços desses combustíveis apresentado na Figura 2.6.

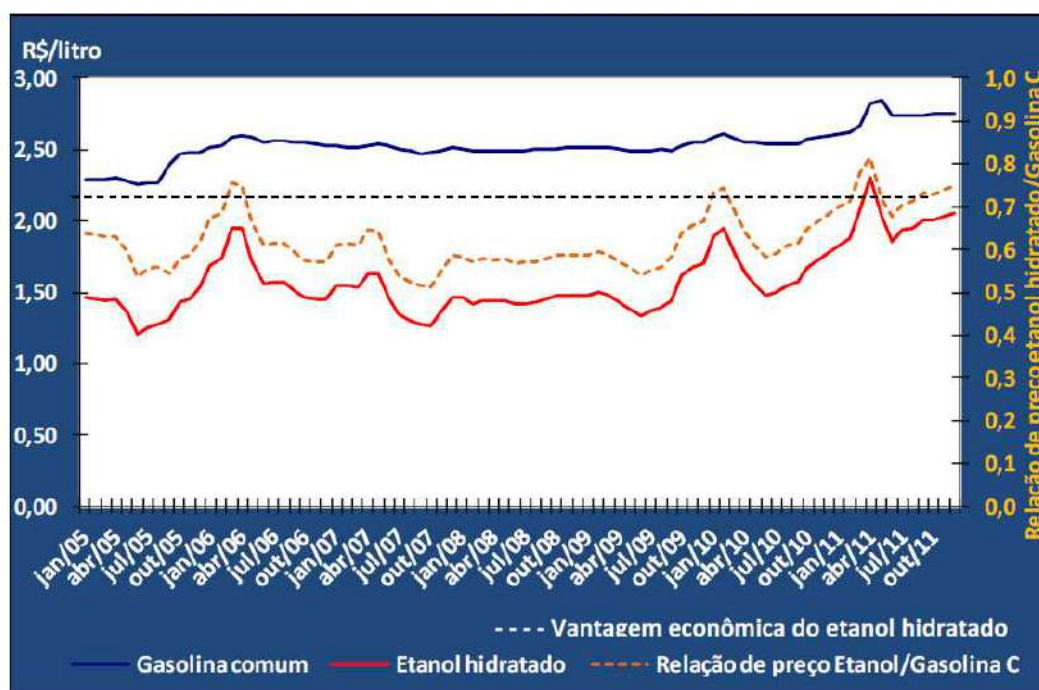


Figura 2.6 – Levantamento de Preços e de Margens de Comercialização de Combustíveis (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2012, p.88).

Pode-se inferir a partir da Figura 2.6 que os preços do etanol combustível subiram consideravelmente em 2006, 2010 e 2011, atingindo valores próximos a R\$2,40 neste último ano. Ao mesmo tempo, o preço da gasolina não variou de maneira tão expressiva. Dessa forma, o aumento da participação de mercado da gasolina nos anos citados pode ser explicado pela migração do consumo, em detrimento do uso do etanol. Assim, pode-se concluir que apesar do etanol ser um combustível renovável, a decisão de escolha do consumidor é pautada principalmente pelo preço do combustível.

A evolução no consumo de combustíveis pelo modal rodoviário pode ser evidenciada pelo aumento da frota de veículos e caminhões no Brasil vista nos últimos anos. Segundo a Federação Nacional da Distribuição de Veículos Automotores - FENABRAVE (2012), a venda de veículos leves aumentou 94% nos últimos 6 anos, enquanto o aumento na venda de caminhões foi de 118,7% (93.719 unidades). Caso se mantenha este fenômeno, a frota de carros no Brasil irá crescer consideravelmente e, por conseguinte, o consumo de combustíveis. A Tabela 2.4 indica o número de veículos por tipo vendidos no Brasil entre 2005 e 2011.

Tabela 2.4 – Evolução da venda de veículos automotores no Brasil entre 2005 e 2011. (Adaptado de FENABRAVE, 2012)

Ano	Tipo de Veículo				Total
	Automóveis	Comerciais Leves	Caminhões	Ônibus	
2005	1.369.375	251.282	78.943	15.124	1.714.724
2006	1.556.239	274.261	76.409	18.506	1.925.415
2007	1.977.171	364.654	98.563	21.782	2.462.170
2008	2.195.772	475.350	123.332	26.335	2.820.455
2009	2.479.268	529.920	109.211	22.605	3.141.045
2010	2.651.691	677.404	157.457	28.534	3.515.086
2011	2.647.876	776.697	172.662	34.739	3.631.974

A partir dos dados apresentados nesta análise verificou-se que o consumo de energia no Brasil está em forte expansão. Observou-se que a matriz energética brasileira é dependente do uso de recursos não renováveis, principalmente o petróleo. Foi discutido, ainda, que o petróleo é usado principalmente no setor de transportes, e que no Brasil este se baseia principalmente pelo modal rodoviário. Mostrou-se também que o insumo mais utilizado neste setor é o diesel, produto potencialmente capaz de ser substituído parcialmente pelo biodiesel. Assim, infere-se que o cenário para a expansão da produção do biodiesel é favorável, no que diz respeito às perspectivas de crescimento do consumo, comprovado pelo evidente aumento nas vendas de veículos automotores.

## **2.3. Combustíveis Renováveis no Brasil**

No item anterior a matriz energética brasileira foi analisada com objetivo de avaliar a potencialidade e representatividade do consumo de combustíveis no setor de transportes. Durante a explanação foram citados termos ainda não discutidos neste trabalho, dentre eles a definição de biocombustível. Segundo a Agência Nacional do Petróleo (2012), biocombustíveis são produzidos a partir de biomassa renovável, podendo substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão. No Brasil, o etanol e o biodiesel estão amplamente consolidados e em expansão. Com a intenção de prever perspectivas futuras para o uso de biocombustíveis, será apresentado um breve histórico sobre o uso do etanol e do biodiesel no Brasil. Serão apresentados, também, dados sobre a evolução da produção e da capacidade instalada da indústria brasileira de etanol e biodiesel. Por último será avaliado o papel governamental no fomento aos biocombustíveis, além dos resultados de mercado verificados nos últimos anos.

### **2.3.1. Histórico do Etanol no Brasil**

A história do etanol no Brasil tem seu começo no início do século passado, com a realização de experimentos, pela então Sociedade Nacional de Agricultura (SNA), para a utilização do etanol em veículos. Problemas internacionais sistêmicos, como a primeira guerra mundial, que prejudicaram o abastecimento de petróleo, motivaram na década de 1920 a realização de experiências com misturas de combustíveis, dentre eles o etanol (MENEZES, 1980 apud MARCOCCIA, 2007). Em 1931, com o decreto nº 9717, tornou-se obrigatório a presença de 5% de etanol na gasolina importada pelo Brasil. Na mesma década, foi criado o Instituto do Açúcar e do Alcool que objetivava organizar o setor sucroalcooleiro de modo a propiciar ambiente favorável para seu desenvolvimento. No final da década de 30, mais precisamente em 1938, se estendeu à gasolina nacional a obrigatoriedade da adição de etanol a 5%.

Com o agravamento do cenário internacional, com a segunda guerra mundial, e por consequência o desabastecimento de petróleo, teores de etanol na gasolina chegaram

a 42%. Após o término da guerra, com a estabilização do cenário e com investimentos nacionais na prospecção e produção de petróleo, o uso de etanol ficou restrito às indústrias e ao setor farmacêutico, com pouca variação na demanda por este produto. (MENEZES, 1980 apud MARCOCCIA, 2007).

No entanto, com uma nova crise do petróleo, causada por conflitos no Oriente Médio, a Organização dos Países Produtores do Petróleo (OPEP) restringiu a venda de petróleo para importantes mercados, como Estados Unidos e Europa, levando as cotações de petróleo a patamares que até então ainda não haviam sido atingidos. O aumento nos preços prejudicaram substancialmente as contas nacionais, fazendo com que o governo buscasse alternativas para reduzir a dependência por este combustível fóssil. Para tanto, foi criado em 1975, através de decreto, o PROÁLCOOL. Este programa visava propiciar a expansão do etanol como carburante, puro ou presente na gasolina. Segundo VEIGA FILHO e RAMOS (2006), este programa consistiu em quatro etapas. A primeira entre 1975 e 1978 buscava incentivar o aumento da produção de etanol para utilização como combustível misturado à gasolina. A segunda fase, iniciada em 1979, também motivada por aumentos nas cotações internacionais do petróleo, ocorreu pela implementação de novas unidades produtoras de etanol. Entre 1979 e 1989, o PROÁLCOOL atingiu o auge, com a estruturação de uma rede de incentivos públicos. Neste período a frota de veículos quase em sua totalidade era movida a etanol. Em 1985, o percentual obrigatório de etanol na gasolina chegou a 22%. Porém, com a redução dos preços do petróleo no final da década de 80 e, em simultâneo, com o aumento da cotação do açúcar no mercado internacional, o preço do etanol se aproximou dos preços verificados na gasolina, desestimulando seu uso. O declínio do programa ocorreu pela falta de combustível ocorrida em 1989, que gerou grande desconfiança por parte do mercado consumidor. A terceira fase do programa, ocorrida na década de 90, caracterizou-se por um período de estabilidade nos preços internacionais, e pela pouca evolução na produção de etanol, que foi mantida sobretudo para atender a demanda de álcool anidro, a ser misturado à gasolina, e para atender a demanda dos veículos a etanol remanescentes.

Problemas de ordem política no início dos anos 2000 levaram novamente o petróleo à trajetória de alta, causada pelas guerras no Afeganistão e Iraque. Ao mesmo tempo, cotações internacionais do açúcar baixas e elevados estoques de etanol fizeram que o preço deste produto despencasse. Com objetivo de enfretamento deste cenário, o

setor sucroalcooleiro, em conjunto com as montadoras de automóveis e outros setores, criaram motores do tipo *flex*, movidos a etanol e a gasolina, caracterizando o início da quarta fase do PROÁLCOOL.

### **2.3.2. Histórico do Biodiesel no Brasil**

A história do biodiesel no Brasil, de certo modo, se parece com a história do etanol. Estudos brasileiros sobre a utilização de óleos vegetais com propósito energético iniciaram nos anos 20. No entanto, diferentemente do etanol, seu desenvolvimento se mostrou muito mais lento. Foi relatado na literatura o uso de óleos e gorduras em motores de combustão interna na década de 40 (POUSA e colaboradores, 2007). Estes autores reportam o uso de óleos vegetais puros, dentre eles o de babaçu, de coco, de mamona e de algodão. Destacam, também, a proibição feita pelo governo brasileiro das exportações de óleo de algodão, principal óleo produzido pelo Brasil na época, a fim de forçar uma queda no seu preço, viabilizando seu uso como combustível em locomotivas (POUSA e colaboradores, 2007). Assim como o etanol, a normalização dos preços do petróleo após a segunda guerra desestimulou o desenvolvimento do uso de óleos vegetais e derivados como fonte de energia.

No entanto, com o aumento do petróleo observado na década de 70, a utilização de óleos vegetais e gorduras voltou a ser pauta de políticas nacionais. Em 22 de outubro de 1980, foi criado o PRO-ÓLEO, um plano elaborado pela Comissão Nacional de Energia que propôs a produção e utilização de óleos vegetais como carburante (POUSA e colaboradores, 2007).

O programa tinha como meta, de longo prazo, produzir óleo diesel com teor de 30% de óleos vegetais ou derivados, obtidos através de transesterificação, rota proposta na época. A queda observada no preço do petróleo na segunda metade da década de 80, culminou na extinção do PRO-ÓLEO em 1986.

O setor de óleos vegetais e seus derivados como energia ficou estagnado até o final do século 20, quando a ANP autorizou, em 1998, testes com outros combustíveis, dentre eles o biodiesel. Com o ressurgimento de novas investigações, o governo criou em



2002, através do Ministério de Ciência e Tecnologia, o PROBIODIESEL. Na oportunidade, foi sugerido como meta a presença de 5% de ésteres de ácidos graxos no diesel comum até 2005 e teores de 20% até 2020 (POUSA e colaboradores, 2007). Ainda sobre este programa, decidiu-se pela utilização de etanol na produção de biodiesel, ainda que o metanol tenha reconhecidamente melhor desempenho. Esta decisão justifica-se pelo alto potencial de produção de etanol no Brasil e pelo fato de que o Brasil não é autossuficiente em metanol, importando-o em grande quantidade.

Sobre o início da atividade industrial do Biodiesel, relata-se em 2000, ainda que experimentalmente, a existência da primeira fábrica produtora de ésteres de ácidos graxos utilizando etanol e óleo de soja, com capacidade de 1400 toneladas por mês. (POUSA e colaboradores, 2007).

Com intuito de desenvolver a indústria de renováveis no Brasil, ao mesmo tempo em que o uso de etanol voltava a alavancar, o governo brasileiro instituiu uma comissão interministerial em 2003 para avaliar a viabilidade do uso de óleos vegetais, gorduras e seus derivados como matéria-prima para produção de biocombustível. Um relatório emitido neste mesmo ano por esta comissão sugeriu que o uso dessas fontes não deveria ser obrigatório e que não havia uma rota tecnológica preferencial. Além disso, fez-se referência de que este projeto deveria contemplar o desenvolvimento de comunidades pobres no Brasil. Um ano depois, em 2004, o governo criava o Programa Nacional Para Produção e Uso do Biodiesel no Brasil (PNPB), com objetivo de viabilizar a produção de biodiesel, garantindo paralelamente a inclusão social e o desenvolvimento regional. Segundo PADULA e colaboradores (2012), o governo através deste programa também buscava garantir o fornecimento de biodiesel a preços competitivos, bem como propiciar a utilização de diversas matérias-primas em sua produção, alcançando resultados ambientalmente sustentáveis. Medidas iniciais tomadas em janeiro de 2005 permitiram a adição opcional de biodiesel, até 2%, no diesel fóssil, que se tornaria obrigatória em 2008. Com o rápido desenvolvimento da indústria do biodiesel foi possível antecipar, em três anos, a regulamentação da obrigatoriedade da adição de 5% de biodiesel, iniciada em 2010. A Agência Nacional do Petróleo (ANP) ficou responsável em estruturar o setor. Se tratando de uma reguladora, cabe a ela controlar a qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil. Para o biodiesel puro (B100) são observados diferentes aspectos, dentre eles a densidade, a viscosidade cinemática, teor de água e sedimentos, *flash point*, teor de ésteres, ácidos, glicerina livre e cetanagem.

Para as Blendas B2 (2% de biodiesel), a ANP determinou em 2006 as seguintes avaliações necessárias: estabilidade oxidativa, a composição, a volatilidade, a viscosidade, a presença de contaminantes, a lubrificidade e a corrosividade.

Conforme comentado anteriormente, objetivando estimular o crescimento regional e a erradicação da pobreza, o governo inseriu no PNPB incentivos públicos e renúncias fiscais aos produtores de biodiesel que empregassem matérias-primas alternativas produzidas através de agricultura familiar. Estas medidas surgiram em conjunto com a criação do "Selo Social Combustível", que identificava os produtores beneficiados por esta política. A renúncia fiscal de PIS e COFINS foi separada em três tipos:

- 100% para óleo de mamona e palma produzidos por agricultura familiar no norte e no semiárido nordestino;
- 67,9% para qualquer matéria-prima produzida por agricultura familiar;
- 30,5% para mamona e palma produzidos no norte e nordeste pela agroindústria.

No entanto, será verificado que apesar dos esforços para o fomento de utilização de outras fontes, a principal matéria-prima na produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, que não é beneficiado pelas isenções fiscais citadas. Além disso, será verificado na análise do setor que a região centro-oeste concentra a produção de biodiesel, em detrimento das regiões norte e nordeste, alvos iniciais do programa.

Com objetivo de estimular o setor em sua trajetória inicial, a ANP estipulou a comercialização do biodiesel através de leilões públicos. Sobretudo no início, quando ainda não era obrigatória a adição desse biocombustível ao diesel, a política de leilões foi decisiva para o progresso da indústria.

### 2.3.3. Dados Mercadológicos Sobre o Etanol

Conforme citado no histórico do etanol no Brasil, a Figura 2.7 demonstra a existência de dois períodos de crescimento na produção de Etanol, são eles: a década de 80 e de 2000. O início do aumento expressivo na produção de etanol coincide com a implementação da segunda etapa do programa PROÁLCOOL, em 1979. Entre 1990 e 2000, verifica-se valores médios similares comprovando a estagnação ocorrida no setor durante este período. Com o início da quarta etapa, e o aumento na demanda por etanol com o surgimento dos carros *flex*, observa-se um forte crescimento desde 2000, com exceção da queda observada na safra 2008/2009, causada por problemas de produtividade no campo. No entanto, focando nos dados dos últimos 10 anos, presente na Tabela 2.5, constata-se uma recuperação da produção no ano de 2010, frente a 2009. Em números, a produção de etanol aumentou 144% entre 2001 e 2010, mostrando o elevado crescimento experimentado por este biocombustível.

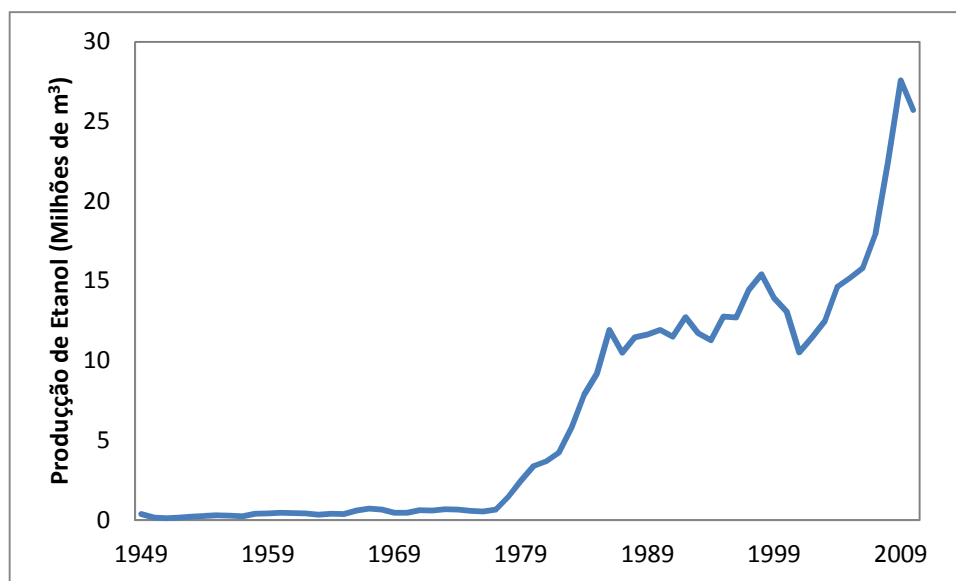


Figura 2.7 – Evolução da Produção de Etanol no Brasil (Adaptado de MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2011)

Tabela 2.5 – Dados mercadológicos do Etanol entre 2003 e 2010 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2011).

	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Produção (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> )	14.470	14.648	16.040	17.764	22.557	27.140	26.103	27.963
Importação (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> )	6	6	0	0	0	0	0	76
Exportação (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> )	-766	-2.260	-2.494	-3.460	-3.533	-5.124	-3.292	-1.900
Variação de Estoques, Perdas e Ajustes (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> )	-1.798	897	444	-870	-1.748	788	1.458	-399
Consumo Total (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> )	11.912	13.291	13.989	13.435	17.276	22.804	24.269	25.739

Evidenciando o bom momento do setor nos últimos anos, verificaram-se na Análise da Conjuntura dos Biocombustíveis de 2011, emitida pela EPE, perspectivas positivas para 2012, 2013 e 2014. Apesar da capacidade instalada projetada não variar representativamente, a ociosidade do setor irá reduzir consideravelmente a níveis baixíssimos, atingindo a casa dos 5% em 2014, conforme reportado na Figura 2.8.

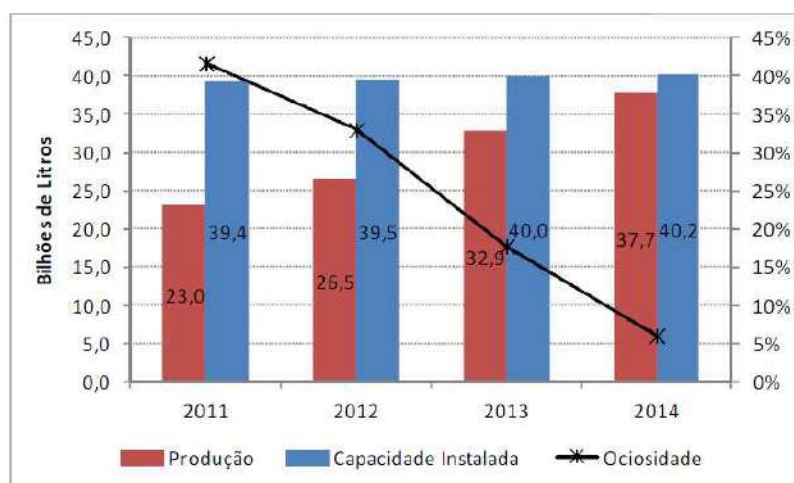


Figura 2.8 – Projeções para a produção, capacidade instalada e ociosidade da indústria do etanol para 2012, 2013 e 2014 - (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2012b, p.27)

Esta boa conjuntura se deve ao aumento na demanda por este combustível. A literatura reporta um incrível aumento na participação de veículos do tipo *flex*, movidos

tanto a gasolina quanto a etanol, na última década. Verificou-se que a participação dos automóveis *flex* na venda de veículos leves no Brasil partiu de ínfimos 4,3%, em 2003, para 83,1% em 2011, consolidando seu domínio no mercado nacional (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2012b).

No entanto, por se tratar de um produto cujo insumo é de origem agrícola, o etanol está sujeito ao desempenho das safras e aos preços do açúcar no mercado internacional. Quando há altas de preço no mercado de açúcar, as usinas destinam a cana colhida para a produção deste alimento, em detrimento da produção de etanol. Este movimento gera um desabastecimento parcial do álcool, elevando seus preços. Além disso, em períodos de entressafra, entre dezembro e maio, há elevações no preço do etanol devido à pouca oferta de cana no campo.

### 2.3.4. Dados Mercadológicos Sobre o Biodiesel

Conforme comentado no histórico do biodiesel no Brasil, sua produção se iniciou recentemente. Apesar do programa nacional de biodiesel ter iniciado em 2004, sua produção iniciou apenas em 2005, com inexpressivos 1000 metros cúbicos de produção oficiais. Desde então, a produção de biodiesel vem crescendo consideravelmente, chegando a 2,4 milhões de metros cúbicos em 2010. A evolução da produção, transformação e consumo final estão presentes na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Dados de produção e consumo de Biodiesel no Brasil entre 2003 e 2010 (Adaptado de EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2011)

	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Produção ( $10^3 \text{ m}^3$ )	0	0	1	69	404	1.167	1.608	2.397
Varição de Estoques, Perdas e Ajustes ( $10^3 \text{ m}^3$ )	0	0	0	0	0	-42	-43	0
Consumo Total ( $10^3 \text{ m}^3$ )	0	0	1	69	404	1.125	1.565	2.397

Apesar do aumento experimentado na produção ser considerável, verificou-se através de consultas bibliográficas que a indústria do biodiesel ainda se encontra

subutilizada. Porém, desde 2005, o percentual de ociosidade da capacidade instalada vem reduzindo. Naquele ano o valor observado foi de impressionantes 99,1%, justificados por se tratar do início do programa nacional. Já em 2010, a ociosidade foi de 58,9%. As evoluções dos resultados de produção, capacidade instalada e ociosidade da indústria de Biodiesel B100 são apresentadas na Figura 2.9.

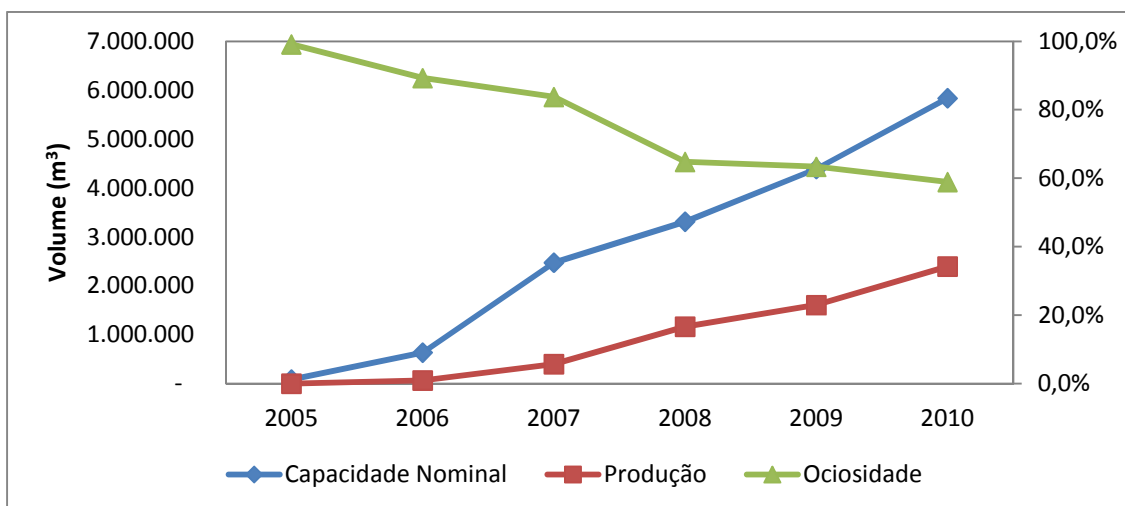


Figura 2.9 – Evolução da produção, capacidade instalada e ociosidade das unidades produtoras de Biodiesel no Brasil (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2006-2011).

A Figura 2.9 sugere que uma expansão substancial de até 100% na produção pode ser conseguida em um curto intervalo de tempo. No entanto, deve-se garantir o abastecimento de matéria-prima, que para o biodiesel são múltiplas, dentre elas o óleo de soja, o sebo bovino, o óleo de algodão e o óleo de mamona. Há de se atentar, porém, que poucas são as unidades que possuem flexibilidade no uso de matéria-prima, ou seja, foram concebida para a utilização de apenas uma matéria-prima. A distribuição da participação de matérias-primas na produção de biodiesel no Brasil nos anos de 2009 a 2011 é apresentada na Figura 2.10.

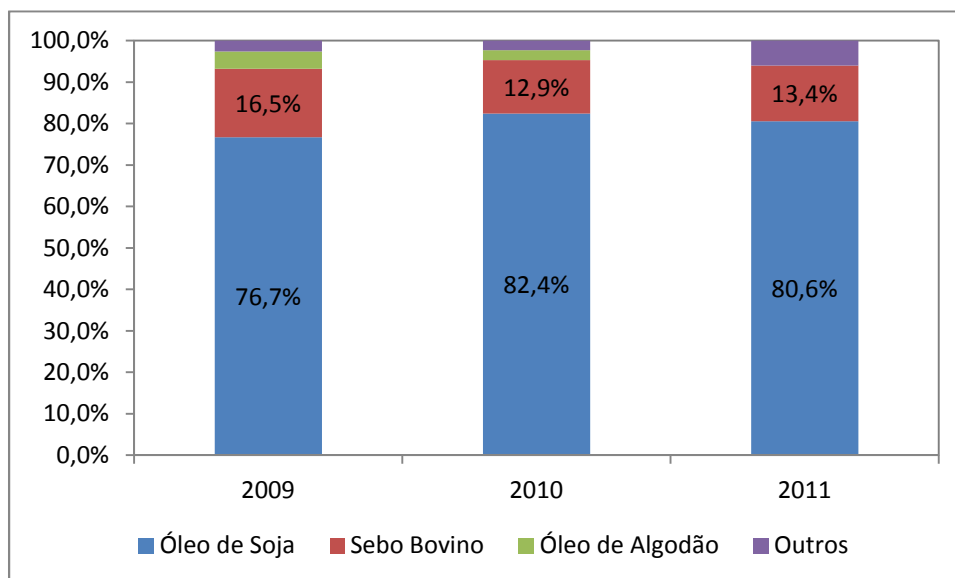


Figura 2.10 – Distribuição da participação das matérias-primas na produção de biodiesel entre 2009 e 2011. \*Em 2011 o óleo de algodão foi contabilizado na categoria Outros. (Adaptado de AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2006-2011).

Verifica-se, portanto, uma forte dependência da indústria de biodiesel pela soja, ainda que haja incentivos já mencionados para a produção de biodiesel a partir de outras fontes, dentre elas o óleo de mamona e palma. A produção deste grão é realizada principalmente no centro-oeste brasileiro. Por este fato, e por razões de logística, esta região brasileira é a principal produtora de biodiesel, concentrando 42,5% da produção nacional em 2010 (ANP). A distribuição da produção de biodiesel por região em 2010 está indicada no mapa brasileiro, na Figura 2.11.

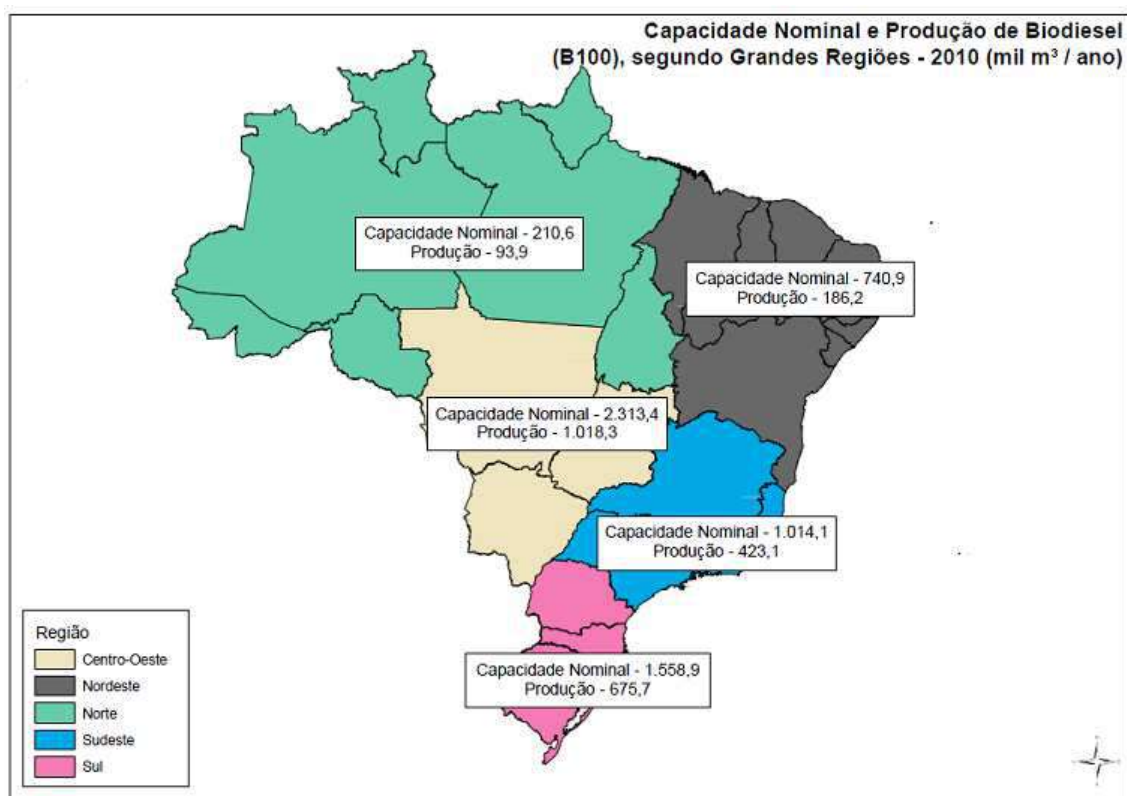


Figura 2.11 – Distribuição da produção e capacidade nominal por região. (ANP, 2011)

## 2.4. O Biodiesel: Concepção Técnica

O caráter não renovável dos combustíveis fósseis, previsões pessimistas sobre a futura escassez do petróleo, o aumento excessivo nas emissões de poluentes e o aumento do custo dessas fontes incentivaram o desenvolvimento de novas fontes de energia. Neste contexto, fontes renováveis a partir de biomassa foram sendo desenvolvidas com intuito de diversificar a matriz energética mundial. O bioetanol e biodiesel se mostraram como alternativas de sucesso e estão se consolidando gradativamente em todo mundo.

O biodiesel é notoriamente um combustível viável tecnicamente para ser utilizado em motores a combustão interna, possuindo propriedades similares ao diesel. O biodiesel pode estar presente puro, no qual é chamado de B100, ou em misturas com diesel, denominadas BX (X é o percentual de biodiesel em diesel).



Neste item será relatada a história do biodiesel, a definição técnica deste combustível, matérias-primas utilizadas, técnicas para compatibilizar óleos vegetais como combustíveis e as técnicas de produção do biodiesel, descrevendo as rotas tecnológicas disponíveis.

### **2.4.1. Contexto Histórico no Desenvolvimento do Biodiesel**

A produção de combustível a partir de biomassa é datada de 1800. A conversão de óleos vegetais em biodiesel foi conduzida por Duffy e Patrick em 1853. No mesmo século, mais precisamente em 1893, foi inventado o motor a diesel por Dr. Rudolph Diesel, desenvolvido a princípio para ser movido a óleos vegetais.

Na exposição de Paris realizada em 1900, Dr. Diesel utilizou óleo de amendoim como carburante (KNOTHE e colaboradores, 2010). Devido à alta temperatura de operação, poderia ser empregada uma grande variedade de óleos vegetais. Dez anos mais tarde, também em Paris, Diesel relatou que o motor desenvolvido por ele poderia ser instrumento de desenvolvimento da agricultura dos países pois fazia o uso de óleos vegetais.

Anos depois, na África do Sul, foi relatada uma das primeiras utilizações de óleos vegetais convertidos via transesterificação. O biodiesel foi denominado como óleo de origem animal ou vegetal transesterificado, que consiste em mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa (KNOTHE e colaboradores, 2010).

Segundo KNOTHE e colaboradores (2010), no entanto, o uso de óleos vegetais como combustível renovável substituinte do petróleo só foi sugerido na década de 80. Vantagens principais como disponibilidade, por ser renovável, possuir alto poder calorífico e baixo teor de sulfurados e aromáticos fizeram com que a utilização dessas fontes fosse almejada. Apesar disso, a produção de biodiesel em escala comercial só se iniciou na década de 90.

O biodiesel vem se mostrando como uma potencial alternativa de combustível. Muitos países já possuem produções significativas de biodiesel, dentre eles Malásia,

Indonésia, Brasil, Estados Unidos e Alemanha. Sua produção mundial evoluiu substancialmente nos últimos anos, conforme é mostrado na Figura 2.12.

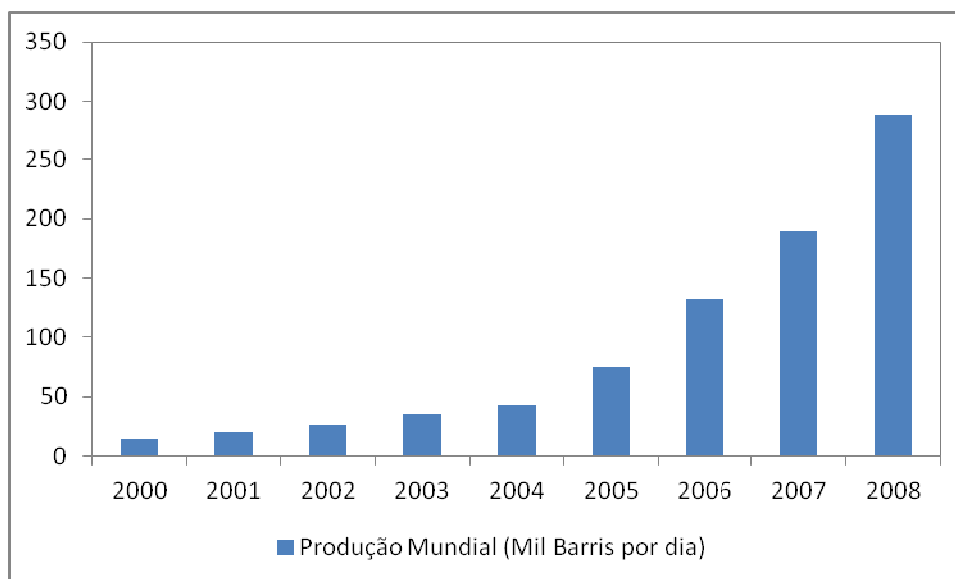


Figura 2.12 – Evolução da produção mundial de biodiesel. (Adaptado de ATABANI e colaboradores, 2012)

## 2.4.2. Matérias-primas na Produção do Biodiesel

A produção de biodiesel pode ser potencialmente realizada utilizando um universo de mais de 350 matérias-primas disponíveis. Esta grande variedade é, sem dúvida, uma das características mais valorizadas neste produto. No entanto, para fins comerciais uma matéria-prima, além de tecnicamente, deve ser economicamente viável. Assim, é essencial que a matéria-prima do biodiesel seja de baixo custo e possua grande disponibilidade. Por se tratar de uma matéria-prima, na maioria dos casos, de origem agrícola, sua produção está condicionada ao clima, localização geográfica, condições do solo e das práticas de cultivo existentes.

De maneira generalista, as matérias-primas de biodiesel podem ser classificadas em quatro diferentes grupos:

- Óleos vegetais comestíveis;
- Óleos vegetais não comestíveis;
- Óleo reciclado ou descartado;
- Gordura animal: sebo bovino, óleo de peixe, gordura de frango.

A Tabela 2.7 mostra as diferentes matérias-primas classificadas por grupos.

Tabela 2.7 - Matérias-primas do Biodiesel (Adaptado de ATABANI e colaboradores, 2012)

Óleos Comestíveis	Óleos Não Comestíveis	Gordura Animal	Outras fontes
Soja	Pinhão-manso	Banha de porco	Bactérias
Farelo de arroz	Semente de algodão	Gordura de aves	Algas
Amendoim	Semente de tabaco	Óleo de peixe	Microalgas
Milho	Semente de seringueira		Fungos
Coco	Jjoba		Látex
Palma	Camelina		Álamo
Canola	Neem		
Girassol	Mamona		

Na escolha da matéria-prima, além do custo e disponibilidade, fatores como existência de áreas cultiváveis, fertilidade do solo, uso de pesticidas, exigência de água e energia no cultivo, biodiversidade e logística de transporte do produto são de igual importância no que diz respeito à sustentabilidade ambiental do processo.

Outro fator importante na escolha da matéria-prima é o teor de óleo e a produtividade por hectare das diferentes culturas. A Tabela 2.8 apresenta dados de algumas fontes utilizadas.

Tabela 2.8 - Teor de óleo e produtividade de diferentes matérias-primas (Adaptado de ATABANI e colaboradores, 2012).

Matéria-prima	Teor de óleo (%)	Produtividade Anual (L/ha)
Mamona	53	1413
Pinhão-manso	Semente: 35-40	Nd
	Grão: 50-60	Nd
Neem	20-30	Nd
Soja	15-20	446
Girassol	25-35	952
Palma	30-60	5950
Milho	48	172
Coco	63-65	2689
Microalga	70	136900

O desenvolvimento da produção de biodiesel passa também por uma evolução no que diz respeito à escolha da matéria-prima. Óleos comestíveis, dentre eles óleo de soja e girassol, foram os pioneiros na produção de biodiesel e, portanto, são classificados como matérias-primas de primeira geração. Atualmente, mais de 95% do biodiesel produzido no mundo ainda utiliza matérias-primas de primeira geração (ATABANI e colaboradores, 2012). Porém, questionamentos como escassez de alimentos, devastação de florestas para se tornarem áreas cultiváveis e uso de terras aráveis para a produção de combustível, somado ao aumento de preços observados pelos óleos vegetais comestíveis nos últimos anos levaram a busca por outras fontes.

Neste sentido, óleos não comestíveis, obtidos a partir de fontes abundantes disponíveis em todo mundo, se tornaram uma alternativa interessante. São exemplos de óleos não comestíveis o óleo de mamona, o óleo de algodão e o óleo obtido a partir do pinhão-manso. Estes óleos são considerados a segunda geração de matérias-primas na produção de biodiesel. Além deles, gorduras animais, como sebo bovino, também são consideradas de segunda geração. As Figuras 2.13 e 2.14 ilustram algumas matérias-primas na produção de biodiesel.



Figura 2.13 – Matérias-primas de óleos comestíveis (ATABANI e colaboradores, 2012, p.2076)



Figura 2.14 – Matérias-primas de óleos não comestíveis (ATABANI e colaboradores, 2012, p.2076)

Fontes mais recentes, como microalgas, estão aparecendo como a terceira geração de matérias-primas do biodiesel. Microalgas conseguem realizar a fotossíntese com alta eficiência, crescem a taxas consideráveis e possuem teores de óleo altíssimos, sendo caracterizadas como uma das poucas fontes que poderão conciliar maiores demandas da produção de biodiesel com sustentabilidade. No entanto, seu alto custo de produção afasta sua utilização, a priori.

No contexto brasileiro, a Tabela 2.9 aponta vantagens e desvantagens das principais matérias-primas utilizadas no Brasil na produção de biodiesel.

Tabela 2.9 - Vantagens e Desvantagens das principais matérias-primas empregadas no Brasil (Adaptado de PADULA e colaboradores, 2012)

Matéria-prima	Regiões Produtoras	Vantagens	Desvantagens	Desafios
Soja	Sul	Brasil é o 2º maior produtor mundial	Baixo teor de óleo	Desenvolver variáveis com maior teor de óleo
	Centro-oeste	Cadeia estruturada	Alto custo de produção	
Sebo Bovino	Sudeste	Grande capacidade de Produção	Sem incentivos fiscais	Controlar a origem da matéria-prima
	Centro-oeste	Baixo custo Matéria-prima de boa qualidade	Problemas de estocagem	
Colza	Sul	Alto teor de óleo Adaptável a diversos climas Não compete como alimento	Brasil é importador Não há tradição no cultivo Baixa produtividade agrícola	Fornecer incentivos fiscais Melhorar produtividade
Mamona	Nordeste	Alto teor de óleo Adaptação ao clima nordestino Cultivo simples	Baixa produtividade Baseado em agricultura familiar	Organizar a cadeia de produção Melhorar produtividade
Girassol	Sul Sudeste Nordeste	Alto teor de óleo Atividade em expansão	Produção cara Cadeia desestruturada	Aumentar a produção
Pinhão-manso	Nordeste	Produtividade alta	Resultados práticos iniciais ruins	Organizar a cadeia de produção Realização de mais pesquisas
	Norte	Não compete como alimento Pode ser cultivado em áreas degradadas Biodiesel de boa qualidade	Requer irrigação e uso de fertilizantes no semi-árido nordestino Não recomendado para pequenas propriedades	

### 2.4.3. Extração de Óleos Vegetais

A extração de óleos vegetais pode ser considerada a primeira etapa da produção de biodiesel (ATABANI e colaboradores, 2012). Uma unidade produtora pode comprar o óleo já extraído do vegetal ou realizar a extração na própria indústria. Segundo ATABANI (2012), existem basicamente três métodos para a extração de óleos, são eles:

- Extração mecânica

A extração mecânica é a técnica mais convencional na extração de óleos. Através de prensagem, podem ser extraídos entre 60 e 80% do óleo presente na matéria-prima. O óleo obtido deve passar por tratamentos subsequentes como filterização e degomagem. A principal limitação reportada para esta técnica é o fato de que os extratores são específicos para cada semente ou grão, não podendo se utilizar um mesmo equipamento para diversas matérias-primas. Pré-tratamentos, como cozimento, podem aumentar a quantidade de óleo extraída, que pode chegar até 90% do óleo existente na fonte utilizada.

- Extração química

Consiste na remoção de um composto de um sólido utilizando solventes específicos. Diversos fatores influenciam na extração de óleos, dentre eles o tamanho da partícula, o solvente utilizado, a temperatura e a agitação. Em relação ao tamanho da partícula, constata-se que partículas menores possuem maior área superficial específica, facilitando a transferência de massa. O solvente escolhido deve possuir grande seletividade para o produto a ser extraído e também baixa viscosidade. Sobre a temperatura, a solubilidade de óleos é maior em altas temperaturas, o que facilita a extração. Solventes como n-hexano são os mais utilizados nesta técnica. Trata-se, porém, de um procedimento que é economicamente viável somente para unidades que processem mais de 50 toneladas/dia de biodiesel.

- Extração enzimática

A extração enzimática tem se mostrado uma técnica promissora. Este processo consiste na utilização de enzimas adequadas para extração de óleo de sementes esmagadas. As principais vantagens relatadas nesta técnica foram o fato de não produzir compostos orgânicos voláteis e ser ambientalmente correto. No entanto, o rendimento da extração enzimática se mostra inferior ao da extração com hexano. Apesar disso, a extração química necessita de mais tempo para ser concluída, se comparada com a extração enzimática.

No entanto, antes da extração as sementes ou grãos devem ser secos em fornos a 105°C ou secos ao sol durante 3 semanas.

## 2.4.4. Métodos de Conversão de Óleos Vegetais em Combustíveis

Óleos vegetais são constituídos basicamente de triglicerídeos, ácidos graxos livres e fosfatídeos. Os triglicerídeos e os ácidos graxos livres podem ser convertidos facilmente em biodiesel via transesterificação e esterificação, respectivamente. A Figura 2.15 mostra as fórmulas estruturais desses grupos de moléculas presentes em grande quantidade nos óleos vegetais.

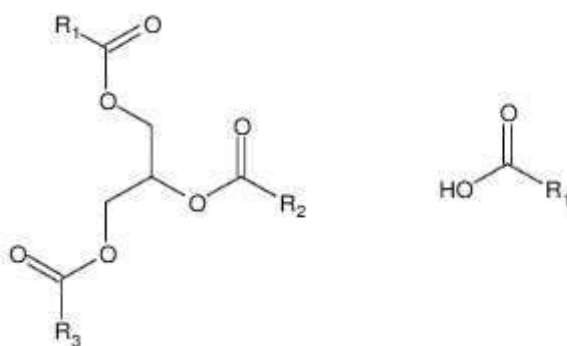


Figura 2.15 – Fórmulas estruturais dos triglicerídeos e dos ácidos graxos

O radicais R<sub>i</sub> são, em geral, cadeias carbônicas longas contendo entre 16 a 18 carbonos. Alguns radicais R<sub>i</sub> são mais comuns nas principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel. Os ácidos graxos podem ser nomeados através de nomenclatura usual, ou podem ser representados por dois números, X:Y, sendo x o número de carbonos presentes na cadeia, incluindo o da carboxila, e o segundo corresponde ao número de insaturações na cadeia. Assim um óleo vegetal pode ser caracterizado pelo teor de ácidos graxos presentes.

A Tabela 2.10 mostra a nomenclatura, fórmula molecular e representação X:Y dos principais ácidos graxos existentes.



Tabela 2.10 - Principais ácidos graxos presentes nos triglicerídeos de óleos vegetais (Adaptado de SINGH e SINGH, 2009)

Ácido graxo	Nomenclatura Química	Estrutura (X:Y)	Fórmula Molecular
Láurico	Dodecanóico	12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Estearíco	Octadecanóico	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Oléico	Octadecenóico	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoléico	Octadecadienóico	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolênico	Octadecatrienóico	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Lignocérico	Tetracosanóico	24:0	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>

Apesar de Dr. Diesel ter desenvolvido um motor para utilização, a priori, de óleos vegetais como carburante, o uso de óleos vegetais in natura se mostrou inadequado. Problemas como alta viscosidade, baixa volatilidade e alto teor de poliinsaturados prejudicam a performance desses óleos como combustível.

Atualmente, existem quatro métodos principais que objetivam adequar estes componentes, viabilizando sua utilização como carburante, são eles:

- Pirólise

A pirólise é uma degradação térmica-catalítica, na ausência de oxigênio, de materiais orgânicos. Óleos vegetais, gorduras animais e ácidos graxos podem ser facilmente pirolisados. A degradação de triglicerídeos por esta técnica produz diversos compostos como, por exemplo, alcanos, alcenos, dienos, aromáticos e ácidos carboxílicos.

Consiste em um processo limpo e simples. De acordo com SHARMA e colaboradores (2008), o produto da pirólise de óleos vegetais possui alta cetanagem, baixa viscosidade, pouco teor de sulfurados, água e sedimentos, além de baixa corrosividade. A presença de cinzas é considerada, por este autor, uma desvantagem deste processo.

- Diluição

Consiste na simples operação de diluir óleos em outros combustíveis, principalmente o diesel, com objetivo de reduzir sua viscosidade. Misturas de diesel com diversos óleos, tais como óleo de girassol, óleo de coco e óleo de soja foram investigadas. Em geral, verifica-se a longo prazo que esta opção não é a mais adequada, sobretudo porque as misturas originadas, em parte dos casos, não atende completamente as normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) vigentes atualmente.

- Micro-emulsão

A micro-emulsão é definida como uma dispersão coloidal em equilíbrio de microestruturas fluidas opticamente isotrópicas formada normalmente por dois líquidos imiscíveis e um ou mais íons.

- Transesterificação

Reação, catalisada ou não, entre óleos vegetais (triglicerídeos) e álcoois de cadeia pequena (metanol, etanol, propanol e butanol, por exemplo), cujos produtos são alquil-ésteres de ácidos graxos e glicerol.

## **2.4.5. A Transesterificação**

Dos métodos anteriormente citados, a transesterificação é o mais utilizado devido sua simplicidade e por possuir melhores custos. A transesterificação consiste em reações consecutivas, reversíveis, em que uma molécula de triglicerídeo reage com uma de álcool formando um diglicerídeo e uma molécula de biodiesel. Por sua vez, este diglicerídeo reage com outra molécula de álcool, gerando um monoglicerídeo e uma molécula de biodiesel. Por último, o monoglicerídeo reage com mais uma molécula de álcool, gerando finalmente glicerol e outra molécula de biodiesel, totalizando ao todo três moléculas. A reação global é apresentada na Figura 2.16.

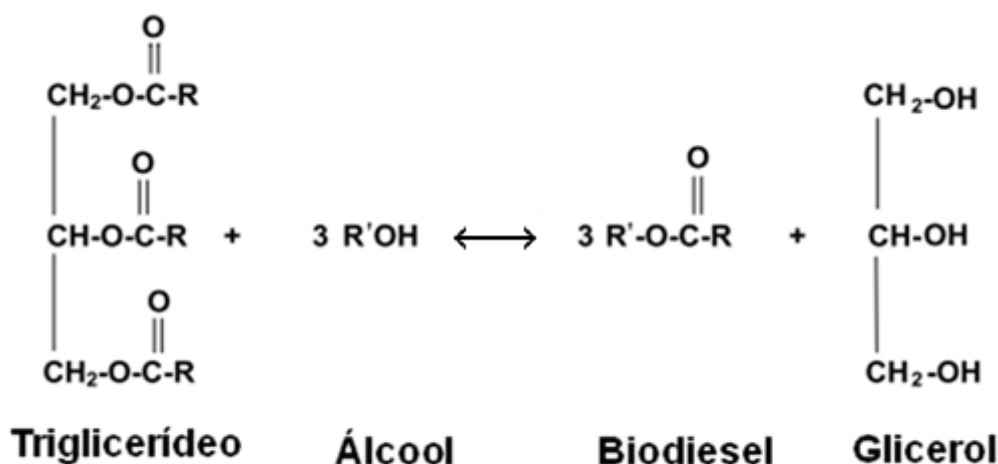


Figura 2.16 – Reação de formação de Biodiesel (KNOTHE e colaboradores, 2010, p. 33)

Os principais álcoois utilizados neste processo são o metanol e o etanol. No entanto, propanol, isopropanol, butanol e octanol também podem ser utilizados, mas possuem custo mais elevado. O glicerol é um importante subproduto, obtido na fase aquosa do processo, podendo ser queimado para recuperação de energia ou separado para ser empregado pela indústria de cosméticos.

As rotas para produção de biodiesel podem ser classificadas em catalíticas ou não catalíticas. Entre as rotas catalíticas estão a catálise alcalina, a catálise ácida e a catálise enzimática. No grupo das rotas não catalíticas destaca-se a rota com álcool supercrítico.

Neste trabalho será desenvolvido um projeto de uma planta de biodiesel via rota supercrítica. Para efeito de comparação será descrito a seguir a rota alcalina, a mais usual na produção de biodiesel, e a rota supercrítica, com o objetivo de avaliar diferenças e potencialidades para a segunda opção.

## 2.4.6. Rota Industrial Alcalina

Óleos vegetais com baixo teor de ácidos graxos livres podem ser convertidos em biodiesel através da rota alcalina. Álcool, principalmente metanol, catalisador alcalino,

geralmente NaOH ou KOH, e óleo são combinados para o processamento da reação a 60°C. O processo em geral é contínuo, utilizando tanto reatores de mistura perfeita (CSTR) quanto tubulares (PFR). No entanto, em plantas com menor capacidade é aconselhável o uso de reatores batelada (STIDHAM e colaboradores, 2000 apud KNOTHE e colaboradores, 2010).

O processo pode ser realizado em uma única etapa, onde toda quantidade de reagentes é inserida em apenas um reator, ou pode ser realizada em duas etapas. O emprego de etapas múltiplas pode reduzir a quantidade de álcool empregada. Geralmente, 80% do álcool e catalisador a serem utilizados são introduzidos em um primeiro reator CSTR. Antes da execução da segunda etapa, realiza-se uma remoção intermediária de glicerol. O álcool e catalisador restantes são inseridos no meio reacional no segundo reator CSTR.

Após a reação, o glicerol deve ser removido do biodiesel produzido. Devido à baixa solubilidade do glicerol na fase orgânica, a separação pode ser realizada através de decantadores ou centrífugas. Apesar do excesso de álcool prejudicar esta etapa, este não deve ser removido inicialmente, sob o risco de favorecer a reação inversa, diminuindo a conversão do processo. Em 1995, WIMMER (apud KNOTHE e colaboradores, 2010), sugeriu a utilização de água para facilitar a separação do glicerol.

Após a separação do glicerol, o biodiesel sofre um processo de neutralização, passa por uma coluna recuperadora de metanol e, por último, é lavado com água.

Ao utilizarmos catalisadores básicos, principalmente hidróxidos de sódio e potássio, o meio após a reação torna-se básico. Além disso, o catalisador reage com ácidos graxos livres presentes no óleo, gerando sabão através de uma reação chamada saponificação. A reação de saponificação com hidróxido de sódio é apresentada na Figura 2.17.



Figura 2.17 – Reação de saponificação

O excesso de acidez livre na matéria-prima do biodiesel faz com que consideráveis quantidades de catalisador sejam necessárias, além é claro de formação de significativas quantidades de sabão no meio, o que dificulta a purificação do biodiesel. Neste sentido, faz-se necessária a neutralização do meio e a conversão do sabão obtido em ácidos graxos e sais, novamente. Assim, ácido acético é empregado para tal finalidade. A reação de sabão com ácido acético, realizada durante a neutralização, é representada pela Figura 2.18.



Figura 2.18 – Reação entre o sabão formado e o ácido empregado na neutralização (KNOTHE e colaboradores, 2010, p. 38)

Após a coluna recuperadora de álcool, o produto é lavado com água com objetivo de remover sais solúveis, álcool remanescente, glicerol livre e catalisador ainda presente. O biodiesel purificado é, ainda, flasheado para remoção de água presente no mesmo.

A corrente de glicerol obtida no processo contém, na verdade, apenas 50% deste componente. O restante presente é álcool em excesso, sabão e catalisador alcalino, tornando sua disposição difícil e seu valor agregado como subproduto baixo. A corrente pode ser tratada com ácidos para regenerar ácido graxo livre, que é facilmente separado. Após lavagem ácida, a corrente de glicerol passa por um flash a vácuo, obtendo glicerol a 85% que pode ser, então, comercializado. Um último processo de purificação, uma destilação a vácuo, pode proporcionar pureza de até 99,5%, aumentando o valor de mercado do glicerol.

O álcool recuperado pode ser reciclado, com prévia passagem por uma coluna de destilação para remoção de água. Certos alcoóis, dentre eles o etanol, formam azeótropos com água, o que dificulta a remoção de água da mistura.

Em relação a este processo, é relatado que o teor de acidez livre máximo aceitável no óleo é de 5%. Ainda assim, neste caso, o uso de catalisador alcalino será considerável para compensar perdas por formação de sabão. Teores de acidez acima de 5% geram quantidade suficiente de sabão, que impede a separação de glicerol, e propiciam a formação de emulsão durante a lavagem com água.

Pré-tratamentos como a esterificação prévia dos ácidos graxos, utilizando álcool e ácido sulfúrico como catalisador, podem reduzir a acidez presente no óleo. No entanto, a formação de água nesta reação, apresentada na Figura 2.19, e por consequência seu acúmulo pode reduzir a conversão deste tratamento. Assim, em geral, este processo é realizado em duas etapas, no qual o álcool e a água são removidos do meio em um separador intermediário. Este tratamento pode encarecer o processo de obtenção de biodiesel via rota alcalina, sobretudo pela utilização excessiva de álcool durante a operação.

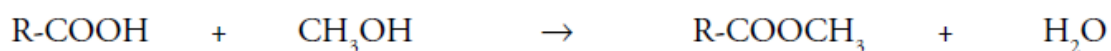


Figura 2.19 – Reação de esterificação com metanol (KNOTHE e colaboradores, 2010, p. 39)

Desta forma, matérias-primas menos nobres, com maior teor de acidez, não são adequadas para serem processadas via rota alcalina, devido as diversas justificativas apresentadas até aqui. Neste contexto, se encontram os óleos de cozinha descartados, que possuem entre 3-7% de acidez.

A rota supercrítica, por não utilizar catalisador, tem se mostrado uma alternativa que viabiliza a utilização destas matérias-primas. No item a seguir será descrito com mais detalhes esta rota e uma revisão bibliográfica, citando as recentes produções científicas sobre a mesma, será realizada.

### **2.4.7. Rota Supercrítica**

A rota supercrítica consiste em proceder a reação de transesterificação sob condições supercríticas, com a ausência de catalisadores. Em condições supercríticas não é possível se distinguir a fase líquida da fase gasosa.

Verifica-se que fluidos supercríticos possuem grande poder de solvência, demonstrado por Hannay e Hogarth, em 1879. Este fato sugere que após processos supercríticos não há necessidade de separação de solventes, pois fluidos supercríticos ao

retornarem às condições ambientais se vaporizam. Assim, após uma extração ou reação com fluido supercrítico é possível separar facilmente os produtos através de uma sequência de despressurizações.

Além disso, segundo BROLL e colaboradores (1999) o produto iônico geralmente é maior em altas pressões, que são inerentes às condições supercríticas. Deste modo os alcoóis supercríticos atuam como solvente e, ao mesmo tempo, como catalisadores ácidos. Segundo FRANCK e colaboradores (1978), o poder de solvência de óleos vegetais pode ser explicado pelo fato de que a constante dielétrica de alcoóis, dentre eles metanol e etanol, diminui substancialmente com a pressão, atingindo valores próximos aos observados pelos principais óleos vegetais. Outro fato que explica a solubilidade de óleos em metanol e etanol supercríticos é que nestas condições o número de ligações de hidrogênio existentes nesses componentes reduz consideravelmente, conferindo caráter apolar a estes alcoóis.

A formação de uma mistura homogênea facilita representativamente a reação de transesterificação, que em outras rotas, dentre elas a alcalina possui limitações de transferência de massa entre duas fases parcialmente imiscíveis. Por conseguinte, observa-se taxas de reação superiores nesta rota. Além disso, observa-se que a reação de esterificação é favorecida nas condições supercríticas, convertendo os ácidos graxos livres também em biodiesel, ao invés de sabão como ocorre na rota alcalina.

Um mecanismo da transesterificação em condições supercríticas entre óleos vegetais e metanol ou etanol foi proposto por KUSDIANA e SAKA (2004a). Segundo este mecanismo, o álcool, além de ser um reagente no processo, funciona como catalisador ácido durante a reação. O mecanismo sugerido é apresentado na Figura 2.20.

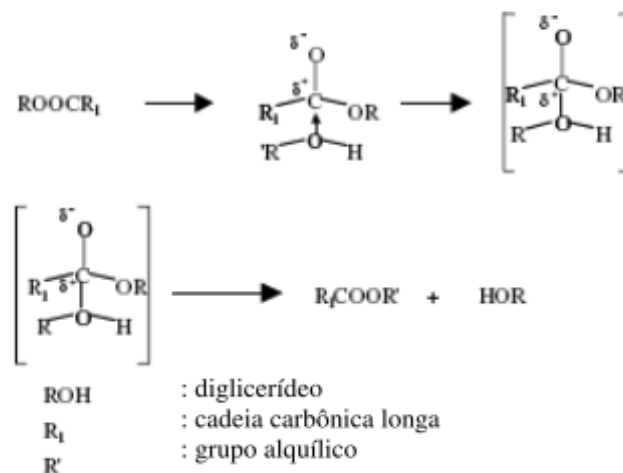


Figura 2.20 – Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais com álcool supercrítico. (FALCÃO, 2011, p. 28)

Ainda sobre o mecanismo apresentado, a molécula de álcool forma um complexo intermediário ao atacar o átomo de carbono do grupo carbonila existente no triglicerídeo. Em seguida, ocorre a transferência do metóxido com a formação do éster metílico do ácido graxo correspondente e do diglicerídeo. O diglicerídeo é transesterificado para formar éster metílico e monoglicerídeo que, por último, é convertido do mesmo modo em biodiesel e glicerol.

DEMIRBAS (2008) realizou uma revisão completa da literatura comparando as diversas tecnologias empregadas na produção de biodiesel. Foi comentado neste trabalho que a cinética da metanólise em estado subcrítico, sem a presença de catalisador, é muito lenta e melhora consideravelmente em temperaturas maiores. Ao mesmo tempo, este autor relata que em condições supercríticas a metanólise ocorre rapidamente, obtendo elevadas conversões (50-95%), e as etapas de purificação dos produtos são mais simples. É reportado, ainda, que a rota supercrítica é vantajosa sobretudo ao se utilizar matérias-primas com teor de ácidos graxos livres alto, pois esta rota viabiliza simultaneamente a reação de transesterificação e esterificação.

WEN e colaboradores (2009) conduziram uma pesquisa sobre as tecnologias aplicadas na produção de biodiesel via rota supercrítica. Os autores observaram que a maioria dos trabalhos realizados até então se limitavam à escala piloto. Além disso,



verificaram que a maioria dos projetos em desenvolvimento utilizavam reatores batelada, em detrimento de processos contínuos. Estes autores observaram, também, que os estudos sobre esta rota se concentram em analisar principalmente razões molares álcool:óleo, que podem variar entre 1:1 a 50:1. Foi relatado que, em geral, para óleos mais usuais, dentre eles o óleo de soja, é comum utilizar razão molar 40:1, objetivando alcançar conversões altas de processo e facilitar a separação da glicerina. Além disso, fatores como a imiscibilidade dos óleos vegetais em álcool e a reversibilidade da reação de transesterificação requerem razões molares elevadas. Também foi relatado em seu trabalho que técnicas como a utilização de cossolventes ou catalisadores heterogêneos são aplicadas para tentar reduzir as condições drásticas de processo (200-700 bar e 340-400°C).

Estudos mais específicos, como a influência do material utilizado no reator, foram avaliados por PINNARAT e SALVAGE (2008) e DASARI e colaboradores (2003). Verificou-se que de fato a superfície metálica dos reatores têm influência nas conversões de processo. DASARI e colaboradores verificaram que sob as mesmas condições de reação (180°C, razão molar 6:1 e 4 horas de reação), a metanólise subcrítica do óleo de soja obteve 10% de conversão em reator de aço inox 316 e 2% em um tubo capilar de vidro. Ainda assim, outros autores como KUSDIANA e SAKA (2004b), relatam que esta variável é menos representativa que a razão molar e pressão para condições supercríticas.

Diversos estudos práticos empregando diferentes condições de processo e matérias-primas foram desenvolvidos. A cinética de transesterificação de óleo de canola com metanol subcrítico e supercrítico foi avaliada em diferentes temperaturas e pressões, entre 200 e 500°C e entre 350 a 400 bar, por KUSDIANA e SAKA (2001). Realizado em reator batelada empregando diferentes razões molares, o estudo concluiu que a melhor condição operacional foi empregando 350°C de temperatura, razão molar metanol:óleo de 42:1, durante 4 minutos. Obteve-se sob essas condições conversão de 95%. Ao mesmo tempo, concluiu-se que em condições subcríticas a cinética de reação de fato é lenta, ao se obter após uma hora de reação, utilizando a mesma razão molar reportada, conversão de apenas 68% a 200°C e 70% a 230°C.

WARABI e colaboradores (2004a) avaliaram a reatividade de alcoóis nas reações de transesterificação de óleo de canola e a esterificação alquílica de ácidos graxos com

metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-octanol, no estado supercrítico a 300°C em reator batelada. Concluiu-se neste trabalho que a esterificação de ácidos graxos é um processo mais rápido que a transesterificação, tendo em vista que a conversão de óleo de canola em ésteres alquílicos foi menor se comparada com seus ácidos graxos correspondentes, para um mesmo tempo de reação. Além disso, observou-se que ácidos graxos saturados reagem mais lentamente que os ácidos graxos insaturados. Outro dado importante é que a reação de esterificação de ácidos graxos tem conversão de 100%. Estes mesmos autores, em um estudo posterior (2004b), concluíram que a reação de transesterificação de óleo de soja se torna cada vez mais difícil com o aumento da cadeia carbônica do álcool utilizado. Em um reator batelada, a 350°C e razão molar de 42:1, obteve conversão acima de 90% em apenas 2 minutos utilizando metanol. Ao empregar etanol, 1-propanol e 1-butanol o tempo gasto foi de 8 a 14 minutos. Já para o 1-octanol, foi necessário 20 minutos de reação. Ainda neste estudo, os autores concluíram que a pressão ótima de operação reduz sensivelmente com o emprego de diferentes alcoóis, sendo menor para os de menor cadeia carbônica.

MADRAS e colaboradores (2004) analisaram a síntese de biodiesel utilizando óleo de girassol com metanol e etanol supercrítico, em um reator batelada. Conversões superiores foram obtidas ao se empregar etanol. A 400°C, a conversão utilizando etanol foi de 98%, já a de metanol foi de 96%. Os autores acreditam que este fato se deve a maior solubilidade do etanol supercrítico em óleo.

HAN e colaboradores (2005) empregaram CO<sub>2</sub> como cossolvente na transesterificação de óleo de soja com metanol em um reator batelada, com intuito de reduzir a temperatura, pressão e razão molar metanol:óleo. Conversão de 98% foi alcançada em 10 minutos a 280 °C e 143 bar, utilizando razão molar metanol:óleo 24:1 e razão CO<sub>2</sub>:metanol 0,1:1. A adição de cossolvente é uma alternativa potencial, tendo em vista que promove a solubilidade entre os reagentes e permite a homogeneidade da mistura em temperaturas menores, exigindo menor quantidade de álcool e pressões inferiores. Resultados obtidos sugerem que o emprego de cossolventes pode viabilizar a produção de biodiesel com metanol supercrítico em escala industrial.

Outro trabalho sugeriu a utilização de propano como cossolvente. CAO e colaboradores (2005) realizaram transesterificação de óleo de soja com metanol em batelada, variando a temperatura entre 240 e 300°C e pressão entre 80 e 260 bar.

Utilizando razão molar metanol:óleo de 33:1, inferior ao comumente utilizado, obteve-se, na ausência de propano, a 260°C, conversão de 10% após 10 minutos. Nas mesmas condições, utilizando propano na relação propano:metanol igual a 0,1:1, a conversão atingida foi de 73%. O uso deste cossolvente reduziu a temperatura crítica da mistura e permitiu que a reação fosse conduzida em condições mais brandas.

HE e colaboradores (2007) efetuaram um estudo avaliando a transesterificação de óleo de soja com metanol supercrítico. Variáveis como razão molar metanol:óleo, temperatura, pressão e tempo de residência foram avaliadas. Por conclusão do trabalho, tempo de residência maior favorece o rendimento na conversão em ésteres saturados. No entanto, há uma queda no rendimento na formação de ésteres insaturados, devido à existência de reações indesejadas. Em relação a pressão, esta variável se mostrou significativa, influenciando diretamente na conversão do processo. A 280°C, com tempo de residência de 30 minutos, alcançou-se rendimentos de 56%, a 87 bar, e 82% a 155 bar. No entanto, a 250 bar logrou-se conversão de 90%. Valores superiores a esta pressão não se mostraram efetivos no aumento da conversão.

VARMA e MADRAS (2007) investigaram a síntese de biodiesel a partir de óleos de mamona e linhaça, utilizando metanol e etanol subcríticos e supercríticos, em reator batelada. A razão molar álcool:óleo, temperatura e tempo de reação influenciaram na conversão. Para o óleo de linhaça, obteve-se conversão de 84% e 80% empregando metanol e etanol, respectivamente (300°C, 200 bar, razão molar 40:1 e tempo de 40 minutos). Nas mesmas condições, mas usando o óleo de mamona, obteve-se conversão de 85 e 82%, utilizando metanol e etanol, respectivamente. Uma observação importante foi que acima de 350°C ocorreu a decomposição dos produtos.

Esta observação está de acordo com IMAHARA e colaboradores (2008), que verificaram a instabilidade térmica de ésteres metílicos derivados de ácidos graxos insaturados. Em temperaturas superiores a 300°C, os ácidos graxos oléico e linoléico tendem a se decompor.

RATHORE e MADRAS (2007) avaliaram a transesterificação de diferentes óleos: dendê, amendoim e pinhão manso, aplicando metanol e etanol supercríticos, em temperaturas entre 200 e 400°C a 200 bar. Conclui-se que a razão molar álcool:óleo e a temperatura influenciam positivamente na cinética da reação. Conversões superiores a 80% foram obtidas transcorridos 10 minutos, ao se utilizar razões molares acima de

40:1. Já próximo de 40 minutos, obtiveram-se conversões praticamente completas. Um diferencial neste trabalho foi avaliar a influência da composição do óleo na cinética da reação de transesterificação. Observou-se que a cinética fica mais lenta com a redução do teor de triglicerídeos saturados, em outras palavras, quanto maior o grau de insaturação mais lento é o processo. Neste sentido, o óleo de linhaça, que contém maior teor de triinsaturados apresentou a menor constante cinética, dentre os diversos óleos investigados. Estes resultados divergem de WARABI e colaboradores (2004b), tornando inconclusivo ambos os estudos. Os experimentos foram realizados a 300°C, 190-200 bar e razão molar metanol:óleo entre 40 e 50.

Um trabalho mais relacionado com a engenharia de processos foi desenvolvido por D'IPPOLITO e colaboradores (2007). Um processo utilizando dois reatores com remoção intermediária de glicerina foi sugerido e estudado. O projeto conceitual proposto consistia em um reator de mistura perfeita (CSTR), um reator tubular (PFR), uma rede de trocadores integrada energeticamente e vasos flash adiabáticos utilizados na vaporização de metanol. O estudo foi desenvolvido utilizando dados reportados na literatura de produção de biodiesel supercrítico com óleo de soja e metanol, empregando modelagem computacional. O estudo concluiu que este arranjo reduz a razão molar necessária e a pressão de operação, o que pode reduzir consideravelmente os custos. No entanto, este trabalho possui certas limitações, como representar o óleo de soja como trioleína, sendo que este componente representa apenas 25% (em massa) deste óleo.

SILVA e colaboradores (2007) realizaram um processo contínuo empregando etanol supercrítico e óleo de soja, utilizando um reator tubular com controle de temperatura e pressão independentes. Experimentos foram processados entre 200-375°C e 70-200 bar e a razão molar foi variada entre 10 e 100. Concluiu-se que a pressão não exerce influência significativa na conversão, enquanto a temperatura e razão molar foram decisivas para obtenção de altas conversões. A maior conversão obtida, cerca de 80%, foi conseguida utilizando 350°C, 200 bar, razão molar próxima de 40 e tempo de residência igual a 15 minutos. Comprovando trabalhos anteriores, temperaturas muito elevadas (acima de 350°C) reduzem a conversão do processo, pois favorecem a reação reversa e a degradação térmica do produto.

Outro processo contínuo supercrítico foi investigado por VIEITEZ e colaboradores (2007) aplicando óleo de soja e etanol. Estes autores investigaram a influência do teor

de água na conversão. Para tanto, empregaram um reator tubular a 200 bar e 350°C, utilizando razão álcool:óleo de 40:1 e vazão de mistura (álcool+óleo) igual a 1,5mL por minuto. Obteve-se conversão máxima de 77,5% na ausência de água. Com teor água igual a 10% e vazão de alimentação de 1mL por minuto, a conversão obtida foi de 68,1%, comprovando o efeito negativo decorrente da presença de água no óleo.

SONG e colaboradores (2008) investigaram a síntese de biodiesel a partir do óleo dendê com metanol supercrítico, avaliando parâmetros como temperatura e razão molar álcool:óleo. Verificou-se que acima de 350°C a conversão foi reduzida consideravelmente, devido à degradação térmica do produto. Os autores investigaram a cinética da reação, ajustando dados experimentais com objetivo de obter uma expressão da taxa de reação em função da concentração de álcool e óleo.

VALLE e colaboradores (2008) analisaram a síntese de biodiesel utilizando álcoois supercríticos em reatores contínuos e batelada, utilizando óleo de soja comercial, óleo de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*) e óleo de girassol. Em específico aos processos contínuos, foi avaliado a influência do tipo de óleo empregado na conversão e cinética da reação. Como condições operacionais foram utilizados tempo de residência de 15 minutos, razão molar álcool:óleo de 39:1 e temperatura de 327°C e densidade do sistema de 0,691g.cm<sup>-3</sup>. Para o óleo de soja especificamente empregou-se razão molar de 40:1, densidade de 0,431g.cm<sup>-3</sup> e vazão de mistura de 3,2g.min<sup>-1</sup>, volume do reator igual a 93mL, pressão a 130 bar e 320°C, logrando 60% de ésteres metílicos na corrente final de processo.

BERTOLDI e colaboradores (2009) estudaram o efeito do uso de gás carbônico como cossolvente sobre a produção contínua de biodiesel via transesterificação com etanol supercrítico. Empregou-se um reator tubular variando a pressão entre 75 a 200 bar e temperatura entre 300 e 350°C. Já a razão molar etanol:óleo variou de 10:1 até 40:1, enquanto a razão mássica de CO<sub>2</sub>:substratos variou de 0:1 a 0,5:1. A presença de CO<sub>2</sub> diminuiu a conversão do processo. Além disso, verificou-se que tempos de residência maiores favorecem a decomposição do biodiesel. Melhores rendimentos foram obtidos a 350°C, 100 bar, razão molar etanol:óleo 40:1, razão mássica CO<sub>2</sub>:substratos de 0,05 e tempo de residência entre 20-60 minutos.

SANTOS (2009) produziu biodiesel de óleo de soja utilizando etanol supercrítico através de um processo contínuo. O autor investigou a influência da temperatura, tempo

de residência, razão molar etanol:óleo e a concentração de propano, utilizado como cossolvente. A influência do tamanho do reator na separação de fases e agitação do meio também foi avaliada, ao se empregar reatores tubulares distintos, com 1/4" e 1/8" de diâmetro externo e volumes de 15 e 30 mL. O estudo concluiu que a dimensão do reator influencia na conversão do processo, ao se obter melhores resultados utilizando reator com 1/4" de diâmetro. A temperatura ótima de operação foi de 350°C, alcançando conversões na ordem de 92%. Confirmando outros estudos, verificou-se a existência de um tempo de residência crítico, acima do qual a conversão diminui, em função da degradação do produto. A influência da razão molar se mostrou presente até valores de 40:1, acima deste a conversão pouco variou. A adição de propano se mostrou inadequada, pois reduziu a conversão em ésteres metílicos.

GLISIC e SKALA (2009) verificaram os dados publicados até então na literatura sobre projetos de planta de biodiesel em condição supercrítica em escala industrial. Utilizando o simulador de processo *AspenPlus*<sup>®</sup>, elaboraram um fluxograma de produção contínua de 10.000 toneladas ao ano, considerando 330 dias de operação por ano. O estudo avaliou a produção de biodiesel empregando metanol supercrítico (300°C e 200 bar), avaliando a influência da conversão da reação, em um reator tubular de 1,18m<sup>3</sup>, no consumo de energia do processo. A razão molar álcool:metanol utilizada foi de 42:1. O processo contemplou a integração energética na elaboração da rede de trocadores de calor, obtendo biodiesel a 99,8% (massa) e glicerina a 99,7%. O estudo empregou a trioleína como óleo vegetal e oleato de metila representou o biodiesel. Esta medida permitiu a utilização das constantes críticas e outras propriedades de componentes puros disponíveis no pacote de simulação. A escolha do modelo termodinâmico variou em função da etapa do processo. Para a reação supercrítica empregou-se o RK-Aspen com regra de mistura quadrática de van der Waals. Já na seção de purificação, onde trabalha-se com menor pressão utilizou-se o UNIQUAC, enquanto para as separações envolvendo equilíbrio líquido-líquido aplicou-se o UNIFAC-LL.

O estudo concluiu a importância da correta seleção do modelo termodinâmico. A carga térmica para pré-aquecimento do reator variou em função do modelo selecionado, sendo 1130kW para o RK-Aspen, 956kW para o UNIFAC-Equação de Estado e 780kW para o UNIQUAC-Equação de estado. Além disso, o estudo concluiu que para maiores conversões o consumo de energia diminuiu, reduzindo 35,3% ao se elevar a

conversão de 85% para 100%. O estudo concluiu também que o consumo de energia para uma planta supercrítica integrada energeticamente é semelhante ao de uma planta de biodiesel via rota alcalina. Como limitação, o estudo falha ao representar o óleo vegetal apenas como um componente, a trioléina, que representa na verdade apenas cerca de 25% dos óleos vegetais usuais.

SILVA e colaboradores (2010) analisaram o processo de produção de biodiesel de óleo de soja em diferentes pressões (100-200 bar) e temperaturas (250-325°C), variando também a razão molar etanol:óleo (10:1 a 40:1) em um reator microtubo. Conversões ótimas de 70% (base mássica) foram obtidas e verificou-se que a presença de CO<sub>2</sub> como cossolvente não afetou o rendimento do processo.

TAN e colaboradores (2010) avaliaram os efeitos da presença de ácidos graxos livres, água e cossolvente na síntese do biodiesel a partir de óleo de dendê e metanol supercrítico. Os resultados verificados sugerem que um aumento no teor de água e de ácidos graxos favorece o rendimento da reação, demonstrando o potencial na utilização de óleo de fritura para obtenção de biodiesel via rota supercrítica. Além disso, a utilização de heptano como cossolvente reduziu a temperatura de operação de 365°C para 280°C, ao se utilizar razão molar heptano:metanol igual a 0,2.

GLISIC e SKALA (2010) investigaram a metanólise do óleo de girassol em diferentes condições de temperatura (150-270°C) e pressão (11-280 bar). O estudo concluiu que acima da temperatura e pressão críticas do metanol, a taxa de reação é influenciada principalmente pela temperatura. Nas condições supercríticas, há elevada solubilidade do metanol em óleo e nos produtos da reação. Além disso, os autores concluíram que a metanólise de monoglicérides é considerada a etapa lenta do processo e, portanto, decisiva para a determinação da taxa de reação.

## **2.4.8. Produção de Biodiesel Empregando Óleo de Fritura**

Com intuito de verificar dados experimentais, condições de processos e estudos antecedentes, foi realizada uma revisão bibliográfica mais específica sobre a produção de biodiesel utilizando óleo de fritura.

DEMIRBAS (2009) realizou um estudo aplicando óleo de fritura, obtendo diversos dados termodinâmicos do óleo de fritura, e investigou a metanólise supercrítica desta matéria-prima. Concluiu-se que a 287°C obtiveram-se conversões altas após aproximadamente 17 minutos, ao se utilizar razão molar de 41:1, em um processo batelada. O autor reiterou neste estudo que é possível obter biodiesel e glicerina com alta pureza (99,6% e 96,5%, respectivamente) mesmo utilizando óleo de fritura.

KUSDIANA e SAKA (2004a) avaliaram o efeito da presença de água na metanólise supercrítica de óleo de fritura e dendê, empregando razão molar de 42:1 (álcool:óleo) a 350°C e 430 bar. Verificou-se que a presença de água não alterou a cinética do processo, tendo em vista que conversões similares foram obtidas independentemente do teor de água na amostra utilizada. A presença de água pode, em certa quantidade, promover a formação de ésteres metílicos, ao favorecer a hidrólise de triglicerídeos, que são esterificados facilmente em condições supercríticas. Neste sentido, concluiu-se que o emprego de matérias-primas com alto teor de água e acidez livre são fontes potenciais no uso da rota supercrítica.

Van KASTEREN e NISWORO (2007) criaram um projeto conceitual de produção de biodiesel utilizando óleo de fritura residual e metanol supercrítico sem catalisador. Esta rota se mostra a mais adequada para utilizar matérias-primas com alto teor de água e ácido graxos livres, pois suprime a necessidade de pré-tratamentos, reduzindo os custos do processo. Os resultados avaliaram que pode-se obter biodiesel de alta pureza (99,8%). Como subproduto, a glicerina é obtida a 96,4%. O estudo avaliou os valores obtidos na venda de produto para diferentes capacidades de planta: US\$ 0,17 por litro (125.000 ton/ano), US\$ 0,24 por litro (80.000 ton/ano) e US\$ 0,52 por litro (8.000 ton/ano), ao considerar 15 anos como ciclo de vida do projeto. Como principais variáveis do projeto foram citados o preço da matéria-prima, da glicerina, o custo do



investimento fixo e a capacidade da planta. O estudo pode ser considerado limitado por representar o óleo de fritura apenas como trioleína e o biodiesel apenas como oleato de metila, além de não mencionar o modelo termodinâmico utilizado na simulação. O processo proposto tem vantagens no que diz respeito à ausência de etapas iniciais de pré-tratamento, ausência da remoção de espuma e ausência de catalisador. No entanto, condições drásticas de operação, como temperatura e pressão altas são empecilhos para este processo. O estudo faz referência a valores do ano de 2007, tornando-o desatualizado.

VARANDA e colaboradores (2011) realizaram um estudo envolvendo aspectos econômicos e ambientais sobre a produção de biodiesel utilizando óleos convencionais e óleo de fritura. Os autores concluíram que a utilização de óleo de fritura possui menor impacto ambiental que a utilização de óleos vegetais comuns. Além disso, os autores concluíram que a rota supercrítica possui menor investimento inicial, devido a ausência da etapa de pré-tratamento para remoção de acidez livre, além de ter apresentado menor tempo de retorno. Outro fator citado pelos autores foi o benefício da utilização de óleo de fritura com a eliminação dos impactos inerentes do cultivo de vegetais e da extração de óleo.

Em resumo desta revisão sobre o biodiesel, observou-se a ampla utilização de metanol durante as investigações em detrimento do etanol. Além disso, poucos trabalhos investigaram a potencialidade do uso de óleo de fritura, apesar de ser extremamente indicada a sua utilização na rota supercrítica. Outro ponto a se destacar é a divergência de resultados no que diz respeito a utilização de cossolventes, que por ora reduziram a severidade das condições operacionais, mas em certos casos diminuíram as conversões dos processos. Outro ponto que chama atenção é o amplo número de estudos utilizando reatores bateada, ao invés de processos contínuos, que notoriamente foram menos estudados. Como referência foi verificado que temperaturas superiores a 300°C e pressões acima de 200 bar são de fato requeridas, e que tempos de residência altos devem ser evitados. Como limitador nos trabalhos analisados, observa-se a pouca acurácia dos processos simulados em pacotes computacionais, nos quais a riqueza de informações sobre o projeto foi escassa e os métodos para a síntese dos fluxogramas não foram discutidos. Além disso, simplificações foram aplicadas, sobretudo ao representar os óleos vegetais apenas como um componente, em geral o de maior teor.

## 2.4.9. Álcool na Produção de Biodiesel

Em geral, a escolha do álcool a ser utilizado na produção de biodiesel é pautada pelo preço e disponibilidade do reagente no mercado interno. Neste sentido, a utilização de metanol está amplamente consolidada em todo mundo.

No entanto, em certas regiões, dentre elas o Brasil, a utilização de etanol a partir da cana-de-açúcar pode ser mais promissora, tendo em vista que esta variedade possui grande competitividade no mercado brasileiro. Outro ponto a se comentar é que a utilização de metanol como reagente remove, de certa forma, o título de energia renovável conferido ao biodiesel, tendo em vista que este álcool é obtido a partir de fontes fósseis. Ao mesmo tempo, isto não ocorre com o biodiesel produzido utilizando etanol, obtido via rota fermentativa.

No que diz respeito à parte técnica, verifica-se que os volumes de etanol necessários para produção de biodiesel são superiores aos volumes empregados ao se utilizar o metanol. Além disso, o emprego de etanol requer um tempo de reação e temperaturas maiores do que os observados empregando-se metanol como reagente. Outro problema reportado no uso de etanol é sua dificuldade de recuperação, pois há a formação de azeótropo com água, que deve ser evitada no meio reacional. Uma desvantagem do metanol frente ao etanol é o fato de sua toxicidade ser maior.

Com este cenário, apesar de o Brasil possuir grande disponibilidade de etanol no mercado interno, produtores brasileiros de biodiesel optam por utilizar, em sua maioria, o metanol como reagente.

Outros álcoois, com cadeias carbônicas maiores, também podem ser utilizados na produção de biodiesel. A utilização desses alcoóis melhora consideravelmente as propriedades de escoamento a frio do biodiesel, evitando possível solidificação do combustível ou falhas na combustão a baixas temperaturas. No entanto, a aplicação de álcoois de cadeias maiores é inviável devido aos seus altos preços de mercado. Além disso, verifica-se uma baixa solubilidade dos mesmos nos catalisadores básicos empregados na rota alcalina.

## 2.5. Simulação de Processos

A simulação de processos é uma atividade crucial no desenvolvimento de projetos de engenharia. Segundo THOMÉ (1993 apud DIMIAN, 2003) a simulação é um processo de concepção de um modelo operacional e de condução de experimentos com objetivo de compreender o comportamento de um sistema estudado.

Neste sentido a simulação consiste em experimentos virtuais e, portanto, trata-se de uma aproximação, com certo nível de acurácia. Na Engenharia de Processos a simulação requer dados precisos de propriedades de substâncias puras e misturas, modelos de reatores e operações unitárias, além de técnicas numéricas para a solução de problemas algébricos ou equações diferenciais. No entanto, estas ferramentas já se encontram inseridas na maioria dos simuladores comerciais disponíveis.

No contexto da Engenharia Química, a simulação mais amplamente utilizada é do tipo *flowsheeting*, que consiste na utilização de recursos computacionais para simular processos em estado estacionário, realizando balanços de massa, energia e o dimensionamento dos equipamentos, além de calcular os custos operacionais. Atualmente a utilização desta técnica não está limitada à simulação de futuras instalações industriais. Muitas melhorias de processo propostas são testadas previamente através de simulação. A utilização desta técnica é uma importante ferramenta para prever possíveis ganhos e é amplamente utilizada como critério na avaliação econômica de processos, pois através da simulação é possível diminuir consideravelmente as incertezas inerentes a qualquer novo projeto.

### 2.5.1. Vantagem do Uso de Simuladores

A simulação de processos é aplicada continuamente no suporte às decisões de investimentos. Trata-se de uma ferramenta que auxilia na determinação do capital a ser aplicado, bem como é empregada com intuito de otimizar os processos a serem desenvolvidos.

Além disso, a interface amigável existente na maioria dos simuladores de processo facilita sua utilização e aplicação em diversos campos da engenharia.

Apesar de certas limitações e simplificações, que geralmente são empregadas durante as simulações, os resultados obtidos a partir de simuladores se mostram mais precisos do que os calculados manualmente ou por outras técnicas.

Segundo DIMIAN (2003), alguns aspectos importantes no desenvolvimento de processos industriais podem ser estudados e verificados utilizando a simulação, dentre eles podemos citar:

- Obtenção de maiores rendimento do processo;
- Determinação das propriedades das correntes materiais e energéticas do processo;
- Investigação da formação e separação de subprodutos e impurezas;
- Avaliação dos impactos ambientais do processo;
- Avaliação da flexibilidade na utilização de matérias-primas e na especificação dos produtos;
- Identificação prévia de possíveis gargalos de projeto;
- Desenvolvimento de uma adequada estratégia de controle;
- Otimização do lay-out da planta;
- Promoção de resultados econômicos ótimos para o empreendimento;
- Redução da necessidade de experimentos em escala piloto.

## 2.5.2. Implementando a Simulação de uma Planta Química: Aspectos gerais

Para implementar uma planta industrial em um simulador deve-se empregar uma metodologia definida para uniformizar os resultados a serem obtidos. Neste sentido, este item apresentará os principais pontos que devem ser levados em consideração.

Em geral, fluxograma de processos (PFD) são muito complexos para serem implementados em simuladores e devem ser modificados para se realizar a simulação. Um esquema compatível com o software, chamado *Process Simulation Diagram* (PSD) deve ser construído obedecendo aos objetivos da simulação e às limitações do simulador. Segundo DIMIAN (2003), as etapas necessárias na simulação de processos são divididas em cinco grupos:

### a) Definição do problema:

- Converter o PFD em PSD, dividindo o processo em fluxogramas menores, se necessário;
- Analisar o modelo de simulação para cada unidade do fluxograma;
- Definir os componentes químicos do processo;
- Avaliar o modelo termodinâmico a ser empregado em função das diversas operações existentes (reatores, colunas e extratores, por exemplo) na planta, os componentes químicos do processo e as condições operacionais;
- Analisar o número de graus de liberdade do processo.

### b) Entrada no simulador:

- Desenhar o fluxograma de simulação no software;
- Selecionar os componentes químicos na base de dados do programa. Em alguns casos, é necessário criar componentes hipotéticos;
- Especificar no simulador as propriedades de entrada das correntes;

- Especificar as unidades operacionais: análise dos graus de liberdade;
- Selecionar o modelo termodinâmico dentre os disponíveis e determinar os parâmetros de equações de estado, se necessário.

**c) Execução da simulação:**

- Iniciar o processo de resolução, verificando o procedimento de convergência;
- Em caso de não convergência, analisar o processo como um todo, identificando possíveis variáveis inconsistentes ou a utilização de "estimativas iniciais" inadequada.
- Realizar as mudanças que forem necessárias;
- Reiniciar o processo de resolução com intuito de obter a solução final.

**d) Resultados:**

- Propriedades de todas as correntes do processo;
- Condições operacionais das unidades do processo, incluindo gastos energéticos;
- Performance dos equipamentos empregados.

**e) Análise dos Resultados:**

- Em certos casos o emprego de análise de sensibilidade, em estudo de casos, pode ser útil na otimização de processos. Durante este procedimento, varia-se um grupo de variáveis de processo com intuito de verificar a implicação causada nos resultados da simulação da planta. Este estudo melhora consideravelmente a abrangência dos resultados e propicia maior segurança e menores incertezas do projeto.

## 2.6. Síntese de Processos

A síntese de processos é uma etapa extremamente importante durante o projeto de uma unidade industrial, tendo como objetivo determinar quais equipamentos e em que ordem estarão distribuídos no fluxograma.

Segundo PERLINGEIRO (2005), a síntese de processos possui natureza combinatória e, dependendo de sua complexidade, é possível obter milhares de fluxogramas distintos, o que dificulta a busca da solução ótima.

São reportadas na literatura diversas técnicas para realização da síntese de fluxogramas de processo. Dentre elas podemos citar a estratégia de decomposição do processo em subsistemas: reação, separação, integração material e energética e controle de processos; e a estratégia global: abordagem global do processo.

A primeira estratégia está indicada para processos mais complexos, enquanto a segunda é indicada para os mais simples. No presente trabalho será abordada a estratégia de decomposição, em especial a síntese e análise dos subsistemas de reação, separação e integração energética.

Ainda sobre a resolução de problemas de síntese, PERLINGEIRO (2005) reporta métodos empregados no projeto de fluxogramas para processos complexos, são eles:

- Método Heurístico: Resulta em apenas um fluxograma, não necessariamente o ótimo, projetado a partir de regras práticas amplamente consolidadas em engenharia.
- Método Evolutivo: Caracterizado pelo aprimoramento progressivo de uma solução já existente ou que tenha sido obtida pelo método anterior, a partir de regras evolutivas. Em geral, através de um fluxograma base geram-se fluxogramas similares vizinhos que então são analisados. Caso um dos novos fluxogramas tenha menor custo, este é tomado como nova base, que então será utilizada para formulação de outros fluxogramas vizinhos. Este processo finaliza quando se encontra a solução ótima.

Busca por Árvore de Estados: Este método é dividido em dois submétodos, a busca exaustiva e a busca por ramificação limitada. A busca exaustiva consiste na obtenção de todas as combinações possíveis, e gera necessariamente a solução ótima. No entanto, trata-se de um procedimento extenso e com grande dispêndio de tempo. Já na busca por ramificação limitada, evitam-se os caminhos da árvore que representem desde o início custos maiores, reduzindo o esforço computacional. Na Figura 2.21 apresenta-se um exemplo de árvore de estados. As variáveis de processo são: tipo de reator (2), mistura (RM) ou tubular (RT), tipo de separação (2), destilação simples (DS) ou destilação extrativa (DE), empregando integração energética (CI) ou não (SI) (2), gerando ao todo 8 fluxogramas completos.

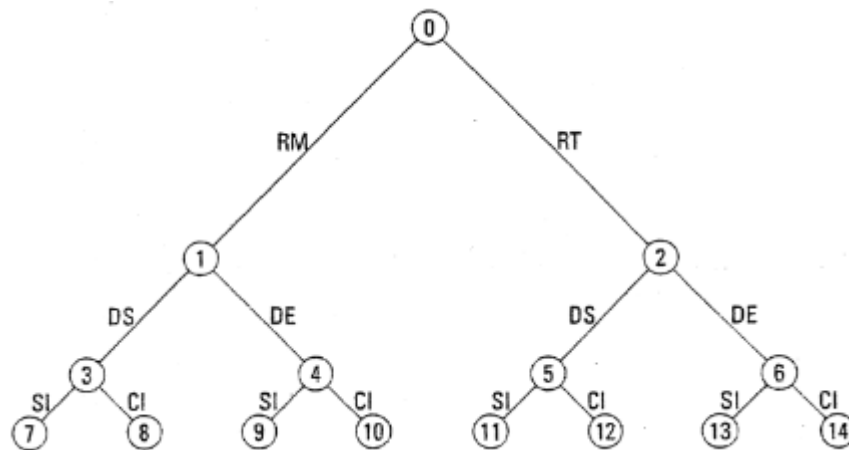


Figura 2.21 – Árvore de estados de processo (PERLINGEIRO, 2005, p. 124)

### 2.6.1. O Fluxograma Embrião

O fluxograma embrião é o ponto de partida para a síntese de processos. Trata-se de um esquema inicial que contempla apenas as etapas de mistura, reação e separação, deixando as de integração e de controle para fases posteriores do projeto. Além disso, as etapas representadas no fluxograma embrião são simplificadas, não representando de maneira fiel o fluxograma de engenharia final a ser proposto. O fluxograma embrião,



presente na Figura 2.22, é obtido a partir de informações básicas do projeto e das correntes e visa facilitar a síntese de fluxogramas mais complexos.

Segundo PERLINGEIRO (2005), são imprescindíveis para a elaboração do fluxograma embrião a estequiometria das reações, a conversão das reações e a especificação das cargas e produtos.

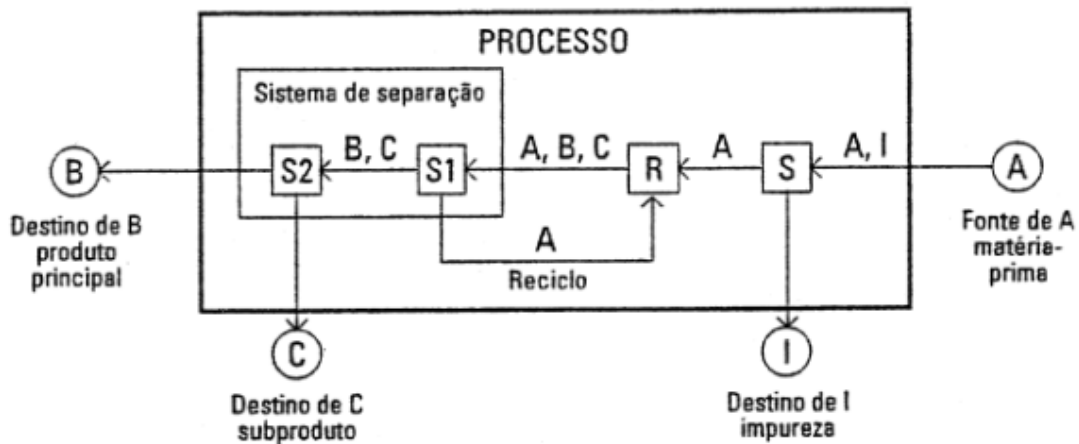


Figura 2.22 – Fluxograma embrião (PERLINGEIRO, 2005, p. 129)

## 2.6.2. A Reação

Na literatura são apresentadas recomendações de seleção de reatores, dependendo da ordem da reação de processo em fase líquida (LEVENSPIEL, 2000):

- Para reações de ordem  $n > 1$ :  $V_{cstr} > V_{pfr}$  (Volume do reator CSTR) >  $V_{pfr}$  (Volume do reator PFR);
- Para reações de ordem  $n = 1$ :  $V_{cstr} = V_{pfr}$ ;
- Para reações de ordem  $n < 1$ :  $V_{pfr} > V_{cstr}$ .

### 2.6.3. Etapas de Separação

Esta etapa é uma das mais custosas para a produção de biodiesel. A presença de álcool em excesso, óleo vegetal não convertido, glicerol e biodiesel dificulta o processo de separação e exige múltiplas etapas .

Os componentes presentes na corrente na saída do reator são isolados através de etapas de separação, que fazem o uso da diferença de propriedades físico-químicas dos mesmos. São exemplos de propriedades exploradas pela separação, a temperatura de ebulição, a densidade, a volatilidade relativa e a solubilidade em solventes. Os sistemas de separação são constituídos por múltiplos separadores e são empregados quando não é possível efetuar a separação desejada em apenas uma única etapa (PERLINGEIRO, 2005). A síntese de sistemas de separação também possuem natureza combinatória e, dependendo do número de etapas e componentes, podem ser possíveis um extenso número de fluxogramas. Um sistema com C componentes e P processos de separação plausíveis possui N fluxogramas, calculados pela Equação (2.1) (PERLINGEIRO, 2005).

$$N = \frac{[2(C - 1)]!}{(C - 1)! C!} P^{(C-1)} \quad (2.1)$$

A partir da Equação (2.1), obteve-se a Tabela 2.11 com o número de fluxogramas possíveis para diferentes valores de componentes e processos de separação testados.

Tabela 2.11 - Número de Fluxogramas gerados para diferentes números de componentes e processos de separação (Adaptado de PERLINGEIRO, 2005, p. 142).

C (Componentes)	P (Processos de Separação)	N (Fluxogramas Gerados)
2	1	1
3	2	8
4	2	40
5	3	1.134
11	1	16.796
9	5	557.593.750

Para a síntese do subsistema de separação serão aplicadas as seguintes regras heurísticas, obtidas em PERLINGEIRO (2005):

- Regra 1: Caso a dificuldade de corte dos componentes seja similar, remover primeiro o componente em maior quantidade. Se as quantidades forem iguais, separar em partes iguais;
- Regra 2: Se os componentes estiverem em quantidades equivalentes, efetuar por último a separação mais difícil;
- Regra 3: Na destilação, remover um componente apenas de cada vez como destilado;
- Regra 4: Evitar separações que exijam espécies alheias ao processo ou a mistura, removendo-as logo que for possível caso seja necessário seu uso;
- Regra 5: Remover assim que possível componentes perigosos ou corrosivos;
- Regra 6: No uso da destilação, remover como destilado o produto de maior valor comercial.

Em resumo, a síntese de processo é um processo de múltiplas etapas interdependentes que visa buscar o fluxograma ótimo, tanto do ponto de vista operacional quanto econômico.

## **2.7. Integração Energética**

A integração energética é uma técnica que visa reduzir o consumo de utilidades da planta (água e vapor), realizando a síntese de uma rede de trocadores de calor que aproveite a energia das correntes quentes no aquecimento das correntes frias do processo. São denominadas correntes quentes aquelas as quais se deseja resfriar, enquanto as frias são caracterizadas por aquelas as quais se deseja aquecer.

Segundo PERLINGEIRO (2005), a síntese de uma rede de trocadores integrados energeticamente pode ser enunciada como a determinação da rede que conduz as

correntes de suas temperaturas de origem a suas temperaturas de destino com o menor consumo de utilidades. Em etapas mais avançadas de projeto, podem ser considerados outros critérios, como controle e segurança de processos.

Assim como os subsistemas de reação e separação, a integração energética de processos também possui natureza combinatória. O número de soluções possíveis está intimamente ligado ao pares de correntes e à sequência de trocas térmicas possíveis. A título de exemplificação, a Tabela 2.12 indica o caráter combinatório da síntese de rede de trocadores de calor.

Tabela 2.12 - Redes de trocadores geradas para diferentes números de correntes de processos (Adaptado de SILVA, 1995).

Número de correntes do processo	Redes geradas
2	1
5	126
6	924
10	$3 \times 10^7$
20	$4 \times 10^{19}$

Durante o processo de síntese de rede de trocadores algumas restrições existentes devem ser atendidas. Cinco grupos de restrições são apresentados na literatura (PERLINGEIRO, 2005).

**a) Restrição relativa aos pares de correntes:**

- É necessário que a troca térmica seja realizada entre uma corrente quente e uma corrente fria, ou seja, uma corrente objetiva-se resfriar e a outra aquecer;
- A temperatura da corrente quente deve ser superior à da corrente fria.

**b) Restrição quanto à extensão da troca térmica, baseadas nos conceitos de oferta e demanda de carga térmica:**

- Oferta/demanda é a quantidade de energia, por unidade de tempo, que uma corrente de processo deve receber ou ceder para atingir a temperatura de saída;

- Carga térmica de um trocador de calor é a quantidade de calor que de fato é trocada entre as correntes em um equipamento.

**c) Restrição quanto às temperaturas nas extremidades do trocador:**

- A área de troca térmica está intimamente ligada às diferenças de temperatura das correntes no trocador e da quantidade de calor trocado. Para trocadores com correntes contracorrente, a área de troca térmica pode ser determinada pelas Equações (2.2), (2.3) e (2.4).

$$A = \frac{Q}{U\Delta T_{lm}} \quad (2.2)$$

Sendo,  $Q = m' C_p (T_{SF} - T_{EF})$  (2.3)

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{EQ} - T_{SF}) - (T_{SQ} - T_{EF})}{\ln \frac{(T_{EQ} - T_{SF})}{(T_{SQ} - T_{EF})}} \quad (2.4)$$

Dado:

$m'$  - Vazão mássica

$C_p$  - Calor específico

$U$  - Coeficiente global de transferência de calor

$T_{EQ}$  - Temperatura de entrada da corrente quente;

$T_{SQ}$  - Temperatura de saída da corrente quente;

$T_{EF}$  - Temperatura de entrada da corrente fria;

$T_{SF}$  - Temperatura de saída da corrente fria.

Assim, a análise dos trocadores são problemas típicos de otimização. Para um aumento da  $T_{SF}$  (temperatura de saída da corrente fria), reduz-se a necessidade de posteriores trocas térmicas com utilidades, diminuindo os custos operacionais. No entanto, caso a  $T_{SF}$  se aproxime de  $T_{EQ}$  (temperatura de entrada da corrente quente), a

área de troca térmica necessária aumenta consideravelmente, elevando os custos de projeto. Portanto, durante a fase de projeto é necessário determinar condições intermediárias, visando melhores resultados econômicos.

**d) Restrição ao limite superior de consumo de utilidades:**

O cálculo do limite superior do consumo de utilidades é a solução mais simples na síntese de processos. Caracteriza-se pela ausência total de integração entre as correntes, onde todo aquecimento é realizado com utilização de vapor e todo resfriamento com o uso de água industrial. A partir deste valor, determina-se o pior cenário, com o maior custo operacional do processo.

**e) Restrição ao limite inferior de consumo de utilidades:**

Caracteriza-se pela integração energética máxima que pode ser obtida, respeitando as demais restrições já citadas, principalmente  $\Delta T_{min}$ , diferença mínima de temperatura entre as correntes em trocadores de calor.

A síntese das redes de trocadores de calor integradas energeticamente pode ser definida por um problema enunciado da seguinte maneira por FURMAN e SAHINIDIS (2001) (apud CERETO, 2004): dado um grupo de correntes quentes que precisam ser resfriadas e um grupo de correntes frias que precisam ser aquecidas, sendo conhecidas as temperaturas iniciais e finais de todas as correntes de processo, bem como as capacidades térmicas, as vazões mássicas das correntes, as propriedades das utilidades disponíveis para o processo (água ou vapor) e o custo das utilidades e dos trocadores de calor, determinar a rede de trocadores de calor ótima (menor custo operacional e de investimento) para determinado processo.

Durante este trabalho, será desenvolvida uma rede de trocadores através do método de síntese sequencial, utilizando a análise de Pinch, conhecida também por estrangulamento térmico, que responda ao enunciado mencionado anteriormente.

## 2.7.1. Análise de Pinch

Criada da década de 70, a análise de Pinch pode ser executada tanto pelo método gráfico quanto pelo método de tabela-problema.

### 2.7.1.1. Método Gráfico

Este método é constituído pela elaboração de um gráfico  $T(^{\circ}\text{C})$  (temperatura - eixo y) x  $H$  (kW) (variação de entalpia - eixo x), com objetivo de determinar, em função do  $\Delta T_{\text{min}}$ , o menor consumo de utilidades possível. O coeficiente angular destas retas é o inverso de CP (taxa de capacidade calorífica), obtido pela multiplicação do calor específico (kJ/kg) pela vazão mássica da corrente em kg/s.

Um exemplo de gráfico utilizado neste estudo pode ser visto na Figura 2.23.

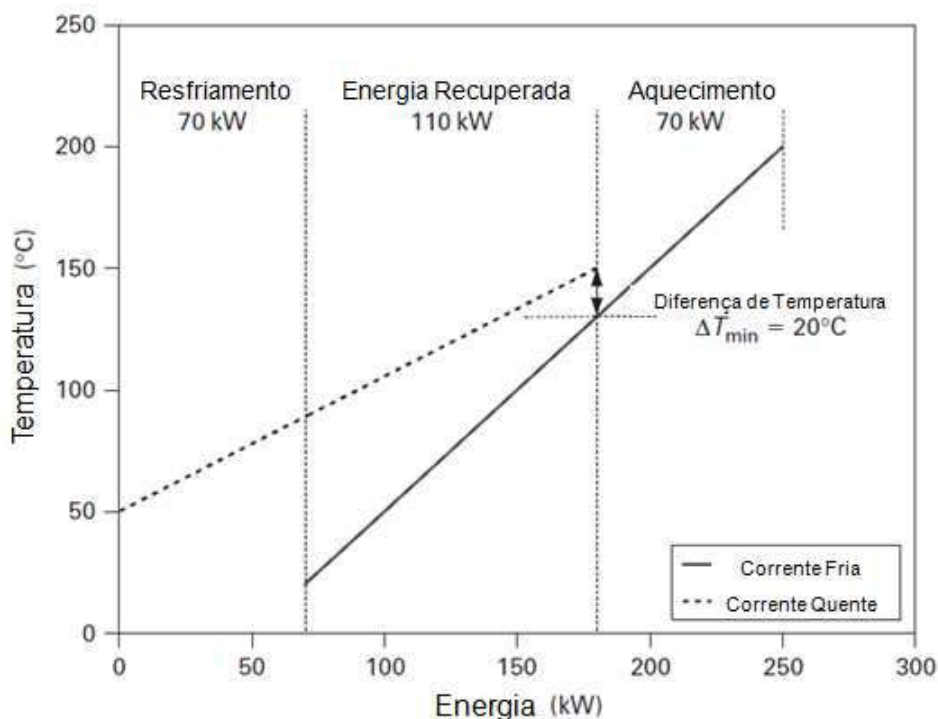


Figura 2.23 – Método gráfico para o consumo mínimo de utilidades (Adaptado de KEMP, 2007)

Neste exemplo, uma corrente fria inicialmente a 20°C deve ser aquecida até 200°C, enquanto uma corrente quente a 150°C deve ser resfriada a 50°C. Para a confecção deste gráfico, é necessário que a corrente quente esteja acima da corrente fria, respeitando, portanto, a segunda lei da termodinâmica. A posição em relação ao eixo horizontal é livre, porém as variações de entalpia e as respectivas temperaturas devem ser mantidas. Ao mover, por exemplo, a curva da corrente fria para à esquerda estaremos reduzindo o  $\Delta T_{min}$ , que para este caso é 20°C. Conforme já comentado neste trabalho, valores de  $\Delta T_{min}$  baixos geram trocadores de calor com áreas de troca térmica muito grandes, mas reduzem a necessidade de utilidades no processo. Para o caso em questão, empregando os 20°C de  $\Delta T_{min}$ , serão necessários 70kW de utilidade fria e 70 kW de utilidade quente, sendo esta a solução ótima ao utilizarmos as restrições citadas. Ainda sobre a Figura 2.23, observa-se que a maior quantidade de energia recuperada foi de 110kW.

No entanto, o gráfico mostrado trata-se de uma simplificação, porque normalmente o CP varia em função da temperatura e, no entanto, este foi considerado constante durante a troca térmica. Além disso, o caso empregado é o mais trivial possível, no qual há somente uma corrente quente e uma corrente fria. Para situações práticas, onde há mais de uma corrente quente, ou há mais de uma corrente fria, deve-se utilizar o conceito de curvas compostas, que objetiva agrupar todas as correntes quentes, ou frias do processo, em uma pseudocorrente que represente todas ao mesmo tempo. A Figura 2.24 demonstra o processo de obtenção de uma curva composta por três correntes quentes separadas.



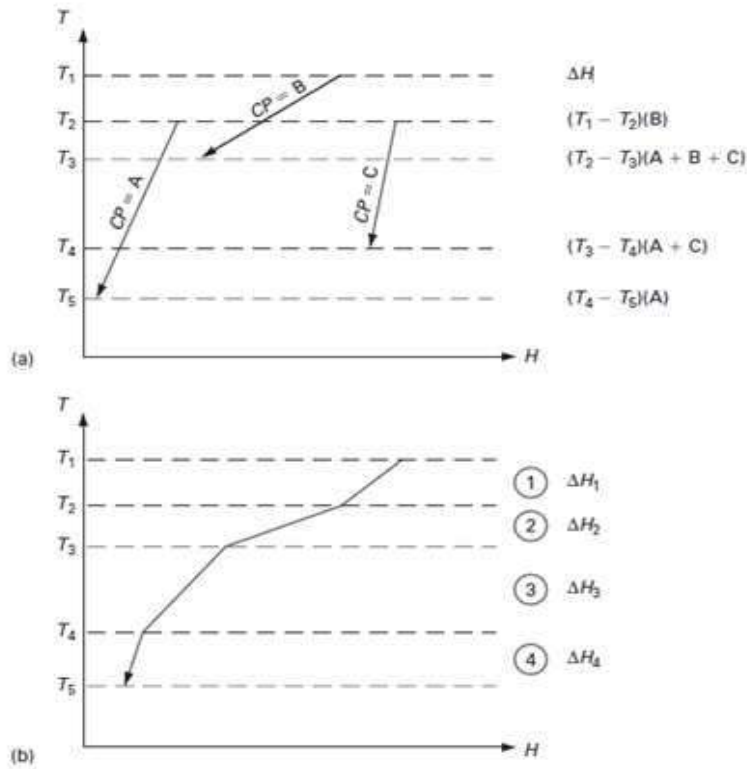


Figura 2.24 (a) e (b) – Determinação de uma curva composta (Adaptado de KEMP, 2007)

Em relação a Figura 2.24, para cada intervalo de temperatura é calculada uma variação de entalpia determinada pela Equação (2.5).

$$\Delta H = \sum CP \cdot \Delta T \quad (2.5)$$

Realizando processo similar para as correntes frias é possível, agora, determinar o consumo mínimo de utilidades para um processo genérico.

Um exemplo prático foi reportado por KEMP (2007), enunciado pela Tabela 2.13 e cuja solução gráfica está apresentada na Figura 2.25.

Tabela 2.13 - Problema proposto por KEMP(2007).

Corrente - Tipo	CP (kW/K)	Temperatura (°C)	
		Entrada	Saída
1 - Fria	2	20	135
2 - Quente	3	170	60
3 - Fria	4	80	140
4 - Quente	1,5	150	30

---

$\Delta T_{min} = 10^{\circ}C$

---

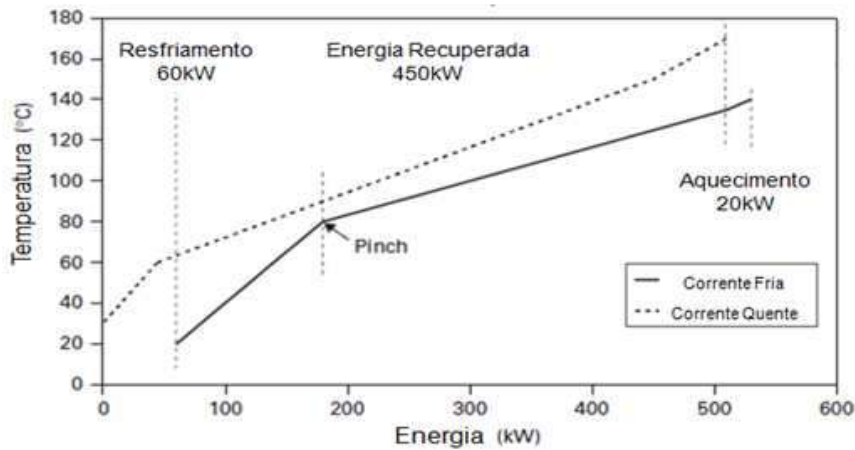


Figura 2.25 – Solução do problema proposto na Tabela 2.13 (Adaptado de KEMP, 2007)

Para o problema proposto por KEMP (2007), as correntes 1 e 3 foram combinadas em uma única corrente (linha sólida), enquanto as correntes 2 e 4 foram agrupadas na linha pontilhada. A solução para um  $\Delta T_{min}$  de  $10^{\circ}C$  é apresentada na Figura 2.25, sendo recuperados 450 kW. No entanto, serão necessários 20 kW de utilidade quente e 60 kW de utilidades frias, sendo o mínimo de consumo para a condição imposta, mas não a solução ótima global, ou seja, seria possível recuperar maior quantidade de energia para  $\Delta T_{min}$  menores. Neste mesmo gráfico, verifica-se a existência do ponto de Pinch, ou ponto de estrangulamento térmico, onde é observado o  $\Delta T_{min}$ , sendo

considerado o gargalo na recuperação energética do processo. Acima do ponto de estrangulamento há uma demanda de calor e abaixo uma sobra ou oferta de energia, sendo assim o problema de síntese é dividido em duas partes, uma abaixo e outra acima do ponto de Pinch.

### **2.7.1.2. O Ponto de Pinch e seu Significado**

O ponto de Pinch tem grande importância na obtenção de eficientes redes de trocadores. Acima do ponto de Pinch, as correntes quentes transferem seu conteúdo energético integralmente para as correntes frias, necessitando apenas utilidades quentes para se atingir as temperaturas de saída especificadas pelas correntes frias. Assim, trata-se de uma região onde há troca e adição de calor, através de utilidade quente, mas nunca remoção de calor por utilidade fria. Já na região abaixo do ponto de Pinch, é necessário apenas utilidade fria para atender as especificações de saída das correntes quentes, sendo, portanto, uma região de perda de calor. Assim, acima do ponto de Pinch há um fluxo de entrada de calor  $Q_{hmin}$  e abaixo do ponto de Pinch há um fluxo de saída de calor  $Q_{emin}$ . No entanto, o fluxo no ponto de Pinch é zero. KEMP (2007) resumiu estas informações em três corolários:

- Não há transferência de calor através do ponto de estrangulamento;
- Não se utiliza utilidades frias acima do ponto de estrangulamento;
- Não se utiliza utilidades quentes abaixo do ponto de estrangulamento.

A Figura 2.26 sintetiza as informações mostradas neste item, identificando a utilidade quente e fria utilizadas acima e abaixo do Pinch, respectivamente, além de indicar o fluxo zero através deste mesmo ponto.

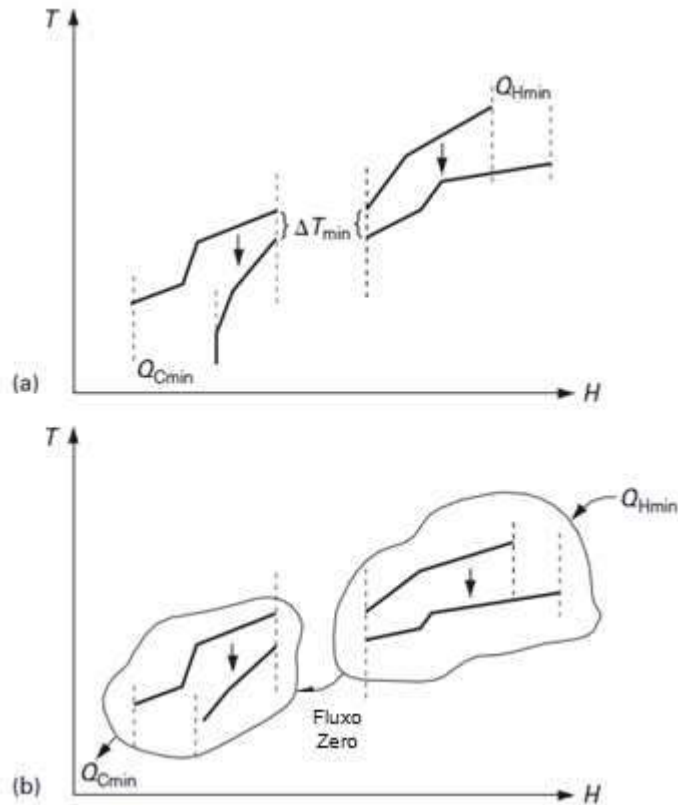


Figura 2.26 (a) e (b) – Estudo do ponto de pinch (Adaptado de KEMP, 2007)

O método gráfico é uma das opções para análise de trocas térmicas de um processo. No entanto, é necessário o emprego de gráficos, podendo tornar este procedimento, de certo modo, impreciso. Assim, foi desenvolvido um algoritmo chamado tabela-problema.

### 2.7.1.3. Algoritmo Tabela-problema

Este método utiliza diversos conceitos do método anterior. Similarmente ao método gráfico, no tabela-problema deve-se também determinar a variação de entalpia das correntes em função das temperaturas e do CP e agrupá-las intervalo por intervalo, para determinar o máximo de troca térmica possível em cada um deles. A única modificação obrigatória é garantir que as correntes quentes ou frias, em qualquer intervalo de temperaturas, estejam separadas por um  $\Delta T_{min}$ . Isto pode ser conseguido,

com a introdução de um termo chamado "temperatura modificada". Para correntes quentes a temperatura modificada é a temperatura original subtraída de metade do  $\Delta T_{min}$ , enquanto que para as correntes frias a temperatura modificada é a original mais a metade de  $\Delta T_{min}$ . Para o problema exemplo da Tabela 2.13, é possível determinar os valores das temperaturas modificadas, presentes na Tabela 2.14.

Tabela 2.14 - Determinação das temperaturas modificadas para o problema proposto na Tabela 2.13 (Adaptado de KEMP, 2007).

Corrente - Tipo	CP (kW/K)	Temperatura (°C)		Temperatura Modificada (°C)	
		Entrada	Saída	Entrada	Saída
1 - Fria	2	20	135	25	140
2 - Quente	3	170	60	165	55
3 - Fria	4	80	140	85	145
4 - Quente	1,5	150	30	145	25

---

$\Delta T_{min} = 10^{\circ}\text{C}$

Um esquema vertical, contendo as correntes de processo, as temperaturas iniciais e alvo, e as temperaturas modificadas pode ser representado pela Figura 2.27.

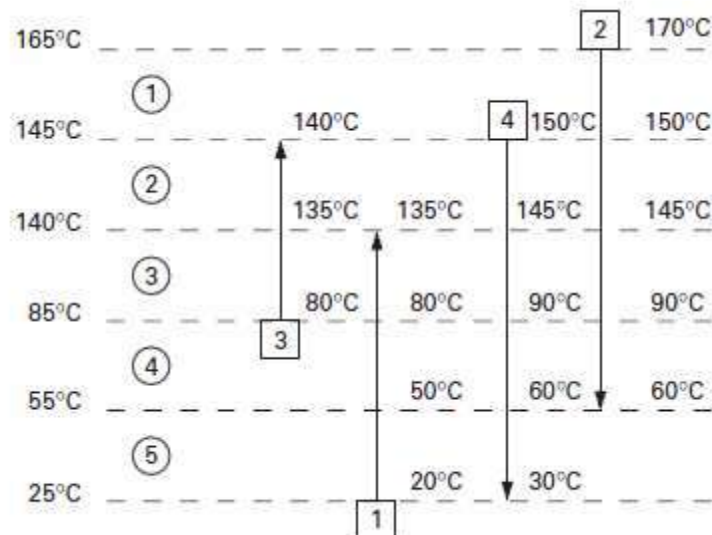


Figura 2.27 – Trocas térmicas previstas para o exemplo da Tabela 2.14 (Adaptado de KEMP, 2007)

Analisando a Figura 2.27, observa-se que para o intervalo 4, por exemplo, entre as temperaturas modificadas 85°C e 55°C, duas correntes quentes (2 e 4) estão partindo de 90 a 60°C e uma corrente fria está partindo de 50 a 80°C. Repare que desta maneira, está sendo respeitado o valor de  $\Delta T_{min}$  para as trocas térmicas, que neste exemplo é de 10°C. Para cada intervalo, faz-se necessário determinar o balanço energético disponível, através da Equação 2.6.

$$\Delta Hi = (S_i - S_{i+1}) \sum_{i=0}^{i=n} (CP_{Hi} - CP_{Ci}) \quad (2.6)$$

Dado:

$S_i$  - Temperatura inicial;

$S_{i+1}$  - Temperatura final;

$CP_{Hi}$  - Somatório dos CPs das correntes quentes existentes no intervalo  $i$ ;

$CP_{Ci}$  - Somatório dos CPs das correntes frias existentes no intervalo  $i$ .

Para o problema proposto, pode-se obter uma tabela com os balanços energéticos de cada intervalo, presente na Tabela 2.15

Tabela 2.15 - Procedimento para o balanço de energia em cada intervalo (Adaptado de KEMP, 2007).

Temperatura Modificada - $S_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Intervalo	$S_i - S_{i+1}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Sigma\text{CP}_h - \Sigma\text{CP}_c$ ( $\text{kW}/^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_i$ ( $\text{kW}$ )	Balanço
$S_1 = 165$					
	1	20	+3,0	+60,0	Oferta
$S_2 = 145$					
	2	5	+0,5	+2,5	Oferta
$S_3 = 140$					
	3	55	-1,5	-82,5	Demanda
$S_4 = 85$					
	4	30	+2,5	+75,0	Oferta
$S_5 = 55$					
	5	30	-0,5	-15,0	Demanda
$S_6 = 25$					

Uma solução trivial, para cada intervalo, seria a utilização de utilidades frias e quentes em cada um deles, dependendo se há falta ou sobra de energia térmica. Mas esta, certamente, é a pior das soluções do ponto de vista econômico. É de conhecimento que qualquer conteúdo energético excedente em intervalo  $i$  pode ser empregado em intervalo  $i+1$  que haja déficit de energia. Assim, para o exemplo apresentado, o conteúdo energético do intervalo 1 (60kW) pode ser empregado no intervalo 2, que não possui déficit de energia e sim um saldo positivo de 2,5 kW. Somados geram um saldo energético de 62,5kW, que então pode ser utilizado pelo intervalo 3, a uma temperatura inferior. No entanto, o intervalo 3 necessita de 82,5 kW, sendo necessária a utilização de 20kW de utilidade quente para suprir a demanda presente neste intervalo. Continuando a análise, o intervalo 4 possui 75kW de oferta que pode ser aproveitado no intervalo 5, que demanda apenas 15kW. Por conclusão, é necessária no intervalo 5 a utilização de uma utilidade fria que recupere 60kW restantes. Um diagrama do tipo cascata, presente na Figura 2.28, pode ser empregado nestes casos facilitando a visualização do procedimento.

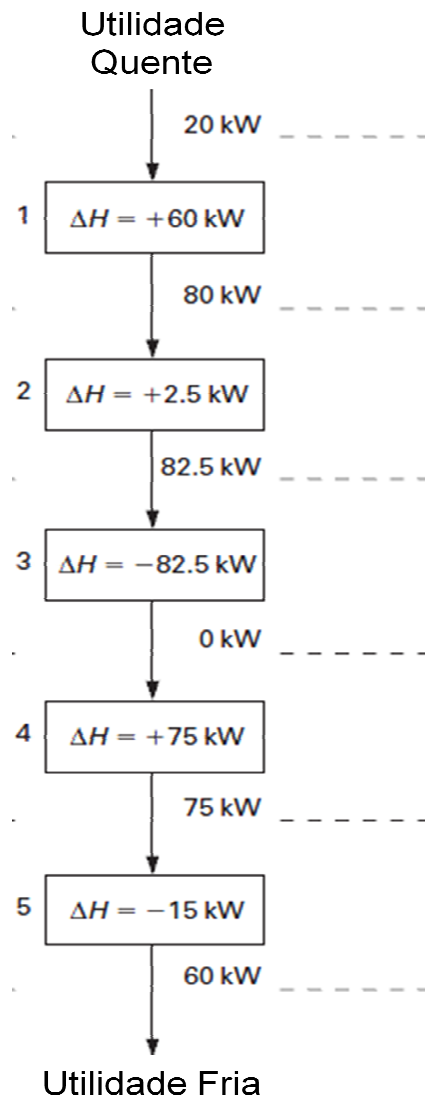


Figura 2.28 – Esquema em cascata do processo (Adaptado de KEMP, 2007)

A adição de energia pela utilidade quente é representada no topo da cascata, e não no local de aplicação, que seria no intervalo 3. Para cada etapa é calculado o conteúdo energético remanescente ou disponível. Verifica-se que este valor é zero para a temperatura modificada  $85^{\circ}\text{C}$ , ou  $90^{\circ}\text{C}$  para as correntes quentes e  $80^{\circ}\text{C}$  para as correntes frias. Portanto, o ponto de estrangulamento (Pinch) está a  $85^{\circ}\text{C}$ .

Em resumo, este método encontrou resultado idêntico ao método gráfico presente na Figura 2.25, mostrando que ambos são válidos. O algoritmo tabela-problema pode ser facilmente resolvido quando há simplificações como CP constante ou  $\Delta T_{\text{min}}$  único



para todas as correntes. No entanto, alguns casos práticos existentes sugerem o emprego de CP variável e condições especiais de  $\Delta T_{min}$  para correntes específicas.

A partir desta análise pode se iniciar o processo de síntese de trocadores que será discutida no item a seguir.

## **2.7.2. Síntese da Rede de Trocadores**

Neste item serão apresentados diferentes conceitos e estratégias para facilitar a síntese de rede de trocadores. Primeiramente será apresentado o "diagrama de redes" como ferramenta para representação de sistema de correntes. Em seguida, será mostrado o método para obtenção das redes, respeitando o ponto de Pinch. Além disso, serão apresentados conceitos que objetivam melhorar a recuperação de energia em processos de troca térmica. Por último, será explicado a importância de se otimizar o  $\Delta T_{min}$  na síntese de trocadores de calor.

### **2.7.2.1. Diagrama de Redes**

Introduzido em 1978 por LINHOFF e FLOWER (apud KEMP, 2007) a representação das redes de trocador através de um diagrama simplifica a visualização do problema. As correntes quentes são apresentadas acima das correntes frias. As temperaturas maiores são representadas à esquerda e as mais baixas à direita. Trocas térmicas entre duas correntes são representadas por dois círculos e uma linha vertical ligando-os. Para o exemplo discutido durante esta revisão, o diagrama pode ser representado pela Figura 2.29.

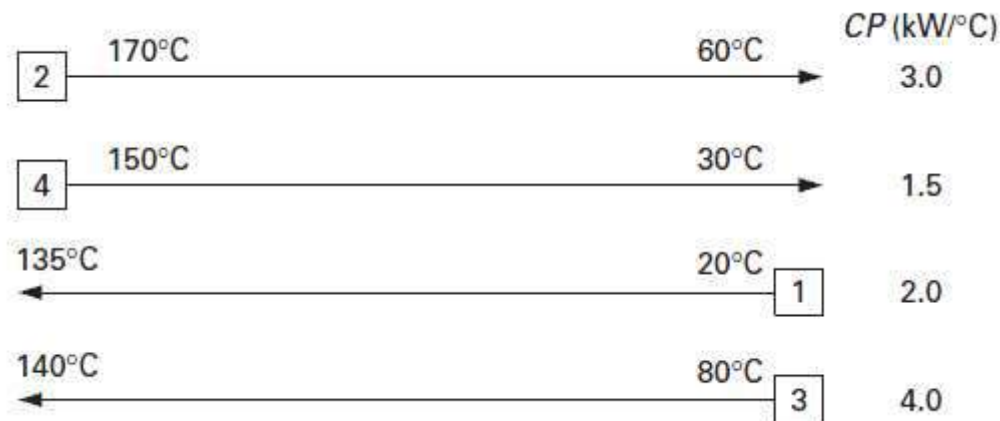


Figura 2.29 – Diagrama de rede básico (Adaptado de KEMP, 2007)

### 2.7.2.2. Desenvolvendo uma Rede de Trocadores

Para o desenvolvimento de redes de trocadores deve-se atentar que neste processo não é permitido realizar trocas térmicas através do ponto de Pinch e que não é permitido empregar utilidades frias acima do ponto de estrangulamento e utilidades quentes abaixo do mesmo. Para garantir que estas regras sejam respeitadas devemos iniciar a síntese de uma rede pela restrição mais crítica do problema: o ponto de Pinch.

Será descrita a obtenção da rede de trocadores do problema apresentado no início da explicação sobre integração energética. Verifica-se que a corrente fria 3 parte exatamente do ponto de Pinch (80°C). Segundo KEMP (2007), em problemas com CP constante o ponto de estrangulamento é gerado pela entrada de uma nova corrente. No exemplo dado, existem duas correntes quentes acima do ponto de Pinch. Assim, são necessárias duas trocas, uma para cada. A seleção da troca adequada é pautada por um critério chamado "Desigualdades do CP em torno do ponto de estrangulamento". Este critério é apresentado na Tabela 2.16.

Tabela 2.16 - Desigualdades do CP em torno do ponto de estrangulamento.

Abaixo do Estrangulamento	Acima do Estrangulamento
$CP_h \geq CP_c$	$CP_h \leq CP_c$

Por exemplo, a troca entre as correntes 2 e 1, que não respeitam este critério, não é possível conforme apresentado na Figura 2.30.

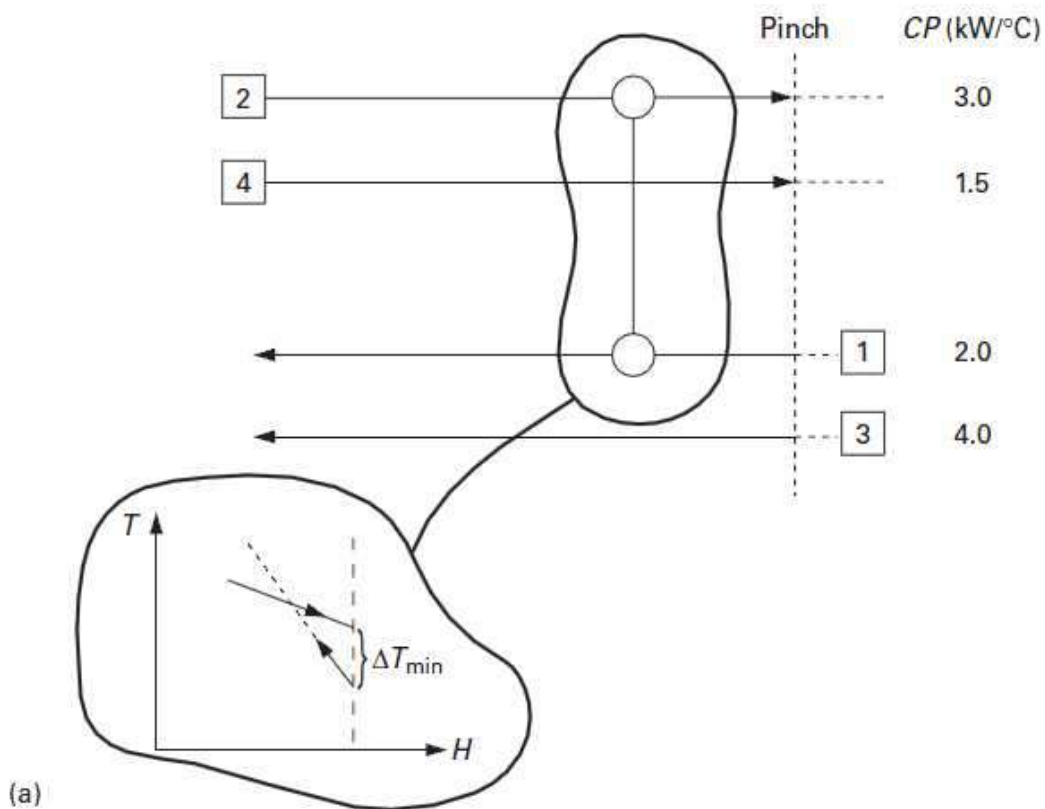


Figura 2.30 – Troca térmica inviável entre as correntes 2 e 1 (Adaptado de KEMP, 2007)

Repare que as retas no gráfico T x H se cruzam, o que não é permitido pela segunda lei da termodinâmica, indicando que a troca térmica proposta é inviável, pois  $CP_h$  é maior que  $CP_c$ , desrespeitando a desigualdade para trocas acima do Pinch. Se ao invés de se empregar esta troca, utilizássemos as trocas entre as correntes 2/3 e 4/1, respeitaríamos o critério apresentado e não seriam violadas as leis da termodinâmica,

indicando a viabilidade das trocas propostas. A Figura 2.31, a seguir, representa o diagrama sugerido e a troca térmica gerada.

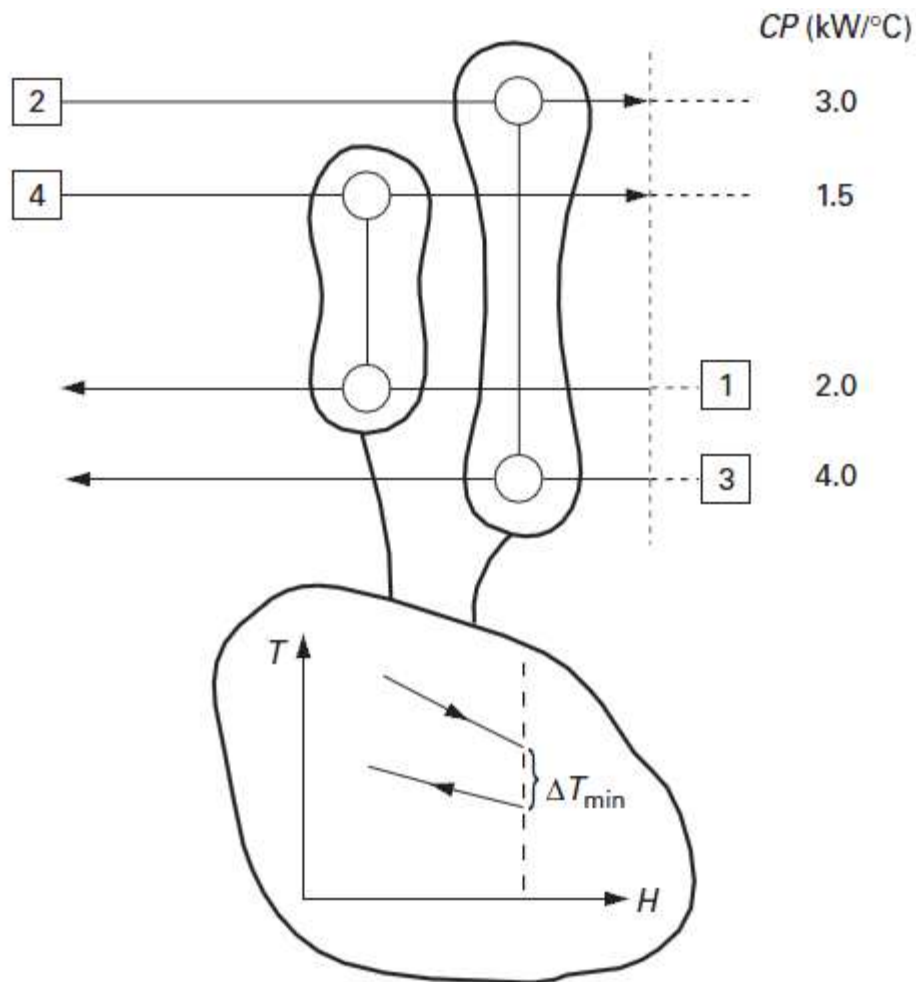


Figura 2.31 – Trocas térmicas viáveis entre as correntes 1/4 e 2/3 (Adaptado de KEMP, 2007)

Um vez determinado o par de trocas a ser empregado, é necessário determinar a extensão das trocas. Com o objetivo de utilizar o menor número de trocadores possível, busca-se uma extensão que atenda a especificação de ao menos uma das correntes. Acima do Pinch a corrente 2 requer 240kW de resfriamento, enquanto a corrente 3 necessita de 240kW de aquecimento. Assim, a troca térmica entre essas correntes pode atender ambas as especificações de saída, acima do Pinch. Para o par 1/4, só é possível atender completamente a corrente 4, com 90 kW de resfriamento. Ao mesmo tempo, esta quantidade de calor leva a corrente 1 até 125°C. No entanto, a especificação de saída para esta corrente é 135°C. Os 10°C excedentes podem ser alcançados com os

20kW de utilidade quente determinado anteriormente pela método gráfico e pelo método tabela-problema. A rede obtida acima do Pinch por esta análise é mostrada na Figura 2.32.

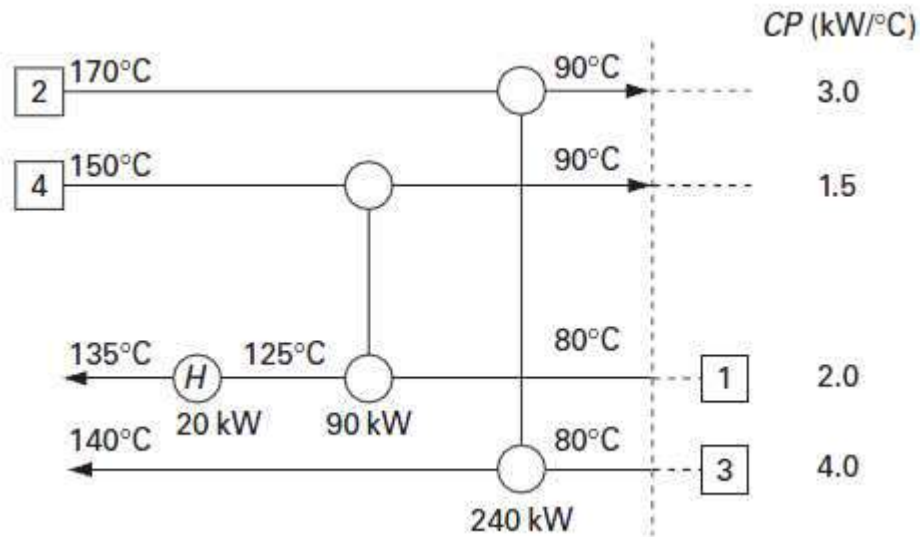


Figura 2.32 – Rede de trocadores obtida acima do Pinch (Adaptado de KEMP, 2007)

Agora é necessário desenvolver uma rede abaixo do Pinch. Para o caso em questão, há duas correntes quentes (2 e 4) e uma corrente fria (1), abaixo do Pinch. Utilizando o critério de CPs apresentado, somente a troca 1/2 é permitida. A troca máxima entre esse par, totalizando 90kW, atende as especificações da corrente 2. Porém a corrente 1 requer um aquecimento de 120kW, necessitando de uma fonte de calor de 30kW, que levará a corrente 1 de sua temperatura inicial (20°C) à temperatura de 35°C. Este aquecimento pode ser feito por uma utilidade quente ou por outra corrente quente. A única disponível para tal é a corrente 4. Esta troca inicialmente não respeita o critério de desigualdades de CPs, porém estamos trabalhando longe do estrangulamento, de modo que esta troca torna-se viável. Realizando esta troca de 30kW entre 1 e 4, a corrente 4 necessita ainda de 60kW de resfriamento, sugerindo a necessidade de emprego de utilidade fria. A Figura 2.33 indica os trocadores a serem aplicados e confirmam a viabilidade das trocas propostas.

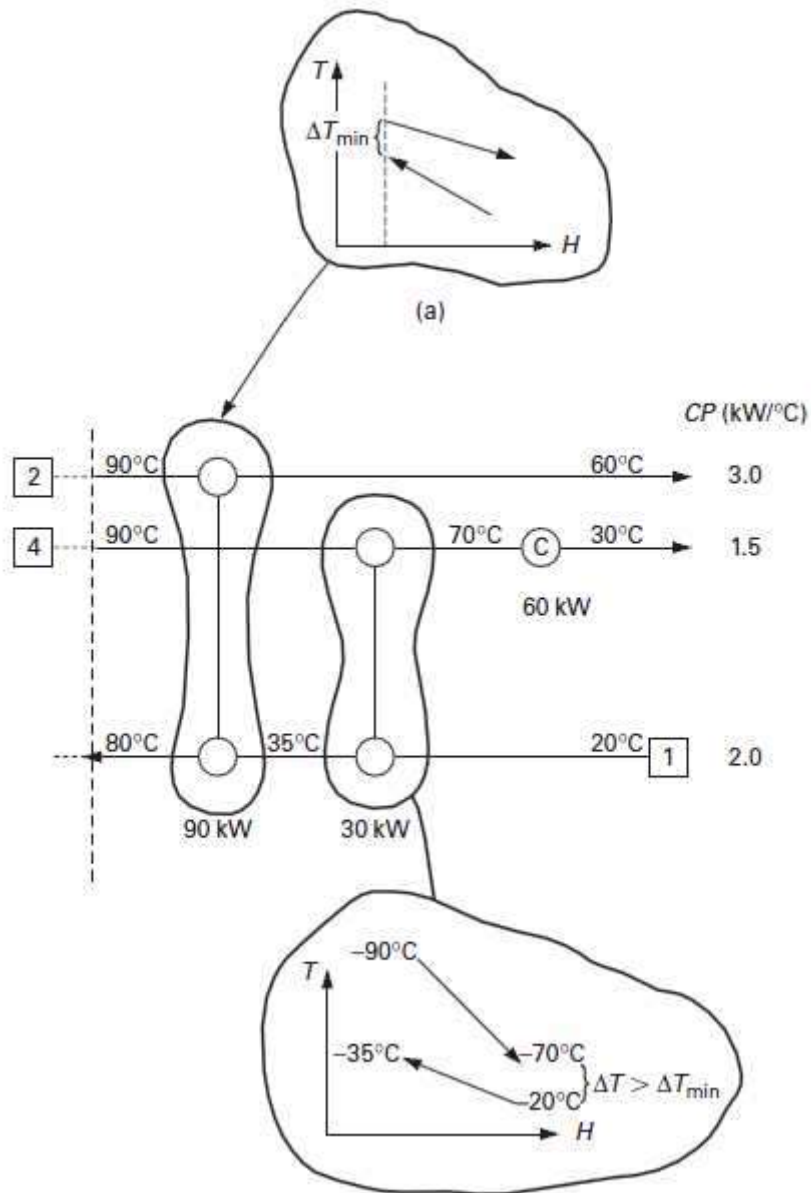


Figura 2.33 – Rede de trocadores obtida abaixo do Pinch (Adaptado de KEMP, 2007)

A última etapa deste processo é agrupar as redes abaixo e acima do Pinch, em uma rede global, a rede do processo. Para projetar esta rede foram necessários quatro trocadores de calor, um aquecedor e um resfriador, totalizando seis unidades de transferência de energia. Esta rede global, apresentada na Figura 2.34, propicia a maior recuperação de energia e o menor uso de utilidades.

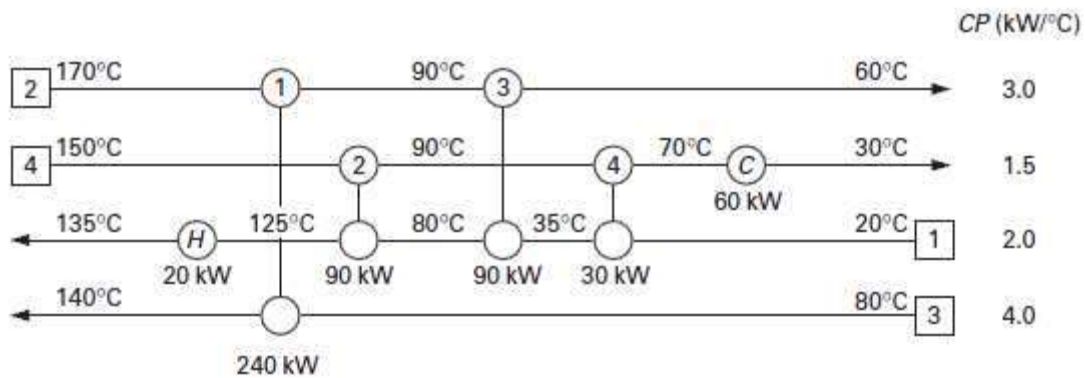


Figura 2.34 – Rede de trocadores obtida abaixo do Pinch (Adaptado de KEMP, 2007)

Resumindo o processo de obtenção da rede, podemos enunciar as diversas etapas existentes da seguinte maneira:

- Obtenção do ponto de estrangulamento;
- Divisão do problema em dois: acima e abaixo do Pinch, desenvolvendo as redes separadamente;
- Inicie o processo de síntese pelo ponto mais restrito: Pinch;
- Próximo do Pinch deve-se respeitar o critério de desigualdades de CP para a obtenção dos pares de troca térmica;
- A extensão das trocas deve ser máxima, até se atingir a especificação de uma das correntes de cada par;
- Utilidades quentes devem ser fornecidas apenas acima do Pinch e utilidades frias apenas abaixo do mesmo.

### **2.7.3. A Importância da Otimização do Valor de $\Delta T_{min}$**

Foi discutido neste trabalho que valores baixos de  $\Delta T_{min}$  diminuem a necessidade de utilidades, mas aumentam a área de troca térmica dos trocadores. Por outro lado, valores altos de  $\Delta T_{min}$  aumentam a necessidade de utilidades, mas diminuem a área de troca. A pergunta a ser feita é: qual valor de  $\Delta T_{min}$  deve ser utilizado. Um valor que exija menor consumo de utilidades, mas que necessita de trocadores grandes com grande custo de manutenção, ou valores maiores que aumentem o consumo de utilidades, mas que requeiram trocadores mais compactos? Para esta análise devemos distinguir os custos relevantes para esta seleção: o investimento inicial e o custo de utilidades. Considera-se nestes casos que o investimento inicial de um trocador é proporcional a sua área de troca térmica. No entanto, o investimento inicial, por ser um gasto em uma única etapa, quando da instalação do equipamento, deve ser anualizado por um tempo estimado (em geral o tempo de retorno), para que seja então comparado com o consumo de utilidades.

A análise do  $\Delta T_{min}$  pode ser complexa para uma rede de trocadores. Em geral, o método de análise de sensibilidade pode ser útil para estimar valores de  $\Delta T_{min}$  próximos ao ótimo, sendo mais comuns valores entre 10 e 20°C.

Para concluir este item, KEMP (2007) reitera três pontos principais para a análise do  $\Delta T_{min}$ :

- Em ampla maioria dos casos há um  $\Delta T_{min}$  ótimo que deve ser calculado;
- O valor ótimo, também em grande parte dos casos, pode ser estimado com pequenos erros, sem causar grandes diferenças nos resultados finais;
- Projetos em que o tempo de retorno é alto, o custo dos equipamentos é baixo e o preço da energia é alto possuem  $\Delta T_{min}$  bastante reduzido.



## 2.8. Análise Econômica de Projetos

A análise econômica de projetos é uma ferramenta importante para a decisão de investir, ou não, em um empreendimento de engenharia. Critérios elementares como margem bruta podem, por si só, determinar a inviabilidade de um projeto. Em outros casos, a margem bruta é inconclusiva, sendo necessários estudos mais completos de viabilidade econômica. Neste trabalho será desenvolvida uma análise preliminar simplificada, com o objetivo de avaliar a viabilidade da integração energética de uma unidade de biodiesel, com base na metodologia de Venturi Profit (Lucro do Empreendimento), criada por Happel e recomendada por Rudd & Watson (PERLINGEIRO, 2005). Segundo o autor, esta metodologia trata-se de um lucro relativo, que estima a vantagem de investir no processo industrial, sujeito a um risco comercial, em detrimento a outro investimento que possui taxa de retorno garantida  $i$  [ganho anual (\$)/investimento (\$)], com risco zero.

O investimento  $I_{total}$ , será instrumento para obtenção de uma receita financeira inicial, originada pela venda do produto, determinada pela Equação (2.7).

$$Receita R = p \times Produção \quad (2.7)$$

Dado:

R - Receita anual (\$/ano);

p - Preço unitário do biodiesel (\$/unitário);

Produção - Produção anual prevista, que neste caso será a capacidade nominal anual da planta.

No entanto, em virtude da atividade industrial, no qual são inevitáveis custos com matéria-prima, determina-se a margem bruta (MB) pela Equação (2.8).

$$MB = R - C_{MATPRIM} \quad (2.8)$$

Dado:

MB - Margem bruta (\$/ano);

$C_{MATPRIM}$  - Custo da matéria-prima (\$/ano).

Margens brutas negativas representam, desde já, que o empreendimento é inviável economicamente. Margens brutas positivas, requerem a continuação do estudo, com a adição dos demais custos operacionais e considerações de investimento.

Assim, determina-se o lucro bruto anual (LB), definido pela Equação (2.9).

$$LB = R - C_{TOTAL} \quad (2.9)$$

Dado:

$C_{TOTAL}$  - Custo total (\$/ano).

Compõem o custo total, gastos com mão-de-obra, gasto com energia elétrica, utilidades, outros insumos e manutenção, por exemplo.

Apesar disso, o lucro bruto ainda é uma medida inconclusiva para viabilidade de projetos. Durante a vida útil de operação, a empresa deve reservar parte do lucro bruto para compensar a depreciação do valor investido em suas instalações físicas. A parcela deduzida do lucro bruto é chamada de depreciação (D \$/ano), obtida pela Equação (2.10).

$$D = e \times I_{DIRETO} \quad (2.10)$$

Dado:

e - Considerando depreciação linear:  $e = 1/n$ , n é o número de anos no qual deseja-se recuperar o investimento direto em caixa;

$I_{DIRETO}$  - Investimento Direto (\$).

Deduzindo a depreciação do lucro bruto, obtemos o lucro líquido antes do imposto de renda (LA \$/ano), como é mostrado na Equação (2.11).

$$LA = LB - D \quad (2.11)$$

Além disso, deve-se deduzir o imposto de renda retido pelas autoridades tributárias. O imposto de renda (IR \$/ano) é calculado sobre o lucro tributável e é definido pela Equação (2.12).

$$IR = t (LB - d \times I_{DIRETO}) \quad (2.12)$$

Dado:

t - Alíquota anual de imposto incidente;

d - Taxa de depreciação definida pelas autoridades tributárias.

Deduzindo o IR do LA, resulta no lucro líquido depois do imposto de renda (LD \$/ano), presente na Equação (2.13).

$$LD = LA - IR \quad (2.13)$$

O lucro após o imposto de renda deve ser necessariamente maior que zero para que o investimento seja rentável. No entanto, esta análise preliminar contempla a comparação do investimento em questão com investimentos alternativos, levando em consideração os ganhos e os riscos dos mesmos, resultando na Equação (2.14).

$$LE = LB - [D + IR + (i + h)I_{TOTAL}] \quad (2.14)$$

Dado:

LE - Lucro do empreendimento (\$/ano);

LB - Lucro bruto (\$/ano);

D - Depreciação (\$/ano);

IR - Imposto de renda retido (\$/ano);

i - Taxa de retorno do investimento alternativo;

h - Taxa de compensação pelo risco;

$I_{TOTAL}$  - Investimento total (\$/ano).

As Tabelas 2.17 e 2.18 indicam valores típicos de  $i$  e  $h$ , em função do tipo de empreendimento.

Tabela 2.17 - Valores típicos de  $i$  (Adaptado de PERLINGEIRO, 2005)

Tipo de Indústria	$i$ (%)
Papel e Celulose / Borracha	8-10%
Fibras Sintéticas / Produtos Químicos / Petróleo	11-13%
Produtos Farmacêuticos / Extração e Mineração	16-18%

Tabela 2.18 - Valores típicos de  $h$  (Adaptado de PERLINGEIRO, 2005)

Tipo de Risco	$h$ (%)	Tipo de Projeto
Elevado	20-100%	Projetos inovadores com incertezas.
Razoável	10-20%	Projetos fora do campo de atividade da empresa ou relativamente novos.
Médio	5-10%	Projetos dentro do campo de atividade da empresa, porém com algumas indefinições de mercado.
Bom	1-5%	Expansão de atividades em um mercado conhecido.
Excelente	0-1%	Redução de custos em processo existente, em ambiente estável.

Para fins práticos, deve-se utilizar uma equação que correlacione a receita, os custos com matérias-primas, insumos e utilidades e investimento em equipamentos. PERLINGEIRO (2005) sugeriu a utilização da Equação (2.15).

$$LE = aR - b(C_{MATPRIM} + C_{UTIL}) - c ISBL \quad (2.15)$$

Dado:

LE - Lucro do empreendimento (\$/ano);

R - Receita (\$/ano);

$C_{MATPRIM}$  - Custo da matéria-prima (\$/ano);

$C_{UTIL}$  - Custo com utilidades e outros insumos (\$/ano);

ISBL - Investimento na aquisição, transporte e instalação de equipamentos que participam diretamente no processo (\$);

a,b,c - Constantes obtidas por estimativas econômicas.

## 2.8.1. Estimativa dos Custos

O custo total é a soma dos custos diversos inerentes a um processo industrial, englobando custos de produção, manutenção, mão-de-obra, suprimentos, dentre outros. Na literatura (PERLINGEIRO,2005), recomenda-se a utilização, como estimativa, das Equações (2.16) e (2.17).

$$C_{TOTAL} = 1,37(C_{MATPRIM} + C_{UTIL}) + 0,104I_{FIXO} + 0,034R \quad (2.16)$$

$$I_{FIXO} = 1,81 ISBL \quad (2.17)$$

Dado:

$I_{FIXO}$  - Investimento Fixo (\$).

## 2.8.2. Estimativa de Investimento

O investimento Total ( $I_{TOTAL}$ ) corresponde ao total de recursos aplicados no empreendimento. Constitui do somatório do Investimento fixo ( $I_{FIXO}$ ), do capital de giro ( $I_{GIRO}$ ) e do investimento para a partida ( $I_{PARTIDA}$ ). O investimento fixo inclui investimentos indireto e direto, sendo este último calculado pela soma de investimento em ISBL e OSBL. Investimento em ISBL engloba a aquisição, transporte e instalação de equipamentos que participam diretamente do processo (bombas, trocadores, colunas de separação, tanques e reatores, por exemplo). Já os gastos com OSBL incluem o investimento realizado em itens relacionados ao processo, mas localizados fora da área de processamento (PERLINGEIRO, 2005), como por exemplo edificações para abrigar equipamentos, edificações auxiliares, oficinas de manutenção, além dos sistemas de utilidades e facilidades. O investimento indireto contempla despesas com o projeto, com a construção e despesas eventuais. Assim, o Investimento total é expresso pela Equação (2.18).

$$I_{TOTAL} = I_{FIXO} + I_{GIRO} + I_{PARTIDA} \quad (2.18)$$

A partir de recomendações presentes na literatura (PERLINGEIRO, 2005), estima-se que  $I_{TOTAL}$  pode ser relacionado com ISBL pela Equação (2.19).

$$I_{TOTAL} = 2,34 ISBL \quad (2.19)$$

### 2.8.3. Estimando o ISBL

O investimento em ISBL pode ser determinado pela Equação (2.20).

$$ISBL = f_T f_D f_L \sum I_{Ei} (\$) \quad (2.20)$$

Dado:

$f_T$  - Fator experimental de transferência da região, na qual foi estimado o preço, para a região onde será realizado o projeto;

$f_D$ : Fator de atualização de preço de um ano  $i$  para o ano vigente do projeto;

$f_L$ : Fator de Lang, que depende do tipo de processamento: sólido, sólido e fluido ou fluido, apenas;

$I_{Ei}$ : Preço de compra do equipamento no ano  $i$  em uma determinada região.

Nos resultados do presente trabalho, os valores empregados para cada uma das variáveis apresentadas serão apresentados e justificados.

## 3. Metodologia

Para avaliar a potencialidade da integração energética como instrumento na redução de custos operacionais, principalmente pela redução do consumo de utilidades, serão desenvolvidos dois fluxogramas, com variáveis operacionais idênticas, diferenciados apenas pela existência, ou não, de integração energética. Neste sentido, foi necessário simular uma unidade produtora de biodiesel. Para tanto foi empregado o Aspen<sup>®</sup> HYSYS.

Tendo em vista que o projeto não contempla a realização de experimentos, foram obtidas na literatura disponível as condições de processo para a realização das simulações. Em virtude da escassez de experimentos contínuos na produção de biodiesel empregando óleo de fritura, foram aplicados dados experimentais de síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais comuns. No entanto, para aumentar a acurácia da simulação, adicionou-se na corrente de alimentação de óleo o percentual de água inerente aos óleos de fritura. Os dados experimentais foram obtidos por HE e colaboradores (2007), que realizaram o processo de produção de biodiesel a 250 bar, a 280°C, com tempo de residência igual a 30 minutos e conversão de 90%.

Nos demais subitens dessa seção serão discutidos o método de definição para os pseudocomponentes, a escolha do modelo termodinâmico, a determinação das interações binárias entre os componentes envolvidos no processo e a capacidade instalada da planta a ser dimensionada.

### 3.1. Definição dos Pseudocomponentes no Simulador

Apesar da complexidade dos simuladores disponíveis atualmente, há uma enorme gama de componentes que não estão presentes em suas bases de dados. Portanto, o simulador conta com uma ferramenta na qual é possível representar, através de diversas

propriedades que devem ser inseridas, os componentes envolvidos em um determinado processo. Uma das informações essenciais para a melhoria dos resultados da simulação é a fórmula estrutural do composto ou a quantidade dos grupos funcionais existentes no mesmo.

As propriedades de uma substância estão ligadas diretamente com sua estrutura molecular. Os elementos presentes em uma molécula e as ligações intramoleculares e intermoleculares existentes são decisivos para todas as propriedades macroscópicas da matéria, dentre elas a temperatura de ebulição e fusão.

Ao mesmo tempo, verificam-se diversos estudos que analisam a contribuição de grupamentos químicos conhecidos nas propriedades das substâncias. Neste sentido, os simuladores comerciais utilizam dados de contribuição de grupos químicos para estimar propriedades de componentes que não estão inseridos em sua base de conhecimento.

Especificamente no HYSYS<sup>®</sup> Process Build 2.2 há uma ferramenta denominada *Hypomanager*. Neste trabalho foi necessária a criação de dois pseudocomponentes que representassem de maneira fiel o óleo de fritura e o biodiesel proveniente deste óleo.

Para que o simulador consiga desenvolver os cálculos é importante informar o maior número de propriedades físicas e termodinâmicas disponíveis do composto que se deseja representar. Dentre as diversas informações que podem ser fornecidas podemos citar:

- A massa molecular (MW);
- Grupos moleculares existentes na molécula (Grupos UNIFAC);
- Temperatura Normal de Ebulição ( $T_{eb}$ );
- Densidade ( $\rho$ );
- Fator acêntrico ( $w$ );
- Constantes críticas ( $T_c$  e  $P_c$ ).

Alguma dessas propriedades podem ser ignoradas e, portanto, não informadas. No entanto, quanto maior for o número de dados que o simulador possuir sobre o



componente melhor será a estimativa das demais propriedades a serem calculadas e, por consequência, melhores serão os resultados da simulação.

Em virtude da importância do óleo de fritura e do biodiesel para os resultados das simulações a serem desenvolvidas neste trabalho, buscou-se o maior número de propriedades disponíveis destes compostos.

Para efeito desta simulação foram considerados dados de temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico, densidade, temperatura de ebulição, grupos químicos e a massa molecular. No entanto, ambos componentes, na verdade, são misturas de diversos componentes. Neste cenário, os dados de  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $w$  e grupos químicos foram obtidos pela média ponderada, em função da composição, das moléculas separadamente.

As Tabelas 3.1 e 3.2 indicam as composições utilizadas para a determinação das propriedades médias do óleo de fritura e do biodiesel.

Tabela 3.1 - Composição do óleo de fritura utilizada (Adaptado de DEMIRBAS, 2008).

Triglicerídeo	Representação X:Y	Composição Molar (%)
Trilinoleína	18:02	66,19
Trioleína	18:01	23,15
Tripalmitina	16:00	6,9
Triestearina	18:00	3,76

Tabela 3.2 - Composição do biodiesel

Éster de Ácido Graxo	Composição Molar (%)
Linoleato de Metila	66,19
Oleato de Metila	23,15
Palmitato de Metila	6,9
Estereato de Metila	3,76

Em relação a composição, foi negligenciado o teor de ácidos graxos livres, tendo em vista que estes são completamente convertidos em biodiesel ao se empregar a metanólise supercrítica. Preferiu-se, para diminuir a quantidade de informações, representar o óleo de fritura apenas pelos quatro principais componentes, ignorando os demais que não são representativos. Além disso, não se considerou a participação da

água no pseudocomponente óleo, pois a mesma será inserida como parte da corrente de alimentação do processo.

Utilizando a metodologia informada anteriormente, obtiveram-se as Tabelas 3.3 e 3.4, com os dados ponderados para o óleo de fritura e o biodiesel respectivamente.

Tabela 3.3 - Determinação das propriedades do óleo de fritura

Componente	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	Fator Acêntrico	MW (kg/kmol)	T <sub>eb</sub> (K)
Trilinoleína	947,4	3,4	1,9231	879,4	816,0
Trioleína	946,3	3,3	1,9232	885,0	827,4
Tripalmitina	923,4	3,7	1,8766	807,3	-
Triestarina	945,2	3,3	1,9230	891,5	-
Óleo de Fritura	945,4	3,4	1,9199	876,2	818,9

Tabela 3.4 - Determinação das propriedades do biodiesel

Componente	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	Fator Acêntrico	MW (kg/kmol)	T <sub>eb</sub> (K)
Linoleato de Metila	790,5	12,35	0,9730	294,5	639,0
Oleato de Metila	776,1	11,89	0,9720	296,5	622,2
Palmitato de Metila	765,9	13,32	0,8990	270,4	612,1
Estereato de Metila	788,6	11,82	0,9700	298,5	636,4
Biodiesel	785,4	12,29	0,9675	293,4	633,2

Para determinação do ponto de ebulição do óleo de fritura foram utilizados apenas os dados respectivos da trilinoleína e da trioleína, tendo em vista que não foram encontrados na literatura dados para tripalmitina e triestarina. No entanto, como o percentual desses componentes no óleo de fritura é baixo, o valor determinado ao se utilizar apenas os dados de temperatura de ebulição da trioleína e da trilinoleína é considerado uma aproximação razoável.

Em relação a densidade do óleo e do biodiesel, DEMIRBAS (2008) informa os respectivos como 0,923 kg/L e 0,897 kg/L.

Em relação aos grupos UNIFAC, através de procedimento similar ao anterior, obtiveram-se os grupos e as quantidades existentes tanto para o óleo de cozinha quanto para o biodiesel, e os resultados estão disponíveis na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Estrutura dos componentes hipotéticos gerados para o óleo de fritura e o biodiesel

Grupo UNIFAC	Óleo de Fritura	Biodiesel
CH <sub>3</sub>	3	1
CH <sub>2</sub>	37	12
CH	1	0
C=C	0	2
H <sub>2</sub> CCOO	3	1

Outros trabalhos de simulação de plantas de biodiesel citados na revisão bibliográfica, dentre eles o artigo produzido por van KASTEREN e NISWORO (2007) e o trabalho desenvolvido por GLISIC e SKALA (2009), utilizam outro método para obter o pseudocomponente na base de simulação. Estes autores, ao invés de levarem em consideração a composição do óleo, empregaram apenas os dados do componente presente em maior proporção no óleo vegetal, o que possivelmente pode prejudicar a exatidão de seus resultados.

## 3.2. Seleção do Modelo Termodinâmico

Durante a simulação outro fator importante para a qualidade dos resultados é a definição correta do modelo termodinâmico a ser empregado.

O HYSYS<sup>®</sup> Process Build 2.2 conta com diversos modelos termodinâmicos, que devem ser escolhidos em função da natureza dos componentes envolvidos no processo e das condições de processo propriamente ditas.

Em função disso, a escolha errônea do modelo pode levar a resultados pouco precisos e sem representatividade do ponto de vista prático.

Em muitos trabalhos, dentre eles o desenvolvido por MARULANDA (2012) e VARANDA (2011), decidiu-se utilizar dois modelos termodinâmicos no processo de simulação da planta de biodiesel via rota supercrítica, em função da variação das

condições operacionais de cada etapa do processo. MARULANDA (2012), por exemplo, empregou o modelo RK para as etapas supercríticas do processo e UNIQUAC para as colunas de destilação. No entanto, esta técnica aumenta a robustez do processo e dificulta a convergência dos resultados.

Assim, para o presente trabalho, apenas foi empregado o modelo NRTL (Non-Random Two Liquid), empregado também por WEST e colaboradores (2008).

Em relação aos parâmetros binários entre os componentes, estes foram obtidos a partir de estimativas realizadas pelo próprio simulador empregando modelos UNIFAC-VL. A Tabela 3.6 indica os valores dos parâmetros de interação binária determinados pelo simulador.

Tabela 3.6 - Tabela de parâmetros de interação binária ( $A_{ij}$ ) do modelo de atividade obtido pelo método UNIFAC-VL.

	Água	Glicerol	Metanol	Óleo de Fritura	Biodiesel
Água	-	490,664	-48,673	2479,241	1979,241
Glicerol	-901,328	-	625,740	1979,241	4388,990
Metanol	610,403	-667,437	-	-393,676	156,746
Óleo de Fritura	289,917	9408,603	3272,721	-	2994,117
Biodiesel	9406,414	4883,607	1780,279	-93,372	-

### 3.3. Capacidade Instalada da Unidade

No desenvolvimento deste trabalho não será discutida a determinação da capacidade instalada da unidade. A capacidade de processamento de óleo a ser empregada foi sugerida em função de valores comumente utilizados na literatura.

Assim, autores como MARULANDA (2012), van KASTEREN e NISWORO (2007) e GLISIC e SKALA (2009) empregaram unidades de simulação com capacidade de processamento de cerca de 10.000 toneladas anuais. Considerando, que usualmente opera-se durante 8000 horas ao ano, a carga de alimentação de óleo será equivalente à 1,25 toneladas por hora. A alimentação de metanol respeitará a relação molar a ser empregada, que será de 42:1 (metanol:óleo) (HE e colaboradores, 2007).

## **4. Resultados**

### **4.1. Descrição do Fluxograma Não-Integrado Energeticamente**

O fluxograma idealizado neste trabalho consiste basicamente em quatro etapas principais. A primeira delas é a reação de metanólise supercrítica, seguida por quatro processos de separação: uma coluna de destilação, um flash, um separador bifásico e mais uma coluna de destilação. Esta seção tem como objetivo descrever a síntese deste fluxograma e justificar os critérios utilizados para realização do mesmo.

#### **4.1.1. Metanólise Supercrítica**

Em virtude da natureza deste trabalho, cujo objetivo é apenas avaliar a potencialidade da integração energética, optou-se por utilizar dados experimentais disponíveis na literatura. Neste sentido, foi utilizado um reator de conversão, a 280°C e 250 bar e com razão molar metanol:óleo igual a 42:1 (HE e colaboradores, 2007).

A corrente 1 a 25°C e 1 bar, constituída apenas por metanol, é alimentada no processo e se mistura através do MIX-1 com a corrente de reciclo 15, que contém metanol e traços de água. Tendo em vista que a corrente obtida no MIX-1 deve ser aquecida e pressurizada até às condições reacionais, empregou-se o conteúdo energético proveniente da corrente 15, ao não resfriá-la completamente antes de ser alimentada ao referido misturador. A corrente de saída do misturador (3) é pressurizada pela bomba P-2 até 250 bar, e esta corrente (4) por sua vez é aquecida no aquecedor Q-2 até 280°C, gerando a corrente 5 que é alimentada ao reator.

A corrente de óleo alimentada no processo (2), que contém óleo de fritura e traços de água, é comprimida e aquecida pela bomba P-1 e pelo aquecedor Q-1,

respectivamente, até às condições reacionais já mencionadas. A corrente obtida (7) é alimentada diretamente no reator.

O reator é do tipo de conversão, onde é processada a reação de transesterificação, com conversão por passe em relação ao óleo igual a 90%, conforme os resultados experimentais obtidos por HE e colaboradores (2007).

Em função da limitação do simulador, o reator de conversão possui duas saídas de produto, uma fase vapor (8) e uma fase líquida (9). No entanto, a corrente 8 tem vazão igual a 0 kmol/h. De todos os modos, empregou-se um misturador MIX-2 para agrupar ambas correntes de produto em apenas uma, a corrente 10. Cabe ressaltar, que indicando apenas uma saída no reator, neste caso a corrente 9, não há convergência do simulador. Um resumo das condições operacionais desta etapa do processo está indicado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Condições operacionais do processo reacional

Reator de Conversão	
Pressão	250 bar
Temperatura	280°C
Relação Molar Metanol:Óleo	42:01
Conversão Por Passe	90%

### 4.1.2. Recuperação do Metanol

Após a reação, objetiva-se recuperar o metanol, presente em grande quantidade na corrente de saída do reator, tendo em vista que a razão molar empregada é muito superior à estequiométrica. Para realizar esta separação foi empregada uma coluna de destilação com condições operacionais de pressão reduzida. A partir disso, a corrente 10 obtida na etapa de reação é despressurizada pela válvula VLV-1, até 1 bar.

A coluna T-1 foi dimensionada com 7 estágios e alimentação no quarto prato. Considerou-se pressão constante em toda coluna e igual a 0,3 bar. Esta condição de pressão reduzida é necessária para que a temperatura de fundo não seja muito elevada, o que poderia acarretar na degradação dos produtos de fundo.

Em relação as especificações da coluna, empregou-se razão de refluxo de topo na coluna igual a 2. A outra especificação empregada foi a recuperação de metanol no fundo. Está claro que se objetiva a menor quantidade de metanol no fundo. No entanto, para recuperações reduzidas, inferiores a 4,64%, o simulador obteve frações vaporizadas no produto de fundo da coluna, o que a princípio seria uma inconsistência. Então, para otimizar a recuperação de metanol no topo empregou-se a recuperação mínima na qual o produto de fundo da coluna fosse inteiramente líquido, que para este caso foi de 4,64%. Em outras palavras, a recuperação de metanol no topo foi de 95,36%. A temperatura da corrente de topo (12), 100% vaporizada, é de 36,42 °C e da corrente de fundo (16), 100% líquida, é de 51,06 °C. Um resumo das condições operacionais na coluna T-1 é apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Condições Operacionais na Coluna T-1 de Recuperação de Metanol

Razão de Refluxo	2
Número de Pratos	7
Prato de Alimentação	4°
Pressão no Condensador	0,30 bar
Pressão no Refervedor	0,30 bar
Temperatura no Condensador	36,42 °C
Temperatura no Refervedor	51,05 °C
Recuperação de Metanol no Topo	95,36%
Vazão do Destilado	1708,8 kg/h
Teor de Metanol no Destilado (base molar)	99,99%

A corrente de topo (12), composta por metanol e traços de água, é comprimida a 1 bar no compressor K-1 e, em seguida, condensada no condensador Q-3 até o ponto de bolha. Cabe salientar, que em processos industriais não se deve trabalhar em condições como esta, tendo em vista que a corrente pode vaporizar por perda de carga nas tubulações. No entanto, o simulador despreza este efeito, e para otimizar as condições energéticas do processo, optou-se por remover a energia mínima necessária para

liquefazer a corrente, ao invés de torná-la líquido subresfriado. A corrente 15 obtida após este dois equipamentos é a corrente de reciclo já mencionada.

### **4.1.3. Purificação do Biodiesel**

O produto de fundo da coluna ainda contém considerável quantidade de metanol (32,75 % em base molar). Além disso, há a presença de glicerol proveniente da reação (16,38% base molar), bem como óleo de fritura não convertido (1,62% base molar) e água (0,08% base molar). Neste contexto, é necessário a realização da purificação do biodiesel, que foi dividida em três partes. A primeira tem o objetivo remover boa parte do metanol residual na forma vaporizada através de um flash, a segunda busca separar o glicerol da fase biodiesel/óleo em um separador bifásico, enquanto a terceira visa separar o biodiesel do óleo de fritura residual através de uma coluna de destilação.

Para isto, a corrente de fundo da coluna (16) é pressurizada a 1 bar pela bomba P-3 e aquecida pelo aquecedor Q-4 até a temperatura de alimentação do vaso flash T-2. A temperatura de alimentação do flash T-2 foi definida em conjunto com a temperatura de alimentação do separador bifásico V-1, de modo que o biodiesel na corrente 26 estivesse dentro da especificação da ANP, no que diz respeito ao teor máximo de metanol (0,2% em massa) e glicerol (0,02% massa) permitido. Objetivou-se que a temperatura de alimentação do flash fosse a mínima necessária e que a temperatura de operação do separador V-1 fosse a mais próxima da temperatura da corrente de fundo do flash para reduzir o consumo de utilidades. No entanto, foi necessário um resfriamento considerável para reduzir a solubilidade do glicerol na fase orgânica biodiesel/óleo de fritura.

A Tabela 4.3 mostra o estudo realizado para definição das referidas temperaturas. Neste sentido, a partir deste estudo, decidiu-se operar o flash T-2 com temperatura de entrada igual a 190°C e o vaso V-1 com temperatura de operação igual a 20°C. A utilização de um separador trifásico, que realizasse separação líquido-vapor e líquido-líquido ao mesmo tempo, não se mostrou adequada tendo em vista que ao operar em temperaturas maiores (próximas a temperatura escolhida para o flash) o glicerol se



solubilizava parcialmente na fase biodiesel/óleo (corrente 24), impedindo que as especificações fossem atendidas.

Tabela 4.3 - Estudo da Temperatura Ótima de Entrada do Flash T-2 e do Vaso V-1.

Temperatura de Entrada no Flash (°C)	Temperatura de Entrada no Vaso (°C)	Teor de Metanol no Produto (% massa)	Teor de Glicerol no Produto (% massa)	Especificação
160	20	0,1652	0,0254	Não Atende
	30	0,1682	0,0296	Não Atende
	40	0,1712	0,0342	Não Atende
	50	0,1741	0,0393	Não Atende
170	20	0,1307	0,0228	Não Atende
	30	0,1331	0,0267	Não Atende
	40	0,1352	0,0311	Não Atende
	50	0,1377	0,0359	Não Atende
180	20	0,1045	0,0209	Não Atende
	30	0,1064	0,0246	Não Atende
	40	0,1082	0,0288	Não Atende
	50	0,1100	0,0344	Não Atende
190	20	0,0841	0,0195	<b>Atende</b>
	30	0,0856	0,0231	Não Atende
	40	0,0875	0,0271	Não Atende
	50	0,0885	0,0316	Não Atende
200	20	0,0680	0,0184	<b>Atende</b>
	30	0,0692	0,0292	Não Atende
	40	0,0703	0,0258	Não Atende
	50	0,0715	0,0302	Não Atende

O produto de topo do flash T-2 (corrente 19) consiste principalmente em metanol (95,46% em base molar) e glicerol (3,53% em base molar). Quantidades não significativas de biodiesel, óleo de fritura e água também foram verificadas. Em função da composição desta corrente, ela é considerada resíduo no processo sendo resfriada pelo Q-5 antes de ser devidamente destinada.

A corrente de fundo do flash deve ser resfriada até 20°C no resfriador Q-6. No entanto, para otimizar a utilização de água gelada, desmembrou-se este trocador em dois trocadores, o Q-6<sup>1</sup> e o Q-6<sup>2</sup>. O primeiro levará a corrente até 35°C, empregando água industrial. Já o segundo, levará a corrente de saída do Q-6<sup>1</sup> a 20°C, temperatura alvo do Q-6, utilizando água gelada. Em seguida, esta corrente é processada em um separador bifásico, cujo objetivo é separar o biodiesel e o óleo de fritura dos demais componentes ainda presentes. Cabe ressaltar que apesar de ser um separador bifásico, o simulador

requeria três correntes como saída do separador. No entanto, a corrente gasosa (23) tinha vazão igual a zero.

A corrente de fundo deste separador (25) é composta por 96,03% de glicerol (em base molar) e 3,89% de metanol (também em base molar), sendo destinada a comercialização. Outro processo de purificação do glicerol poderia ser utilizado para obtê-lo com grau farmacêutico ( $\geq 99,5\%$ ). No entanto, preferiu-se concentrar o enfoque deste trabalho para a produção de biodiesel propriamente dita.

Na terceira etapa de purificação do biodiesel, busca-se remover o óleo residual presente no produto. Para este processo uma coluna de destilação T-3 foi empregada. Esta coluna foi dimensionada com 10 pratos, sendo a alimentação no sexto prato, operando com condensador total. As especificações impostas foram razão de refluxo igual a 2 e recuperação de biodiesel no topo igual a 99,0%. Valores de recuperação acima do utilizado não se mostraram adequados, devido à obtenção de maneira equivocada por parte do simulador de frações vaporizadas no produto de fundo. Além disso, as temperaturas de operação do refeedor subiram ainda mais para recuperações de biodiesel no topo muito próximas de 100%, o que não é recomendado devido à degradação do óleo vegetal. Um resumo das condições da coluna é apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Condições Operacionais na Coluna T-3 de Purificação de Biodiesel

Razão de Refluxo	2
Número de Pratos	10
Prato de Alimentação	6°
Pressão no Condensador	1,0 bar
Pressão no Refervedor	1,0 bar
Temperatura no Condensador	196,43 °C
Temperatura no Refervedor	376,84 °C
Recuperação de Biodiesel no Topo	99,0%
Vazão do Destilado	1134,2 kg/h
Teor de Biodiesel no Destilado (base molar)	98,94%

O produto, presente na corrente 26, é então resfriado pelo Q-7 até 35°C, originando a corrente final 28. O produto de fundo por não conter apenas óleo de fritura mas também um pouco de biodiesel, é devidamente destinado após resfriá-lo pelo Q-8.

#### 4.1.4. Análise do Produto e Rendimento Global do Processo

Como consideração final, cabe avaliar a conversão global e as propriedades do produto obtido (corrente 28) com as especificações da ANP. A conversão global observada no processo foi de 89,61%.

Em relação à qualidade do produto, a Tabela 4.5 apresenta as principais especificações e os resultados obtidos, empregando o fluxograma proposto.

Tabela 4.5 - Comparação das Propriedades do Produto Obtido com a Especificação.

Característica	Unidade	Alvo	Resultado no Produto	Especificação
Massa Específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	897,3	Atende
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	0,75775	Não Atende
Teor de Água Máximo	mg/kg	200* (A partir de 01/01/2014)	0,000123	Atende
Teor de Éster Mínimo	% Massa	96,5	99,22	Atende
Glicerol Livre Máximo	% Massa	0,02	0,019494	Atende
Metanol Máximo	% Massa	0,2	0,0841	Atende

A única variável fora de especificação é a viscosidade cinemática. No entanto, se esperaria que esta variável estivesse dentro da legislação, tendo em vista que os teores de biodiesel, glicerol e metanol no produto estão dentro da especificação. Investigando a causa deste problema, foi criada uma corrente de biodiesel pura na temperatura da especificação de viscosidade. A viscosidade obtida foi de 0,85739 mm<sup>2</sup>/s. Observa-se que mesmo para biodiesel puro a especificação não é respeitada. Isto leva a crer que o simulador não estimou corretamente a viscosidade do pseudocomponente biodiesel.

Assim os resultados obtidos neste trabalho podem ser considerados apenas como preliminares, tendo em vista que a utilização de pseudocomponentes, de simplificações no modelo termodinâmico e na implementação do fluxograma e, por último, a ausência dos parâmetros binários experimentais no equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido dos pseudocomponentes com os demais componentes são fontes de incertezas.

O fluxograma completo está indicado na Figura 4.1 e as condições das correntes de processo são indicadas nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8.

Tabela 4.6 - Condições Operacionais das Correntes 1 a 10 de Processo

Corrente	1	2	3	4	5	6	7	9	10
Temperatura (°C)	25,0	25,0	60,2	72,0	280,0	47,4	280,0	280,0	280,0
Pressão (bar)	1,0	1,0	1,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0
Fração Molar									
Metanol	1,000000	0,000000	0,999997	0,999997	0,999997	0,000000	0,000000	0,913043	0,913043
Óleo de Fritura	0,000000	0,995800	0,000000	0,000000	0,000000	0,995800	0,995800	0,002096	0,002096
Biodiesel	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,063586	0,063586
Glicerol	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,021174	0,021174
Água	0,000000	0,004200	0,000003	0,000003	0,000003	0,004200	0,004200	0,000101	0,000101
Vazão Mássica (kg/h)	196,30	1250,00	1916,60	1916,60	1916,60	1250,00	1250,00	3166,60	3166,60
Fração Vaporizada	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	786,05	916,64	747,98	757,21	1780,10	901,32	738,73	2872,30	2872,30

Tabela 4.7 - Condições Operacionais das Correntes 11 a 19 de Processo

Corrente	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Temperatura (°C)	136,1	36,4	64,1	64,1	64,1	51,1	51,1	190,0	190,0
Pressão (bar)	1,0	0,3	1,0	1,0	1,0	0,3	1,0	1,0	1,0
Fração Molar									
Metanol	0,913043	0,999997	0,999997	0,999997	0,999997	0,327455	0,327455	0,327455	0,954544
Óleo de Fritura	0,002096	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,016213	0,016213	0,016213	0,000524
Biodiesel	0,063586	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,491804	0,491804	0,491804	0,007632
Glicerol	0,021174	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,163770	0,163770	0,163770	0,035255
Água	0,000101	0,000003	0,000003	0,000003	0,000003	0,000758	0,000758	0,000758	0,002046
Vazão Mássica (kg/h)	3166,60	1708,80	1708,80	1708,80	1708,80	1457,90	1457,90	1457,90	96,33
Fração Vaporizada	0,91	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	1,00
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	1,67	0,37	1,14	743,54	743,54	886,68	886,69	14,13	0,95

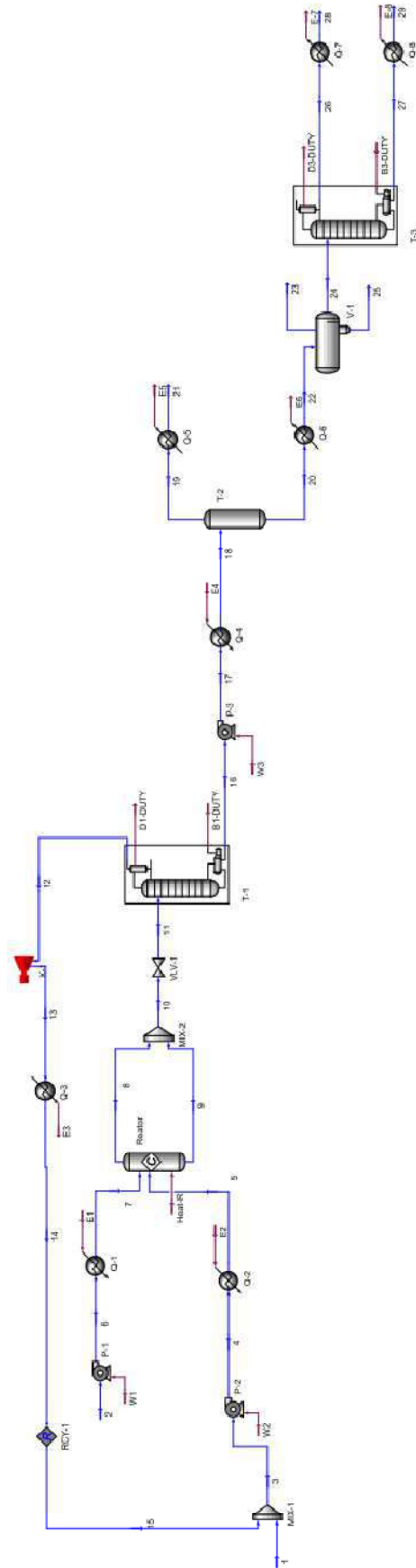


Figura 4.1 – Fluxograma de Processo da Unidade

Tabela 4.8 - Condições Operacionais das Correntes 20 a 29 de Processo

Corrente	20	21	22	24	25	26	27	28	29
Temperatura (°C)	190,0	35,0	20,0	20,0	20,0	196,4	376,8	35,0	35,0
Pressão (bar)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Fração Molar									
Metanol	0,014849	0,954544	0,014849	0,007391	0,038890	0,007691	0,000000	0,007691	0,000000
Óleo de Fritura	0,024034	0,000524	0,024034	0,031486	0,000014	0,002249	0,752943	0,002249	0,752943
Biodiesel	0,733166	0,007632	0,733166	0,960525	0,000255	0,989438	0,247057	0,989438	0,247057
Glicerol	0,227835	0,035255	0,227835	0,000596	0,960359	0,000620	0,000000	0,000620	0,000000
Água	0,000116	0,002046	0,000116	0,000002	0,000481	0,000002	0,000000	0,000002	0,000000
Vazão Mássica (kg/h)	1361,57	96,33	1361,57	1249,20	112,34	1134,20	115,01	1134,20	115,01
Fração Vaporizada	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	779,47	805,45	921,49	899,72	1260,9	754,41	660,76	890,46	922,97

## 4.2. Obtenção do Fluxograma Integrado Energeticamente

A integração energética empregando a tecnologia Pinch é um procedimento relativamente simples. No entanto, com o aumento considerável no número de correntes a serem integradas, o processo de integração torna-se complicado e, de certo modo, inviável de ser realizado sem o emprego de pacotes computacionais.

Desta maneira, para a integração da planta em questão foi empregado o Aspen<sup>®</sup> Energy Analyzer V7.3. Este programa possui grande robustez e durante o procedimento devemos informar diversas propriedades das correntes envolvidas no processo, tais como temperatura de entrada e saída, capacidade calorífica e vazão, além das condições das utilidades a serem empregadas e seus respectivos custos por unidade de energia. O programa, a partir destes dados, obtém diferentes fluxogramas com resultados próximos ao ótimo. Tendo em vista que a água de resfriamento em uma unidade industrial é levada a uma torre de resfriamento e, portanto, o custo envolvido com seu uso não é

calculado simplesmente a partir da vazão de água no processo, escolheu-se a rede que apresentou menor consumo de vapor, após a integração energética.

Ainda sobre o procedimento empregado na síntese, com o objetivo de facilitar o processo de otimização por parte do simulador, empregou-se apenas vapor de média pressão na planta integrada. Além disso, a corrente 20 que deve ser levada a 20°C, no processo de integração teve sua temperatura estipulada de saída igual a 35°C (o que equivale a condição de saída do Q-6` da planta não-integrada), de modo que o resultado obtido no simulador, representado na Figura 4.2, não prevê o uso de água gelada e o respectivo trocador no qual água gelada é empregada. Assim, para complementar o projeto, deve-se acrescentar um trocador (equivalente ao Q-6` da rede não integrada), de forma que o consumo de água gelada em ambas as unidades é idêntico, não gerando ganho no projeto de integração, e, por consequência, não terá seu custo determinado nas seções seguintes.

A Figura 4.2 apresenta a rede ótima com o menor consumo de vapor obtida pelo simulador.

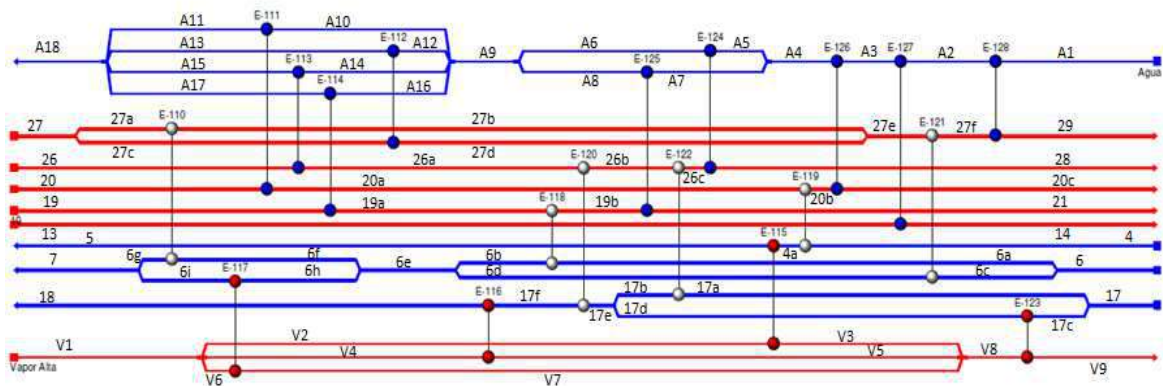


Figura 4.2 – Rede de Trocadores de Calor

A rede proposta contém ao todo 20 trocadores, sendo nove empregando água, um empregando água gelada, quatro utilizando vapor de média pressão e seis constituídos apenas por correntes de processo. O simulador ainda informa as temperaturas de Pinch para as correntes quentes e frias, que são respectivamente 82°C e 72°C. Cabe ressaltar que, apesar de informar as mesmas condições de entrada e saída das utilidades, o simulador determinou uma rede no qual a água após ser empregada no processo sai a

35,26°C, ao invés de 45°C. A Tabela 4.9 apresenta os dados de projeto de todos os trocadores. As correntes de água são denominadas como AX e de vapor como VX, sendo o número da corrente conforme apresentado na Figura 4.2.

Assim como a unidade não integrada, a unidade integrada energeticamente possui, além dos trocadores citados, dois condensadores e dois refeedores que fazem parte das duas colunas de destilação previstas no processo. No entanto, estes elementos e a camisa de aquecimento do reator não foram analisados durante o processo de integração energética, de modo que o consumo de utilidades nestes equipamentos será igual em ambas as unidades.

Tabela 4.9 - Dados de Projeto dos Trocadores da Planta Integrada

Trocador	Corrente Fria	T <sub>ent</sub> (°C)	T <sub>out</sub> (°C)	Corrente Quente	T <sub>ent</sub> (°C)	T <sub>out</sub> (°C)	Troca Térmica (kJ/h)
E-110	6f	99,16	280,00	27a	376,80	110,80	63780,0
E-111	A10	35,05	35,26	20	190,00	185,30	13340,0
E-112	A12	35,05	35,26	27c	376,80	110,80	1546,0
E-113	A14	35,05	35,26	26	196,40	184,90	26290,0
E-114	A16	35,05	35,26	19	190,00	187,60	2249,0
E-115	4a	119,70	280,00	V2	500,00	233,30	980700,0
E-116	17f	133,70	190,00	V4	500,00	233,30	224000,0
E-117	6h	99,16	280,00	V6	500,00	233,30	395500,0
E-118	6a	47,38	99,16	19a	187,60	56,90	118800,0
E-119	4	72,02	119,70	20a	185,30	81,66	291600,0
E-120	17e	82,41	133,70	26a	184,90	95,85	204400,0
E-121	6c	47,38	99,16	27e	110,80	59,00	12710,0
E-122	17a	51,11	82,41	26b	95,85	64,56	71800,0
E-123	17c	51,11	82,41	V8	233,30	229,90	20490,0
E-124	A5	34,69	35,05	26c	64,56	35,00	67820,0
E-125	A7	34,69	35,05	19b	56,90	35,00	7296,0
E-126	A3	34,06	34,69	20b	81,66	35,00	131300,0
E-127	A2	25,03	34,06	13	64,65	63,65	1883000,0
E-128	A1	25,00	25,03	27f	59,00	35,00	5894,0
E-129	Água Gelada	5,00	10,00	20c	35,00	20,00	651660,0



### 4.3. Dimensionamento e Orçamento dos Trocadores de Calor

O custo de um trocador de calor está intimamente ligado a sua área de troca térmica. Este item tem como objetivo dimensionar os trocadores da planta não integrada e da planta integrada, e por consequência, orçar o custo da rede de trocadores através de correlações sugeridas na literatura.

Segundo PERLINGEIRO (2005), RUDD & WATSON propuseram uma correlação para a determinação do custo de um trocador casco e tubo em função da área. Esta correlação é apresentada na Equação (4.1).

$$\text{Custo Trocador (US\$)} = 1350 \times \left(\frac{A}{50}\right)^{0,48} \times f_d \quad (4.1)$$

Sendo:

A - Área de troca térmica do trocador em ft<sup>2</sup>

$$f_d = \frac{I_{\text{atual}}}{I_{\text{referência}}} \quad (4.2)$$

I<sub>atual</sub> - Índice de preços do ano vigente

I<sub>referência</sub> - Índice de preços do ano de referência (1961)

A constante igual a 1350 na Equação (4.1) foi definida no ano de 1961, quando o I<sub>referência</sub> é de 102. Para determinação do parâmetro f<sub>d</sub> através da Equação (4.2) é necessário também o valor de I<sub>atual</sub>. O I<sub>referência</sub> disponível para o ano de 2000 é de 394. Valores para os anos subsequentes não foram encontrados, estando disponíveis apenas para associados da *Chemical Engineering* ([www.che.com](http://www.che.com)). Neste sentido, para calcular o índice do ano de 2012, o índice do ano de 2000 foi atualizado pelo IGP-M, índice inflacionário no Brasil divulgado pela Fundação Getúlio Vargas. Assim, o I<sub>atual</sub> para o ano de 2012 foi de 1042,7. Este valor trata-se apenas de uma estimativa, sendo necessário um orçamento mais preciso em um posterior detalhamento do projeto.

Para o cálculo da área do trocador, os valores de UA foram obtidos no simulador, enquanto os valores de U (coeficiente global de troca térmica do trocador) empregados foram obtidos na literatura em função dos tipos de fluido existentes em cada trocador.

### **4.3.1. Da Planta Não Integrada Energeticamente**

A planta não integrada conta, a princípio, com nove trocadores, excetuando os condensadores e refeedores das colunas. São ao todo três aquecedores o Q-1, Q-2 e Q-4 e seis resfriadores o Q-3, Q-5, Q-6 (Q-6', Q-6''), Q-7 e Q-8. Conforme já comentado, com intuito de otimizar o uso de água gelada, que é mais cara que a água industrial comum, o Q-6 foi desmembrado em dois trocadores, o Q-6' e Q-6''. No primeiro será empregado água industrial e a temperatura de saída da corrente de interesse será igual a 35°C, para respeitar a diferença mínima de temperatura igual a 10°C. Em relação ao Q-6'', este receberá a corrente de saída do Q-6', levando-a a 20°C, com o uso de água gelada a 5°C, que por sua vez sairá deste trocador a 10°C.

Assim, os resultados de UA obtidos pelo simulador em kJ/(°C.h) e em W/°C, bem como os valores de U utilizados em cada trocador, as áreas obtidas em m<sup>2</sup> e ft<sup>2</sup> e, por último, o custo do trocador obtido pela Equações (4.1) e (4.2) são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Dimensionamento e Orçamento dos Trocadores da Planta Não Integrada

Tipo	Trocador	UA (kJ/°C.h)	UA (W/°C)	U (W/m <sup>2</sup> .K)	Área (m <sup>2</sup> )	Área (ft <sup>2</sup> )	Custo (US\$)	Custo (R\$)
Aquecedores	Q-1	3296,0	915,56	450,0	2,03	21,89	9278,08	19391,19
	Q-2	10200,0	2833,33	750,0	3,78	40,65	12487,20	26098,24
	Q-4	5803,0	1611,94	600,0	2,69	28,91	10602,47	22159,16
Resfriadores	Q-3	67340,0	18705,56	850,0	22,01	236,79	29094,86	60808,27
	Q-5	3269,0	908,06	1000,0	0,91	9,77	6299,20	13165,33
	Q-6`	8227,0	2285,28	550,0	4,16	44,71	13070,98	27318,35
	Q-6``	1916,0	532,22	550,0	0,97	10,41	6494,45	13573,39
	Q-7	6751,0	1875,28	550,0	3,41	36,69	11887,46	24844,78
	Q-8	836,0	232,22	550,0	0,42	4,54	4361,65	9115,86

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.10, podemos obter o custo total dos trocadores da planta não integrada, não contabilizando os condensadores e refervedores das colunas. O valor de investimento em trocadores no ano corrente (2012), excluindo o custo de instalação (que não será levado em consideração neste trabalho), é de US\$ 103.576,35 ou R\$ 216.474,57, utilizando câmbio de US\$ 1,00 = R\$ 2,09 (referente à novembro de 2012). Os condensadores e refervedores das colunas não foram orçados, por estarem presentes em ambas as unidades sob as mesmas condições e, portanto, não geram diferença nos valores de investimento ao se comparar as unidades.

### 4.3.2. Planta Integrada Energeticamente

Empregando os resultados obtidos no Aspen<sup>®</sup> Energy Analyzer e no Aspen<sup>®</sup> HYSYS de UA em kJ/(°C.h) e em W/°C, bem como os valores de U utilizados em cada trocador, foram calculadas as áreas em m<sup>2</sup> e ft<sup>2</sup>. Ao se utilizar as Equações (4.1) e (4.2) foi possível calcular o custo da rede de trocadores equivalente a US\$ 187.253,69 ou R\$ 391.360,21 (não contabilizando os refervedores e condensadores das colunas), utilizando a taxa de conversão já mencionada e excluindo os custos com instalação. Os custos individualizados por trocador são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Dimensionamento e Orçamento dos Trocadores da Planta Integrada

Trocador	UA (kJ/°C.h)	UA (W/°C)	U (W/m <sup>2</sup> .K)	Área (m <sup>2</sup> )	Área (ft <sup>2</sup> )	Custo (US\$)	Custo (R\$)
E-110	2117,52	588,20	200,0	2,94	31,65	11073,10	23142,78
E-111	87,52	24,31	550,0	0,04	0,48	1476,37	3085,61
E-112	8,77	2,44	550,0	0,00	0,05	489,26	1022,55
E-113	169,16	46,99	550,0	0,09	0,92	2025,72	4233,76
E-114	14,64	4,07	850,0	0,00	0,05	507,77	1061,25
E-115	6573,60	1826,00	850,0	2,15	23,12	9523,37	19903,85
E-116	1319,04	366,40	600,0	0,61	6,57	5206,88	10882,38
E-117	2453,04	681,40	450,0	1,51	16,29	8051,61	16827,86
E-118	3285,36	912,60	500,0	1,83	19,64	8806,85	18406,31
E-119	11383,20	3162,00	250,0	12,65	136,09	22302,94	46613,14
E-120	8211,60	2281,00	250,0	9,12	98,17	19066,92	39849,86
E-121	1478,88	410,80	200,0	2,05	22,10	9320,51	19479,87
E-122	6001,20	1667,00	250,0	6,67	71,75	16402,48	34281,18
E-123	124,67	34,63	600,0	0,06	0,62	1678,09	3507,22
E-124	10767,60	2991,00	550,0	5,44	58,51	14873,37	31085,34
E-125	1470,24	408,40	550,0	0,74	7,99	5719,24	11953,22
E-126	11296,80	3138,00	550,0	5,71	61,39	15219,87	31809,52
E-127	54756,00	15210,00	850,0	17,89	192,54	26344,65	55060,32
E-128	300,78	83,55	550,0	0,15	1,63	2670,25	5580,82
E-129	1916,00	532,22	550,0	0,97	10,41	6494,45	13573,39

O único porém em relação a unidade integrada é que esta necessita de 11 trocadores e 7 divisores de fluxos a mais se comparado com a planta não integrada. Este projeto não avaliará o custo dos divisores de fluxo, e tampouco o custo com manutenção (maior na unidade integrada) e operação (maior com bombeamento, tendo em vista que em geral estes trocadores estão longe um dos outros na unidade).

## 4.4. Determinação dos Custos Com Utilidades

Este item tem o objetivo de determinar o consumo de utilidades, vapor e água, e consequentemente o custo de operação com utilidades no processo. Em função da

temperatura de operação do trocador, pode-se empregar vapor de alta pressão, média pressão ou de baixa pressão. Além disso, a água empregada pode ser industrial ou água gelada.

A tabela 4.12 relaciona as utilidades empregadas e seus respectivos preços médios de mercado.

Tabela 4.12 - Custos Unitários das Utilidades

Utilidade	Custo Unitário (R\$/ton)
Água Industrial (25°C)	1,52
Água Gelada (5°C)	-
Vapor de Média (500°C/25 bar)	145,00
Vapor de Baixa (280°C/4 bar)	123,25

O preço da água gelada não é um dado disponível e deveria ser calculado pelo consumo de energia elétrica necessário para resfriá-la ao se empregar um sistema de refrigeração. No entanto, conforme comentado anteriormente o consumo de água gelada é exatamente igual em ambas as unidades, integrada e não integrada, de modo que não há economia de recursos ao se analisar esta utilidade, tendo em vista que a diferença no custo é igualmente zero.

Em relação ao consumo de água industrial, este não consiste basicamente no somatório das vazões nos trocadores em que é aplicada. Nestas condições, a água industrial que entra nos trocadores a 25°C e sai a 45°C, valor empregado normalmente em indústrias, é levada a uma torre de resfriamento, com objetivo de resfriá-la a 25°C, para ser então utilizada novamente no processo. Em torres de resfriamento há perda de água por evaporação, e portanto, é necessário um *make-up* de água na planta, sendo esta vazão o consumo real de água na unidade. Para determinação do *make-up*, ou seja, a perda por evaporação de água em uma torre, simulou-se uma torre do tipo absorção com entrada de água a resfriar no topo e ar atmosférico fresco no fundo. Ajustou-se a vazão de ar de modo que a temperatura de saída da água no fundo da torre fosse 25°C. A partir da vazão de ar atmosférico no topo da saída da coluna e a fração molar de água nesta corrente, era possível determinar a perda por evaporação na operação da torre.

Como parâmetros de simulação, a torre empregada possui 10 estágios e opera a 1 bar, constante em toda coluna.

No que diz respeito ao cálculo do consumo de vapor, utilizou-se a condição de vapor saturado na saída do trocador e a perda de carga do vapor foi considerada zero. Para o consumo de vapor na camisa de aquecimento presente no reator, a temperatura de saída do vapor na camisa é de 290°C, 10°C acima da temperatura de operação do reator. Para o caso específico do refeedor da coluna T-3, a temperatura de saída do vapor foi indicada como 386,84°C, para respeitar a diferença mínima de temperatura igual a 10°C dentro do trocador.

Ao se conhecer a vazão do fluido de interesse (corrente a aquecer) e as condições térmicas deste mesmo fluido e do vapor, o simulador calcula a vazão de vapor necessária.

#### 4.4.1. Planta Não Integrada Energeticamente

A planta não integrada emprega água industrial nos trocadores Q-3, Q-5, Q-6, Q-7, Q-8 e nos condensadores das colunas. As vazões de água em cada trocador estão indicadas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Consumo de Água Industrial por Trocador

Trocador	Vazão de Água (kg/h)
Q-3	22272,0
Q-5	1514,1
Q-6'	5188,4
Q-7	4411,3
Q-8	1016,9
Condensador T-1	47085,0
Condensador T-3	23390,0
Total	104877,7

A partir da Tabela 4.13, podemos obter a vazão de alimentação de água a 45°C na torre de resfriamento. Operando uma torre a 1 bar, com vazão de alimentação de água

igual a 104877,7 kg/h, objetivando temperatura de saída igual a 25°C, há uma perda de água por evaporação na saída da torre juntamente com o ar atmosférico (inicialmente a 25°C) equivalente a 3183,73 kg/h.

A água gelada é consumida apenas no trocador Q-6, onde opera com temperatura de entrada igual a 5°C e temperatura da saída igual a 10°C. Sabendo a vazão de operação do fluido a ser resfriado, bem como as temperaturas de entrada e saída deste fluido, obteve-se a vazão de água gelada necessária equivalente a 1754,8 kg/h.

O vapor de média pressão é utilizado para aquecer o metanol e o óleo de fritura até 280°C nos trocadores Q-1 e Q-2. Além disso, emprega-se vapor de média nos refervedores das colunas e na camisa de aquecimento existente no reator. Empregando a metodologia já explicada na determinação do consumo de vapor, obtiveram-se os resultados disponíveis na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Consumo de Vapor de Média por Equipamento

Trocador	Vazão de Vapor (kg/h)
Q-1	909,7
Q-2	2691,2
Refervedor T-1	5129,4
Refervedor T-3	9988,9
Reator	634,1
Total	19353,3

Já o vapor de baixa pressão é empregado apenas no trocador Q-4, pois este trabalha à menores temperaturas. Neste equipamento o consumo foi de 1784 kg/h.

A partir dos consumos, é possível calcular o custo operacional com utilidades, com exceção da água gelada, e a memória de cálculo é apresentada na Tabela 4.15, a seguir.

Tabela 4.15 - Determinação do Custo Operacional da Planta Não Integrada

Utilidade	Custo Unitário (R\$/ton)	Consumo (ton/h)	Custo Operacional (R\$/h)
Água Industrial (25°C)	1,52	3,18	4,85
Vapor de Média (500°C/25 bar)	145,00	19,35	2806,23
Vapor de Baixa (280°C/4 bar)	123,25	1,78	219,88
		Total	3030,96

Considerando 8000 horas de operação anuais, o custo anual com utilidades é igual a R\$ 24.247.694,06.

#### 4.4.2. Planta Integrada Energeticamente

A planta integrada emprega água de resfriamento nos trocadores E-110, E-111, E-112, E-113, E-114, E-124, E-125, E-126, E-127 e E-128. Diferentemente da planta não integrada, em que todos os trocadores recebem água a 25°C e tem como uma das saídas água igual a 45°C, na planta integrada a saída de água de um trocador é utilizada subsequentemente em outro(s) trocador(es) até que a utilidade atinja a temperatura de saída. A partir dos dados obtidos no simulador, a vazão de água na rede é equivalente a 49.288 kg/h. A temperatura da água na saída da rede proposta é de 35,26°C. A água é então levada para uma torre de resfriamento operando nas mesmas condições que a citada na planta não integrada. Além disso, a torre recebe água a 45°C proveniente dos condensadores das colunas T-1 e T-3. A alimentação da torre de resfriamento é então 70.475 kg/h de água a 45°C e 49.288 kg/h de água a 35,26°C. O simulador determina que a perda de água por evaporação é igual a 2908,08 kg/h, o que representa cerca de 2,4% da água utilizada no processo.

Em relação ao vapor, este é empregado nos trocadores E-115, E-116, E-117 e E-123. Da mesma forma descrita pela água, a saída de vapor em um trocador é utilizado em outros trocadores, e a vazão de vapor de média total empregada no processo é de 2461,9 kg/h. Além disso, assim como na planta não integrada, há o consumo de 15118,3 kg/h de vapor de média nos refeedores das colunas e 634,1 kg/h de vapor de média na camisa do reator.



A água gelada é consumida apenas no trocador E-129, onde opera com temperatura de entrada igual a 5°C e temperatura da saída igual a 10°C, com vazão de água gelada necessária equivalente a 1754,8 kg/h.

A partir dos consumos, é possível calcular o custo operacional com utilidades, com exceção da água gelada, e a memória de cálculo é apresentada na Tabela 4.16, a seguir.

Tabela 4.16 - Determinação do Custo Operacional da Planta Integrada

Utilidade	Custo Unitário (R\$/ton)	Consumo (ton/h)	Custo Operacional (R\$/h)
Água Industrial (25°C)	1,52	2,91	4,43
Vapor de Média (500°C/25 bar)	145,00	18,21	2641,07
Vapor de Baixa (280°C/4 bar)	123,25	-	-
		Total	2645,50

Considerando 8000 horas de operação anuais, o custo anual com utilidades é igual a R\$ 21.164.023,72

### 4.4.3. Comparativo dos Resultados

A partir dos resultados verificados nos itens 4.4.1 e 4.4.2 é possível realizar um comparativo de desempenho das unidades. A Tabela 4.17 resume os resultados obtidos e a economia de utilidades em porcentagem observada na unidade integrada se comparada com a unidade não integrada.

Tabela 4.17 - Comparativo dos Resultados

Utilidade	Custo Unitário (R\$/ton)	Não Integrada		Integrada		Economia (%)
		Consumo (ton/h)	Custo Operacional (R\$/h)	Consumo (ton/h)	Custo Operacional (R\$/h)	
Água Industrial (25°C)	1,52	3,18	4,85	2,91	4,43	8,7%
Vapor de Média (500°C/25 bar)	145,00	19,35	2806,23	18,21	2641,07	5,9%
Vapor de Baixa (280°C/4 bar)	123,25	1,78	219,88	-	-	100%
		Total	3030,96	Total	2645,50	12,7%

A planta integrada emprega 8,7% menos de água industrial e 5,9% menos vapor de média pressão, quando comparada com a planta não integrada. Além disso, a unidade integrada não utiliza vapor de baixa pressão, enquanto a unidade não integrada utiliza 1,78 toneladas por hora de operação. Por fim, observa-se uma economia de 12,7% nos custos com utilidades (excluindo água gelada), o que resulta em um ganho anual do projeto de integração (considerando 8000 horas de operação) igual a R\$ 3.083.670,34.

## 4.5. Viabilidade Econômica

Um método comumente usado para análise de viabilidade econômica é o estudo do VPL, ou valor presente líquido, no decorrer dos anos de operação. No instante inicial  $t = 0$  anos, é realizado um investimento, que gera resultados nos anos posteriores. Considerando uma taxa mínima de atratividade, que neste trabalho será empregada a taxa SELIC vigente em novembro de 2012 (7,25% a.a), os resultados no decorrer dos anos são atualizados em valores presentes (no momento do investimento), e quando o somatório desses resultados se igualar a zero, ou seja, o valor presente líquido (VPL) consideramos que o investimento foi pago.

Para atualizarmos o ganho em um ano  $t$  para o equivalente em reais, levando em consideração a taxa mínima de atratividade  $i$ , emprega-se a Equação (4.3).

$$\text{Ganho Equivalente } (t = 0) = \frac{\text{Ganho } (t = t)}{(1 + i)^t} \quad (4.3)$$

O investimento inicial neste trabalho é considerado a diferença entre o preço da rede integrada e da não integrada, sendo portanto igual a R\$ 174.885,64. O ganho em cada ano é calculado pela diferença do custo em utilidades entre a planta não integrada e a integrada. No primeiro ano de operação o ganho será igual a R\$ 3.083.670,34. Levando em consideração que no Brasil verifica-se uma inflação anual média próxima de 5%, o ganho em cada ano é reajustado em 5%. A Tabela 4.18 apresenta os resultados desta análise e o VPL no decorrer dos anos após o investimento.

Tabela 4.18 - Análise do Valor Presente Líquido no Decorrer dos Anos

Ano	Fluxo Caixa (R\$)	Ganho Atualizado (R\$)	VPL (R\$)
0	-174.885,64	-174.885,64	-174.885,64
1	3.083.670,34	2.875.217,10	2.700.331,46
2	3.237.853,86	2.814.897,86	5.515.229,32
3	3.399.746,55	2.755.844,06	8.271.073,38
4	3.569.733,88	2.698.029,15	10.969.102,53
5	3.748.220,57	2.641.427,14	13.610.529,67

Os resultados sugerem que a integração energética reduz consideravelmente o custo com utilidades, ao mesmo tempo em que o custo de implementação da nova rede pouco difere da rede não integrada. Neste sentido, o processo de integração é importante para a redução de custos operacionais e deve ser amplamente utilizado na concepção de projetos industriais.

Para ilustrar o ganho considerável do projeto, a Figura 4.3 apresenta graficamente a evolução do VPL em função dos anos.

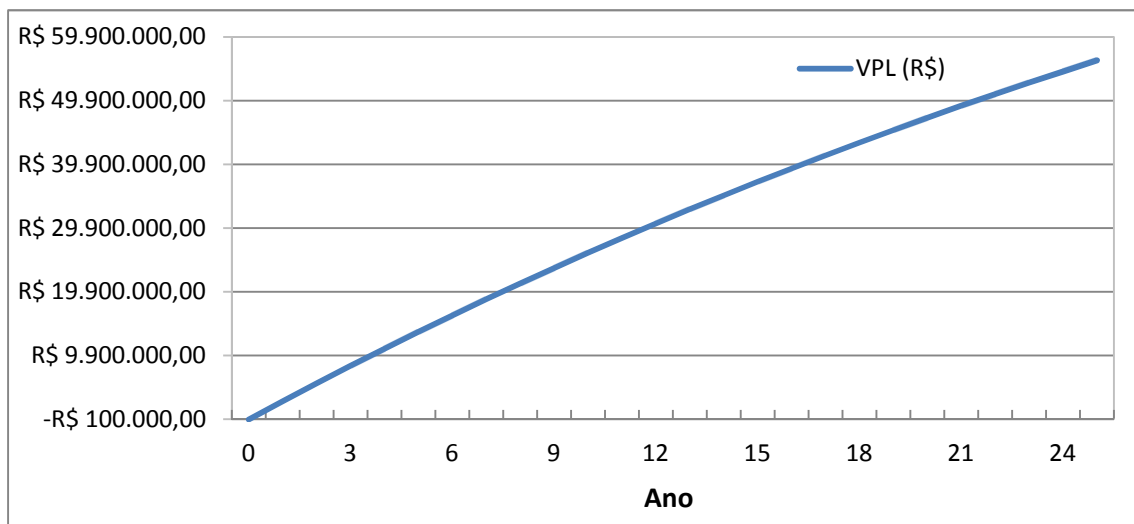


Figura 4.3 - Evolução do VPL (R\$) no Decorrer dos Anos

## 5. Conclusões e Sugestões

### 5.1. Conclusões

Este projeto teve como principal objetivo avaliar a economia gerada pelo processo de integração e sua viabilidade em uma planta produtora de biodiesel via rota supercrítica. As condições drásticas de temperatura e pressão inerentes a esta rota são ainda um empecilho para seu desenvolvimento em larga escala. A partir disso, ações que reduzam o consumo de utilidades, sendo água ou vapor, são essenciais para a viabilidade desse tipo de rota.

A unidade proposta é capaz de processar 1250 kg/h de óleo de fritura e conta com um reator isotérmico de mistura perfeita operando com metanol supercrítico e quatro processos de separação, duas torres de destilação, um separador flash e um decantador. A conversão global do processo foi equivalente a 89,61%.

Em relação ao procedimento de integração energética, verificou-se neste trabalho que o preço da rede de trocadores integrada e não integrada é similar, sendo a primeira R\$ 174.885,64 mais cara. No entanto, a economia em utilidades, na ordem de 3 milhões de reais anuais, já justifica este investimento logo no primeiro ano, mostrando o quão importante é a integração energética no âmbito da engenharia de processos e seu potencial como instrumento para redução de custos operacionais.

No entanto, cabe ponderar que não foi levado em consideração neste trabalho o investimento maior em tubulações e com os misturadores e divisores de fluxo presentes na unidade integrada. Assim, os resultados obtidos podem ser considerados apenas como preliminares.

Além disso, não foi analisado o aumento do custo em manutenção verificado nas redes de trocadores integrada e, também, não levou-se em consideração o aumento da robustez na malha de controle deste processo e o aumento do custo com bombeamento das correntes que foram integradas, mas que se encontram distantes na unidade.

## 5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se avaliar a potencialidade de integração dos condensadores e refeedores das colunas.

Além disso, sugere-se desenvolver um trabalho empregando dados de atividade binária entre os componentes envolvidos, que atualmente não estão disponíveis na literatura.

Outro ponto crucial é avaliar o aumento no custo operacional com energia no bombeamento das correntes na unidade integrada, levando em conta que estas correntes estão alocadas distantes uma das outras, tendo em vista que este trabalho se limitou a avaliar somente o preço dos trocadores e a economia com utilidades.

# Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, "**Boletim Anual dos Preços de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis nos Mercados Nacional e Internacional**", 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, "**Anuário Estatístico**", 2006-2011. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acesso em: 29 jul. 2012.

ATABANI, A. E., SILITONGA, A. S., BADRUDDIN, I. A., MAHLIA, T. M. I., MASJUKI, H. H., MEKHILEF, S., "**A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics.**", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 2070-2093, 2012.

BANCO CENTRAL DO BRASIL, "**Boletim Anual**", Brasília, 2011. Disponível em: <<http://www.bcb.gov.br/?BOLETIM>>. Acesso em: 29 jul. 2012.

BARALDI, A., "**Monitoramento do Desempenho Térmico de Trocadores de Calor Duplo Tubo**", 2011.

BERTOLDI, C., SILVA, C., BERNARDON, J.P., CORAZZA, M.L., FILHO, L.C., OLIVEIRA, J.V. e CORAZZA, F.C., "**Continuous Production of Biodiesel from Soybean Oil in Supercritical Ethanol and Carbon Dioxide as Cosolvent**", *Energy Fuels*, 23, pp. 5165-5172, 2009.

BROLL, D., KAUL, C., KRAMER, A., KRAMER, P., RICHTER, T., JUNG, M. VOGEL, H., ZEHNER, P., "**Chemistry in supercritical water**", *Angew. Chem. Int.*, Ed.38, pp. 2998-3014, 1999.

CAO, W, HAN, H. e ZHANG, J., "**Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent**", *Fuel*, 84, pp. 347-351, 2005.

CERETO, A. C., **"Integração Energética da Rede de Trocadores de Calor em Extração por Solvente para a Produção de Farelo Branco de Soja"**, Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 2004.

D'IPPOLITO, S.A., YORI, J.C. ITURRIA, M.E., PIECK, C.L. e VERA,C.R., **"Analysis of a Two-Step, Noncatalytic, Supercritical Biodiesel Production Process with Heat Recovery"**, *Energy & Fuels*, 21, pp. 339-346, 2007.

DASARI, M.A., GOFF, M.J., e SUPPES, G.J., **"Noncatalytic alcoholysis kinetics of soybean oil"**, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 80, 2, pp.189-192, 2003.

DEMIRBAS, A., **"Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol."**, *Energy Conversion and Management*, 43, pp. 2349-2356, 2002.

DEMIRBAS, A., **"Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification"**, *Energy Conversion and Management*, 50, pp. 923-927, 2009.

DEMIRBAS, A. (b), **"Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines"**, *Springer-Verlag*, London, 2008.

DIMIAN, M. C., **"Integrated Design and Simulation of Chemical Processes: Chapter 2 Introduction in process simulation"**, *Elsevier*, 13, 33, 2003.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (a), **"Consolidação de Bases de Dados do Setor de Transporte: 1970-2010"**, Rio de Janeiro, 2012.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (b), **"Análise da Conjuntura dos Biocombustíveis."**, Rio de Janeiro, 2012.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, **"Balanço Energético Nacional 2011: Ano base 2010"**, Rio de Janeiro, 2011.

FALCÃO, P. W. C., "**Produção de biodiesel em meio supercrítico**", Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, 2011.

FEDERAÇÃO NACIONAL DA DISTRIBUIÇÃO DE VEÍCULOS AUTOMOTORES (FENABRAVE), "**Anuário**", 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012.

FRANK, E. U., DEUL, R., "**Dielectric behavior of methanol and related polar fluids at high pressures and temperatures**", *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 66, pp. 191-198, 1978.

GLIŠIĆ, S. e SKALA, D., "**Phase transition at subcritical and supercritical conditions of triglycerides methanolysis**", *Journal of Supercritical Fluids*, 54, pp. 71-80, 2010.

GLIŠIĆ, S. e SKALA, D., "**The problems in design and detailed analysis of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions**", *Journal of Supercritical Fluids*, 49, pp. 293-301, 2009.

HAN, H., CAO, W. e ZHANG, J., "**Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent**", *Process Biochemistry*, 40, pp. 3148-3151, 2005.

HE, H., TAO, W. e ZHU, S., "**Continuous production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process**", *Fuel*, 86, pp. 442-447, 2007.

IMAHARA, H., MINAMI, E., HARI, S. e SAKA, S., "**Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol**", *Fuel*, 87, pp. 1-6, 2008.

KEMP, I. C., "**Pinch Analysis and Process Integration: A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy**", *iChemE*, 2a Edição, 2007.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V., "**Biodiesel Handbook**", *AOCS Press*, 2a Edição, 2010. Acesso em: 30 jul de 2012.



KUSDIANA, D., SAKA, S. (a), **"Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment"**, *Bioresource Tech.*, 91, pp. 289-295, 2004.

KUSDIANA, D., SAKA, S. (b), **"Catalytic Effect of Metal Reactor in Transesterification of Vegetable Oil"**, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 81, pp.103-104, 2004.

KUSDIANA, D., SAKA, S., **"Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol"**, *Chemical Eng. Jpn.*, 34, p. 383-387, 2001.

LEVENSPIEL, O., **"Engenharia das Reações Químicas"**, Edgard Blucher, São Paulo, 2000.

MADRAS, G., KOLLURU, C. e KUMAR, R., **"Synthesis of biodiesel in supercritical fluids"**, *Fuel*, 83, pp. 2029-2033, 2004.

MARCOCCIA, R., **"A participação do etanol brasileiro em uma nova perspectiva na matriz energética mundial."**, Dissertação de mestrado, São Paulo, 2007.

MENEZES, T.J.B., **"Etanol o combustível do Brasil"**, Editora Agronômica Ceres, São Paulo, 1980.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, **"Anuário Estatístico da Agroenergia."**, Brasília, 2011.

MIRANDA, J. C. C., **"Criação do Banco de Dados, Simulação e Análise Energética do Processo de Produção do Biodiesel de Soja, Mamona e Pinhão Manso"**, Dissertação de Mestrado, Campinas, 2011.

PADULA, A. D., SANTOS, M. S., FERREIRA, L., BORENSTEIN, D., **"The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects"**, *Energy Policy*, 44, pp. 395-405, 2012.

PERLINGEIRO, C.A.P., **"Engenharia de Processos: Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos"**, Edgard Blucher, São Paulo, 2005 (Capítulos 2 e 5).

PINNARAT, T. e SAVAGE, P.E., "**Assessment of Noncatalytic Biodiesel Synthesis using Supercritical Reaction Conditions**", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, pp. 6801-6808, 2008.

POUSA, G. P. A. G., SANTOS, A. L. F., SUAREZ, P. A. Z., "**History and policy of biodiesel in Brazil**", *Energy Policy*, 35, pp. 5393-5398, 2007.

RAFAEL, J. M. B. F., "**Aplicação de Ferramentas de Simulação de Processos**", 2011.

RATHORE, V. e MADRAS, G., "**Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide**", *Fuel*, 86, pp. 2650-2659, 2007;

SANTOS, W.L., "**Produção não catalítica de biodiesel etílico em meio supercrítico contínuo com e sem cossolvente**", Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, Brasil, 2009.

SHARMA, Y. C., SINGH, B., UPADHYAY, S.N., "**Advancements in development and characterization of biodiesel: a review.** ", *Fuel*, 87, pp.2355–2373, 2008.

SILVA, C., CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J.V. e FILHO, L.C., "**Continuous Production of Soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor**", *Fluid Processing Technology*, 91, pp. 1274-1281, 2010.

SILVA, C., WESCHENFELDER, T.A., ROVANI, S., CORAZZA, F.C., CORAZZA, M.L., DARIVA, C. e OLIVEIRA, J.V., "**Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean in Compressed Ethanol**", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, pp. 5304-5309, 2007.

SILVA, M. L., "**Aplicação da análise Pinch na síntese de redes de trocadores de calor flexíveis.** ", Dissertação de mestrado (UNICAMP), São Paulo, 1995.

SINGH, S. P., SINGH, D., "**Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review**", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, pp. 200-216, 2009.

SONG, E-S., LIM, J-W., LEE, H-S. e LEE, Y-W., "**Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol**", *J. Supercritical Fluids*, 44, pp. 356-363, 2008.

STIDHAM, W. D., SEAMAN, D. W., DANZER, M. F., "**Method for preparing a lower alkyl ester product from vegetable oil.**", *U.S. Patent 6, 127, 560*, 2000.

TAN, K.T., LEE, K.T. e MOHAMED, A.R., "**Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction**", *The Journal of Supercritical Fluids*, 53, pp. 89-91, 2010.

TOLMASQUIM, M. T., GUERREIRO, A., GORINI, R., "**Matriz energética brasileira: uma prospectiva.**", *Novos estud. - CEBRAP*, 2007, n.79, pp. 47-69.

VALLE, P., VELEZ, A., HEGEL, P., MABE, G. e BRIGNOLE, E. A., "**Biodiesel production using supercritical alcohols in batch and continuous reactors**", In *Proceedings to 23<sup>rd</sup> InterAmerican Confederation of Chemical Engineering Congress*, Philadelphia, USA, 2008.

van KASTEREN, J.M.N. e NISWORO, A.P., "**A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification**", *Resources, Conservation and Recycling*, 50, pp. 442-458, 2007.

VARANDA, M.G., PINTO, G., MARTINS, F., "**Life cycle analysis of biodiesel production.**", *Fuel Process. Technol.*, 92, pp. 1087-1094, 2011.

VARMA, M.N. e MADRAS, G., "**Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids**", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, pp. 1-6, 2007.

VEIGA FILHO, A. A., RAMOS, P., "**PROÁLCOOL e evidências de concentração na produção e processamento de cana-de-açúcar.** ", *Informações Econômicas*, São Paulo, 2006, v.36, n.7.

VIEITEZ, I., SILVA, C., BORGES, G.R., CORAZZA, F., CORAZZA, M., FIAMETTI, K.G., OLIVEIRA, J.V., GROMPONE, M. e JACHMANIÁN, I., "**Efecto de la concentración de agua en la síntese de biodiesel en etanol supercrítico**", XII Congreso Latinoamericano de Grasas y Aceites, 12-14, Florianópolis, Brasil, Noviembre de 2007.

WARABI, Y., KUSDIANA, D. e SAKA, S. (a), "**Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols**", *Bioresource Tech.*, 91, pp. 283-285, 2004.

WARABI, Y., KUSDIANA, D. e SAKA, S. (b), "**Biodiesel Fuel from Vegetable Oil by Various Supercritical Alcohols**", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 113-116, pp. 793-801, 2004.

WEN, D., JIANG, H. e ZHANG, K., "**Supercritical fluids technology for clean production**", *Progress in Nature Science*, 19, pp. 273-284, 2009.

WIMMER, T., "**Process for the production of fatty acid esters of lower alcohols**", *U.S. Patent* 5, 399, 731, 1995.