



SIMULAÇÃO DE CENÁRIOS ACIDENTAIS: UNIDADE DE SEPARAÇÃO DE BIODIESEL

Aline Mourão de Araujo Sartori

Viviane Ananias Moreira

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. Carlos André Vaz Jr, D.Sc.

Thiago Coelho D'Avila, Eng. Qui.

Fevereiro de 2014

SIMULAÇÃO DE CENÁRIOS ACIDENTAIS: UNIDADE DE SEPARAÇÃO DE BIODIESEL

Aline Mourão de Araujo Sartori

Viviane Ananias Moreira

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

Aprovado por:

Etel Kameda

Florian Alain Yaniek Pradelle

Silvia Maria Cruzeiro da Silva

Orientado por:

Carlos André Vaz Junior, D. Sc.

Thiago Coelho D'Avila, Eng. Qui.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2014

Sartori, Aline Mourão de Araujo.

Moreira, Viviane Ananias.

Simulação de cenários acidentais: unidade de separação de biodiesel/ Aline Mourão de Araujo Sartori; Viviane Ananias Moreira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014

xi, 66 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química, 2014

Orientadores: Carlos André Vaz Junior e Thiago Coelho D’Avila.

1. Biodiesel. 2. Processos de Separação. 3. Segurança de Processos. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Carlos André Vaz Junior e Thiago Coelho D’Avila. I. Simulação de cenários acidentais: unidade de separação de biodiesel.

Dedico este trabalho à minha eterna garotinha Minie.

Há um ano nos deixou para ir a um lugar melhor.

Viviane

Dedico este trabalho à minha família,
que sempre esteve ao meu lado pelos caminhos da vida,
apoiando e acreditando, principalmente aos meus pais Paulo Humberto e Elza
e meu irmão João Gabriel. Amo vocês!

Aline

Agradecimentos - Viviane

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus. Sem a força e vontade Dele não seria possível obter todas as vitórias da minha vida.

Agradeço eternamente aos meus queridos pais, Vânia e Marcos, por todo amor, carinho e amizade. Apoiaram-me em todas as fases da minha vida e batalharam pela minha felicidade. Sem vocês, eu não teria chegado tão longe.

Ao meu namorado e melhor amigo Matheus. Agradeço por ter escolhido estudar na EQ, lugar onde nos conhecemos. Agradeço também por todo apoio e compreensão ao longo desta etapa, a primeira de muitas em nossas vidas juntos. Sem você, seu amor e companheirismo teria sido impossível.

À minha avó Irene e aos saudosos vovôs Tuninho, Landa e Antum. A presença de vocês foi fundamental ao meu crescimento pessoal.

À minha dinda Lu, dindão Marquinho e Tio Carlos, por todo o apoio e carinho ao longo da minha vida.

Às minhas melhores amigas Pri, Lena, Cris e Clara e à galera do “Noite do Baralho/Discípulos de Melquizedec”, pelas risadas e diversão ao longo desses últimos 10 anos de amizade.

Às minhas lindas “EQzetes” e aos lindos “Parças da EQ”. Vocês tornaram a faculdade mais fácil e divertida. Esses 5 anos não teriam passado tão rápido sem essa amizade forte e verdadeira que construímos.

Aos meus queridos orientadores, Carlos André e Thiago, por todo apoio e ensinamento dados ao longo desses últimos meses. Elaborar este projeto foi muito interessante e divertido com a presença de vocês.

À professora Suzana e todo o pessoal do Neitec por todo aprendizado e crescimento que tive ao longo desse último ano.

À linda família que formei em Coimbra, com meus recifenses e Paulista. Vocês contribuíram muito para o meu crescimento pessoal.

Aos demais que, de longe ou perto, por pouco ou muito tempo, também fizeram ou fazem parte da minha vida.

Agradecimentos – Aline

Agradeço à Deus pelo que conquistei até agora, e peço sabedoria para ir além.

Aos meus pais, pela paciência, compreensão e dedicação total. Além do apoio incondicional durante cada etapa da minha jornada, por confiarem em mim, e por todo amor doado.

Ao meu irmão, pela força e compreensão, nos bons e maus momentos, acreditando sempre.

Aos demais familiares por torcerem sempre pelo meu sucesso e me incentivarem

Aos meus orientadores, professor Carlos André Vaz Junior e Thiago Coelho D'Avila, pela confiança depositada, pelo incentivo e por compartilharem seus conhecimentos. Vocês são exemplos de profissionais para mim.

Aos meus colegas de faculdade, que se tornaram grandes amigos. Sem a ajuda, o carinho e a amizade de vocês nada disso seria possível.

À minha amiga e companheira de projeto final, Viviane, pelo empenho e dedicação durante todo o processo.

Aos meus amigos, de fora da vida acadêmica, que sempre torceram por mim e compreenderam as ausências. Foi muito importante poder contar com vocês.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Química.

SIMULAÇÃO DE CENÁRIOS ACIDENTAIS: UNIDADE DE SEPARAÇÃO DE BIODIESEL

Aline Mourão de Araujo Sartori

Viviane Ananias Moreira

Fevereiro, 2014

Orientadores: Prof^o. Carlos André Vaz Junior, D.Sc

Thiago Coelho D'Avila, Eng. Qui.

A economia brasileira apresenta grande dependência em relação ao transporte rodoviário de cargas. Este transporte, concentrado no uso de caminhões, emprega como combustível o diesel. Devido a diversos fatores como esgotamento de reservas de petróleo, necessidade de importar diesel, e os impactos ambientais crescentes causados pelo uso deste combustível, faz-se necessária a busca por combustíveis renováveis, de origem nacional e menos poluentes. O Brasil, um país que dispõe de grandes extensões de terras cultiváveis, tem no uso da biomassa uma possível solução para geração de combustíveis, através da produção do biodiesel. A produção em larga escala de biodiesel é frequentemente apontada como uma solução para promover o desenvolvimento do campo e reduzir impactos ambientais. Porém nenhuma indústria é livre de riscos. Para avaliar melhor esta questão o presente trabalho simulou inicialmente as etapas de separação e purificação presentes uma planta de produção de biodiesel por rota metílica e etílica. A partir da simulação de processos foi possível estabelecer com precisão as condições operacionais de equipamentos e correntes de toda a planta. Uma vez a planta caracterizada, foi realizada uma Análise Preliminar de Riscos (APR). Para maior precisão na avaliação dos cenários mais severos apontados na APR, fez-se uso de software simulador de eventos acidentais. Grandes vazamentos de material tóxico foram simulados no software ALOHA, de modo a verificar a dispersão de gases e a severidade com a qual população vizinha à planta é atingida. Concluiu-se que, apesar da toxicidade de alguns produtos envolvidos, mesmo cenários bastante severos em termos de acidentes de processos geraram poucos efeitos sobre a população vizinha. Embora maiores estudos toxicológicos sobre o biodiesel ainda se façam necessários, a integração de ferramentas como simuladores de processos e de simulação de acidentes apresenta um potencial complementar a análises de riscos.

ÍNDICE

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 - Objetivo do trabalho	2
1.2 - Estrutura do trabalho	3
Capítulo 2 - Revisão bibliográfica	4
2.1 - O surgimento e crescimento do biodiesel no Brasil	4
2.2 - Vantagens	8
2.3 - Desvantagens	9
2.4 - Matérias Primas	10
2.5 - Processo de produção do biodiesel	15
2.5.1 - Preparo da matéria-prima	15
2.5.2 - Reação de transesterificação	16
2.5.3 - Separação de fases e recuperação dos seus constituintes	17
2.5.4 - Processo de separação por evaporação	18
2.5.5 - Processo de separação por destilação	18
2.5.6 - Processo de separação por extração líquido-líquido	20
Capítulo 3 - Simulação do processo de separação e purificação do biodiesel	22
3.1 - Metodologia	22
3.2 - Rota Metílica	22
3.2.1 - Caracterização do pseudocomponente e modelo termodinâmico	22
3.2.2 - Unidade Proposta	24
3.3 - Rota Etílica	27
Capítulo 4 - Segurança do Processo	30
4.1 - Análise Preliminar de Riscos (APR)	30
4.1.1 - Realização da Análise Preliminar de Riscos da planta de separação de biodiesel – rota metílica	33
4.1.2 - Classificação de substâncias químicas conforme sua periculosidade	33
4.1.3 - Avaliação de perigos, causas, efeitos e categorias	33
4.2 - Índices empregados em segurança emergencial e ocupacional	36
4.2.1 - Toxicologia emergencial	36
4.2.2 - Toxicologia ocupacional	39
4.3 - Dispersão de gás em um cenário acidental: software e modelos teóricos	40
4.3.1 - ALOHA	41

4.3.2 - Modelos de dispersão	43
4.4 - Simulação de cenários acidentais do processo de separação do biodiesel	48
4.4.1 - Parâmetros climáticos	48
4.4.2 - Parâmetros de projeto	51
4.4.3 - Cenários simulados.....	52
Capítulo 5 - Resultados e discussões	55
5.1 - Metanol.....	55
5.2 - Biodiesel	58
5.3 - Classificação de severidade e risco do presente estudo.....	60
Capítulo 6 - Conclusão	62
Referências Bibliográficas.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Cronograma Original dos Teores de Biodiesel	6
Figura 2: Produção de biodiesel - B100 por produtor - 2005-2013 (bep)	7
Figura 3: Plantas de biodiesel autorizadas para operação	8
Figura 4: Culturas candidatas à produção de biodiesel	13
Figura 5: Perfil nacional das matérias primas usadas na produção de biodiesel.....	14
Figura 6: Fluxograma do processo de produção do biodiesel.	15
Figura 7: Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo	16
Figura 8: Exemplo de evaporador de tubos verticais..	19
Figura 9: Esquema de uma coluna de destilação.....	19
Figura 10: Representação da primeira parte do algoritmo proposto por Eric Carlson.	24
Figura 11: Fluxograma representando o processo de separação e purificação (rota metílica, em meio alcalino)	25
Figura 12: Fluxograma representando o processo de separação e purificação do biodiesel	26
Figura 13: Fluxograma representando o processo de separação e purificação (rota etílica, em meio alcalino)	28
Figura 14: fluxograma do processo de separação do biodiesel (rota metílica) e suas correntes de metanol e biodiesel destacadas.....	36
Figura 15: Distribuição e espalhamento do modelo gaussiano, em um gráfico de Concentração X Distância <i>Crosswind</i>	44
Figura 16: Sistema de coordenadas para a equação de nuvem gaussiana	44
Figura 17: Espalhamento do gás denso, como consequência da ação da gravidade.	47
Figura 18: Representação anual da temperatura na Vila Militar.	49
Figura 19: Representação anual da umidade relativa do ar da Vila Militar.	49
Figura 20: Representação anual da direção do vento na Vila Militar.	50
Figura 21: Representação anual da velocidade do vento na Vila Militar.	50
Figura 22: Planta de biodiesel, utilizando metanol como reagente, e suas correntes sujeitas a vazamento em destaque.	52
Figura 23: Mensagem dada pelo ALOHA, após rodar a simulação do caso 1 - metanol..	55
Figura 24: Simulação do caso 2 - metanol, com a região do PAC-1 destacada em amarelo.	56
Figura 25: Simulação do caso 3 - metanol, mostrando TWA e STEL.	57
Figura 26: Simulação do caso 4 - metanol, com aumento da carga de entrada, mostrando TWA e STEL.....	58

Figura 27: Simulação do caso 1 - biodiesel, mostrando TWA e STEL.....	59
Figura 28: Simulação do caso 2 - biodiesel, com aumento da carga de entrada, mostrando TWA e STEL.....	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Preços de óleos usados na produção de biodiesel em 2007.....	14
Tabela 2: Vantagens e desvantagens das rotas metflica e etflica.....	17
Tabela 3: Algumas propriedades da triolefna.	23
Tabela 5: Condições e composições das correntes (rota metflica, em meio alcalino).....	27
Tabela 6: Condições e composições das correntes (rota etflica, em meio alcalino).....	28
Tabela 7: Modelo de planilha da Análise Preliminar de Riscos.....	31
Tabela 8: Categorias de frequências dos cenários usadas da APR.....	31
Tabela 9: Categorias de severidade dos cenários da APR.....	32
Tabela 10: “Matriz de Risco”.	32
Tabela 11: APR do presente estudo.....	34
Tabela 12: Valores de toxicologia para o metanol.	40
Tabela 13: Fontes e cenários do ALOHA.	42
Tabela 14: Classes de estabilidade atmosférica.....	45
Tabela 15: Classes de estabilidade, conforme condições atmosféricas.....	45
Tabela 16: Coeficientes de dispersão de Pasquill-Gifford.	46
Tabela 17: Parâmetros climáticos da região da estação meteorológica da Vila Militar....	50
Tabela 18: Cenários de vazamento de metanol simulados.	52
Tabela 19: Cenários de vazamento de biodiesel simulados.	53
Tabela 20: Comparação entre AEGL 1, 2 e 3 do etanol e metanol.	56
Tabela 21: APR completa da planta de separação de biodiesel – rota metflica	61

Capítulo 1 - Introdução

Um quarto da energia consumida no mundo é destinada ao transporte. No caso específico do transporte este consumo se dá principalmente na forma de combustíveis líquidos de origem fóssil como gasolina, querosene de aviação e diesel. Porém alguns fatores como esgotamento das reservas de petróleo e suas conseqüentes elevações de preços, além dos impactos ambientais, têm levado à busca pela implementação de combustíveis alternativos, como o biodiesel [MONTEIRO, 2013].

Os combustíveis fósseis derivados do petróleo estão se esgotando devido ao intenso uso, conseqüentemente, os preços tendem a ficar cada vez mais elevados. Por isso, faz-se necessária a busca por combustíveis renováveis, que consigam suprir a demanda energética mundial de forma economicamente viável e sem afetar de maneira destrutiva o meio-ambiente. É dentro deste contexto que surgem os biocombustíveis, gerados a partir de biomassa. O Brasil é rico em biomassa, tornando-se promissor na produção do biodiesel.

O uso do biodiesel como combustível alternativo tem muitos méritos. Trata-se de um combustível derivado de recurso renovável e doméstico, o que atenua a dependência das importações de combustíveis petrolíferos. É biodegradável e pouco tóxico. Comparado ao diesel, o biodiesel tem um perfil de emissões de combustão mais favorável em diversos aspectos, com baixo nível de emissões de monóxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos não queimados [ZHANG *et al*, 2003]. Em termos de segurança de processos, o biodiesel tem um ponto de flash¹ relativamente alto (150 °C), o que o torna mais seguro no transporte e no manuseio que o diesel de petróleo, que oscila geralmente entre 52°C e 96°C [KRAWCZYK, 1996]. Os méritos do biodiesel o tornam uma boa alternativa aos combustíveis à base de petróleo, levando a sua utilização em muitos países, especialmente em áreas ambientalmente sensíveis [ZHANG *et al*, 2003].

O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, obtido a partir do tratamento desses óleos com metanol ou etanol, pela ação de um catalisador, através de uma reação de transesterificação. Ao final da reação, a mistura

¹ Ponto de flash é a menor temperatura na qual um combustível libera vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável possível de sofrer ignição.

é transferida para um decantador para assim ser feita a separação das fases obtidas. A fase leve representa o biodiesel e a fase densa representa o glicerol. Ou seja, a fase superior é composta por biodiesel, álcool remanescente da reação de transesterificação e outros contaminantes. A fase inferior é uma mistura de água e glicerol, resíduos da reação de transesterificação [TORRES *et al.*, 2006].

Embora ambientalmente interessante, o processo de produção do biodiesel pode apresentar problemas em termos de segurança de processos, e deve ser tratado como qualquer outro processo químico. Essa observação é especialmente válida quando da utilização de compostos sabidamente perigosos, como o metanol. Fatores como inflamabilidade e toxicologia precisam ser considerados.

O crescimento rápido do setor de biodiesel, e a inserção de empresas oriundas de diferentes segmentos e com diferentes culturas de operação, também influenciam na segurança das usinas de biodiesel [II SEMINÁRIO DE BIODIESEL, 2010]. A saúde e a segurança vêm ganhando importância crescente, do mesmo modo que a questão ambiental [SILVA FILHO *et al.*, 2010]. Neste contexto, faz sentido analisar mais profundamente os riscos operacionais presentes em uma planta de produção de biodiesel.

1.1 - Objetivo do trabalho

Este trabalho teve como objetivo unir as potencialidades de duas abordagens distintas: o emprego de “simuladores de processo” e o uso “simuladores de cenários acidentais”.

Simuladores de processos visam dimensionar e simular plantas químicas em ambiente computacional. Fazem uso de modelos fenomenológicos típicos da engenharia química, tais como balanços de massa e energia, conceitos termodinâmicos e de cinética química, etc. Por outro lado, simuladores de cenários acidentais visam descrever os efeitos de possíveis eventos emergenciais, tais como vazamentos de compostos tóxicos ou inflamáveis, formação de nuvens inflamáveis ou tóxicas, explosões, incêndios, etc.

A partir de dados gerados pelo simulador de processo foram definidas as condições operacionais de cada corrente e equipamento da planta. Uma vez caracterizada a planta, diferentes cenários acidentais foram criados através da abordagem APR. Os cenários acidentais mais severos foram então simulados. Assim, software de simulação de cenários

acidentais foi alimentado com as condições operacionais obtidas no simulador de processos.

1.2 - Estrutura do trabalho

No capítulo 1 foi realizada uma breve introdução sobre o biodiesel e a importância da segurança de processos, além de conter a estrutura do trabalho. No capítulo 2 é realizada uma revisão bibliográfica, na qual é abordado o histórico do biodiesel no Brasil e as legislações a ele direcionadas. Aborda ainda o panorama da produção nacional, as vantagens e desvantagens do seu uso como combustível e as matérias-primas das quais o biodiesel pode ser obtido.

No capítulo 3 é feita a simulação das etapas de separação e purificação do processo de produção do biodiesel pelas rotas metilica e etilica, através do software de simulação UNISIM. Faz-se ainda a descrição de cada etapa analisada e das condições operacionais empregadas. Após, no capítulo 4, inicia-se a avaliação quanto a segurança do processo. Inicialmente desenvolve-se uma Análise Preliminar de Riscos (APR). Na sequência são apresentados e avaliados índices toxicológicos utilizados cenários de emergência e segurança ocupacional. Este capítulo também explica como é o funcionamento do software de simulação de cenários acidentais ALOHA, descrevendo suas ferramentas, metodologias e parâmetros.

No capítulo 5 são apresentados os resultados e discussões dos cenários simulados no UNISIM e no ALOHA. O risco à população vizinha à instalação industrial é avaliado. Por fim, no capítulo 6, são apresentadas as conclusões do presente trabalho.

Capítulo 2 - Revisão bibliográfica

2.1 - O surgimento e crescimento do biodiesel no Brasil

O petróleo tem origem fóssil, ou seja, não renovável e a sociedade mundial vem sendo dependente de seu uso já há muito tempo. Combustíveis derivados do petróleo são a principal fonte de energia do planeta. Desde a primeira crise internacional do petróleo, em 1973, em que sua alta de preço culminou em uma recessão nos Estados Unidos e Europa, governos de diferentes nações vêm adquirindo consciência a respeito dos problemas e limitações da produção e consumo de combustíveis não renováveis.

No Brasil, devido à grande diversidade de espécies oleaginosas, torna-se em teoria possível produzir biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais, além de óleos de frituras e sebos bovinos. [SILVA, 2010]

O uso de óleos vegetais como combustível é quase tão antigo como o motor diesel em si. Rudolph Diesel patenteou o seu motor em 1892, e introduziu o primeiro motor diesel destinado para funcionar com óleo vegetal em 1900, em que ele executou o motor com óleo de amendoim por várias horas com sucesso. No entanto, a alta viscosidade dos óleos vegetais era um problema a ser contornado. Em 1912, Diesel previu que, no futuro, o óleo vegetal seria um combustível tal qual o óleo diesel [SHAHID E JAMAL, 2008].

Os combustíveis alternativos já são estudados no Brasil desde a década de 20 pelo INT (Instituto Nacional de Tecnologia). Em meados da década de 70, a Universidade Federal do Ceará realizou pesquisas a fim de obter combustíveis alternativos. Foi descoberto um novo combustível a partir de óleos vegetais, com características semelhantes ao diesel convencional, o biodiesel. Destaca-se que o professor Expedito Parente é autor da primeira patente brasileira para produção de biodiesel e de querosene vegetal de aviação [LIMA, 2005].

Com o envolvimento de outras instituições de pesquisas, da Petrobrás e do Ministério da Aeronáutica, foi criado o PRODIESEL em 1980. O combustível foi testado por fabricantes de veículos a diesel. Em 1983, o Governo Federal, motivado pela alta nos preços de petróleo, lançou o Programa de Óleos Vegetais - OVEG, responsável por testar, em diversos veículos, a utilização de biodiesel puro e misturas combustíveis de biodiesel com diesel tradicional [LIMA, 2005].

Em 2004 foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) que tem como objetivo, segundo o governo federal, implementar de forma sustentável, técnica e economicamente viável a produção e uso do biodiesel no país.

O PNPB apresenta, também, ênfase na inclusão social e desenvolvimento regional, através de geração de empregos no campo. No início de 2005, a lei nº 11.097 (aprovada em 13/01/2005) tornou obrigatória a adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Assim, foi através de lei que o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira. A Agência Nacional de Petróleo (ANP) passou a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e tornou-se o órgão responsável pela regulação e fiscalização do produto, além do seu transporte, estocagem, importação, exportação, distribuição, revenda e comercialização [MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2014].

O biocombustível está presente nos postos de abastecimento em misturas com o diesel mineral. E essas composições são conhecidas como “fator B” ou BX, em que B provem de *blend* (termo em inglês que significa mistura) e X representa o percentual volumétrico de biodiesel em diesel.

Atualmente, existem os seguintes fatores de mistura:

- Biodiesel a **2%** é rotulado **B2**
- Biodiesel a **5%** é rotulado **B5**
- Biodiesel a **20%** é rotulado **B20**
- Biodiesel a **100%** é referido como **B100**

Portanto, quanto maior o “fator B”, maior é a quantidade de biodiesel presente. Destaca-se que até o diesel B20, em que a mistura consiste em 20% de biodiesel e 80% de diesel mineral, os motores atuais não necessitam de modificações mecânicas. Acima desta composição, segundo pesquisas, pode ocorrer perda de desempenho e problemas relativos à manutenção caso não haja modificação [BERARDINELLI E D’AVILA, 2011].

Ressalta-se que o diesel tem grande importância na economia brasileira, sendo constatada a dependência do país em relação às rotas rodoviárias de transportes de cargas, cujo combustível mais utilizado é o diesel.

A figura 1 ilustra o cronograma original para a fixação de teores de biodiesel a serem inseridos no óleo diesel.



Figura 1: Cronograma Original dos Teores de Biodiesel.
Fonte: IX SEMINÁRIO NACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEL NO BRASIL, 2008

Esses dados sofreram duas modificações importantes. O uso do combustível B3 ocorreu até junho de 2009. A partir de então passou a ser obrigatório o combustível B4. Apesar de ser mostrado na figura 1 que o combustível B5 seria obrigatório a partir de 2013, a sua obrigatoriedade foi antecipada para 1º de janeiro de 2010, passando a ser comercializado dessa forma em todos os postos de combustíveis até os dias atuais. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) [ANP, 2013].

A figura 2 mostra a evolução anual produção nacional de biodiesel puro. Vale ressaltar a crescente produção nos últimos anos, decorrente do maior consumo de diesel como combustível rodoviário e das exigências legais quanto a proporção de biodiesel na mistura. Pode-se observar na figura que a produção anual em 2013 foi de aproximadamente 18.700.000 m³.

Para atender essa demanda crescente, atualmente existem sessenta e quatro plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País. Destas, sessenta e duas autorizadas a comercializar o biodiesel produzido e duas autorizadas somente para operação. Há ainda duas novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e quatro plantas de biodiesel autorizadas para aumento da capacidade de produção. Após o

término dessas obras e regulamentações, a capacidade total de produção de biodiesel autorizada poderá ser aumentada em 6% [ANP, 2013].

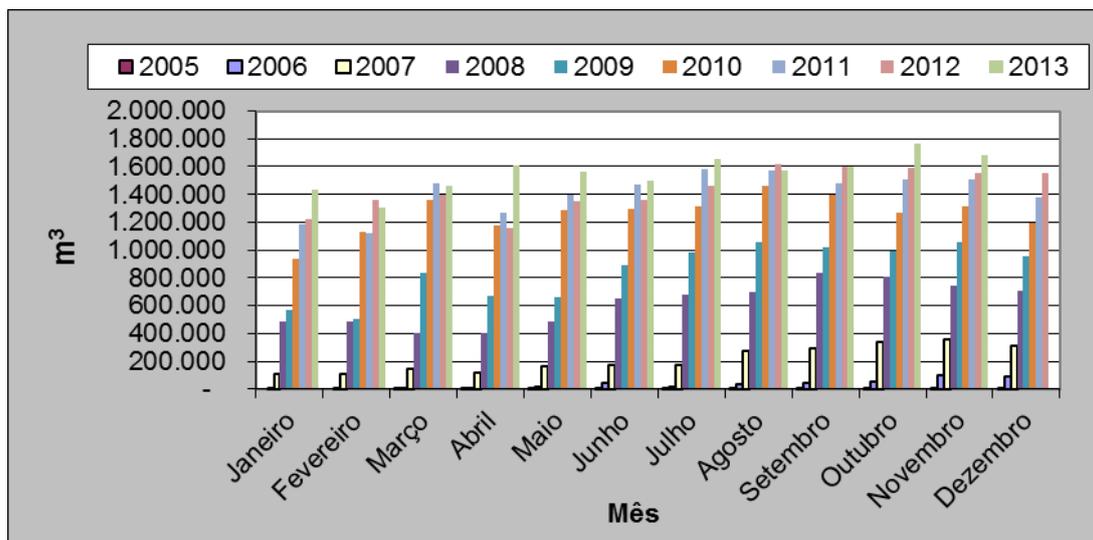


Figura 2: Produção de biodiesel - B100 por produtor - 2005-2013 (bep)
 Fonte: ANP, conforme Resolução ANP nº 07/2008, 13-01-2014

A figura 3 mostra o mapa com a localização das plantas produtoras juntamente com sua respectiva capacidade de produção.

É importante notar que o consumo de biodiesel ocorre, principalmente, no setor rodoviário. Simultaneamente as regiões mais industrializadas e com maior densidade populacional são as regiões sul, sudeste e centro-oeste, e por isso, há maior necessidade de transporte de cargas e pessoas. Isso explica a maior quantidade de plantas nas regiões sul, sudeste e centro-oeste. Deste modo, ocorre maior necessidade de transporte de cargas e pessoas, e conseqüentemente, consumo de biodiesel nessas regiões.

Apesar de possuir menor área que as demais regiões, o sul é um importante polo agrícola e econômico com boa infraestrutura de transportes. A soja, principal oleaginosa do país, se desenvolveu a partir dessa região. A capacidade produtiva de biodiesel na região aumentou nos últimos anos, atrelada à vantagem de proximidade dos centros produtores de matéria-prima [CASTRO *et al*, 2010].

A região sudeste é o grande centro consumidor de matérias-primas agrícolas do Brasil. Sua demanda de biodiesel está em constante crescimento, considerando que o sudeste é uma região com maiores nível de industrialização e densidade populacional, onde há um maior apelo pela questão ambiental de redução dos problemas de poluição causados pelos combustíveis fósseis. Adicionalmente, a localização de usinas de

biodiesel nesta região pode ser vantajosa devido à proximidade das refinarias de petróleo, o que facilitaria a mistura com o diesel [CASTRO *et al*, 2010].

A região centro-oeste é responsável por uma parte significativa da produção do país de soja, algodão, gordura bovina, entre outras matérias-primas para a produção de biodiesel. Por isso, a região concentra um grande número de usinas processadoras de óleo e ostenta o maior volume de biodiesel produzido no país. A capacidade de produção do centro-oeste está em aumento contínuo [CASTRO *et al*, 2010].

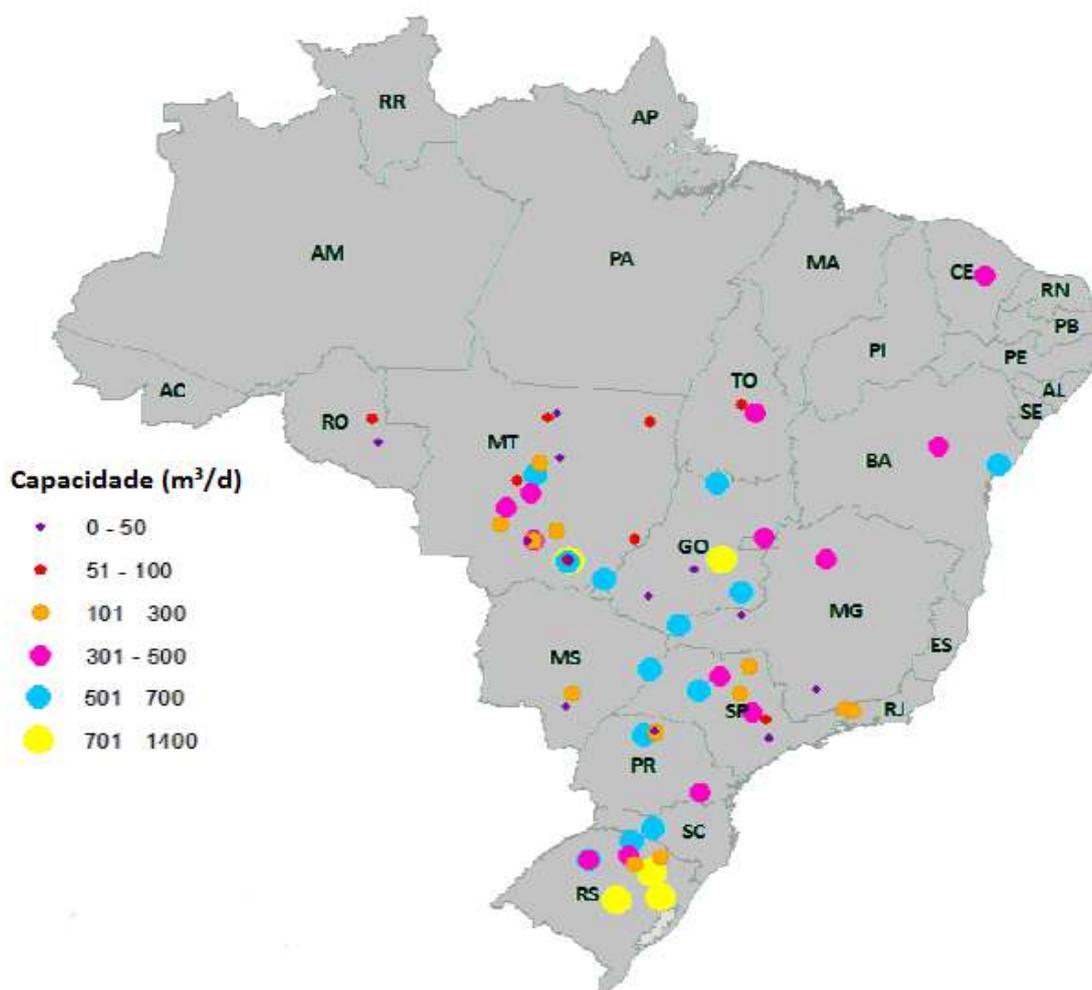


Figura 3: Plantas de biodiesel autorizadas para operação. Fonte: BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL, dezembro de 2013.

2.2 - Vantagens

A produção e consumo de biodiesel são frequentemente atrelados a inúmeros benefícios, tanto sociais quanto ambientais. Como benefício social pode ser mencionado a ampla geração de empregos, pois segundo estudos desenvolvidos pelos Ministério do Desenvolvimento Agrário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento,

Ministério da Integração Nacional e Ministério das Cidades, para cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar podem ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo, contribuindo assim para a diminuição do êxodo rural [LIMA, 2005].

Outra vantagem brasileira é a riqueza em biomassa em grande parte do território nacional, sendo possível a obtenção do biodiesel a partir de diversas fontes de matérias-primas, como a soja.

Já como benefício ambiental pode ser citado a queima “mais limpa” e mais completa desse biocombustível em relação aos combustíveis fósseis, gerando menos poluição no ar e consumindo menor quantidade de oxigênio [PETROBIO, 2013]. Além de reduzir as emissões de CO₂ em 7% com a utilização de B5 e 9% com a utilização de B20, reduz as emissões de gases de enxofre em 17% para o B5 e 25% para o B20. Ocorre a queda de 36% dos hidrocarbonetos não queimados e de até 68% dos materiais particulados e fuligens emitidos [PETROBIO, 2013]. Entretanto, há a emissão de compostos nitrogenados, NO_x, em maior quantidade na queima de biodiesel em relação ao diesel comum [PETROBIO, 2013]. A emissão de óxido de nitrogênio pode aumentar até 15% no uso do B100, podendo, contudo, ser reduzida com uso de aditivos ou alteração dos motores.

Além das vantagens já citadas, o fator segurança pode ser considerado. O biodiesel apresenta um risco de explosão inferior ao do diesel comum, visto que seu ponto de fulgor é acima de 150°C. Deste modo, seu transporte e armazenamento mais fácil por consequência.

2.3 - Desvantagens

Apesar das muitas vantagens, a utilização do biodiesel ainda apresenta desvantagens que precisam de cuidado e atenção. Dentre elas está o fato de que as lavouras de soja e dendê, cujos óleos podem ser empregados na produção de biodiesel, estão invadindo grandes áreas de florestas tropicais no Brasil e na Ásia, importantes para a biodiversidade mundial.

A utilização de fontes derivadas de espécies oleaginosas alimentícias acendeu um alerta e iniciou uma discussão envolvendo não apenas o ambiente, mas a segurança alimentar. Com o desenvolvimento de políticas de incentivo à produção do biodiesel em

grande escala e a necessidade de um aumento na utilização de terras para este fim, fez com que surgissem questionamentos a respeito de desmatamento de florestas preservadas e o desvio de produção de alimentos para atender o mercado de combustíveis. O resultado desta disputa pela produção de matéria-prima entre a indústria do biodiesel e a indústria do alimento poderia acabar se refletindo em seus preços [MENDES E COSTA, 2010]

Outro fator desfavorável está no principal subproduto formado na reação de transesterificação, a glicerina. Esta é formada em grandes quantidades, apresentando dificuldades comerciais, pois necessita de tratamento para retirada de impurezas e alcançar valor de mercado. Existem muitas pesquisas para reaproveitar esta glicerina (gliceroquímica), para formação de biogás por exemplo.

2.4 - Matérias Primas

O biodiesel é um combustível constituído de ésteres monoalquílicos, produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais. É obtido a partir do tratamento desses óleos com álcoois de cadeia curta, normalmente metanol ou etanol, pela ação de um catalisador, através de uma reação de transesterificação.

➤ Óleos vegetais

Todos os óleos vegetais considerados óleos fixos (que não se evaporam completamente quando deixados expostos ao ar) podem ser utilizados para a produção de biodiesel. Dentre as fontes desses óleos, pode-se mencionar polpa e amêndoa do coco de dendê, pinhão-manso, amêndoa do coco da praia, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, canola, soja, baga de mamona, caroço de algodão e grão de amendoim. A seguir estão detalhadas algumas destas matérias-primas, de acordo com BERGMANN *et al.* (2013).

O coco de dendê é uma cultura perene, produzido no norte do estado da Bahia e no estado do Pará. Dentre os óleos vegetais, o óleo de dendê é o principal candidato para a produção de biodiesel no Brasil no futuro. O óleo pode ser extraído da polpa (com teor de óleo de 20-22%) e da semente (com teor de 38-55%). No entanto, o país ainda precisa ser auto-suficiente em sua produção. Atualmente é necessário importar. Melhorias na gestão das culturas precisam ser feitas.

O pinhão-manso é uma cultura perene, tolerante a pouca água. É produzido nos estados de Minas Gerais, Bahia, Goiás, Mato Grosso, Maranhão, Rio de Janeiro e Tocantins. Os agricultores brasileiros já demonstraram interesse nesse tipo de cultura para a produção de biodiesel por causa do teor de óleo no núcleo das sementes (de aproximadamente 38%). No entanto, a falta de conhecimento técnico sobre o cultivo leva à baixa produtividade, pois não se tem conhecimento de como controlar as pragas.

O coco é uma cultura perene, encontrada entre os estados de Bahia e Rio Grande do Norte. A principal razão para o coco ter se tornado um candidato para a produção de biodiesel é o seu alto teor de óleo (58-65%). No entanto, são necessários altos investimentos para aumentar a produção de coco no Brasil viabilizando seu uso como matéria-prima para o biodiesel industrial.

O babaçu é uma cultura perene, originária do sudeste da Amazônia e atualmente produzido nos estados do Maranhão, Tocantins, Piauí e Pará. Possui alto teor de óleo em seu interior (aproximadamente 60%). O conhecimento de gestão dessa cultura é pequeno, com um custo alto de extração de óleo, pois é feito de forma manual.

O girassol é uma cultura anual, porém não consiste em uma das principais culturas brasileiras. Compete com a soja e o milho que são plantados no mesmo período do ano. A principal área de cultivo do país é a região central, com a grande parte da produção destinada para ração de pássaros, e muito pouco para a produção do biodiesel.

O óleo de canola é a matéria-prima de maior destaque mundial para a produção de biodiesel. A cultura de canola tem se expandido desde 2005 no sudeste do Brasil, quando a Embrapa desenvolveu culturas híbridas resistentes às pragas causadas pelos fungos. Seu teor de óleo é de 34-40%. No Brasil a produção deste óleo atualmente é destinada a indústria alimentícia, e seu uso para a produção de biodiesel é praticamente zero. No entanto, o governo brasileiro tem encorajado a inserção da cultura em outras regiões, como no centro-oeste, sendo uma alternativa para a soja.

A soja é uma cultura anual e sua semente possui em torno de 18-21% de óleo. Em 2011 o Brasil foi o segundo maior produtor mundial dessa cultura que é cultivada no centro-oeste, nordeste e sul do Brasil. O Brasil é o terceiro maior exportador de soja. O principal problema em ter a soja como fonte de matéria-prima para o biodiesel é o seu baixo teor de óleo se comparado com outras sementes.

A mamona é uma cultura anual, introduzida pelos portugueses no nordeste do Brasil. Possui uma ampla aplicação na indústria química e de cosméticos. Tem sido considerada para a produção de biodiesel, pois é resistente à seca e bem adaptada ao clima semiárido. Apesar de algumas propriedades químicas do óleo de mamona não serem favoráveis para a produção do biodiesel, pois torna a separação do glicerol formado com o biodiesel dificultada, a Petrobrás, em 2009, anunciou que tinha estabelecido essa produção. O teor de óleo da semente de mamona é de 39,6-59,5%.

O algodão é uma cultura anual e no Brasil é produzida nos estados de Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Bahia, São Paulo e Paraná. Seu teor de óleo é de 18-20%. É considerado uma boa opção para a produção do biodiesel devido ao seu preço baixo. Atualmente é a terceira matéria-prima mais empregada, somente atrás da soja e do sebo animal.

O amendoim é uma cultura perene, e se encontra nas regiões sudeste, sul, centro-oeste e nordeste. São Paulo é o estado com a maior produção. O teor de óleo encontrado é de 40-60% e foi a matéria prima do primeiro biodiesel, desenvolvido por Rudolph Diesel. Atualmente seu emprego é muito menor que o da soja. A princípio seu custo de produção é baixo, pois é bastante mecanizado, mas há custos elevados para combate de pragas.

Dentre as oleaginosas cultivadas no Brasil estão a soja, o algodão, o girassol, o amendoim e a mamona. Por já possuírem um mercado consolidado, não apresentam disposição imediata para utilização como matéria-prima na produção de biodiesel. Entretanto, diversos autores afirmam existirem no Brasil algo em torno de 90 milhões de hectares de terras ociosas devido à baixa qualidade das mesmas, mas aptas a receberem cultivos alternativos de oleaginosas como o pinhão-manso e a mamona. Na atualidade, já existem na região Norte do país, grandes cultivos de oleaginosas voltados especialmente para a produção de biodiesel, como é o caso da palma (dendê) no estado do Pará [FERRÉS, 2001].

A figura 4 retrata as áreas de plantação de oleaginosas no Brasil.

➤ Gorduras animais

Entre as gorduras animais que podem ser aplicadas no processo de produção do biodiesel destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó e a banha de porco. Essas gorduras apresentam estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais.

No entanto, um dos principais obstáculos ao uso de gordura animal na fabricação de biodiesel é o entupimento do motor, pois quando a temperatura do ambiente diminui, o combustível fica mais viscoso devido à precipitação da gordura. Atualmente, para evitar esse problema, usa-se o biodiesel de sebo bovino misturado ao de soja, ou aplicação de aditivos.

O sebo bovino é a segunda fonte de matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel, estando somente atrás da soja.



Figura 4: Culturas candidatas à produção de biodiesel. Fonte: Adaptado de BERGMANN *et al*, 2013.

➤ Óleos e gorduras residuais

Os óleos e gorduras residuais também podem ser utilizados como matéria-prima. Eles podem ser provenientes de lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios, esgotos municipais onde o sobrenadante é rico em matéria graxa etc.

O óleo de fritura reaproveitado representa grande potencial de oferta e pode suprir até 13% da demanda de biodiesel no Brasil, reduzindo os custos de produção em até 45% [ARAÚJO *et al*, 2013]. A tabela 1 compara os custos de alguns óleos empregados na produção de biodiesel em 2007. Pode-se notar que o custo do óleo de cozinha reaproveitado é duas a três vezes menor que alguns óleos virgens.

Tabela 1: Preços de óleos usados na produção de biodiesel em 2007.

Tipo de óleo	Preço (US dolar/ton)
Gorduras residuais	412
Óleo de canola	824
Óleo de cozinha reaproveitado	224
Óleo de dendê	703
Óleo de soja	771

Fonte: DEMIRBAS, A., 2008

Um levantamento primário feito do volume de óleos residuais de frituras que estão aptos a serem coletados revela um potencial de oferta no Brasil superior a 30 mil toneladas por ano. No entanto, essa fonte de matéria prima ainda é muito pouco utilizada, conforme figura 5.

Foram realizados estudos sobre a obtenção do biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais, o que seria uma alternativa ambientalmente muito favorável. Neste trabalho será usado como base um estudo no qual converteu-se óleo de canola residual em biocombustível.

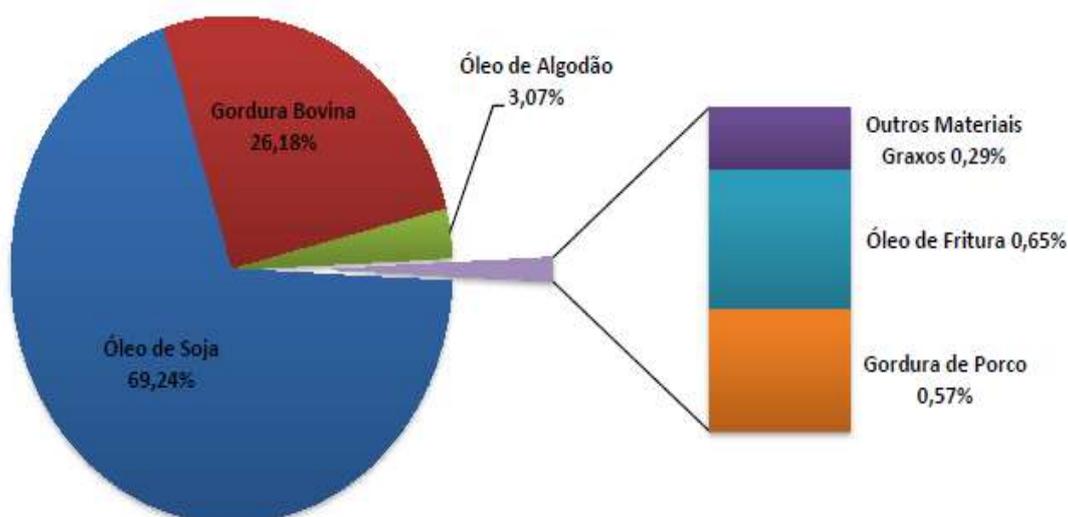


Figura 5: Perfil nacional das matérias primas usadas na produção de biodiesel. Fonte: BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL, dezembro de 2013.

2.5 - Processo de produção do biodiesel

A principal rota de produção de biodiesel é através da reação de transesterificação. A rota é mostrada no fluxograma simplificado na figura 6.

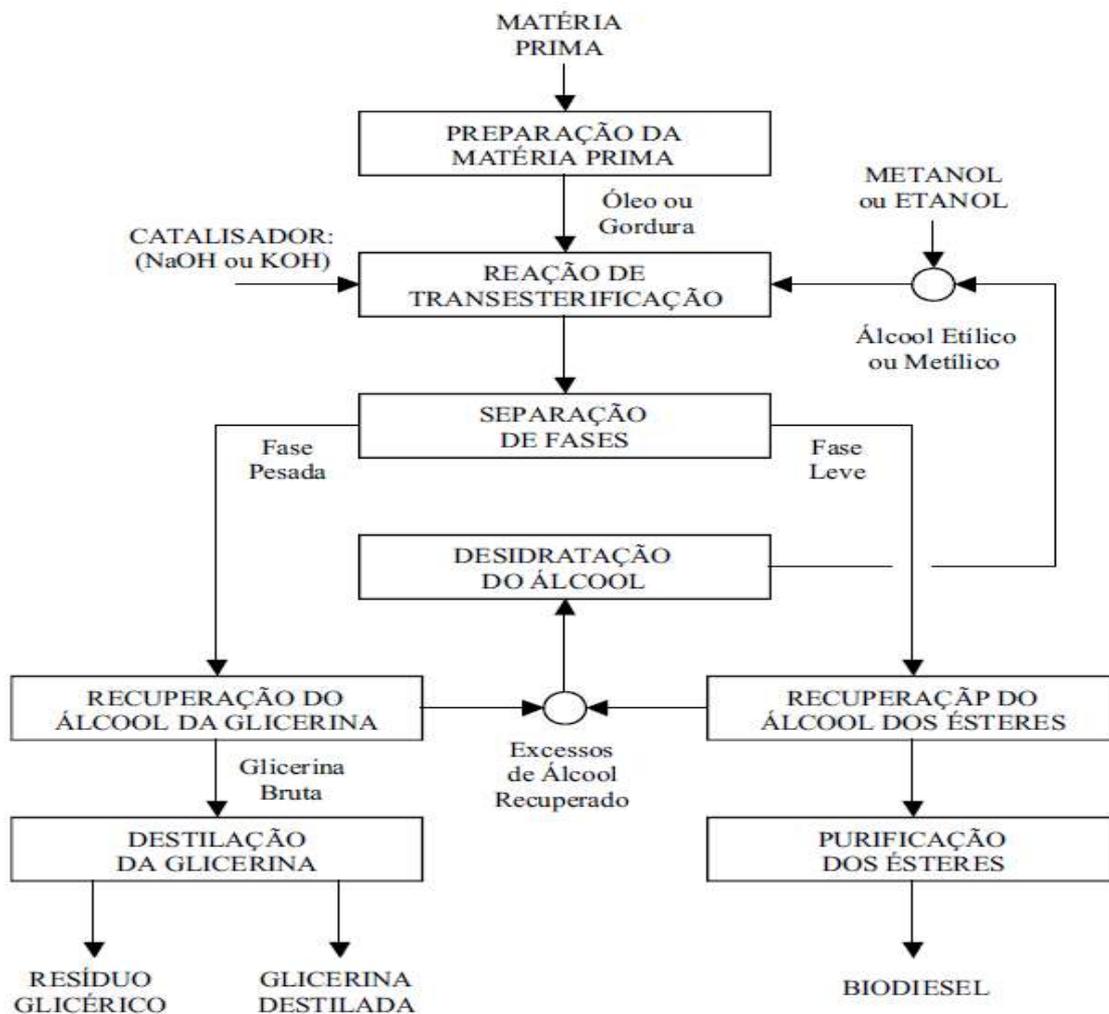


Figura 6: Fluxograma do processo de produção do biodiesel. Fonte: PARENTE, 2003.

2.5.1 - Preparo da matéria-prima

Para o processo de conversão em biodiesel ser bem sucedido, com as melhores condições de reação, o tratamento prévio da matéria-prima a ser utilizada se faz necessário. O tratamento consiste em retirar grande parte da umidade e acidez do óleo, através de uma neutralização, podendo ser com uma lavagem alcalina de NaOH ou KOH, e posteriormente secagem e evaporação. Caso a matéria-prima usada seja o óleo de cozinha residual, o mesmo deve ser decantado e filtrado antes da neutralização, para a retirada de impurezas sólidas.

2.5.2 - Reação de transesterificação

A reação de transesterificação é a reação orgânica onde um éster é transformado em outro, através da troca do grupo alcoxila. Por se tratar de uma reação reversível, é necessária a presença de excesso do agente transesterificante (o álcool), favorecendo o equilíbrio. Para acelerar a reação, a mesma ocorre na presença de catalisador, que pode ser ácido ou alcalino, como pode ser visto na figura 7. O catalisador empregado pode ser ácido ou alcalino. Dentre os ácidos, podem ser usados o sulfúrico, clorídrico e sulfônico. Em relação aos alcalinos, o hidróxido de sódio e de potássio são os mais presentes, mas também podem ser utilizados o carbonato de sódio além de metóxido, etóxido, propóxido e butóxido de sódio.

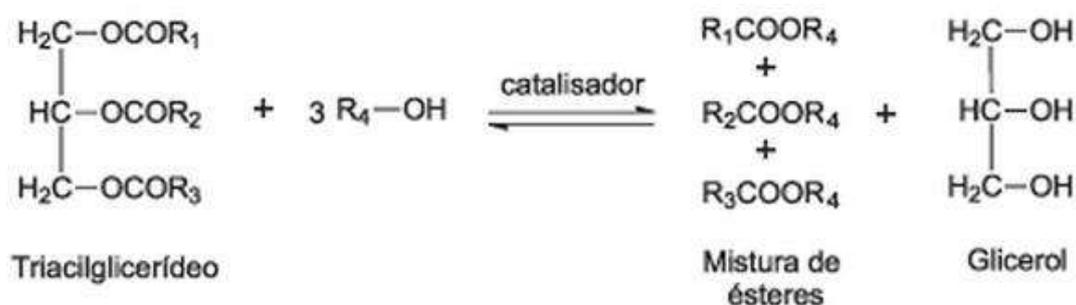


Figura 7: Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo. Fonte: GERIS *et al*, 2007.

A maior parte dos trabalhos descritos na literatura detalha o emprego dos catalisadores alcalinos hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, onde foram confirmados maiores rendimentos e seletividade. Também podem ser usados outros catalisadores básicos não iônicos, como trietilamina e piperidina, pois assim evita-se a formação de subprodutos indesejáveis [GERIS *et al*, 2007].

O agente de transesterificação deve ser um álcool de cadeia curta, podendo ser desde o metanol até o n-butanol. Normalmente são empregados o metanol e etanol. As principais vantagens e desvantagens das rotas metílica e etílica estão descritas na tabela 2.

Pode-se notar na tabela que, sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é mais vantajosa que a reação via etanol. Embora no ponto de vista ambiental e de segurança ocupacional, seja menos favorável.

Tabela 2: Vantagens e desvantagens das rotas metílica e etílica.

Metanol	Etanol
Seu consumo é menor no processo de transesterificação	Produção alcooleira no Brasil já está consolidada
É mais barato	Gera ocupação e renda no meio rural
É, prioritariamente, de origem fóssil, apesar de poder ser obtido através de biomassa	É especialmente obtido a partir da biomassa, gerando um combustível 100% renovável
É bastante tóxico	Não é tóxico como o metanol
Possui alto risco de explosão	Tem azeotropia quando misturado em água, requerendo melhores equipamentos e mais gastos energéticos com a desidratação.
Para mesmas condições operacionais, seu tempo de reação é menor	Difícil separação da glicerina, pois os ésteres etílicos possuem maior afinidade com esse subproduto

2.5.3 - Separação de fases e recuperação dos seus constituintes

Ao final da reação são formadas duas fases distintas. Para separá-las utilizam-se técnicas de decantação ou centrifugação. A fase mais leve, ou menos densa, é uma mistura de ésteres, que irá constituir o biodiesel após processos de purificação e recuperação. Esta fase encontra-se impregnada com os excessos de álcool e impurezas inerentes à matéria-prima. A fase mais pesada é o principal subproduto formado na reação, a glicerina, juntamente com os excessos de álcool, água e impurezas.

Para a purificação da glicerina bruta obtida, a mesma é submetida a um processo de evaporação, de modo a eliminar água e álcool residuais, que são compostos mais voláteis. O vapor de álcool é recuperado através de condensação. Ao fim desse primeiro processo a glicerina já constitui um produto com valor de mercado. Para obter um melhor preço, é necessária destilação a vácuo, com o produto final transparente e límpido denominado glicerina destilada.

Para purificar a mistura de ésteres primeiro é necessário retirar todo álcool em excesso. Para isso a mistura é submetida à evaporação, recuperando os vapores em um

condensador apropriado. O processo seguinte, visando obter biodiesel apto a ser usado em motores a diesel, é a lavagem por centrifugação seguida de evaporação.

Um processo alternativo para a separação da mistura de ésteres com glicerol, álcool residual e catalisador é a extração líquido-líquido, com água como solvente, por exemplo, evitando assim que os ésteres e o glicerol sejam expostos a temperaturas elevadas nas quais poderiam ser sofrer decomposição térmica [ZHANG *et al*, 2003].

A desidratação dos álcoois recuperados nos processos de recuperação da glicerina e dos ésteres se faz necessária devido ao fato dos mesmos apresentarem elevados teores de água em sua composição. Se o álcool empregado for metanol, basta uma destilação simples para realizar a separação pois não há formação de azeótropo. No entanto, se o álcool utilizado for o etanol, ocorre o fenômeno da azeotropia.

2.5.4 - Processo de separação por evaporação

O processo de evaporação tem três propósitos principais, que são reduzir o volume e o peso do produto, reduzindo os custos de estocagem e distribuição, além de aumentar a estabilidade do produto. [ROGÉRIO *et al*, 2013].

A evaporação é uma operação unitária com o objetivo de concentrar uma solução, pela retirada de um ou mais componentes. Esta técnica utiliza uma grande energia térmica para separar líquidos de volatilidades diferentes e é amplamente usada nas indústrias através de evaporadores, podendo ser de tubos verticais ou tubos horizontais.

A figura 8 ilustra um evaporador de tubo vertical.

2.5.5 - Processo de separação por destilação

A destilação é a operação unitária baseada em condições de equilíbrio líquido-vapor e é utilizada para purificar misturas de líquidos miscíveis com certa diferença entre suas volatilidades. O componente mais volátil é concentrado no destilado (topo da coluna) e o menos volátil é concentrado no resíduo (parte inferior da coluna).

Pode ser realizada em um só estágio ou em múltiplos estágios. O processo em um só estágio possui baixa eficiência, sendo normalmente utilizado como uma etapa inicial para remover componentes mais voláteis. Quando realizada em múltiplos estágios, a

eficiência de separação é melhorada, podendo ser retiradas frações de diferentes concentrações na coluna e assim possibilitar a obtenção de diferentes produtos.

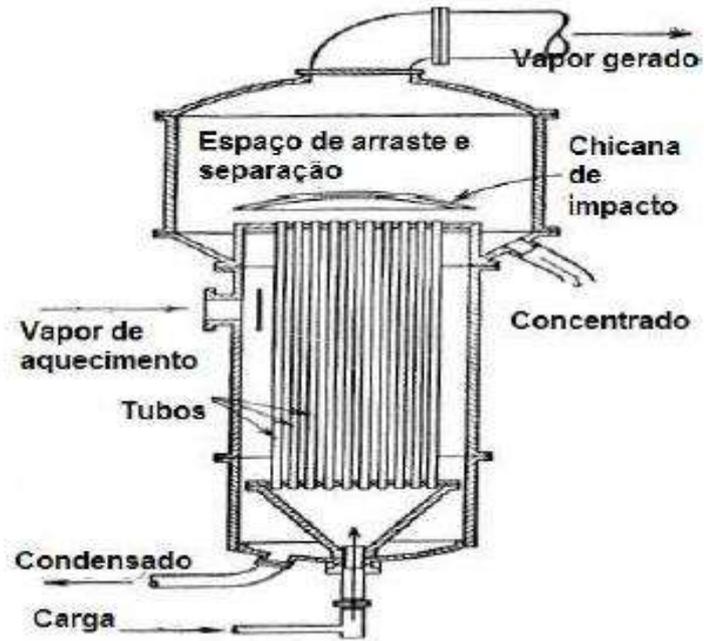


Figura 8: Exemplo de evaporador de tubos verticais. Fonte: ROGÉRIO *et al*, 2013.

Na figura 9, observa-se a ilustração de uma típica coluna de destilação.

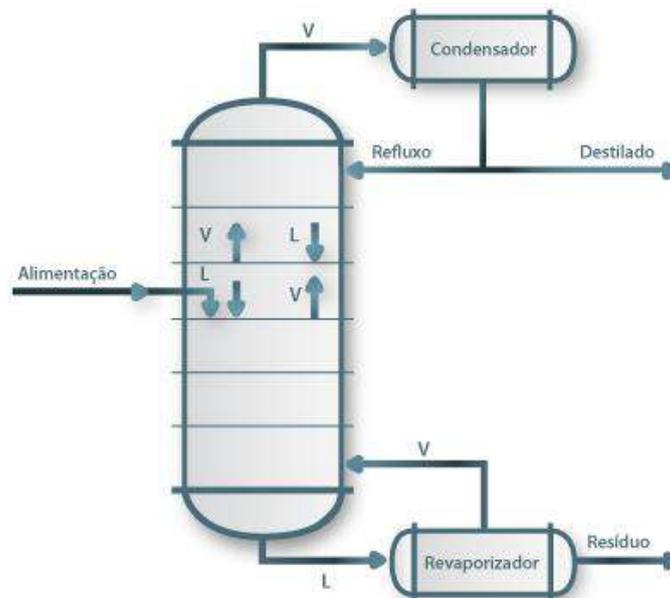


Figura 9: Esquema de uma coluna de destilação. Fonte: PORTAL DE LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS.

Na coluna de destilação são encontrados uma série de pratos com correntes de vapor e líquido circulando em contracorrente, em um processo de transferência de calor e massa. A corrente líquida que deixa o prato se encaminha para o prato inferior enquanto a corrente de vapor vai para o prato seguinte superior. Pode-se dizer que duas correntes que deixam o mesmo prato se encontram em equilíbrio líquido-vapor nesse exato momento.

Normalmente no topo da coluna existe um condensador para liquefazer a corrente de vapor. Parte desse condensado retorna para a coluna (refluxo). É denominada razão de refluxo (R) a razão entre a vazão da corrente reenviada e a vazão da corrente produzida no topo, que deixa a coluna (destilado). Na base da coluna existe um revaporizador, ou refeedor, que vaporiza parte da corrente líquida da base, retornando para a coluna sob a forma de vapor. A corrente retirada na base da coluna é denominada de resíduo.

No caso da separação no processo de produção do biodiesel, o objetivo é recuperar o álcool em excesso empregado na reação de transesterificação. O álcool residual é o componente mais volátil da mistura, sendo recolhido no destilado. Já o glicerol, junto com o biodiesel, são recolhidos no fundo da coluna, pois são compostos menos voláteis.

2.5.6 - Processo de separação por extração líquido-líquido

O processo de separação por extração líquido-líquido envolve transferência de massa entre dois líquidos imiscíveis ou pouco miscíveis entre si. É muito empregado quando não é possível a aplicação da técnica de destilação – formação de azeótropos ou compostos sensíveis à temperatura elevada.

No caso do biodiesel, a extração líquido-líquido é uma alternativa viável, pois os valores das temperaturas de ebulição do biodiesel e do glicerol são próximas (aproximadamente 320°C para o biodiesel e 300°C para o glicerol), impedindo uma separação completa entre esses compostos com apenas um processo de destilação [ZHANG *et al*, 2003]. Essa etapa é fundamental para o processo, pois é quando o biodiesel é separado do glicerol.

O mecanismo de separação é baseado no equilíbrio líquido-líquido. O componente da mistura que se pretende separar é considerado o soluto e sua separação é induzida pela adição de um novo composto ao sistema, um solvente. O solvente tem mais afinidade com o soluto do que a outra substância onde este estava inicialmente dissolvido, sendo imiscível no diluente. É esta diferença de solubilidade que permite a separação. Quanto

maior a diferença de solubilidades mais fácil é o processo. Duas misturas líquidas são efluentes do processo: a fase extrato, que é rica em solvente e parte do soluto, e a fase refinado, que contém o restante da carga e parte do solvente.

Em escala industrial o processo de extração líquido-líquido utiliza colunas de separação em que o solvente e a solução que se deseja separar entram pela parte de cima ou pela parte de baixo, dependendo de suas densidades. A solução mais densa deve entrar, preferencialmente, pelo topo da coluna, de modo a evitar gastos abundantes de energia com bombeamento de fluido.

Capítulo 3 - Simulação do processo de separação e purificação do biodiesel

3.1 - Metodologia

A reação convencional mais empregada na produção de biodiesel é a transesterificação de óleos com etanol ou metanol em meio alcalino [RAMOS *et al*, 2011]. A etapa avaliada neste trabalho é a etapa de separação, importante para o enquadramento do biodiesel no critério de pureza, exigido pela legislação.

Para melhor entendimento das etapas existentes no processo de separação e purificação do biodiesel, incluindo as condições das correntes do processo, foi realizada a simulação numérica do processo através do uso simulador de processos UNISIM (Honeywell).

Anteriormente à realização da simulação, foi necessária a criação de um pseudocomponente, devido à falta de um dos componentes da carga na base de dados do simulador UNISIM, a trioleína (triacilglicerídeo). Para isso, foram necessária algumas propriedades da substância, como peso molecular, densidade e ponto de bolha, já calculados no artigo estudado. Essas propriedades foram inseridas no simulador, que calculou as demais propriedades, como pressão, temperatura e volume críticos, por exemplo, tornando possível a criação do pseudocomponente trioleína na base de dados as simulação.

Uma vez caracterizada a carga, foi utilizado o simulador de processo UNISIM, para avaliar a unidade de separação e purificação do biodiesel, através das rotas metílicas e etílicas.

3.2 - Rota Metílica

3.2.1 - Caracterização do pseudocomponente e modelo termodinâmico

- **Caracterização da carga**

Para o simulador de processos UNISIM ser utilizado é necessária a especificação da carga (Base Options) com todos componentes presentes na mistura tratada, além da escolha do pacote termodinâmico para os cálculos de equilíbrio do processo. Devido às características mencionadas no item 3.1, houve a necessidade de se configurar o

pseudocomponente correspondente a trioleína, através da opção Hypothetical Component fornecida pelo UNISIM. O pseudocomponente apresentará as características físico-químicas da trioleína, uma vez que ele será criado com a utilização de dados PVT estimados através de suas propriedades de massa molecular, temperatura do ponto de bolha e densidade [BERARDINELLI E D`AVILA, 2011].

A tabela 3 apresenta os valores de propriedades que foram utilizados na determinação do pseudocomponente.

Tabela 3: Algumas propriedades da trioleína. Fonte: ZHANG *et al*, 2003.

Propriedades	Peso molecular (g/mol)	Densidade (kg/m ³)	Ponto de Bolha (°C)
Trioleína	884	900	500

Estes valores foram utilizados pelo simulador para a estimativa de valores de pressão, temperatura e volume críticos, além do fator acêntrico da trioleína.

Os demais componentes presentes na simulação têm suas propriedades na base de dados do simulador.

- **Modelo Termodinâmico (NRTL)**

O modelo termodinâmico será responsável pelos cálculos relativos ao equilíbrio de fases da mistura para o processo da separação. A escolha de um modelo capaz de representar com mais precisão o comportamento das fases do sistema deve obedecer as regras heurísticas apresentadas por Eric Carlson (Carlson's Recommendation Rule). Essas regras são algoritmos para tomada de decisões, estabelecendo uma relação entre as características do sistema real e o modelo termodinâmico correspondente [BERARDINELLI E D`AVILA, 2011].

A figura 10 ilustra o algoritmo proposto por Eric Carlson, para a escolha de um modelo termodinâmico capaz de representar as características da fase líquida do sistema.

O modelo termodinâmico NRTL foi escolhido em virtude de o biodiesel ser constituído por uma mistura complexa de ésteres de ácidos graxos, com cadeias longas, além do fato do álcool residual proveniente da reação de transesterificação formar com os ésteres uma mistura altamente polar [ZHANG *et al*, 2003].

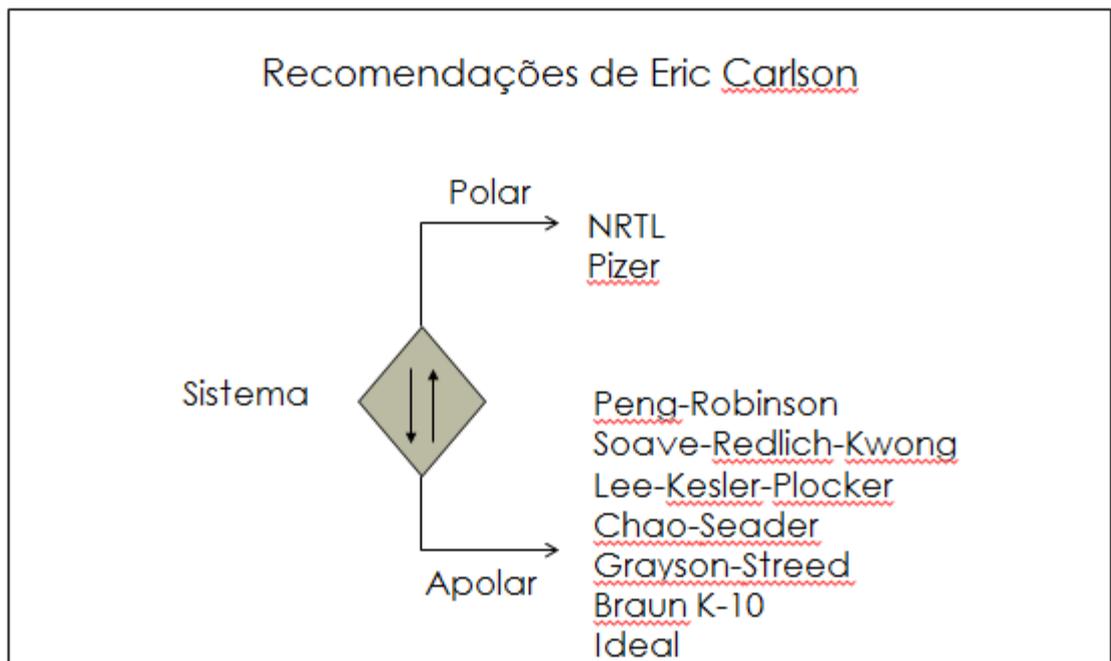


Figura 10: Representação da primeira parte do algoritmo proposto por Eric Carlson.

3.2.2 - Unidade Proposta

A carga consiste basicamente em triglicerídeos, metanol, oleato de metila, glicerol e hidróxido de sódio (desconsiderado na etapa de purificação, devido a baixíssima concentração). O óleo utilizado neste estudo foi o de canola residual, pois é o óleo mais utilizado nos EUA e de onde foram retirados os dados necessários ao estudo. O ácido graxo em maior quantidade na composição deste óleo é o ácido oléico [ZHANG *et al*, 2003]. Foi escolhida a trioleína (que contém três cadeias de ácidos oléicos em sua estrutura), para representação dos triglicerídeos no simulador UNISIM.

Neste estudo, foi realizada a simulação somente das etapas de separação e purificação do biodiesel, pela rota metílica e pela rota etílica. Para tal foi analisado o trabalho de ZHANG *et al*, 2003, para a rota metílica obtendo-se, assim, as composições das cargas de entrada do processo.

A vazão molar da corrente utilizada como carga inicial da planta em questão foi baseada nos estudos realizados por ZHANG *et al*, 2003.

3.2.2.1 - Fluxograma do processo de separação e purificação do biodiesel

A figura 11 ilustra o processo simulado pelo software UNISIM, das etapas de separação e purificação do biodiesel, pela rota metílica (em meio alcalino). E na tabela 5,

resíduo desta lavagem é levado para a etapa de separação do glicerol, que é um subproduto do sistema, com certo valor agregado.

- **Unidade Purificadora**

Para a purificação do biodiesel, este é levado a outra torre de destilação, esta com quatro estágios teóricos, condensador parcial e refeedor total, que obtém como produto de topo o biodiesel quase puro (99,99% em moles).

- **Unidade Separadora de Glicerol**

Na etapa de separação do glicerol, utiliza-se um separador, que permite a retirada da trioleína, presente na corrente de entrada, facilitando a separação final do glicerol, por meio de uma torre de destilação, com quatro estágios teóricos, condensador e refeedor totais, obtendo uma pureza de glicerol de 93,93% em moles, percentual que já é suficiente para comercialização do glicerol, como um subproduto com certo valor agregado.

A figura 12 apresenta o fluxograma de caixas das etapas do processo citadas anteriormente.

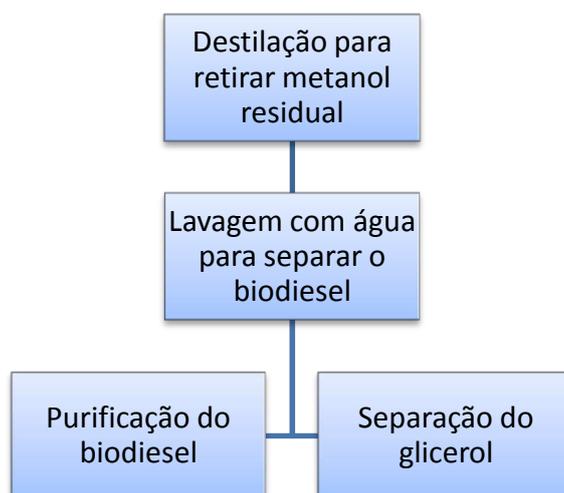


Figura 12: Fluxograma representando o processo de separação e purificação do biodiesel

Tabela 4: Condições e composições das correntes (rota metílica, em meio alcalino).

Correntes	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão (kgmol/h)	Frac. Molar (Metanol)	Frac. Molar (Biodiesel)	Frac. Molar (Glicerol)	Frac. Molar (H2O)	Frac. Molar (Trioleína)
Carga	60,0	400,0	8,331	0,4404	0,4030	0,1482	0,0	0,0084
Metanol	13,35	9,0	3,658	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Produto de Fundo	174,5	10,0	4,673	0,0024	0,7185	0,2643	0,0	0,0149
Biodiesel Impuro	62,12	180,0	4,673	0,0024	0,7185	0,2643	0,0	0,0149
Metanol Recirculado	13,53	389,0	3,658	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Prod Fundo Resf	62,0	10,0	4,673	0,0024	0,7185	0,2643	0,0	0,0149
Água de Lavagem	60,0	110,0	0,6106	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0
Biodiesel	62,07	100,0	3,438	0,0010	0,9765	0,0	0,0131	0,0094
Resíduo	62,12	120,0	1,846	0,0041	0,0001	0,6691	0,3065	0,0202
Vent Gas	223,8	10,0	0,06912	0,0479	0,3053	0,0001	0,6466	0,0
Biodiesel Final	223,8	10,0	3,336	0,0	0,9999	0,0	0,0001	0,0
Óleo Residual	396,2	20,0	0,03327	0,0	0,0292	0,0	0,0	0,9708
Óleo Residual 2	62,12	120,0	0,03737	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
Glicerol Residual	62,12	120,0	1,808	0,0042	0,0001	0,6829	0,3128	0,0
Água + Metanol	67,45	40,0	0,4936	0,0153	0,0002	0,0	0,9846	0,0
Glicerol	87,27	50,0	1,315	0,0	0,0	0,9393	0,0606	0,0

3.3 - Rota Etílica

Essa planta foi retirada de estudos anteriores [BERARDINELLI E D'AVILA, 2011], e será utilizada para comparação com a planta de produção do biodiesel através do metanol, na etapa da segurança do processo.

- **Planta de produção do biodiesel através do etanol**

A figura 13 ilustra o processo simulado pelo software UNISIM, das etapas de separação e purificação do biodiesel, pela rota etílica. E na tabela 6, estão apresentadas as condições de processo de cada corrente, assim como suas composições.

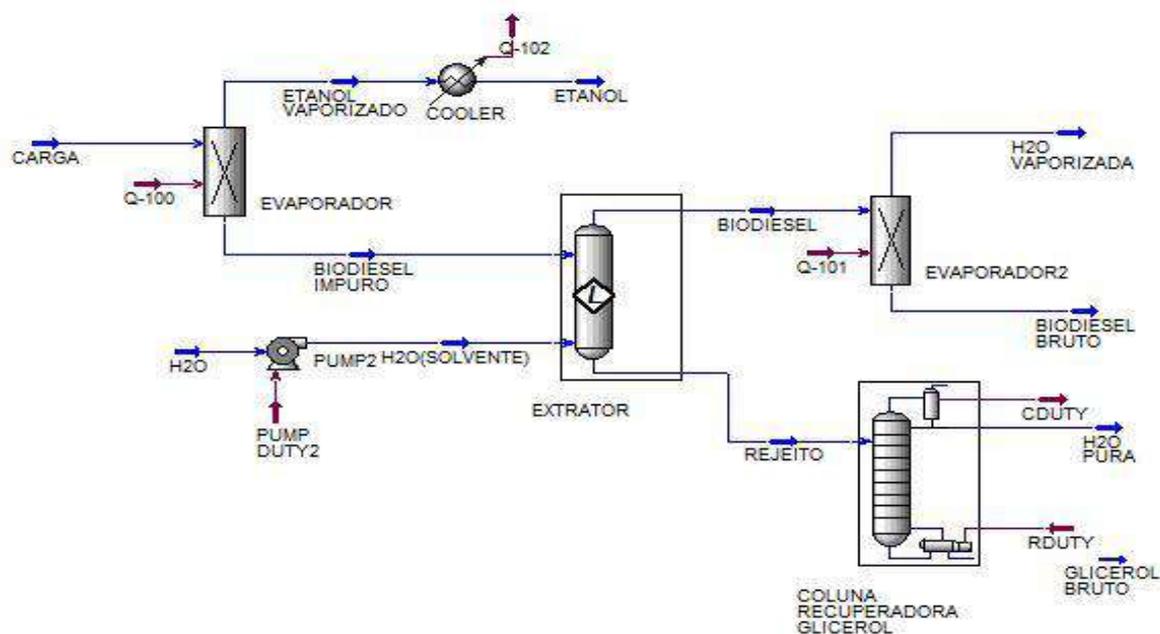


Figura 13: Fluxograma representando o processo de separação e purificação (rota etílica, em meio alcalino)

Tabela 5: Condições e composições das correntes (rota etílica, em meio alcalino)

Corrente	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Fração mássica Biodiesel	Fração mássica Etanol	Fração mássica Glicerol
CARGA	1,103	25	0,7481	0,0145	0,2374
BODIESEL IMPURO	1,013	78,17	0,759107	0	0,240893
ETANOL VAPORIZADO	1,013	78,17	0	1	0
ETANOL	1,013	60	0	1	0
BODIESEL	1	74,11	0,998774	0	0,000590
BODIESEL BRUTO	1	100	0,999409	0	0,000591
REJEITO	1	74,11	0,000041	0	0,623107
GLICEROL BRUTO	0,026	141	0,000065	0	0,995962

A unidade proposta em um trabalho estudado anteriormente [BERARDINELLI E D`AVILA, 2011], retira inicialmente da carga o álcool, não reagido em excesso, em um evaporador. Este equipamento utiliza o princípio de volatilidades diferentes e, portanto, como o álcool apresenta uma volatilidade muito diferente dos demais componentes é separado. O etanol removido é condensado em um sistema de resfriamento, denominado

no fluxograma como *cooler* e enviado ao reator de transesterificação. O restante da mistura é enviado ao extrator líquido-líquido, denominado no fluxograma como extrator, onde o glicerol é separado do biodiesel usando água como solvente. Biodiesel, produto refinado da coluna de extração, ainda apresenta determinada quantidade de água em sua composição. Esta água residual é removida com a utilização de um novo processo de evaporação, denominado no fluxograma como evaporador 2, originando dois produtos. Um dos produtos é o biodiesel especificado para sua comercialização e o outro é vapor d'água. Para reaproveitamento do rejeito da coluna de extração, adiciona-se uma etapa de separação deste extrato, removendo a água para obtenção do glicerol nas condições de comercialização (superior a 92% em massa). O equipamento que faz a separação glicerol/água é uma coluna de destilação de seis estágios teóricos, operando à vácuo (10mmHg no condensador e 20mmHg no refeedor). [BERARDINELLI E D'AVILA, 2011].

Capítulo 4 - Segurança do Processo

Com o constante desenvolvimento científico e tecnológico, plantas industriais vêm crescendo e aumentando em sua complexidade. No entanto, esse crescimento acelerado também aumenta o potencial risco operacional. Assim, a segurança do processo deve estar sempre atrelada à evolução da planta, aprimorando prevenções de perdas e minimizando impactos sociais, ambientais e econômicos.

Para uma segurança eficaz deve-se garantir que os perigos e riscos sejam conhecidos e gerenciados. Em termos de análise de risco social no Brasil destaca-se a norma técnica da CETESB P4.261, emitida em Maio de 2003 (2ª ed). É um manual que trata da análise de riscos de acidentes de origem tecnológica. Aplica-se a instalações que lidam com substâncias tóxicas e/ou inflamáveis, em estados líquidos ou gasosos. O manual foca na análise do risco social existente para as populações vizinhas as instalações industriais.

4.1 - Análise Preliminar de Riscos (APR)

A Análise Preliminar de Riscos é uma técnica qualitativa para ser empregada na fase inicial de concepção e desenvolvimento de plantas de processos, determinando os principais riscos que possam estar presentes. É uma ferramenta precursora de outras análises, tais como AQR (análise quantitativa de riscos). A principal vantagem do APR é a identificação rápida e com antecedência dos perigos em potencial [AMORIM].

Na realização da APR, devem ser considerados fatores como [AMORIM]:

- ✓ Equipamentos e materiais perigosos da planta, como substâncias químicas reativas, compostos tóxicos, sistemas de alta pressão e outros sistemas de armazenamento de energia;
- ✓ Interfaces entre equipamentos e substâncias da planta associadas à segurança, como interações de materiais, início de propagação de incêndios ou explosões e sistemas de controle;
- ✓ Fatores ambientais que podem vir a influenciar equipamentos e materiais da planta, como terremotos, vibração, temperaturas extremas e umidade;
- ✓ Procedimentos de operação, teste, manutenção e atendimento a situações de emergência;

- ✓ Elementos de apoio das instalações, como armazenamento, equipamentos de teste, treinamento e utilidades;
- ✓ Equipamentos relacionados com a segurança, como sistemas de atenuação, redundância, extintores de incêndio e equipamentos de proteção pessoal.

A tabela 7 representa um modelo de planilha para APR.

Tabela 6: Modelo de planilha da Análise Preliminar de Riscos. Adaptado de AMORIM.

Perigo	Causa	Efeito	Categorias			Observações e recomendações
			Frequência	Severidade	Risco	

A primeira coluna representa as fontes de perigo identificadas nessa análise. A segunda coluna representa as possíveis causas relacionadas ao perigo identificado, como falha de equipamentos, erro humano de operação, fadiga mecânica, manutenção, entre outros. A coluna de “efeito” representa os possíveis efeitos danosos referentes ao cenário avaliado, como incêndio/explosão em nuvem e formação de nuvem tóxica.

Em relação às categorias de frequência, severidade e risco, existem várias propostas de classes estabelecidas por diferentes autores, tais como CROWL E LOUVAR (2011), CETESB entre outros. As indicações qualitativas escolhidas para este trabalho estão tabeladas a seguir.

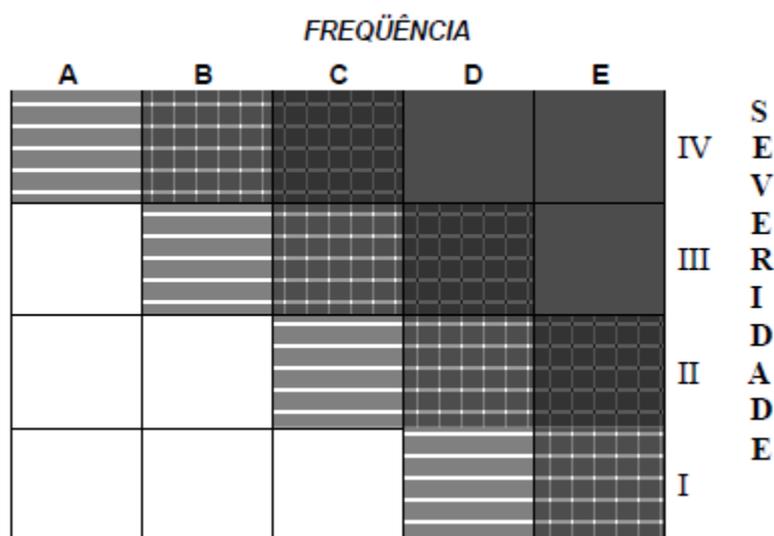
Tabela 7: Categorias de frequências dos cenários usadas da APR. Adaptado de AMORIM.

Categoria	Denominação	Faixa de frequência por ano	Descrição
A	Extremamente Remota	$<10^{-4}$	Extremamente Improvável de ocorrer durante a vida útil da instalação
B	Remota	10^{-3} a 10^{-4}	Não deve ocorrer durante a vida útil da instalação
C	Improvável	10^{-2} a 10^{-3}	Pouco provável de ocorrer durante a vida útil da instalação
D	Provável	10^{-1} a 10^{-2}	Esperado ocorrer até uma vez durante a vida útil da instalação
E	Frequente	$>10^{-1}$	Esperado ocorrer várias vezes durante a vida útil da instalação

Tabela 8: Categorias de severidade dos cenários da APR. Adaptado de CETESB, 2003.

Categoria	Denominação	Descrição/ Características
I	Desprezível	Nenhum dano ou dano não mensurável
II	Marginal	Danos irrelevantes ao meio ambiente e à comunidade externa
III	Crítica	Possíveis danos ao meio ambiente devido a liberações de substâncias químicas tóxicas ou inflamáveis, alcançando áreas externas à instalação. Pode provocar lesões de gravidade moderada na população externa ou impactos ambientais com reduzido tempo de recuperação
IV	Catastrófica	Impactos ambientais devido a liberações de substâncias químicas, tóxicas ou inflamáveis, atingindo áreas externas às instalações. Provoca mortes ou lesões graves na população externa ou impactos ao meio ambiente com tempo de recuperação elevado

Tabela 9: “Matriz de Risco”. Fonte: AMORIM.



A matriz de classificação de riscos (“Matriz de Risco”) depende da frequência e severidade determinadas para o cenário avaliado. Por exemplo, se o acidente for improvável de acontecer (classe C) e sua severidade for crítica (III), observa-se o encontro da coluna C com a linha III na matriz, gerando um risco “moderado”.

Finalmente, a coluna de observações e recomendações da APR contém as medidas de segurança que devem ser tomadas de forma a diminuir a frequência/severidade do acidente, ou observações referentes ao cenário em estudo.

4.1.1 - Realização da Análise Preliminar de Riscos da planta de separação de biodiesel – rota metílica

Neste estudo decidiu-se avaliar somente a segurança da planta de separação com a rota metílica. Isso se deve ao fato de que, após analisar as simulações de ambas as rotas em UNISIM, verificou-se que o processo com a rota metílica possuía pressões e temperaturas superiores em relação à rota etílica, apresentando assim um possível risco à população externa à instalação. Além disso, o etanol é menos tóxico também.

Para realizar uma APR da planta em estudo primeiramente é necessário identificar os componentes tóxicos e inflamáveis do processo.

4.1.2 - Classificação de substâncias químicas conforme sua periculosidade

O metanol, de acordo com sua FISPQ (Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico) [METHANEX], é tóxico por inalação, contato com a pele e ingestão. Apresenta perigo de efeitos irreversíveis muito graves e é facilmente inflamável dentro dos limites de explosão.

Assumi-se no capítulo anterior que o biodiesel produzido no artigo de Zhang *et al*, 2003, contém as características e propriedades do oleato de metila. O principal risco dessa substância química é ser um combustível e, em caso de forte aquecimento, misturas explosivas podem ser formadas com o ar. Em caso de incêndio, gases inflamáveis e vapores perigosos mais pesados que o ar são formados [MERCK MILLIPORE].

4.1.3 - Avaliação de perigos, causas, efeitos e categorias

A tabela 11 mostra uma proposta inicial de APR da planta simulada no capítulo anterior.

No processo de separação do biodiesel simulado no capítulo anterior, com a utilização de metanol como reagente, foram escolhidas as duas correntes com maior pressão e temperatura para poder avaliar seus perigos para a planta industrial: a corrente de metanol recirculado (CORRENTE 1) e a corrente de biodiesel final (CORRENTE 2). Essas correntes estão destacadas na Figura 14.

Não se optou por avaliar os riscos nos equipamentos, como as colunas de destilação e extração líquido-líquido porque elas operam a vácuo ou a pressões baixas.

Tabela 10: APR do presente estudo.

Perigos	Causas	Efeitos	Categorias		
			Frequência	Severidade	Risco
Pequeno vazamento de metanol na corrente 1	Corrosão Falha de vedação na linha	Formação de poça	E	I	3
Grande vazamento de metanol na corrente 1	Ruptura da linha Desconexão	Formação de poça Incêndio em poça Evaporação e formação de nuvem tóxica Evaporação e formação de nuvem inflamável Incêndio em nuvem Explosão em nuvem	C		
Pequeno vazamento de biodiesel na corrente 2	Corrosão Falha de vedação na linha	Formação de poça	E	I	3
Grande vazamento de biodiesel na corrente 2	Ruptura da linha Desconexão	Formação de poça Incêndio em poça Evaporação e formação de nuvem tóxica Evaporação e formação de nuvem inflamável Incêndio em nuvem Explosão em nuvem	C		

Identificados os possíveis cenários, é necessário identificar as suas causas. Um pequeno vazamento pode ocorrer devido aos efeitos de corrosão ao longo do tempo ou alguma falha de vedação da linha. Um grande vazamento pode acontecer devido à ruptura total da linha, causado por colisão mecânica, ou até mesmo desconexão da tubulação.

A corrente de metanol recirculado deixa a coluna de destilação a uma pressão muito baixa, tendo que passar por uma bomba para poder retornar ao processo, atingindo ao final uma pressão de 3,84 atm. Essa pressão aumenta o potencial de um possível vazamento.

A corrente de biodiesel final deixa o processo a uma temperatura elevada de 223,8 °C e essa temperatura também aumenta a severidade do vazamento, pois torna a substância química mais fácil de evaporar.

O efeito de pequenos vazamentos dos líquidos é formação de poça. Grandes vazamentos podem ocasionar a formação de grandes poças, com vaporização e, conseqüentemente a formação de uma atmosfera tóxica e/ou inflamável. É possível a ocorrência de um incêndio/explosão se houver fonte de ignição.

A frequência de pequenos vazamentos foi estimada como sendo frequente, categoria E conforme a tabela 8, podendo ocorrer várias vezes durante a vida útil da instalação. Quanto à frequência de grandes vazamentos nessa planta, considerou-se improvável, categoria C, sendo pouco provável de ocorrer durante a sua vida útil.

Em relação à severidade, pequenos vazamentos não possuem danos mensuráveis à população e meio ambiente, tendo categoria I conforme a tabela 9. Assim, o risco deste cenário é moderado, conforme a matriz de classificação de riscos (tabela 10).

No entanto, não é possível afirmar precisamente o grau de severidade de grandes vazamentos de metanol e biodiesel. Qual o tamanho da nuvem inflamável ou tóxica gerada? Afetaria pessoas fora da empresa? Por isso, foi decidido que essa análise só seria feita após a simulação de dispersão de gases dessas duas substâncias, avaliando a população atingida. Os resultados de severidade e risco serão mostrados no final do capítulo 5.

A figura 14 ilustra as correntes citadas para na análise de perigos.

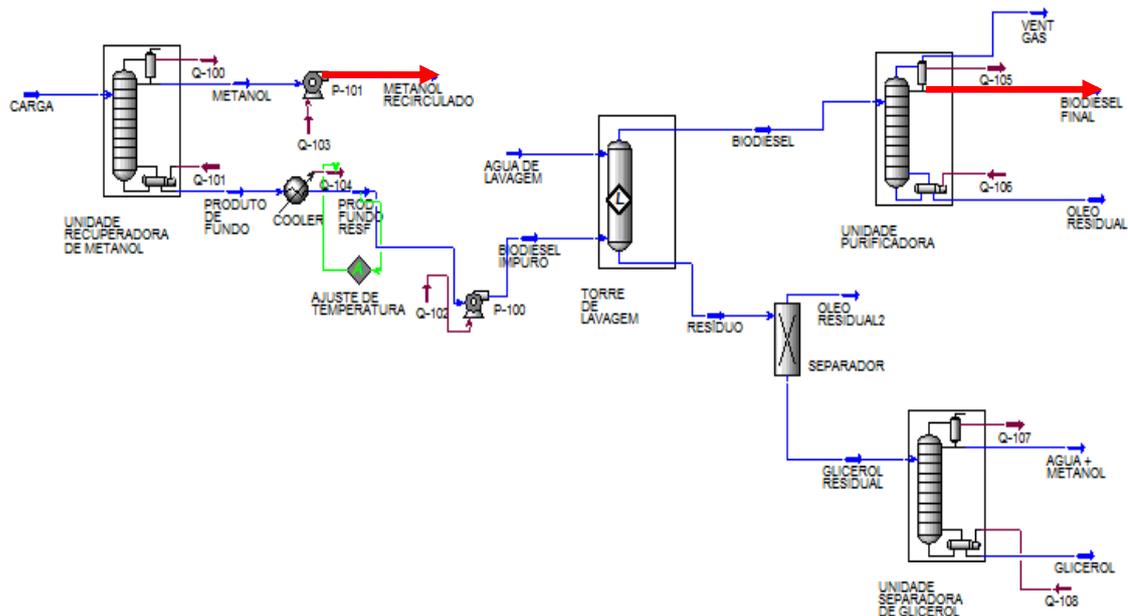


Figura 14: fluxograma do processo de separação do biodiesel (rota metílica) e suas correntes de metanol e biodiesel destacadas.

4.2 - Índices empregados em segurança emergencial e ocupacional

4.2.1 - Toxicologia emergencial

➤ ERPGs (*Emergency Response Planning Guidelines*)

A avaliação da toxicologia de emergência é um importante fator no planejamento emergencial de uma planta química instalada próxima a uma comunidade. O índice ERPG, desenvolvido pela *American Industrial Hygiene Association* (AIHA), busca colaborar com este tema. Apresenta três limites de concentração para uma substância química, onde cada valor representa seu respectivo efeito à saúde da população local ao ficar exposta durante até 1 hora [ERPG/WEEL HANDBOOK, 2013].

As definições a seguir foram retiradas de *National Oceanic And Atmospheric Administration* [NOAA, 2014]:

ERPG-1: é a concentração limite no ar abaixo da qual se acredita que a maioria dos indivíduos pode ser exposta por até 1 hora sem sofrer outros efeitos à saúde que não sejam leves, ou perceber um odor desagradável claramente definido.

ERPG-2: é a concentração limite no ar abaixo da qual se acredita que a maioria dos indivíduos podem ser expostos durante até 1 hora, sem sofrer danos graves irreversíveis para a saúde ou sintomas que possam prejudicar suas habilidades de se proteger.

ERPG-3: é a concentração limite no ar abaixo da qual se acredita que a maioria dos indivíduos podem ser expostos por até 1 hora sem experimentar ou desenvolver efeitos que causem risco de vida.

➤ **AEGLs (*Acute Exposure Guideline Levels*)**

Semelhante a ERPG, foi desenvolvido pelo *AEGL Committee* para descrever os riscos para a população em geral, incluindo os indivíduos mais frágeis como crianças e idosos, ao serem expostos a uma determinada atmosfera química.

Cada substância possui três níveis - AEGL-1, AEGL-2, AEGL-3 - que foram desenvolvidos para diferentes períodos de exposição (10 minutos, 30 minutos, 1 hora, 4 horas ou 8 horas) [NOAA, 2014].

AEGL-1: é a concentração máxima no ar acima da qual é previsto que a população em geral possa sentir desconforto perceptível e/ou irritação. No entanto, os efeitos não são permanentes nem incapacitantes, voltando à condição normal após o término da exposição.

AEGL-2: é a concentração máxima no ar acima da qual é previsto que a população em geral possa apresentar efeitos irreversíveis ou sérios danos à saúde.

AEGL-3: é a concentração máxima no ar acima da qual é previsto que a população em geral possa sentir efeitos à saúde que ameaçam a vida, podendo levar a morte.

➤ **TEELs (*Temporary Emergency Exposure Limits*)**

De modo similar aos dois índices anteriores, são limites temporários de exposição de emergência, desenvolvidos pelo *Department of Energy - DOE* (Departamento de Energia dos Estados Unidos), que estimam as concentrações em que os indivíduos em geral, incluindo os mais frágeis, começarão a sentir efeitos devido à exposição à substância química no ar por 1 hora.

As definições a seguir foram retiradas de *National Oceanic And Atmospheric Administration* [NOAA, 2014]:

TEEL-0: é a concentração limite abaixo da qual a maioria das pessoas não vai ter qualquer efeitos adversos à saúde.

TEEL-1: é a concentração máxima no ar acima da qual é previsto que a população em geral pode sentir desconforto notável ou irritação. No entanto, os efeitos não são incapacitantes, sendo transitórios e reversíveis após o término da exposição.

TEEL-2: é a concentração máxima no ar acima da qual é previsto que a população em geral, pode ter efeitos irreversíveis ou sérios danos à saúde.

TEEL-3: é a concentração máxima no ar acima da qual é previsto que a população em geral, pode experimentar efeitos que ameaçam a vida, podendo levar a morte.

➤ **PACs (*Protective Action Criteria for Chemicals*)**

Esse índice agrega os demais já apresentados, definindo critérios hierárquicos de seleção para a utilização desses índices. Para qualquer produto químico em geral, a política do DOE para suas instalações e atividades estabeleceu a seguinte hierarquia de valores do PAC:

- 1) Usar valores de AEGL se estiverem disponíveis;
- 2) Usar valores de ERPG, caso não esteja disponível os valores de AEGL;
- 3) Usar valores de TEEL, caso ambos os valores de AEGL e ERPG não estiverem disponíveis.

Para a execução de planos emergenciais, incluindo evacuação da população externa, em cenários acidentais, o Departamento de Energia americano considera que o critério com a melhor relação custo-benefício é o PAC-2. Essa ponderação é necessária, pois a evacuação da população externa à planta é uma medida que pode ser cara e complexa. Em um cenário com efeitos brandos não há real necessidade de execução, como é o caso do PAC-1. A área do PAC-1 é muito extensa e possui efeitos pequenos sobre a população. Em contrapartida, a área PAC-3, apesar de ser muito pequena e mais fácil de ser evacuada, é demasiadamente perigosa, envolvendo risco de morte principalmente em pessoas mais frágeis [BARREIRA, SOUZA E QUEIROZ, 2013].

Todos os índices apresentados (AEGL, ERPG, TEEL e PAC) têm caráter de emergência, com exposição curta e eventual.

➤ **IDLH (*Immediately Dangerous to Life and Health*)**

IDLH é um valor de concentração limite imediatamente perigosa à vida e saúde (IPVS, em português) criado pela NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health*). Representa a máxima concentração no ar de determinada substância a qual pode se expor um indivíduo por até 30 minutos sem causar danos irreversíveis. Se os valores de IDLH forem ultrapassados todos os indivíduos que estiverem sem equipamento de respiração autônoma (ar mandado ou cilindro de ar respirável) devem deixar a área imediatamente.

Os valores do IDLH foram pensados para trabalhadores, e pode ser muito elevado para pessoas mais frágeis. Portanto, a EPA (*U. S. Environmental Protection Agency*) sugere usar 1/10 do IDLH se for utilizar este índice para definir a zona de efeito do acidente.

4.2.2 - Toxicologia ocupacional

Os índices descritos a seguir são de caráter ocupacional, ou seja, dentro de um ambiente de trabalho de modo rotineiro. TLV-TWA, TLV-STEL e TLV-C são valores limites de exposição criados pela ACGIH (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*), uma associação científica, não governamental, cujos membros são profissionais de segurança e saúde ocupacional.

➤ **TLV-TWA (*Threshold Limit Value – Time Weighted Average*)**

É a quantidade média temporal de uma substância química que um trabalhador pode ficar exposto a uma jornada de oito horas.

➤ **TLV-STEL (*Threshold Limit Value – Short-Term Exposure Limit*)**

É a concentração média máxima permitida em um período de 15 minutos, por no máximo 4 vezes ao longo da jornada. Um intervalo de 60 minutos deve ser observado entre uma exposição e outra.

➤ **TLV – C (Ceiling)**

É a concentração máxima permitida, que não pode ser ultrapassada em momento algum durante a jornada de trabalho. Normalmente é indicado para substâncias de alta toxicidade, com efeitos agudos.

Os valores desses critérios, tanto emergenciais e ocupacionais, para o metanol estão resumidos na tabela 12.

Tabela 11: Valores de toxicologia para o metanol.

Critério	Nível de Concentração (ppm)		
	1	2	3
AEGL	530	2100	7200
ERPG	200	1000	5000
TEEL	191,2	764,7	7111,4
PAC	530	2100	7200
IDLH	6000		
TWA	200		
STEL	250		

Não há informações de critérios de toxicologia de emergência disponíveis para o oleato de metila, tais como AEGL, ERPG, TEEL, IDLH. Apenas foram encontrados valores de segurança ocupacional TLV-TWA (0,412 ppm no Reino Unido) e TLV-STEL (10 ppm na Austrália e Bélgica) [DRUG FUTURE, 2014].

4.3 - Dispersão de gás em um cenário acidental: software e modelos teóricos

A indústria química lida cada vez mais com substâncias perigosas, tóxicas e/ou inflamáveis, operando em áreas densamente povoadas. Morar próximo às indústrias representa melhores empregos e infraestrutura, mas também ocasiona riscos muitas vezes desconhecidos. Os riscos de armazenamento, manipulação e distribuição desses materiais perigosos são complexos e devem ser analisados. De forma a contornar este problema, técnicas de gerenciamento de riscos químicos têm se desenvolvido e um gerenciamento bem sucedido depende de um mapeamento das consequências [RENIERS *et al.*, 2006].

A utilização de softwares é uma alternativa usada para simular e calcular consequências de cenários acidentais realistas.

4.3.1 - ALOHA

O ALOHA é uma ferramenta utilizável para simular situações de emergência. Foi desenvolvida em conjunto por dois órgãos do governo americano: a *Environmental Protection Agency*, (EPA), e a *National Oceanic and Atmospheric Administration*, (NOAA). É gratuito e pode ser obtido a partir do site da EPA.

É composta por três aplicativos que operam em conjunto:

➤ CAMEO (*Computer-Aided Management of Emergency Operations*): é uma biblioteca eletrônica de compostos químicos com informação sobre 6000 substâncias perigosas, servindo de apoio para simular acidentes.

➤ ALOHA (*Areal Locations of Hazardous Atmospheres*): é um software projetado para simular a dispersão de gases perigosos, incêndios e explosões. Modela os perigos principais, como toxicidade, radiação térmica e sobrepressão.

➤ MARPLOT (*Mapping Applications for Response, Planning, and Local Operational Tasks*): é a aplicação da simulação em um mapa. O mapa contém informação populacional, estradas e outras construções. Sua base de dados engloba apenas informações dos EUA. No entanto, há a possibilidade de exportar os resultados obtidos no ALOHA para outros mapas, como o GOOGLE EARTH.

Além de possuir uma extensa base de dados de substâncias químicas, o programa permite ainda adicionar componentes que se deseja analisar e avaliar os riscos, desde que se tenha conhecimento de algumas propriedades físico-químicas básicas, como ponto de ebulição, pressão e temperatura críticas e capacidade calorífica do gás à pressão constante.

O ALOHA pode empregar dois modelos de dispersão atmosférica para analisar consequências de vazamentos e calcular níveis de concentração: o modelo gaussiano e o modelo de gás denso (modelo DEGADIS – *Dense Gas Dispersion*). A escolha do modelo pode ser de forma automática, em que o próprio software decide, ou o usuário escolhe.

O software, após modelar a dispersão de nuvem de gás na atmosfera, exibe um diagrama que mostra uma vista aérea das regiões afetadas – zonas de ameaça. Na região, são marcados os níveis de risco (LOCs – *Levels of Concern*). Para obter uma estimativa

da zona de ameaça deve-se primeiro escolher de um a três critérios (LOCs), tais como AEGL 1, AEGL 2 e AEGL 3.

As fontes de vazamento que esse programa permite modelar são: direta, poça, tanques e tubulação. Na tabela a seguir são descritos os cenários formados para cada tipo de fonte.

Tabela 12: Fontes e cenários do ALOHA. Fonte: Adaptado de EPA E NOAA, 2007.

Fonte	Cenários de toxicidade	Cenários de incêndio	Cenários de explosão
Direta			
Fuga direta	Nuvem de vapor tóxica	Flashfire	Explosão em nuvem
Poça (puddle)			
Evaporação	Nuvem de vapor tóxica	Flashfire	Explosão em nuvem
Incêndio (Poolfire)	-	Poolfire	
Tanque			
Sem incêndio	Nuvem de vapor tóxica	Flashfire	Explosão em nuvem
Incêndio	-	Jetfire / Poolfire	
BLEVE	-	BLEVE	
Tubulação de Gás			
Sem incêndio	Nuvem de vapor tóxica	Flashfire	Explosão em nuvem
Jetfire	-	Jetfire	

Ressalta-se que os resultados gerados por este software não são confiáveis em algumas situações como [EPA E NOAA, 2007]:

- ✓ Velocidades de vento muito baixas, pois em geral a direção do vento é menos previsível quando sua velocidade é baixa, gerando incertezas.
- ✓ Condições atmosféricas muito estáveis, como à noite ou cedo pela manhã, pois normalmente há muito pouco vento e a nuvem irá se espalhar lentamente com concentrações elevadas de gás podendo se acumular em pequenos vales ou depressões, permanecendo por longos períodos de tempo. O programa não considera o acúmulo de altas concentrações de gás em áreas mais baixas.
- ✓ Mudanças da direção do vento e topografia do solo, pois o programa assume que a direção e velocidade do vento são constantes e que a área do acidente é plana e livre de obstáculos, ou seja, desconsiderando morros e edifícios. Devido à possibilidade a mudança de direção e velocidade do vento, o ALOHA não faz previsões

depois de 60 minutos após o vazamento, para distâncias maiores que um raio de 10 km da fonte.

✓ Variabilidade da concentração (não evolução das concentrações dos poluentes como um gradiente, principalmente perto da fonte). Os valores de concentração estimados no software representam médias em vários períodos de tempo, dentro do tempo de vazamento, com as concentrações médias maiores perto do ponto de vazamento e ao longo da linha central e decrescendo de forma gradual. No entanto, perto da fonte do acidente, ventos de diferentes direções espalham a nuvem de maneira impossível de prever, fazendo com que haja em qualquer momento concentrações altas em um determinado lugar e baixas em outro.

4.3.2 - Modelos de dispersão

- **Modelo de dispersão Gaussiano**

Esse modelo prevê como os gases que possuem aproximadamente a mesma densidade que o ar irão se dispersar na atmosfera. De acordo com este modelo, o vento e a turbulência atmosférica são as forças que movem as moléculas de um gás liberado. A nuvem de vapor é soprada a favor do vento (eixo X) e espalhada nas direções perpendiculares (eixo Y na horizontal e eixo Z na vertical).

Um gráfico da concentração de gás em qualquer coordenada *crosswind* (perpendicular ao vento – eixo Y) de uma nuvem é uma curva semelhante a um formato de sino. A concentração é mais alta no centro e menor nas laterais, como é mostrado na figura 15. Próximo à fonte do vazamento a concentração do gás é muito alta e não há espalhamento nas direções laterais, então a curva do gráfico se assemelha a um pico. Conforme a nuvem é afastada pelo vento do ponto inicial, o formato de sino se torna mais amplo e plano.

A equação geral para a dispersão da nuvem de vapor no modelo gaussiano é [ALLEN E DURRENBERGER, 2013]:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-h_s}{\sigma_z}\right)^2\right] + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z+h_s}{\sigma_z}\right)^2\right] \right\}$$

Onde:

C é a concentração do contaminante (g/m³);

Q é a taxa de emissão da fonte (g/s);

σ_y e σ_z são coeficientes de dispersão na direção horizontal perpendicular ao vento (eixo y) e na direção vertical (eixo z), respectivamente (m);

U é velocidade do vento na altura do ponto de vazamento (m/s);

h_s é altura efetiva da fonte (m);

x é distância de afastamento do alvo até a fonte na direção do vento (m);

y é distância de afastamento do alvo até a fonte na direção transversal do vento (m);

z é altura do alvo em relação ao solo (m);

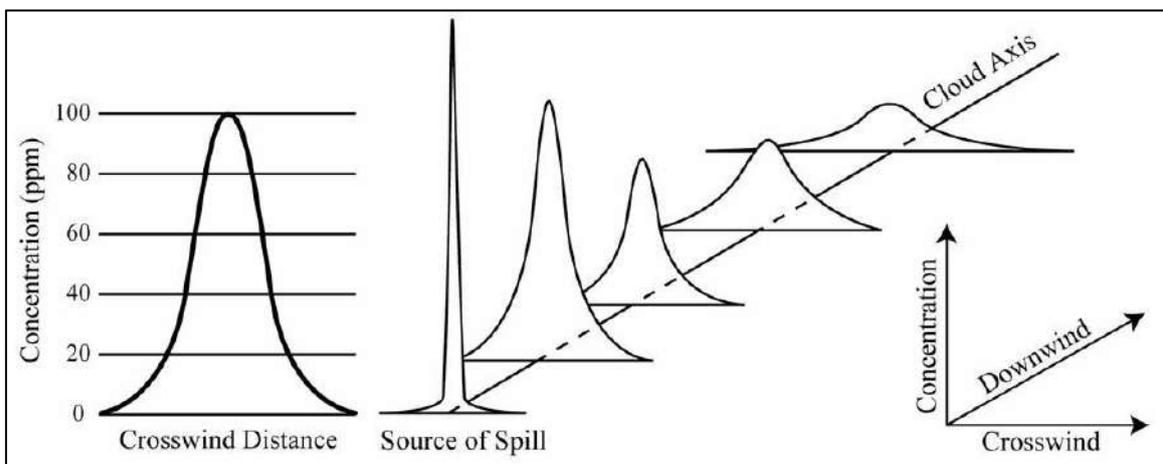


Figura 15: Distribuição e espalhamento do modelo gaussiano, em um gráfico de Concentração X Distância Crosswind. Fonte: EPA E NOAA, 2007.

A figura 16 a seguir representa a liberação da nuvem e seu sistema de coordenadas.

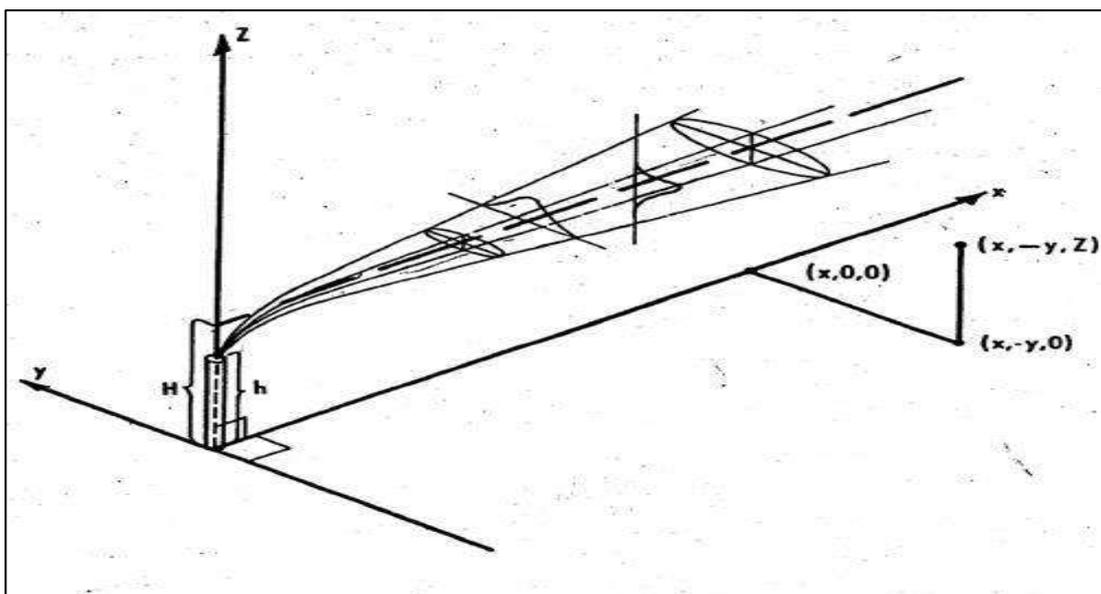


Figura 16: Sistema de coordenadas para a equação de nuvem gaussiana. Fonte: NOAA, 1992.

Os coeficientes de dispersão da pluma, conforme ilustrado, são σ_y (na direção horizontal) e σ_z (direção vertical). Esses valores dependem de certos parâmetros como altura acima da superfície, rugosidade do solo, velocidade do vento e distância da fonte. Os coeficientes de difusão normalmente são determinados baseados na estabilidade da atmosfera, que é dividida em seis classes mostradas na tabela 14 [ALLEN E DURRENBERGER, 2013].

Tabela 13: Classes de estabilidade atmosférica. Fonte: Adaptado de ALLEN E DURRENBERGER, 2013

Classe	Descrição
A	Extremamente Instável
B	Moderadamente Instável
C	Levemente Instável
D	Condições Neutras
E	Levemente Estável
F	Moderadamente Estável

A tabela 15 define a classe em função das condições atmosféricas (nuvens, vento, horário, etc).

Tabela 14: Classes de estabilidade, conforme condições atmosféricas. Fonte: Adaptado de ALLEN E DURRENBERGER, 2013.

Velocidade do vento (m/s)	Insolação ao longo do dia			Condições noturnas	
	Forte	Moderada	Fraca	>4/8 de céu encoberto	≤3/8 de céu encoberto
< 2	A	A-B	B	-	-
2 - 3	A-B	B	C	E	F
3 - 4	B	B-C	C	D	E
4 - 6	C	C-D	D	D	D
> 6	C	D	D	D	D

Os coeficientes mais utilizados são os de Pasquill-Gifford. Estes levam em consideração o local do vazamento (ambiente rural ou urbano) e estão detalhados na Tabela 16 [BARREIRA, SOUZA E QUEIROZ, 2013].

Tabela 15: Coeficientes de dispersão de Pasquill-Gifford. Fonte: Adaptado de CROWL E LOUVAR, 2002

Classe de estabilidade Pasquill-Gifford	σ_y (m)	σ_z (m)
Condições Rurais		
A	$0,22x(1+0,0001x)^{-1/2}$	$0,20x$
B	$0,16x(1+0,0001x)^{-1/2}$	$0,12x$
C	$0,11x(1+0,0001x)^{-1/2}$	$0,08x(1+0,0002x)^{-1/2}$
D	$0,08x(1+0,0001x)^{-1/2}$	$0,06x(1+0,0015x)^{-1/2}$
E	$0,06x(1+0,0001x)^{-1/2}$	$0,03x(1+0,0003x)^{-1}$
F	$0,04x(1+0,0001x)^{-1/2}$	$0,016x(1+0,0003x)^{-1}$
Condições Urbanas		
A - B	$0,32x(1+0,0004x)^{-1/2}$	$0,24x(1+0,0001x)^{-1/2}$
C	$0,22x(1+0,0004x)^{-1/2}$	$0,20x$
D	$0,16x(1+0,0004x)^{-1/2}$	$0,14x(1+0,0003x)^{-1/2}$
E - F	$0,11x(1+0,0004x)^{-1/2}$	$0,08x(1+0,0015x)^{-1/2}$

- **Modelo de dispersão de gás denso**

Um gás denso é definido como um gás mais pesado do que o ar atmosférico. Existem três razões pelas quais um gás forma uma nuvem de gás denso ou se comporta como tal: seu peso molecular é maior do que o ar a sua volta; é armazenado criogenicamente; ou devido ao fato de formar aerossóis em quantidade suficiente durante a libertação [EPA E NOAA, 2007].

Inicialmente, quando ocorre o vazamento desse gás para a atmosfera, ele tende a descer e se concentrar junto ao solo. À medida que a nuvem de gás denso se move na direção do vento (*downwind*), a concentração se reduz e este se espalha, causando o deslocamento de parte do contaminante no eixo vertical (*upwind*). Assim, a nuvem se dilui e sua densidade se aproxima à densidade do ar, passando a ter seu comportamento conforme o modelo gaussiano. Isto acontece quando a concentração do gás denso cai para próximo de 10.000 ppm. Para pequenos vazamentos isto pode ocorrer nos primeiros metros, mas para vazamentos maiores isto ocorre mais longe da fonte [EPA E NOAA, 2007].

A figura 17 ilustra a dispersão de um gás denso.

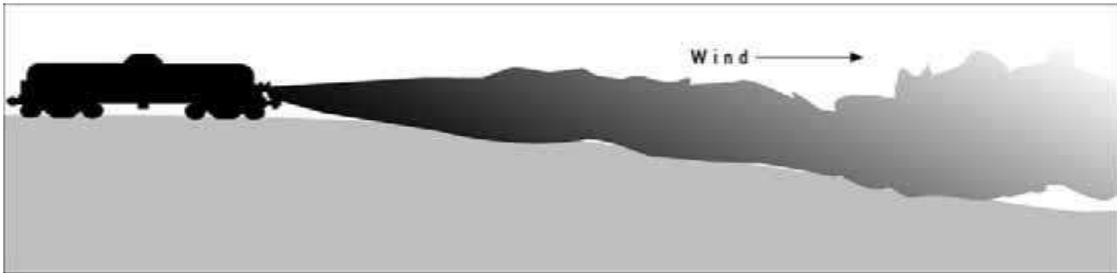


Figura 17: Espalhamento do gás denso, como consequência da ação da gravidade. Fonte: EPA E NOAA, 2007.

Conforme descrito, o modelo de gás denso empregado no ALOHA é o DEGADIS, que foi desenvolvido para modelar a dispersão atmosférica apenas ao nível do solo (não considera lançamentos de fontes elevadas) [BARREIRA, SOUZA E QUEIROZ, 2013].

As equações do modelo DEGADIS são [SPICER E HAVENS, 1989]:

$$C(x, y, z) = Cc \exp \left[- \left(\frac{|y| - b(x)}{S_y(x)} \right)^2 - \left(\frac{z}{S_z(x)} \right)^{1+\alpha} \right] |y| > b$$

$$C(x, y, z) = Cc \exp \left[- \left(\frac{z}{S_z(x)} \right)^{1+\alpha} \right] |y| \leq b$$

$$u_x = u_0 \left(\frac{z}{z_0} \right)^\alpha \text{ (Lei de Potência do Vento)}$$

Onde:

C é concentração do contaminante (kg/m^3);

Cc é a concentração na linha central da dispersão (kg/m^3);

b é a metade da largura da seção central horizontalmente homogênea da pluma (m)

$|y|$ é o módulo da distância do centro da pluma na direção transversal do vento (m);

S_y são parâmetros horizontais de escala de concentração (m);

S_z são parâmetros verticais de escala de concentração (m);

u_x é a velocidade do vento na direção x (m/s);

u_0 é a velocidade do vento quando $z = z_0$ (m/s);

z_0 é a altura da rugosidade do terreno (m).

α é o coeficiente de cisalhamento da Lei de Potência do Vento;

No entanto, mesmo um gás ligeiramente pesado pode ser simulado como gás neutro em alguns cenários. Um pequeno vazamento em um meio com vento forte, ou uma atmosfera altamente convectiva, são exemplos de situações em que é cabível considerar o modelo gaussiano [NOAA, 1992].

4.4 - Simulação de cenários acidentais do processo de separação do biodiesel

Foram realizadas algumas simulações no ALOHA para avaliar os cenários acidentais da planta de separação do biodiesel descrita no capítulo anterior. São avaliados apenas os riscos à população vizinha, próxima à planta.

Quanto à localização, optou-se por avaliar os riscos da planta em uma região do Rio de Janeiro, supondo a instalação no Rio de Janeiro de um empreendimento com a mesma capacidade. A região escolhida foi o Polo Industrial de Sustentabilidade, na zona norte da cidade. Esse local foi escolhido por ser o primeiro Arranjo Produtivo Local (APL) de produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha residual, certificado pelo selo de sustentabilidade da Copa do Mundo de 2014. Ainda estão previstas a constituição de 40 APL nas cidades-sedes e centros de treinamento da Copa para a produção, promoção e uso de biodiesel a partir de óleo de cozinha usado. A expectativa é que esse biocombustível seja usado nos carros que transportarão as delegações oficiais durante o evento [PORTAL RIO CAPITAL DA ENERGIA, 2013].

4.4.1 - Parâmetros climáticos

Para obter os valores meteorológicos da região utilizaram-se os dados de um período de um ano (Janeiro de 2013 a Janeiro de 2014) da estação meteorológica da Vila Militar (Deodoro), pois esta é a região mais próxima do local de interesse.

Os parâmetros necessários para a simulação são:

- Velocidade e direção do vento – determinam para onde a pluma irá se mover, e com qual rapidez.
- Rugosidade do terreno – influencia na dispersão. Por exemplo, uma floresta ou uma cidade com edificações abrandam muito o vento próximo ao solo, enquanto a superfície lisa do mar, lago ou campo tem influência praticamente nula.
- Nebulosidade – influencia na quantidade de insolação que a poça irá receber e consequentemente na taxa de evaporação da substância. Quando o céu está coberto por

nuvens, diz-se que a nebulosidade é 10/10 e quando está totalmente descoberto, sua nebulosidade é 0/10.

- Temperatura – influencia na taxa de evaporação da poça.
- Altura da inversão da camada limite – influencia muito na estabilidade atmosférica, onde uma camada instável de ar fica abaixo de uma camada estável, impedindo seu espalhamento. Quanto maior a altura, maior é a diluição dos poluentes.
- Umidade relativa do ar – é a porcentagem de vapor de água presente no ar em relação à quantidade máxima de vapor de água que o ar pode manter naquela temperatura e pressão.

As figuras a seguir foram geradas no site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), contendo algumas das informações climáticas.



Figura 18: Representação anual da temperatura na Vila Militar.



Figura 19: Representação anual da umidade relativa do ar da Vila Militar.



Figura 20: Representação anual da direção do vento na Vila Militar.



Figura 21: Representação anual da velocidade do vento na Vila Militar.

Com as informações retiradas de cada uma das figuras foi feita uma média entre os valores para alimentar o simulador com valores considerados típicos.

Em relação à direção do vento, trata-se de parâmetro muito variável. Neste caso deve-se levar em consideração a direção mais frequente, ao invés de obter um valor médio. Como não foi possível dispor do valor típico, optou-se por considerar a direção do vento que mais afetaria a população na área atingida, caracterizando-se assim o estudo do pior cenário. Na tabela estão apresentados todos os valores considerados.

Tabela 16: Parâmetros climáticos da região da estação meteorológica da Vila Militar.

Parâmetros Climáticos	
Temperatura (°C)	25
Umidade Relativa (%)	70
Direção do vento (graus)	220
Velocidade do vento (m/s)	2

Em relação à rugosidade do terreno optou-se por definir como “área urbana/floresta”. Quanto à nebulosidade, foi marcada a opção de um céu parcialmente com nuvens, tendo um valor de 5/10. Optou-se também por não considerar a altura de inversão da camada limite, pois seria pouco provável essa ocorrência abaixo de 500 m com uma nebulosidade média. Foi marcada a opção de “sem inversão” no software de simulação. A partir de todos os dados climáticos foi indicada a classe de estabilidade D.

4.4.2 - Parâmetros de projeto

Foram realizados quatro cenários de vazamento na planta utilizando metanol como reagente. Conforme o APR, as correntes sujeitas a vazamentos são a de metanol recirculado e a de biodiesel final e estão destacadas em vermelho na figura a 22.

O primeiro cenário simulado foi o rompimento total da tubulação de metanol recirculado. A fonte do vazamento é direta, com a mesma vazão da corrente de projeto de 117,2 kg/h, segundo simulação UNISIM.

O segundo cenário foi o rompimento total da tubulação de metanol recirculado, mas com a vazão aumentada em 50% em relação a simulação UNISIM. Esse aumento na carga deixa a corrente de metanol com a vazão de 175,8 kg/h. Esse seria um cenário acidental bastante severo, supondo um aumento de vazão da planta, superando seus parâmetros de projeto.

O terceiro cenário foi o rompimento total da tubulação de biodiesel final. A fonte é direta e a vazão é a mesma da corrente de projeto (UNISIM), com 988,9 kg/h.

O quarto cenário tratou do rompimento total da tubulação com a vazão aumentada em 50% em relação ao projeto (UNISIM). Assim, a vazão de biodiesel final atingiu 1487 kg/h.

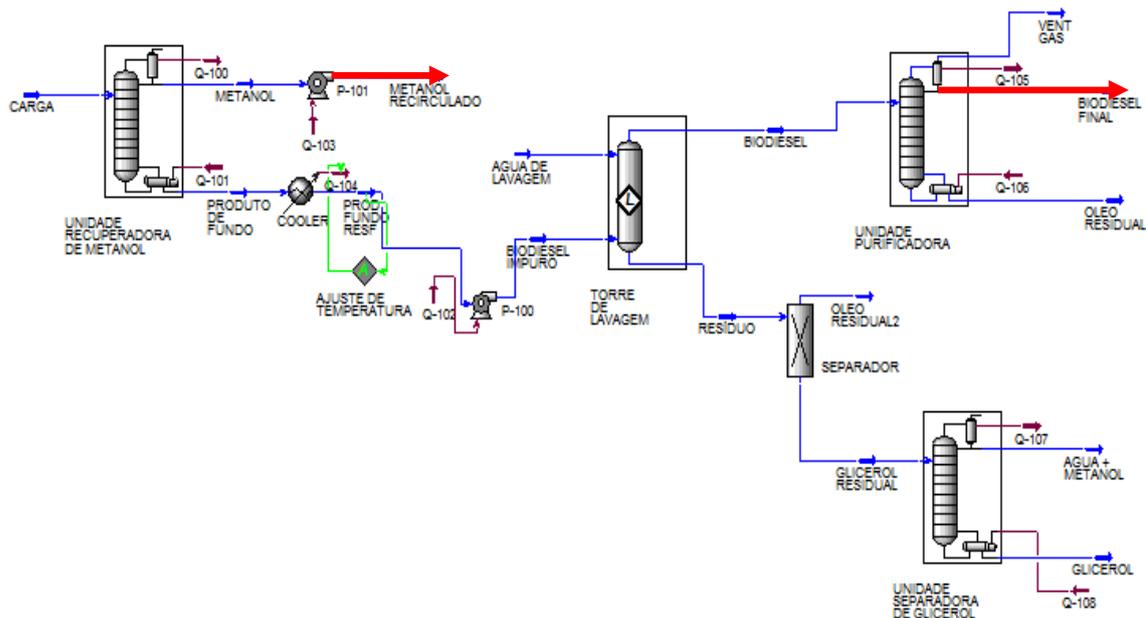


Figura 22: Planta de biodiesel, utilizando metanol como reagente, e suas correntes sujeitas a vazamento em destaque.

4.4.3 - Cenários simulados

Com todos os parâmetros definidos foram realizados quatro cenários de simulação para vazamento de metanol, e dois cenários para vazamento de biodiesel.

A) Metanol

Os cenários relativos ao vazamento de metanol são apresentados na tabela 18.

Tabela 17: Cenários de vazamento de metanol simulados.

Caso	Direção do vento (graus)	Classe de estabilidade	Vazão de vazamento (Kg/h)	Curvas de interesse
1	220	D	117,2	PAC-1 / PAC-2 / PAC-3
2	220	D	175,8	PAC-1 / PAC-2 / PAC-3
3	220	D	117,2	TWA / STEL
4	220	D	175,8	TWA / STEL

No primeiro caso é simulado um vazamento de metanol com direção do vento de 220 graus, direção que atinge a maior população vizinha a planta. As zonas de ameaças foram definidas pelas curvas de concentrações registradas no PAC 1 (AEGL-1 = 7200 ppm), PAC 2 (AEGL-2 = 2100 ppm) e PAC 3 (AEGL-3 = 530 ppm).

O segundo caso avalia o comportamento da dispersão do contaminante quando a vazão da carga é aumentada em 50%. Existe assim aumento na vazão da corrente de metanol e conseqüentemente uma maior vazão de vazamento, uma vez que o rompimento simulado é total da tubulação. As zonas de ameaças também foram definidas pelas curvas referentes ao PAC 1, 2 e 3.

O terceiro caso é semelhante às condições de vazamento do primeiro caso, mas as curvas de concentração são definidas por valores ocupacionais. Os valores ocupacionais escolhidos foram TWA (200 ppm) e STEL (250 ppm). Estes são valores para exposição permanente durante o horário de trabalho, sendo por tanto extremamente conservativos quando usados na análise de quadros acidentais.

Do mesmo modo, o quarto cenário tem as mesmas condições de vazamento do segundo, mas as suas zonas de ameaças foram definidas pelos valores ocupacionais TWA e STEL.

O metanol foi simulado como gás denso, visto que sua densidade relativa de vapor é 1,1, sendo assim mais pesado que o ar.

B) Biodiesel

Na tabela 19 são apresentados os cenários de vazamento de biodiesel.

Tabela 18: Cenários de vazamento de biodiesel simulados.

Caso	Direção do vento (graus)	Classe de estabilidade	Vazão de vazamento (Kg/h)	Curvas de interesse
1	220	D	988,9	TWA / STEL
2	220	D	1487	

No primeiro caso foi feita a simulação de um acidente envolvendo o rompimento total da tubulação de biodiesel final, com a direção do vento a 220 graus. Como não foram encontrados parâmetros de concentração para segurança emergencial (AEGL, ERPG, TEEL ou PAC), foram utilizados os valores de segurança ocupacional disponíveis. Foram usados o TWA do Reino Unido (0,412 ppm) e STEL da Austrália e Bélgica (10 ppm).

De modo análogo, o segundo caso avalia o comportamento da nuvem de contaminante quando a vazão da carga é aumentada em 50%, aumentando assim a vazão de vazamento.

Sabe-se que o oleato de metila forma vapores mais pesados que o ar, fato que o torna um gás denso. Assim, foi utilizado o modelo DEGADIS para a simulação.

Capítulo 5 - Resultados e discussões

5.1 - Metanol

Os quatro resultados mostrados a seguir foram obtidos a partir de um vazamento com a duração de 60 minutos e medição no solo.

Caso 1:

O primeiro caso de vazamento de metanol não gerou curva de ameaça tóxica, pois as concentrações críticas encontram-se demasiadamente próximas à fonte de lançamento, conforme ilustrado na figura 23. O programa não faz previsões de dispersão confiáveis para curtas distâncias.

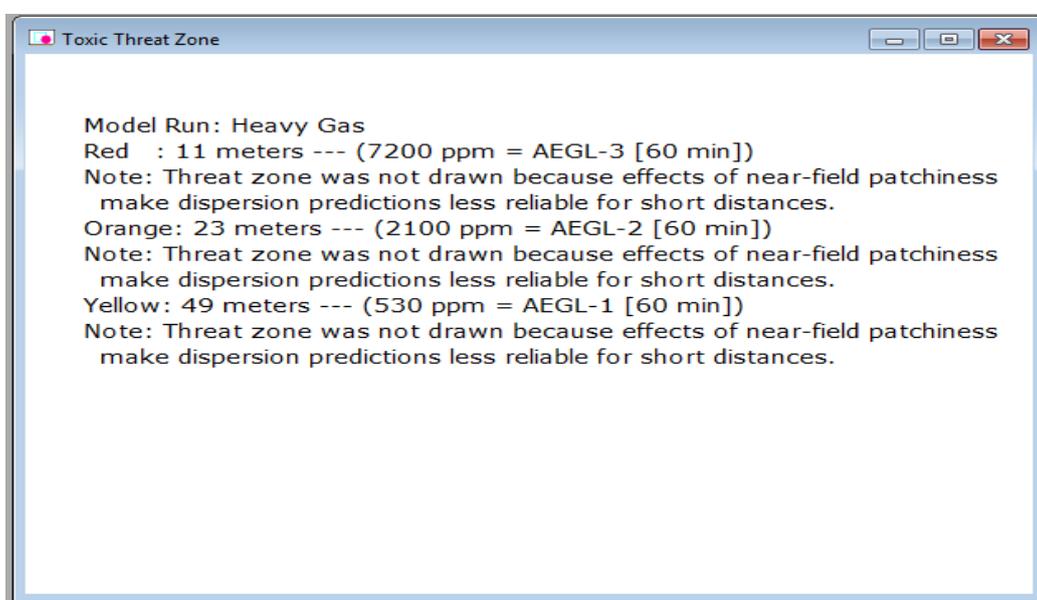


Figura 23: Mensagem dada pelo ALOHA, após rodar a simulação do caso 1 - metanol.

Como se pode observar, há áreas com concentração PAC-3 a 11 metros do local de vazamento, PAC-2 a 23 metros e PAC-1 a 49 metros. Neste caso, utilizou-se o AEGL como referência ao PAC.

Observe que os valores de AEGL do etanol são muito maiores que os valores do metanol. Assim, um vazamento equivalente na planta de rota etílica geraria zonas de ameaça ainda menores. Por essa razão esse estudo focou apenas plantas a base de metanol. Os valores de AEGL do metanol e do etanol, para comparação, são apresentados na tabela 20.

Tabela 19: Comparação entre AEGL 1, 2 e 3 do etanol e metanol.

Índice	Etanol	Metanol
AEGL-1	1800 ppm	530 ppm
AEGL-2	3300 ppm	2100 ppm
AEGL-3	N/A	7200 ppm

Caso 2:

No segundo caso foi possível gerar a curva de ameaça tóxica. Isso ocorre pois foi simulado um aumento da vazão da carga em 50%. As curvas estão ilustradas na figura 24.

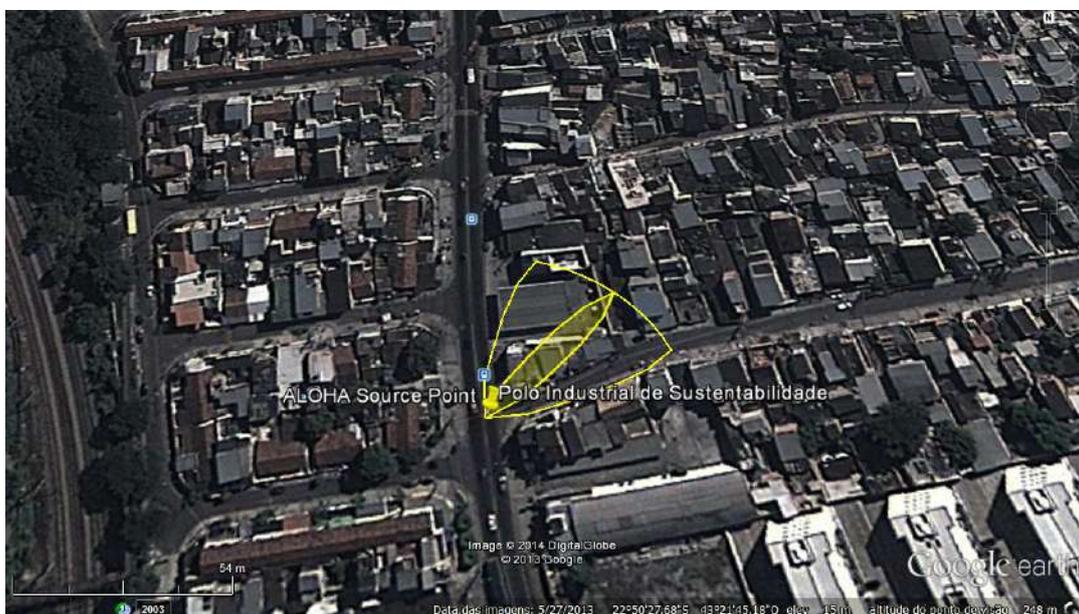


Figura 24: Simulação do caso 2 - metanol, com a região do PAC-1 destacada em amarelo.

No entanto, apenas a área representada pelo PAC-1 foi mostrada no mapa. Trata-se de uma concentração de 530 ppm no ambiente, a uma distância de até 59 metros da fonte. As demais áreas, correspondentes ao PAC-2 (29 metros) e ao PAC-3 (11 metros) não foram desenhadas por serem demasiadamente próximas à fonte, gerando incertezas. É possível observar a presença de residências dentro do raio de 59 metros da fonte, mostrando que pessoas externas poderiam ser levemente afetadas.

Caso 3:

Uma vez que os valores de PAC são elevados grandes quando comparados as nuvens formadas pelo vazamento, optou-se por um índice mais conservativo. Para se

analisar a dispersão de uma pluma maior, com algum impacto na população, foram utilizados os valores ocupacionais de TWA e STEL como limites de concentração das curvas de interesse. O resultado pode ser analisado na figura a 25.

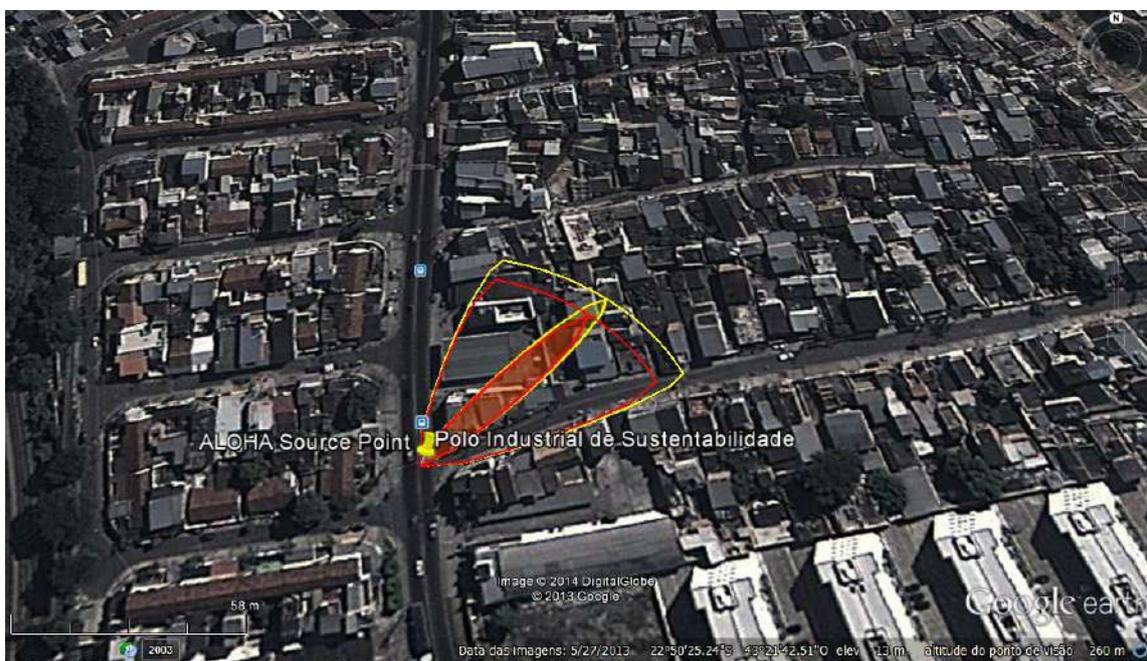


Figura 25: Simulação do caso 3 - metanol, mostrando TWA e STEL.

A área em vermelho é a área mais crítica, correspondendo ao STEL (250 ppm), abrangendo uma distância de até 74 metros da fonte. A área amarela corresponde ao TWA (200 ppm), a uma distância de 83 metros da fonte.

No entanto, as curvas obtidas não representam uma ameaça real à população externa em caso de acidente. Isso ocorre pois TWA e STEL são valores ocupacionais.

Caso 4:

Neste caso, desejou-se observar os efeitos do aumento de concentração na carga de entrada juntamente com as curvas de interesse definidas por TWA e STEL. O resultado está ilustrado na figura 26.

Como a vazão é aumentada, observa-se que as zonas vermelha (STEL a 89 metros) e amarela (TWA a 101 metros) apresentam um comprimento maior em relação ao caso 3. O aumento da vazão de vazamento gera também uma área de alcance maior.



Figura 26: Simulação do caso 4 - metanol, com aumento da carga de entrada, mostrando TWA e STEL.

5.2 - Biodiesel

Os dois cenários supondo vazamento de biodiesel foram todos obtidos a partir de um vazamento com a duração de 60 minutos e medição no solo.

Caso 1:

O oleato de metila é uma substância química pouco estudada em termos de segurança emergencial e não foram encontrados índices de toxicologia típicos (EPRG, TEEL, AEGL e PAC).

Para atender aos objetivos deste trabalho foram usados parâmetros ocupacionais, os únicos disponíveis para este composto. A figura 27 mostra como seria a dispersão da nuvem tóxica desta substância.

Pode-se observar que a área atingida pelas curvas de concentração é muito maior que no caso do metanol. A área definida pela curva em amarelo é referente ao TWA, atingindo uma distância de até 2 quilômetros. A área em vermelho é referente ao STEL, atingindo a população em até 338 metros. Isso ocorre pois os valores de TWA e STEL deste composto são extremamente reduzidos.

É importante destacar entretanto que as curvas obtidas não mostram uma real ameaça tóxica para a população abrangida, pois foram geradas a partir de valores

ocupacionais. São valores muito severos para serem aplicados a simulação de emergências químicas.



Figura 27: Simulação do caso 1 - biodiesel, mostrando TWA e STEL.

Caso 2:

Neste caso, a vazão de vazamento é maior que no caso 1 e conseqüentemente a área atingida pelo vazamento é maior também. Isso pode ser observado na figura 28.

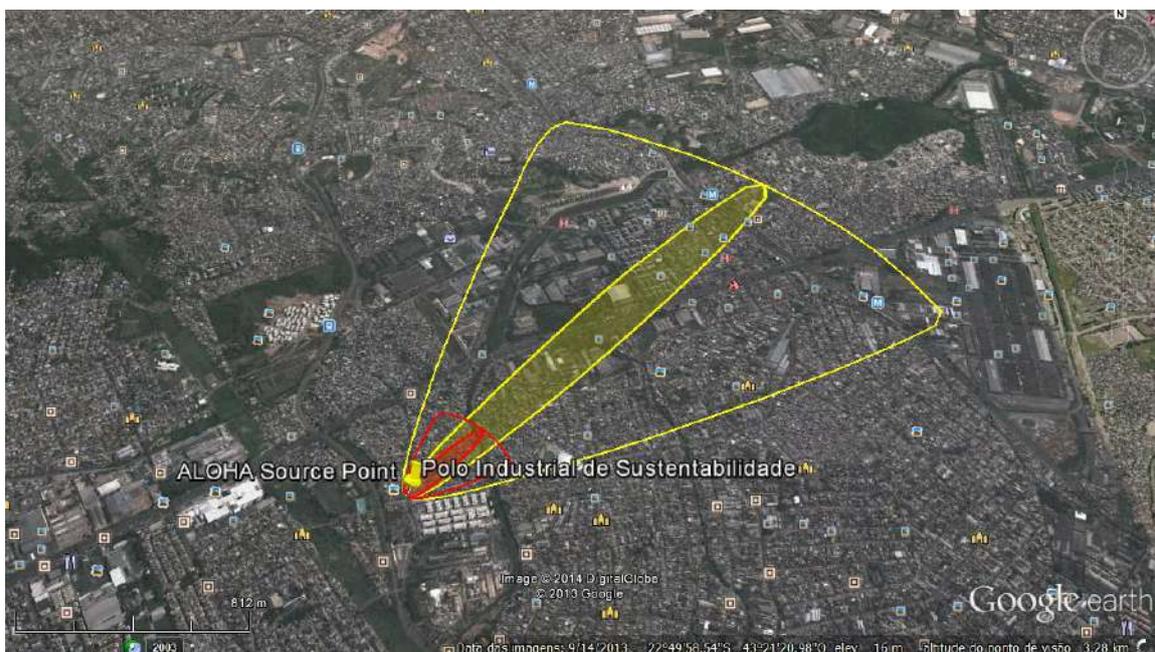


Figura 28: Simulação do caso 2 - biodiesel, com aumento da carga de entrada, mostrando TWA e STEL.

A área definida pela curva em amarelo é referente ao TWA, atingindo uma distância de até 2,5 quilômetros. A área em vermelho é referente ao STEL, atingindo a população em até 414 metros.

5.3 - Classificação de severidade e risco do presente estudo

No capítulo anterior a análise da severidade, e conseqüente risco, de grandes vazamentos no APR foi mantida incompleta. A severidade foi preenchida em função da simulação de dispersão de gases das substâncias vazadas.

Nas simulações realizadas com grande vazamento de metanol, observa-se que a população não seria fortemente afetada. O vazamento de metanol, com as vazões de projeto da planta, não atinge ou atinge muito pouco a população externa, mesmo usando valores correspondentes ao PAC-1. Se a vazão da carga de entrada for aumentada em 50%, a vazão do vazamento também irá aumentar, mas seu efeito sobre a população externa será um pouco maior na prática. Raramente a população seria afetada com concentrações PAC-2 ou PAC-3. Provavelmente mesmo nesse cenário de vazamento extremamente severo não seria necessário efetuar evacuação.

Em relação ao vazamento de biodiesel (oleato de metila), suas curvas geradas de ameaça tóxica tiveram um alcance muito maior que as curvas do metanol. Isso se deve aos valores ocupacionais utilizados, pois eram muito baixos (0,412 ppm e 10 ppm). Porém, por não se tratar de uma exposição contínua, não é esperado que a população venha a sofrer maiores conseqüências.

Portanto, conclui-se que a severidade de ambos os acidentes é marginal (II), com danos irrelevantes ao meio ambiente e à comunidade externa. Com isso definido, o risco é definido como menor, ao observar o cruzamento na matriz de classificação de risco entre a coluna C e a linha II.

A tabela 21 apresenta a análise preliminar de risco completa do presente estudo.

Tabela 20: APR completa da planta de separação de biodiesel – rota metílica

Perigos	Causas	Efeitos	Categorias		
			Frequência	Severidade	Risco
Pequeno vazamento de metanol na corrente 1	Corrosão Falha de vedação na linha	Formação de poça	E	I	3
Grande vazamento de metanol na corrente 1	Ruptura da linha Desconexão	Formação de poça Incêndio em poça Evaporação e formação de nuvem tóxica Evaporação e formação de nuvem inflamável Incêndio em nuvem Explosão em nuvem	C	II	2
Pequeno vazamento de biodiesel na corrente 2	Corrosão Falha de vedação na linha	Formação de poça	E	I	3
Grande vazamento de biodiesel na corrente 2	Ruptura da linha Desconexão	Formação de poça Incêndio em poça Evaporação e formação de nuvem tóxica Evaporação e formação de nuvem inflamável Incêndio em nuvem Explosão em nuvem	C	II	2

Capítulo 6 - Conclusão

Este trabalho buscou unir as potencialidades de duas abordagens de simulação distintas: os simuladores de processo e os simuladores de cenários acidentais. A partir de dados gerados pelo simulador de processo foi possível definir as condições operacionais de cada corrente e de cada equipamento da planta. Uma vez caracterizada a planta, diferentes cenários acidentais foram criados através da abordagem APR. Os cenários mais severos foram então simulados empregando modelos matemáticos de dispersão atmosférica, o software simulador de cenários acidentais. Este software foi alimentado com as condições operacionais obtidas no simulador de processos.

Os resultados da simulação dos cenários emergenciais foram expressos como áreas de impacto sobre a população e as instalações ao redor da planta.

A simulação de vazamento de metanol da planta simulada, ao se utilizar valores de PAC 1, 2 e 3, não gerou curva de ameaça tóxica relevante. Quando a vazão é aumentada, apenas a área referente ao PAC-1 é representada no mapa, com as demais áreas (PAC 2 e 3) próximas demais a fonte do vazamento.

Em relação ao vazamento de biodiesel, as áreas geradas foram muito extensas, tanto com a vazão original quanto com a vazão aumentada. Isso ocorreu porque foram utilizados valores ocupacionais para originar as curvas, o que é muito conservador para ser aplicada qualquer medida de segurança emergencial à população.

Deste modo é possível concluir que a planta de separação de biodiesel de rota metálica estudada, nas condições simuladas, apresenta risco leve para a população vizinha. O risco, porém, precisa ser considerado, especialmente quando instalada em uma área residencial e diante da falta de índices toxicológicos de emergência.

Referências Bibliográficas

ALLEN; DURRENBERGER. Dispersion modeling. University of texas at austin, 2013. Disponível em: http://www.utexas.edu/research/ceer/che357/dispersion_modeling.htm. Acesso em: 20/12/2013.

AMORIM, E. L. C., **Apostila de Ferramentas de Análise de Risco**. Curso de Análise de Risco do 9º semestre do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Alagoas. Disponível em: <https://sites.google.com/site/elcaufal/disciplinas/programacao-estruturada> Acesso em: 30/12/2013.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Boletim Mensal de Biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br> Acesso em: 15/12/2013

ARAÚJO, C. D. M.; ANDRADE, C. C.; SILVA, E. S.; DUPAS, F. A., 2013. **Biodiesel production from used cooking oil: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 27 p. 445–452

BARREIRA, F. R.; SOUZA, G. R.; QUEIROZ, L. F., 2013. Projeto final de curso – Engenharia Química. **Cenário Acidental De Vazamento De H2s Em Unidade De Refino**. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BERARDINELLI, P. C. S. P.; D’AVILA, T. C., 2011. Projeto final de curso – Engenharia Química. **Avaliação de unidades para obter biodiesel e glicerol utilizando UNISIM da HONEYWELL**. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BERGMANN, J.C.; TUPINAMBÁ, D. D; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C; QUIRINO, B. F., 2013. **Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 21 p. 411–420.

CASTRO, A.; LIMA, S.; PINHEIRO, N., 2010. A Indústria de produção de biodiesel no Brasil. **Complexo Agroindustrial do Biodiesel no Brasil: Competitividade das Cadeias Produtivas de Matérias-Primas**. Brasília: Embrapa Agroenergia, p. 169-223.

CETESB, 2003. **Manual de Orientação para a Elaboração de Estudos de Análise**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São paulo, p. 1-122.

CROWL, D. A.; LOUVAR, J. F, 2002. **Chemical process safety, fundamentals with applications**. 2ª. ed. New Jersey: Prentice Hall, 200-201 p.

DEMIRBAS A, 2008. Economic and environmental impacts of the liquid biofuels. Energy Education Science and Technology: 37–58.

DRUG FUTURE, 2014. Disponível em <http://www.drugfuture.com/toxic/q83-q821.html> acesso em: 15/01/2014.

EPA; NOAA, 2007. **Manual do usuário ALOHA**. Washington, D. C.: The Cameo Software System.

ERPG/WEEL HANDBOOK, 2013 – Disponível em <https://www.aiha.org/get-involved/AIHAGuidelineFoundation/EmergencyResponsePlanningGuidelines/Documents/ERPGIntroText.pdf> Acesso 28/12/2013

FERRÉS, J. D., 2001. **Biodiesel: produção e custos no Brasil**. Jornada sobre Biodiesel. Palestra. São Paulo: ABIOVE; AEA.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M., 2007. **Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. Quim. Nova, Vol. 30, No. 5, 1369-1373.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 2013. Estação Rio de Janeiro- Vila Militar. Disponível em: http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=home/page&page=rede_estacoes_auto_graf Acesso em: 09/02/2014

KRAWCZYK, T., 1996. Biodiesel. INFORM 7 (8), 801–822.

LIMA, P. C. R., 2005. **Biodiesel: um novo combustível para o brasil**. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados – Centro de Documentação e Informação. Disponível em: <http://bd.camara.gov.br>

MENDES, A. P. A.; COSTA, R. C., 2010. **Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras**. BNDES Setorial 31, p. 253-280.

MERCK MILLIPORE. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico do oleato de metila. Disponível em: <http://www.merckmillipore.com.br/chemicals>. Acesso em: 04/02/2014

METHANEX – Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico do metanol. Disponível em: http://www.methanex.com/products/documents/MSDS_EUportugues.pdf acesso em: 10/01/2014

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2014. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel> Acesso em: 10/01/2014.

MONTEIRO, A. C., 2013. **Palma x soja: um comparativo para o biodiesel**. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

NOAA, 1992. ALOHA (Areal Locations Of Hazardous Atmospheres) 5.0 - Theoretical Description.

NOAA, 2014. **AEGLs (Acute Exposure Guideline Levels)**. Disponível em: <http://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/chemical-spills/resources/acute-exposure-guideline-levels-aegls.html> Acesso em: 06/01/2014

NOAA, 2014. **ERPGs (Emergency Response Planning Guidelines)**. Disponível em: <http://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/chemical-spills/resources/emergency-response-planning-guidelines-erpgs.html> Acesso em 06/01/2014

NOAA, 2014. **TEELs (Temporary Emergency Exposure Limits)**. Disponível em: <http://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/chemical-spills/resources/temporary-emergency-exposure-limits-teels.html> Acesso em: 06/01/2014

PARENTE, EXPEDITO JOSÉ DE SÁ, 2003. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Tecbio.

PETROBIO, 2013. Disponível em: <http://www.cote.com.br/biodiesel/Biodiesel%20-%20Aspectos%20-%20Gerai.pdf> Acesso em: 20/12/2013

PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=32&Itemid=141 acesso 20/01/2014

PORTAL RIO CAPITAL DA ENERGIA, 2013. Disponível em: <http://www.riocapitaldaenergia.rj.gov.br/site/conteudo/Parceiro29Noticia.aspx?C=K9NkS8dA99A%3D> Acesso em: 10/02/2014

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S., 2011. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Revista. Virtual de Química, 3 (5), 385-405.

RENIERS, G. L. L.; ALE, B. J. M.; DULLAERT, W.; FOUBERT, B., 2006. **Decision support systems for major accident prevention in the chemical process industry: A developers' survey**. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 19 p. 604–620.

ROGÉRIO, H. A.; COSTA, A. O. S.; COSTA JUNIOR, E. F., 2013. **Aplicações industriais de evaporadores de múltiplo efeito**. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, n.16, p. 2815-2834.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y., 2008. **A review of biodiesel as vehicular fuel**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 p. 2484–2494.

II SEMINÁRIO DE BIODIESEL - **Fonte de energia das oleaginosas em Pernambuco: evolução do cenário e novas perspectivas no brasil**, 2010. Disponível em: <http://www.apcagronomica.org.br/seminario2010/> Acesso em: 18/01/2014

IX SEMINÁRIO NACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEL NO BRASIL - **Responsabilidade Social Ambiental, Competitividade, Produtos e Tecnologias**. Disponível em: <http://www.integrabrazil.com.br/ANP.ppt> Acesso em: 10/01/2014

SILVA, A. E., 2010. **Estudo do processo enzimático de produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais de fritura**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Mestrado. Universidade Federal de Alagoas.

SILVA FILHO, A. M.; BATISTA, R. F.; MELO, J. C.; PACHECO FILHO, J. G. A., 2010. **Sistemas instrumentados de segurança para uma unidade de produção de biodiesel**. Disponível em: <http://www.cbmamona.com.br/pdfs/BID-30.pdf> Acesso em: 25/01/2014.

SPICER, T.; HAVENS, J., 1989. **User's guide for the DEGADIS 2.1 dense gas dispersion model**. Washington, DC.

TORRES, E. A.; CHIRINOS, H.D.; ALVES, C.T.; SANTOS, D.C.; CAMELIER, L.A., 2006. **Biodiesel: O Combustível para o novo século**. Bahia análise dados, Salvador 16, p.89-95.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M., 2003. **Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment**. Bioresource Technology 89 (2003) 1–16p.