

RONNEY ARISMEL MANCEBO BOLOY

**ANÁLISE TERMoeCONÔMICA E ECOLÓGICA DA INCORPORAÇÃO DO
PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM UMA PLANTA DE
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Guaratinguetá
2014

RONNEY ARISMEL MANCEBO BOLOY

ANÁLISE TERMoeCONÔMICA E ECOLÓGICA DA INCORPORAÇÃO DO
PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM UMA PLANTA DE PRODUÇÃO
DE BIODIESEL

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
do Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia Mecânica na área de
Transmissão e Conversão de Energia.

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

Co-orientador: Prof. Dr. Julio Santana Antunes

Guaratinguetá
2014

B693a	Boloy, Ronney Arismel Mancebo Análise termoeconômica e ecológica da incorporação do processo de produção de hidrogênio em uma planta de produção de biodiesel / Ronney Arismel Mancebo Boloy - Guaratinguetá, 2014 134 f. : il. Bibliografia: f. 125-134 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014. Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira Coorientador: Prof. Dr. Júlio Santana Antunes 1. Biodiesel 2. Termoeconomia 3. Hidrogênio 4. Glicerina I. Título CDU 620.91(043)
-------	---



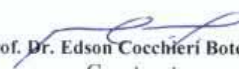
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

RONNEY ARISMEL MANCEBO BOLOY

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. JOSÉ LUZ SILVEIRA
Orientador / UNESP-FEG


Prof. Dr. JOSÉ ALEXANDRE MATELLI
UNESP-FEG


Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA
UNESP-FEG


Prof. Dr. CHRISTIAN JEREMI CORONADO RODRIGUEZ
UNIFEI


Prof. Dr. JOÃO BATISTA DE ALMEIDA E SILVA
EEL-USP

Agosto de 2014

DADOS CURRICULARES

RONNEY ARISMEL MANCEBO BOLOY

NASCIMENTO	27.04.1979 – SANTIAGO DE CUBA / CUBA
FILIAÇÃO	Arismel Mancebo Freire Maria Luisa Boloy Mora
1997/2002	Curso de Graduação Engenharia Mecânica – Universidade de Oriente, Santiago de Cuba –Cuba
2008/2010	Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista - Brasil.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha família e meus amigos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Luz Silveira, que sempre me deu apoio, força e a oportunidade de trabalhar junto ao seu grupo para adquirir novos conhecimentos na área da transmissão e conversão da energia, assim como sua dedicação para elaborar as conclusões deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Julio Santana Antunes, que jamais deixou de me incentivar, pela paciência e dedicação na conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, Arismel e Maria Luisa, que sempre incentivaram meus estudos.

A minha esposa Verônica, que sempre me brindou apoio, amor e confiança para levar adiante meus estudos de doutorado.

Aos funcionários da Seção de Pós-Graduação e aos professores do Departamento de Energia, que sempre foram prestativos na execução deste trabalho; em especial às funcionárias da pós-graduação Regina, Cristina e Renata e à secretária do Departamento de Energia, Luiza, pela dedicação e alegria no atendimento.

Aos meus colegas de trabalho do Grupo GOSE – Grupo de Otimização de Sistemas Energéticos, Celso Eduardo Tuna, Lúcia Bollini Braga, Antônio Carlos Caetano da Silva, Márcio Evaristo da Silva, Rodolfo dos Santos Reis, Christian Jeremi Coronado, Wendell Queiroz Lamas, Ricardo Villela e Carlos Augusto, pela amizade e acolhida neste maravilhoso país.

"O valor das coisas não está no tempo em que elas duram,
mas na intensidade com que acontecem.
Por isso existem momentos inesquecíveis,
coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis".

Fernando Pessoa

BOLOY, R. A. M. **Análise Termoeconômica e Ecológica da Incorporação do Processo de Produção de Hidrogênio em uma Planta de Produção de Biodiesel**. 2014. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

RESUMO

Nesse trabalho de tese, estuda-se a produção de biodiesel utilizando óleo de canola, buscando-se minimizar o custo deste biocombustível, pela integração do processo de reforma a vapor da glicerina para produzir hidrogênio. Inicialmente, é feita uma revisão bibliográfica da produção de biodiesel num âmbito geral, seguida de um estudo sobre os aspectos gerais da produção da glicerina e suas aplicações. Estuda-se o processo de reforma a vapor da glicerina e suas condições de operação. Logo após, desenvolve-se uma simulação, através do software computacional ASPEN ONE HYSYS V8.0, aplicada a uma planta que produz 122,4 ton/ano de hidrogênio e 8096 ton/ano de biodiesel. A planta utiliza como insumos Ácido Fosfórico, Hidróxido de Sódio, Metanol, Gás Natural e Óleo de Canola e consome como utilidades Vapor de Água e Eletricidade. Em etapa posterior é efetuada uma análise exergética, na qual são determinadas as exergias de entrada e saída em cada componente da planta, além das irreversibilidades e rendimentos exergéticos associados. A análise permite qualificar e quantificar o máximo valor de energia útil aproveitado em cada componente conversor de energia do processo integrado de produção de biodiesel e hidrogênio. Posteriormente é aplicada a metodologia de análise funcional termoeconômica, que permite determinar os incrementos exergéticos e custos marginais de produção de biodiesel e de hidrogênio. Em última etapa, é realizada análise ecológica da planta (com ciclo de carbono e sem ciclo do carbono), considerando as emissões de gases do efeito estufa produzidas desde o plantio da canola até a extração e uso do óleo na planta de produção de biodiesel e hidrogênio. Na análise, são determinadas as emissões de poluentes, o dióxido de carbono equivalente, o indicador de poluição e a eficiência ecológica da planta. Esta última é determinada através de um modelo matemático obtido a partir da equação desenvolvida por Cardu e Baica (1999). Finalmente, conclui-se que a incorporação do processo de produção de hidrogênio em uma planta de biodiesel é viável técnica, econômica e ambientalmente, reduzindo os custos de produção de biodiesel e permitindo a valorização energética da glicerina, de modo a produzir hidrogênio com um custo relativamente competitivo para o setor energético. É importante considerar que, do ponto de vista ecológico, a incorporação do processo de produção de hidrogênio à planta de produção de biodiesel é uma alternativa interessante ambientalmente, visto que o rendimento ecológico alcançado é de 89,96%, considerando o ciclo do carbono da canola.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel. Termoeconomia. Hidrogênio. Glicerina. Eficiência Ecológica.

BOLOY, R. A. M. Ecological and Thermoeconomic Analysis of the Incorporation of Hydrogen Production Process in a Biodiesel Plant. 2014. 129 p. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

ABSTRACT

In this Thesis, the production of biodiesel using canola oil is studied, minimizing the cost of this fuel by incorporation the process of glycerol steam reforming to produce hydrogen. Initially, a scientific review of biodiesel production is performed in a general context, followed by a study on the general aspects of the production of glycerin and its applications. The study of the process of glycerine steam reforming and its operating conditions. After that, a simulation is developed through the computer software ASPEN ONE HYSYS V8.0, applied to a plant that produces 122.4 tons / year of hydrogen and 8096 tons / year of biodiesel. The plant uses as inputs Phosphoric Acid, Sodium Hydroxide, Methanol, Natural Gas and Canola Oil and consumes as utilities Electricity and Water Steam. In the next topic, one exergy analysis is performed, in which are determined the input and output exergies in each component of the plant and the associated exergetic irreversibilities and efficiency. The analysis allows to qualify and quantify the maximum amount of useful energy in each component of the process. In another step, a methodology for thermoeconomic functional analysis is applied, for determination the exergetic increments and marginal production costs of biodiesel and hydrogen. In the final step, the ecological analysis of the plant is performed (with and without Carbon Cycle) considering the emissions of greenhouse gases produced from the planting to the extraction of canola and the use of its oil in biodiesel and hydrogen production plant. In this case the pollutants emissions, the equivalent carbon dioxide, the indicator of pollution and ecological efficiency of the plant are determined. This efficiency value is determined using a mathematical model obtained from the equation developed by Cardu e Baica (1999). Finally, it is concluded that the incorporation of the process of hydrogen production in a biodiesel plant is technically, economically and environmentally feasible, reducing the production costs of biodiesel and enabling energy use of glycerin, to produce hydrogen with a relatively competitive cost for the energy sector. It is important to consider that, in the ecological point of view, the incorporation of hydrogen production to the biodiesel plant is an environmentally interesting alternative, since the ecological performance achieved is 89.96%, considering the carbon cycle of canola.

KEYWORDS: Biodiesel. Thermoeconomic. Hydrogen. Glycerin. Ecological Efficiency.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Cadeia produtiva do biodiesel.....	31
Figura 2	- Fluxograma de um processo de produção de biodiesel industrial	32
Figura 3	- Mecanismo de reação de transesterificação.....	33
Figura 4	- Consumo de Biodiesel nos países da União Europeia	37
Figura 5	- Produção Nacional de Biodiesel B100 (m ³)	38
Figura 6	- Emissões evitadas de dióxido de carbono equivalente durante o ano 2012 em detrimento de seus equivalentes gasolina e diesel.....	39
Figura 7	- Preço médio dos leilões de Biodiesel até o ano 2012	40
Figura 8	- Produção de Glicerina segundo grandes estados do Brasil, durante o período de 2005-2012.....	41
Figura 9	- Estimativa de preços e produção global da Glicerina	42
Figura 10	- Uso da glicerina no Brasil.....	43
Figura 11	- Planta de produção de hidrogênio e biodiesel utilizando óleo de canola como matéria prima.....	52
Figura 12	- Planta de produção de hidrogênio e biodiesel utilizando óleo de canola como matéria prima. Continuação	52
Figura 13	- Planta de produção de hidrogênio e biodiesel utilizando óleo de canola como matéria prima. Continuação	53
Figura 14	- Processo de Transesterificação	65
Figura 15	- Processo de Recuperação de Metanol	66
Figura 16	- Processo de Lavagem	67
Figura 17	- Processo de Remoção do Catalisador.....	67
Figura 18	- Volume de controle associado ao processo de purificação de Biodiesel	68
Figura 19	- Volume de controle associado ao processo de purificação do Glicerol.....	68
Figura 20	- Volume de controle associado ao processo de Reforma a Vapor.....	69
Figura 21	- Diagrama físico da planta de produção de Biodiesel e Hidrogênio	76
Figura 22	- Diagrama físico da planta de produção de Biodiesel e Hidrogênio. Continuação	77
Figura 23	- Diagrama funcional exergoeconômico da planta de produção de Biodiesel e Hidrogênio.....	78
Figura 24	- Diagrama funcional exergoeconômico da planta de produção de Hidrogênio	79
Figura 25	- Diagrama econômico da planta de produção de Biodiesel e Hidrogênio.....	93
Figura 26	- Custos de produção de Biodiesel	97
Figura 27	- Custos de produção de Hidrogênio	98

Figura 28	- Emissões de CO2 no Brasil	108
Figura 29	- Emissões de dióxido de carbono equivalente em (ton GWP) distribuídas por setores no Brasil	100
Figura 30	- Ciclo de vida da canola.....	105
Figura 31	- Emissões de Dióxido de Carbono Equivalente sem considerar o Ciclo do Carbono obtidas em cada etapa do processo de produção de Biodiesel e Hidrogênio	115
Figura 32	- Processo de Fotossíntese das plantas.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Produção de Biodiesel por matéria prima.....	28
Tabela 2	- Principais características físico-químicas de alguns óleos vegetais, biodiesel e do diesel.....	29
Tabela 3	- Composição de ácidos graxos do óleo obtido a partir da canola	30
Tabela 4	- Valores limites de AGL recomendados para o uso de catalisadores básicos homogêneos.....	34
Tabela 5	- Vantagens e desvantagens do uso de diferentes tipos de catalisadores no processo de transesterificação do óleo de fritura.....	35
Tabela 6	- Condições de operação para cada processo da planta	49
Tabela 7	- Composição química do gás natural.....	51
Tabela 8	- Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação.....	53
Tabela 9	- Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação. Continuação	54
Tabela 10	- Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação. Continuação	54
Tabela 11	- Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação. Continuação	55
Tabela 12	- Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação. Continuação	55
Tabela 13	- Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação. Continuação	56
Tabela 14	- Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação. Continuação	56
Tabela 15	- Composição química dos gases.....	57
Tabela 16	- Poder calorífico inferior de algumas substâncias	69
Tabela 17	- Valores de exergia padrão de cada espécie utilizada na planta de produção de biodiesel e hidrogênio	70
Tabela 18	- Valores exergéticos de cada fluxo da planta em kW.....	71
Tabela 19	- Irreversibilidades e rendimento exergético de cada processo na produção de Biodiesel	72
Tabela 20	- Incremento exergético da produção de Biodiesel e Hidrogênio em kW	88
Tabela 21	- Custos dos insumos utilizados na planta.....	96
Tabela 22	- Custos das utilidades consumidas na planta	96
Tabela 23	- Custos de investimento, operação e manutenção da planta	97
Tabela 24	- Emissões de Dióxido de Carbono Equivalente de alguns Óleos Vegetais	104
Tabela 25	- Fator de Emissão da Produção de Eletricidade no Brasil	108

Tabela 26	- Quantidades de emissões produzidas pelos principais insumos utilizados na etapa da lavoura do óleo de canola.....	110
Tabela 27	- Emissões produzidas pela combustão do diesel nas máquinas agrícolas	111
Tabela 28	- Emissões de gases do efeito estufa produzidas pela aplicação de fertilizantes nitrogenados sintéticos e orgânicos na lavoura da canola	111
Tabela 29	- Emissões diretas de N ₂ O produzidas pelo manejo da lavoura	112
Tabela 30	- Emissões indiretas de N ₂ O no manejo da lavoura de canola	113
Tabela 31	- Emissões associadas ao transporte entre a etapa de agricultura e industrial.....	113
Tabela 32	- Emissões produzidas na etapa de extração do óleo de canola	114
Tabela 33	- Emissões associadas ao processo de produção de biodiesel e hidrogênio.....	115
Tabela 34	- Valores de Dióxido de Carbono Equivalente e Indicador de Poluição para alguns óleos utilizados na cadeia produtiva do Biodiesel sem Ciclo do Carbono.....	117
Tabela 35	- Valores dos Coeficientes C, K e n.....	119
Tabela 36	- Estimativa de carbono fixado pela canola e seus derivados	121
Tabela 37	- Valores de eficiência ecológica e indicador de poluição determinados para diferentes óleos vegetais	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE	Associação Brasileira dos Produtores de Óleos Vegetais
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CEPCI	Índice de Custo de Plantas de Engenharia Química
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAL	Ajuste Logístico
GEE	Gases de Efeito Estufa
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudança do Clima
LARHCO	Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise
MCT	Ministério de Ciência e Tecnologia
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
NRTL	Non-Random-Two-Liquid
PNMC	Política Nacional sobre Mudança do Clima
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PPB	Planta de Produção de Biodiesel
PPBH ₂	Planta de Produção de Biodiesel e Hidrogênio
PSA	Pressure Swing Adsorption
PSRK	Predictive Soave RedlichKwong
UNFCCC	Convenção das Nações Unidas sobre Mudança do Clima
UNIFAC	Universal FunctionalActivitys
WGSR	Reação de Deslocamento de Gás-Água
OVRP	Óleo Vegetal Residual obtido a partir do Óleo de Palma

LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta_f G_i^0$	Variação da Energia Livre de Gibbs de formação da espécie i	kJ/mol
Ex_{CH}^0	Exergia química padrão da espécie i	kJ/mol
Ex_{CHj}^0	Exergia química padrão do elemento j	kJ/mol
$ex_{CH,i}^{ol}$	Exergia química padrão das espécies i na fase líquida	kJ/kg
$ex_{CH,i}^{ov}$	Exergia química padrão das espécies i na fase vapor	kJ/kg
$x_{0,i}$	Fração de líquido de cada uma das espécies	
$y_{0,i}$	Fração de vapor de cada uma das espécies	
C_{AF}	Custo de instalações auxiliares	US\$
C_{Base}	Custo de aquisição de equipamento	US\$
$C_{Biodiesel}$	Custo do biodiesel produzido	US/kWh
$C_{CATALISADORES}$	Custo dos catalisadores	US\$/h
C_{FC}	Custo de capital fixo	US\$
$C_{GÁS NATURAL}$	Custo do Gás Natural	US\$/h
C_{H_2}	Custo do hidrogênio produzido	US\$/kWh
CH_4	Emissões de metano	kg _{CH4} /kg _{óleo}
$C_{MANPPBIODIESEL}$	Custo de manutenção da planta de produção de biodiesel	US\$
C_{MANPPH_2}	Custo de manutenção da planta de produção de hidrogênio	US\$
$C_{METANOL}$	Custo do metanol	US\$/h
C_{Mi}	Custo de módulo de cada equipamento i	US\$
CO_{2e}	Dióxido de carbono equivalente	kg _{CO2} /kg _{óleo}
$C_{ÓLEO}$	Custo do óleo de canola	US\$/h
C_{OPMAN}	Custo de operação e manutenção da planta	US\$/ano
C_p	Calor específico a pressão constante	kJ/kg°C
$CROP$	Quantidade de matéria seca colhida, em t de matéria seca/hectare	
C_{TM}	Custo total do módulo	US\$
$C_{UTILIDADES}$	Custo das utilidades	US\$/ano
C_{WC}	Custo de capital de trabalho	US\$

E	Eletricidade	kW
Ex	Exergia total produzida por unidade de tempo	kW
EX _{CH}	Exergia química produzida por unidade de tempo	kW
ex _{CH}	Exergia química específica	kJ/kg
EX _{ei}	Exergia total de cada fluxo que entra no sistema	kW
EX _I	Exergia do insumo no sistema	kW
EX _{KN}	Exergia cinética produzida por unidade de tempo	kW
EX _P	Exergia dos produtos no sistema	kW
EX _{PH}	Exergia física produzida por unidade de tempo	kW
ex _{PH}	Exergia específica física produzida por unidade de massa	kJ/kg
EX _{PT}	Exergia potencial produzida por unidade de tempo	kW
EX ^Q	Exergia do fluxo de calor por unidade de tempo	kW
EX _{Si}	Exergia total de cada fluxo que sai no sistema	kW
EX ^W	Exergia associada ao trabalho	kW
F	Fator de ponderação	
f	Fator de anuidade	1/ano
FE _{CO2apli-uréia}	Fator de emissão de CO ₂ da aplicação de uréia.	t CO ₂ e/t ureia
FE _{combdiesel}	Fator de emissão da combustão de diesel B0 nas máquinas agrícolas.	t CO ₂ e/t diesel
FE _{comb-diesel-cald}	Fator de emissão da combustão de diesel B0 em caldeiras ou boilers	t CO ₂ e comb-diesel-caldeira/t diesel.
FE _{combdieselrodov}	Fator de emissão da combustão do diesel B0 em transportes rodoviários	t CO ₂ e/t de diesel
FE _{combdieseltransp}	Fator de emissão da combustão do diesel B0 em transportes rodoviários	t CO ₂ e/t de diesel
FE _{combmetanol}	Fator de emissão da combustão do metanol presente no biodiesel.	t CO ₂ e/ t metanol
FE _{combmetanol}	Fator de emissão da combustão do metanol presente no biodiesel	t CO ₂ e comb-metanol/t metanol
FE _{electrid-grid-óleo}	Fator de emissão da produção de eletricidade da rede brasileira	t CO ₂ e pro-eletric-grid/ kWh.
FE _i	Fator de emissão do produto i	t CO ₂ e/t i

$FE_{\text{lixiviação}}$	Fator de emissão da lixiviação de N	$t \text{ N}_2\text{O-N/t N}$ lixiviado.
$FE_{\text{N}_2\text{O-N}}$	Fator de emissão de N_2O da aplicação de N na forma de fertilizante.	$t \text{ CO}_2\text{e/t N}_2\text{O}$
$FE_{\text{N}_2\text{O-N}}$	Fator de emissão de N_2O da aplicação de N na forma de fertilizante.	$t \text{ CO}_2\text{e/t N}_2\text{O}$
FE_{ProdCa}	Fator de emissão da produção de cal.	$t \text{ CO}_2\text{e/t cal}$
$FE_{\text{ProdCatalisador}}$	Fator de emissão da produção de catalisador	$t \text{ CO}_2\text{e/t de catalisador}$
$FE_{\text{ProdDiesel}}$	Fator de emissão da produção de diesel.	$t \text{ CO}_2\text{e/t diesel}$
$FE_{\text{prod-diesel}}$	Fator de emissão da produção de diesel	$t \text{ CO}_2\text{e/t diesel}$
FE_{Prodherb}	Fator de emissão da produção de herbicida.	$t \text{ CO}_2\text{e/t herbicida}$
FE_{Prodins}	Fator de emissão da produção de inseticida.	$t \text{ CO}_2\text{e/t inseticida}$
$FE_{\text{ProdK}_2\text{O}}$	Fator de emissão da produção de K_2O na forma de fertilizante sintético com potássio do tipo z, onde z são os diferentes tipos aplicados de fertilizantes sintéticos com potássio.	$t \text{ CO}_2\text{e/t K}_2\text{O}$
$FE_{\text{ProdMetanol}}$	Fator de emissão da produção de metanol	$t \text{ CO}_2\text{e/t de metanol}$
FE_{ProdN}	Fator de emissão da produção de N forma de fertilizante sintético nitrogenado do tipo x, em t $\text{CO}_2\text{e/t N}$, onde x são os diferentes tipos aplicados de fertilizantes sintéticos nitrogenados.	$t \text{ CO}_2\text{e/t N-Sint}$
$FE_{\text{prodP}_2\text{O}_5}$	Fator de emissão da produção de P_2O_5	$t \text{ CO}_2\text{e/t P}_2\text{O}_5$
$FE_{\text{proHexano}}$	Fator de emissão da produção de hexano	$t \text{ CO}_2\text{e/t de hexano}$
FE_{vol}	Fator de emissão da deposição atmosférica de N em solos e corpos aquáticos	$t \text{ N}_2\text{O-N/t N}$ volatilizado
$FP_{\text{BIODIESEL}}$	Fator de ponderação da produção de biodiesel	
FP_{H_2}	Fator de ponderação da produção de hidrogênio	
$FRAC_{\text{lixiviação}}$	Fração de todo N adicionado ao solo ou mineralizado no solo por causa do plantio que é perdido através da lixiviação.	$t \text{ N lixiviado/t N}$ aplicado.
$FRAC_{\text{renovada}}$	Fração da área de plantio que é renovada anualmente.	
$FRAC_{\text{sint}}$	Fração de fertilizante sintético nitrogenado que	$t \text{ N volatilizado/t N}$

	volatiliza como NH_3 e NO_x ,	aplicado.
h	Entalpia	kJ/kg
H	Período de operação da planta	h/ano
h_0	Entalpia nas condições de pressão e temperatura do estado de referência	kJ/kg
I	Irreversibilidade no sistema	kW
InV_{PPH}	Custo de investimento capital da planta de produção de hidrogênio	$\text{US\$}$
$\text{InV}_{\text{Total}}$	Investimento total da planta	$\text{US\$}$
$\text{InV}_{\text{TotalPPB}}$	Capital de investimento total da planta de produção de biodiesel	$\text{US\$}$
k	Período de amortização	anos
L_0	Fração de líquido no fluxo	
m	Vazão mássica	kg/s
MP	Emissões de material particulado	$\text{kg}_{\text{MP}}/\text{kg}_{\text{óleo}}$
N_{ag}	Conteúdo de N nos resíduos acima do solo.	$\text{t de N/t de matéria seca.}$
N_{bg}	Conteúdo de N nos resíduos abaixo do solo.	$\text{t de N/t de matéria seca.}$
NO_x	Emissões de óxido de nitrogênio	$\text{kg}_{\text{NO}_x}/\text{kg}_{\text{óleo}}$
P	Pressão	kPa
P_0	Pressão nas condições do estado de referência	kPa
PCI	Poder Calorífico Inferior	kJ/kg
Q	Fluxo de calor por unidade de tempo	kW
$Q_{\text{electric-grid-óleo}}$	Quantidade de energia elétrica da rede brasileira utilizada em processos na usina de extração de óleo vegetal	$\text{kWh/t biodiesel produzido.}$
Q_{cal}	Quantidade de cal aplicada na lavoura.	t cal/ha
$Q_{\text{catalisador}}$	Quantidade de catalisador utilizado no processo de transesterificação	$\text{t de catalisador/t biodiesel produzido.}$
Q_{cr}	Quantidade de nitrogênio (N) nos resíduos da lavoura (acima e abaixo do solo) que retornam ao solo, incluindo lavouras que fixam N.	t N/ha.

Q_{diesel}	Quantidade de diesel usada nas máquinas agrícolas.	t diesel/ha
$Q_{\text{diesel-agri}}$	Quantidade de diesel usada nas máquinas agrícolas.	t diesel/ha
$Q_{\text{diesel-óleo}}$	Quantidade de diesel queimado em boilers ou caldeiras para geração vapor usados em processos na usina de extração de óleo vegetal	t diesel/t biodiesel produzido.
$Q_{\text{electrid-grid-bio}}$	Quantidade de energia elétrica da rede brasileira utilizada em processos na usina de produção do biodiesel	kWh/t biodiesel produzido.
Q_{herb}	Quantidade de herbicida aplicada na lavoura.	t herbicida/ha
Q_{hexano}	Quantidade de hexano utilizado como solvente no processo de extração de óleo vegetal	t de hexano/t biodiesel produzido.
Q_i	Quantidade do produto i utilizado na etapa i	t i/ha
Q_{inse}	Quantidade de inseticida aplicada na lavoura.	t inseticida/ha
$Q_{\text{K}_2\text{O}}$	Quantidade de K_2O aplicado na lavoura	t K_2O / ha
Q_{metanol}	Quantidade de metanol utilizado no processo de transesterificação	t de metanol/t biodiesel produzido.
Q_{mos}	Quantidade de nitrogênio (N) que mineraliza em associação com a perda decarbono da matéria orgânica do solo, nos solos minerais, como resultado da mudança de uso do solo ou de práticas de manejo.	t N/ha
$Q_{\text{N-Sint}}$	Quantidade de nitrogênio (N) aplicado na lavoura na forma de fertilizante sintético nitrogenado do tipo x	t N-Sint/ha
$Q_{\text{P}_2\text{O}_5}$	Quantidade de P_2O_5 aplicado na lavoura na forma de fertilizante sintético com fosfato do tipo y, onde y são os diferentes tipos aplicados de fertilizantes sintéticos com fosfato.	t P_2O_5 / ha
Q_{ueria}	Quantidade de ureia aplicada à lavoura, em t ureia/ha. Se a informação disponível estiver em quantidade de N na forma de ureia, converter para quantidade de ureia considerando que 45% da ureia é N.	t ureia/ha
R	Constante universal dos gases	kJ/kgK

R_{ag}	Razão entre matéria seca de resíduos acima do solo (AG) e produção colhida.	
R_{bg}	Razão entre resíduos abaixo do solo e produção colhida.	
$R_{metanol}$	Taxa de metanol presente no biodiesel, em t metanol/t biodiesel contido no diesel.	
s	Entropia	$\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$
s_0	Entropia nas condições de pressão e temperatura do estado de referência	$\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$
SO_2	Emissões de dióxido de enxofre	$\text{kg}_{SO_2}/\text{kg}_{\text{óleo}}$
t	Taxa de juros	%
T_0	Temperatura no estado de referência	$^\circ\text{C}$ ou K
V_0	Fração de vapor no fluxo	
W	Trabalho	kW
Y	Incremento exergético	kW
$Y_{0,j}$	Representa o incremento exergético que sai para o ambiente	kW
$Y_{0,k}$	Representa o incremento exergético que chega do ambiente ao componente	kW
$Y_{i,j}$	Incremento exergético na entrada do componente	kW
$Y_{i,k}$	Incremento exergético na saída do componente	kW
ε	Eficiência ecológica da planta	
η	Rendimento exergético racional ou de Boskanovic	
η_{SISTEMA}	Rendimento energético da planta	
ξ	Rendimento exergético do sistema	
π_P	Indicador de poluição da planta	$\text{kg CO}_2/\text{MJ óleo}$
ρ	Massa específica	kg/m^3
φ	Coeficiente adimensional obtido a partir de uma equação experimental	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	24
1.1	OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE	25
2	PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	27
2.1	ASPECTOS GERAIS DO ÓLEO DE CANOLA.....	28
2.2	O BIODIESEL.....	30
2.2.1	Processo de transesterificação	31
2.2.2	Catalisadores.....	34
2.3	ASPECTOS GERAIS SOBRE A PRODUÇÃO DA GLICERINA E SUAS APLICAÇÕES NO SETOR ENERGÉTICO	36
2.3.1	Mercado e produção global da glicerina e do biodiesel	37
2.3.2	Reforma a vapor da glicerina - condições do processo	44
3	INCORPORAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM UMA PLANTA DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO VEGETAL DE CANOLA.....	47
3.1	INTRODUÇÃO	47
3.2	SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO	47
3.2.1	Descrição da planta.....	49
4	ANÁLISE EXERGÉTICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO.....	58
4.1	INTRODUÇÃO	58
4.2	EXERGIAS ASSOCIADAS A UM FLUXO DE MATÉRIA	58
4.2.1	Exergia física	59
4.2.2	Exergia química	60
4.3	EXERGIA ASSOCIADA A UM FLUXO DE CALOR.....	62
4.4	EXERGIA ASSOCIADA À REALIZAÇÃO DE TRABALHO	62
4.5	IRREVERSIBILIDADE	63
4.6	RENDIMENTO EXERGÉTICO.....	63
4.7	BALANÇO EXERGÉTICO APLICADO À PRODUÇÃO INTEGRADA DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO	64
4.7.1	Determinação das exergias associadas aos fluxos	69

4.7.2	Determinação das irreversibilidades em cada volume de controle	71
5	ANÁLISE TERMoeconômica da planta de produção de BIODIESEL E HIDROGÊNIO	74
5.1	DETERMINAÇÃO DOS INCREMENTOS EXERGÉTICOS NA PLANTA.....	79
5.2	DETERMINAÇÃO DOS CUSTOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO	90
6	ANÁLISE ECOLÓGICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO INTEGRADA DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO	100
6.1	INTRODUÇÃO	100
6.2	EFICIÊNCIA ECOLÓGICA	102
6.2.1	Descrição das etapas estudadas para a determinação do dióxido de carbono equivalente.....	102
6.2.1.1	Etapa do Plantio	102
6.2.1.2	Etapa da extração do óleo	103
6.2.1.3	Etapa da produção de biodiesel e hidrogênio	103
6.2.2	Determinação da eficiência ecológica	103
6.2.2.1	Emissões de dióxido de carbono equivalente de alguns óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel.....	105
6.2.2.2	Determinação das emissões de dióxido de carbono equivalente utilizado no processo integrado de produção de biodiesel e hidrogênio	105
6.2.2.2.1	Determinação das emissões na etapa agrícola	108
6.2.2.2.2	Determinação das emissões associadas ao transporte rodoviário	113
6.2.2.2.3	Determinação das emissões associadas à etapa industrial	114
6.2.2.3	Determinação do indicador de poluição.....	117
6.2.4	Determinação dos coeficientes C, K e n do modelo matemático.....	118
6.2.5	Determinação do rendimento energético e eficiência ecológica do processo de produção de biodiesel e hidrogênio	119
7	CONCLUSÕES	123
	REFERÊNCIAS.....	125

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

Em dezembro de 2004, o governo brasileiro criou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que estabeleceu a obrigatoriedade de utilizar uma percentagem mínima de biodiesel misturado com diesel. Na sua primeira fase, o PNPB procurou produzir volumes de biodiesel que poderiam substituir 2% do diesel utilizado no setor do transporte brasileiro; isto aconteceu entre os anos de 2008 a 2012. Já na segunda fase, o governo brasileiro optou por substituir 5% do diesel a partir do ano 2013.

O Biodiesel se destaca entre os biocombustíveis por não ter enxofre e por emitir um baixo nível de partículas, dependendo das condições do processo de combustão, além de ser uma melhor opção na redução do aquecimento global (BOURNAY et al, 2005; KNOTHE; STEIDLEY, 2005; PRAMANIK et al, 2005). Por outro lado, este biocombustível é biodegradável, renovável e não-tóxico. Ele ainda possui um ponto de fulgor alto e viscosidade e poder calórico semelhantes aos combustíveis fósseis (KNOTHE; STEIDLEY, 2005). Segundo Woo (2008), o biodiesel pode ser um dos combustíveis alternativos utilizados para diminuir a poluição atmosférica gerada pelo crescente número de veículos, sendo que sua utilização através de misturas com o diesel resulta no caminho mais viável de aumentar o uso de biodiesel no setor do transporte (YUSTE et al, 2006).

A produção de biodiesel tem um subproduto, o glicerol, o qual constitui de 10% a 20% o volume total de biodiesel produzido (GONZÁLEZ-PAJUELO et al, 2004; MELERO *et al.*, 2008; THOMPSON et al, 2006). Ultimamente, um intenso debate centrou-se sobre este importante problema na produção do biodiesel e, nesse sentido, têm-se desenvolvido muitas pesquisas científicas e tecnológicas para converter ou utilizar o glicerol energeticamente, a fim de melhorar a viabilidade econômica da produção de biodiesel (MELERO *et al.*, 2008; YAZDANI; GONZALEZ, 2007). Embora haja uso para o glicerol na indústria, a produção do biodiesel está levando o glicerol a ser tratado como um produto residual, devido a sua abundância, o que resulta em custos cada vez menores ao subproduto e que, portanto, merece atenção para se encontrar aplicações úteis e vantajosas. Há, também, preocupações sobre os impactos sociais e ambientais da produção de biodiesel, gerando uma elevada atenção para propostas de inovações tecnológicas (RUTH, 2008).

Várias aplicações têm sido atribuídas para a glicerina, sendo algumas delas nos setores alimentício, químico e energético, como, por exemplo, na produção de hidrogênio, objeto desta tese, e também na combustão direta para geração de energia.

Estudos voltados para a produção de hidrogênio a partir da reforma do glicerol têm mostrado sua grande eficiência para este fim. O processo pode ser realizado por diferentes meios: reforma a vapor, oxidação parcial, reforma em fase aquosa, reforma autotérmica e reforma supercrítica do vapor. Nesta tese, será dada ênfase ao processo de reforma a vapor para a produção do hidrogênio, a qual tem se mostrado eficiente.

1.1 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

O objetivo principal desta tese é avaliar termoeconomicamente e ecologicamente o processo de produção de biodiesel obtido a partir do óleo de canola, integrando o processo de reforma a vapor da glicerina para a produção de hidrogênio como inovação tecnológica no processo (contribuição científica desta tese).

São, ainda, objetivos específicos:

- Efetuar análise exergética da produção simultânea de biodiesel e hidrogênio, utilizando óleo vegetal de canola: cálculo das exergias física, química e total associada aos fluxos da planta, determinação das irreversibilidades em cada componente da planta e determinação do rendimento exergético em cada componente da planta.
- Desenvolver análise termoeconômica da produção simultânea de biodiesel e hidrogênio utilizando óleo vegetal de canola: comparação dos custos termoeconômicos da produção de biodiesel com os custos obtidos por outros autores reportados na literatura científica.
- Avaliar o impacto ambiental da produção simultânea de biodiesel e hidrogênio utilizando óleo vegetal de canola: determinação das emissões de dióxido de carbono equivalente, indicador de poluição e eficiência ecológica (com ciclo do carbono e sem ciclo do carbono) da planta.

No capítulo 2, estuda-se a produção de biodiesel, glicerina e hidrogênio e seus principais aspectos de forma geral, incluindo a situação atual no Brasil e no mundo.

No capítulo 3, realiza-se uma descrição da simulação computacional, utilizando o software Hysys Ver 8.0 (ASPENTECH, 2013), da incorporação do processo de produção de hidrogênio na planta de biodiesel a partir do óleo de canola, abordando as especificações das variáveis utilizadas no processo, tais como as vazões de óleo e álcool, volumes dos reatores, composição do óleo de canola, o modelo termodinâmico utilizado, temperatura de reação, entre outras.

No capítulo 4, efetuam-se estudos exergéticos da incorporação do processo de produção de hidrogênio em uma planta de biodiesel. Determinam-se as irreversibilidades dos componentes da planta, as exergias físicas e químicas associadas a cada fluxo da planta e os rendimentos exergéticos de cada componente.

No capítulo 5, efetuam-se estudos termoeconômicos da incorporação do processo de produção de hidrogênio à planta de biodiesel. Constrói-se o diagrama físico e funcional termoeconômico da planta, determinam-se os incrementos exergéticos de cada componente do sistema e os custos termoeconômicos da produção do biodiesel e da glicerina.

No capítulo 6, efetuam-se estudos ecológicos (considerando o ciclo do carbono e sem considerar o ciclo do carbono) da incorporação do processo de reforma a vapor da glicerina ao tradicional processo de produção de biodiesel. Determina-se o indicador de poluição, as emissões de gases de efeito estufa (GEE) ou dióxido de carbono equivalente (CO_{2e}) em kg CO_{2e} por kg de óleo de canola consumido na planta e o rendimento ecológico da planta. O indicador de poluição é determinado a partir da relação entre as emissões de dióxido de carbono equivalente e o poder calorífico de óleo de canola.

Finalmente, no capítulo 7, são tecidas as conclusões finais do trabalho de tese.

CAPITULO 2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

De maneira geral, pode-se afirmar que o biodiesel (mistura de ésteres proveniente de ácidos graxos) pode ser produzido a partir de qualquer tipo de óleo vegetal, desde que este não possua alta viscosidade ou alto teor de iodo, propriedades que são transferidas para o biodiesel e que o tornam inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel. É importante utilizar óleos vegetais que possuam competitividade técnica, econômica e socioambiental. No Brasil, o óleo de soja apresenta o maior potencial dentre as oleaginosas como matéria prima para o desenvolvimento do Programa Nacional de Biodiesel (vide tabela 1) (ABIOVE, 2013). Dados divulgados pela ABIOVE (Associação Brasileira dos Produtores de Óleos Vegetais) indicam que o setor produtivo dos óleos de soja, sebo bovino e outras oleaginosas como a canola está pronto para cobrir a demanda nacional de substituir até 7% de biodiesel no diesel no ano 2014 (ABIOVE, 2013). Segundo dados oficiais da Embrapa (PERES et al, 2003), o Brasil apresenta um potencial de 90 milhões de hectares disponíveis, em áreas degradadas ou não exploradas, para a expansão da atual fronteira agrícola.

A Tabela 1 apresenta a evolução da produção de biodiesel no Brasil de acordo com a matéria prima utilizada. Nota-se que, a partir do ano 2010, a produção de biodiesel a partir do óleo de fritura usado começou a ser considerada, visto que o não aproveitamento deste óleo pode ser um fator prejudicial do ponto de vista ambiental. Por outro lado, percebe-se que a produção de biodiesel no Brasil é maior quando se utiliza o óleo de soja como insumo, justificado pelos altos valores de produção deste cultivo no Brasil. Importante destacar que os volumes de produção de Biodiesel crescem ao longo dos anos, permitindo que, futuramente, maiores percentagens da mistura deste biocombustível com o diesel sejam alcançadas.

Tabela 1 - Produção de Biodiesel por matéria prima

Produção de biodiesel por matéria-prima (m³)						
Matéria-prima	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Óleo de soja	801.320	1.250.577	1.960.822	2.152.298	2.041.667	2.142.990
Sebo bovino	206.966	258.035	330.574	367.578	481.231	611.215
Óleo de algodão	18.353	59.631	57.458	84.711	123.247	65.960
Óleo de fritura usado	0	0	4.751	13.044	17.827	30.667
Outras	140.489	40.206	32.835	55.130	53.511	66.664
Total	1.167.128	1.608.448	2.386.438	2.672.760	2.718.954	2.917.495

Fonte: ANP/ABIOVE - Coordenadoria de Economia e Estatística (ABIOVE, 2014)

De modo a comparar os resultados da proposta deste trabalho de tese com resultados alcançados por outros autores como Zhang et al (2003b), Coronado (2010) e Coronado et al (2014), optou-se por estudar o processo de produção de biodiesel usando óleo de canola como matéria prima.

2.1 ASPECTOS GERAIS DO ÓLEO DE CANOLA

Trata-se de um óleo de cor amarelada, com odor e sabor suaves característicos, que vem aumentando sua participação no mercado; é rico em gorduras insaturadas, que ajudam a equilibrar o colesterol, e apresenta baixo índice de gorduras saturadas, que são consideradas as maiores inimigas do coração. A Tabela 2 apresenta uma comparação entre as propriedades físico-químicas do óleo de soja, do óleo de canola e de seus respectivos biodieseis, com relação ao diesel (ZHANG et al, 2003a).

Tabela 2 - Principais características físico-químicas de alguns óleos vegetais, biodiesel e do diesel

Propriedade	Óleo de soja	Biodiesel obtido a partir do óleo de soja	Óleo de canola	Biodiesel obtido a partir do óleo de canola	Diesel
Viscosidade (mPa.s)	31,9	4,6	33,7	5,2	2,6
Densidade (kg/cm ³)	910,78	922,7	910,78	862,85	850,86
Poder calorífico inferior (kJ/kg)	39600	33500	39700	34000	42286
(CORONADO, 2010)					
Ponto de cristalização (°C)	-3,9	2	-3,9	10	-15
Ponto de fulgor (°C)	254	171	>250	180	52
Ponto de ebulição (°C,atm)	380	350	400	340	350
Índice de cetano	38	46,2	37	54	47

Fonte: Adaptado de (ZHANG et al., 2003a)

A Tabela 3 apresenta os valores dos ácidos graxos livres obtidos para o óleo de canola (ANVISA, 2013). Nota-se que o Ácido Oleico apresenta a maior percentagem no óleo de canola, seguido do Ácido Linoleico. Nesse sentido, para o desenvolvimento da simulação computacional utilizando o Hysys, o óleo de canola pode ser representado pela trioleína (triolein), também chamada de triacilglicerol, que é definida como a combinação de três ésteres unidos por uma molécula de glicerol.

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos do óleo obtido a partir da canola

ÁCIDOS GRAXOS	VALORES DE REFERÊNCIA (%) *
Ácido Mirístico	< 0,2
Ácido Palmítico	2,5 - 6,5
Ácido Palmitoleico	< 0,6
Ácido Esteárico	0,8 - 3,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	53,0 - 70,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	15,0 - 30,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	5,0 - 13,0
Ácido Araquídico	0,1 - 1,2
Ácido Eicosenoico	0,1 - 4,3
Ácido Behênico	< 0,6
Ácido Erúcico	< 2,0

*Valores de Referência: RDC nº 482, de 23/09/1999, da Ag. Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA

Fonte: (ANVISA, 2013)

2.2 O BIODIESEL

Neste estudo considera-se a produção de biodiesel reagindo quimicamente óleo de canola com metanol ante a presença de um catalisador (hidróxido de sódio). O produto final da reação é um metil-éster (biodiesel) e o subproduto do processo é a glicerina.

A Figura 1 mostra a cadeia produtiva do biodiesel considerando o ciclo do carbono. A cadeia inclui várias etapas, começando pela plantação ou cultivo das sementes. Estes cultivos precisam de energia solar e da absorção do gás carbônico para sua reprodução (processo de fotossínteses); seguidamente, após a coleta das sementes, é necessário realizar a extração do óleo, que pode ser utilizado diretamente na produção de biodiesel, ou, também, reciclado, em caso de ser distribuído no setor alimentício, e inserido posteriormente na produção de biodiesel. Em outra etapa, o biodiesel, após ser produzido, é distribuído e consumido no setor do transporte ou em outros setores energéticos. Finalmente, parte das emissões de gás carbônico devido ao consumo do biodiesel é fixada pelas sementes.

Figura 1 - Cadeia produtiva do biodiesel



Fonte: (PLANTA BIODIESEL, 2013)

O artigo 4º da norma nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, define biodiesel como biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcialmente ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

A Figura 2 mostra um fluxograma de um processo de produção de biodiesel na escala industrial. O processo é dividido em várias etapas, descritas a seguir:

A etapa de preparação da matéria-prima objetiva melhorar as condições químicas do óleo para que este possa ser convertido de forma eficiente no processo de transesterificação. Para isto, o óleo deve ser neutralizado (lavagem com catalisador alcalino, preferentemente hidróxido de sódio ou potássio) para assim reduzir o teor da acidez. Após a lavagem, é necessário um processo de desumidificação para retirar o teor de umidade no óleo (MUNDOCANA, 2014).

O processo de transesterificação significa separar o glicerol do óleo vegetal ou triacilglicerol, utilizando um catalisador e álcool em excesso. Nesse sentido, para aumentar a viabilidade do processo e diminuir o consumo de álcool, é necessária a recuperação deste.

A separação das fases objetiva separar a fase leve (biodiesel) da pesada (glicerol). Existem diversos métodos para a realização deste etapa, entre eles: decantação, centrifugação e lavagem com água.

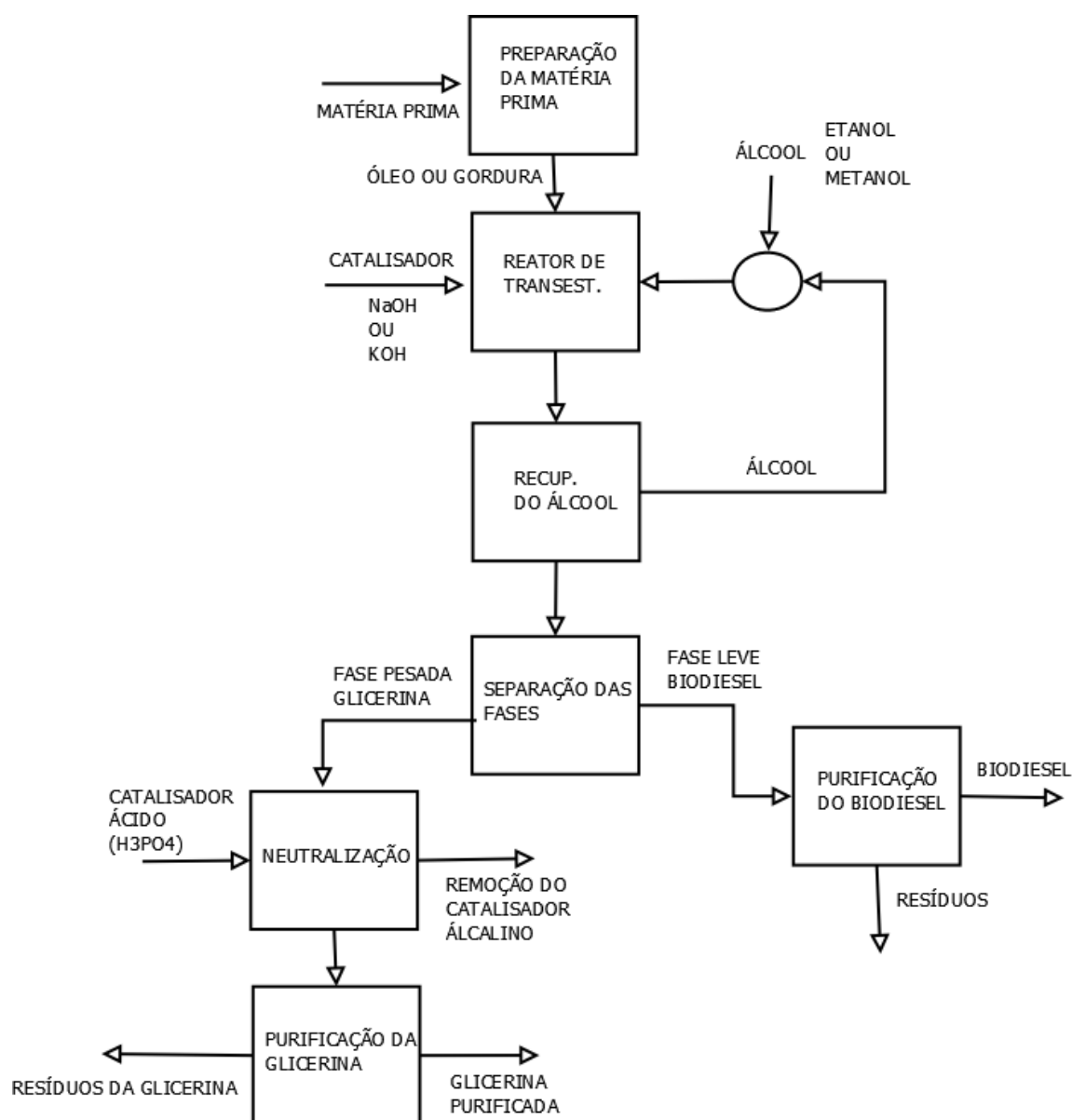
A neutralização é fundamental no processo, visto que a remoção do catalisador alcalino é necessária para a posterior purificação do glicerol. O glicerol é um subproduto do processo

que possui um alto valor energético. No capítulo 3 são abordados vários aspectos sobre o aproveitamento energético deste subproduto.

A purificação do glicerol visa eliminar todos os resíduos contidos nessa fase para assim alcançar um grau de pureza adequada para seu aproveitamento em diversos setores.

Finalmente, a etapa de purificação de biodiesel é necessária para adequá-lo às normas nacionais e internacionais.

Figura 2 - Fluxograma de um processo de produção de biodiesel industrial



Fonte: (MUNDOCANA, 2014)

2.2.1 Processo de transesterificação

Na reação de transesterificação, o triglicerídeo reage com três moles de álcool na presença de um catalisador para a obtenção de ésteres (o biodiesel) e glicerol. Esta reação é reversível e seu rendimento depende essencialmente da relação molar entre o óleo e o álcool, da temperatura de reação, do álcool utilizado, da quantidade e do tipo de catalisador (ácido ou base forte) e também do tempo de reação (MA; HANNA, 1999; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006).

A estequiometria da reação de transesterificação para o caso do óleo de canola requer que a relação estequiométrica seja de 3 moles de álcool (metanol) para 1 mol de óleo de canola (triglicerídeo), como pode ser observado na Equação 1 e na Figura 3, podendo-se utilizar proporções superiores (6:1, 9:1, 12:1, entre outras), de forma a obter elevada produção de ésteres. Como se trata de uma reação reversível, o álcool, normalmente, é usado em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos (MA; HANNA, 1999).

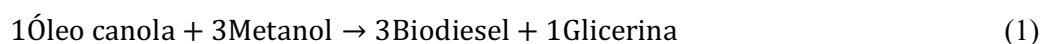
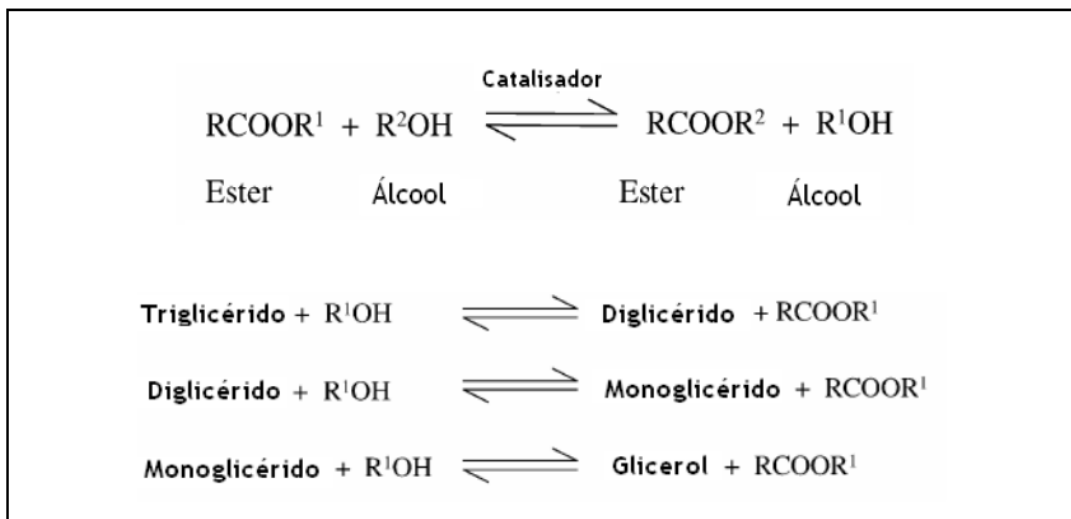


Figura 3 - Mecanismo de reação de transesterificação



Fonte: (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006)

A transesterificação pode ser conduzida por catalisadores ácidos ou básicos, tanto em condições homogêneas, nas quais o catalisador e os reagentes constituem um sistema monofásico, quanto em condições heterogêneas, em que o catalisador e os reagentes constituem um sistema multifásico. Normalmente, são utilizados catalisadores homogêneos

alcalinos, como o hidróxido de sódio, mas catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico, também podem ser usados (MA; HANNA, 1999; ZHANG et al., 2003a).

Entretanto, para teores de ácidos graxos livres maiores que 1% (FELIZARDO et al., 2006), a utilização de catalisadores básico torna-se impraticável, devido ao consumo excessivo do catalisador, à perda considerável do rendimento na produção de biodiesel e à formação de sabão, que impede a separação final da fase biodiesel do glicerol. A estratégia ideal para estes materiais é a de converter ambas as frações (ácidos graxos livres e triglicerídeos) em biodiesel. Para este objetivo, duas reações podem ser conduzidas sequencialmente: uma etapa de esterificação dos ácidos graxos livres seguida de uma etapa de transesterificação alcalina em meio homogêneo (GERPEN, 2005).

2.2.2 Catalisadores

O conteúdo de Ácidos Graxos Livres (AGL) no óleo determina o tipo de catalisador a ser utilizado. No caso de se utilizar uma catálise homogênea ou heterogênea básica, o valor do AGL contido no óleo deve ser inferior a 0,5% (WANG et al., 2006; FELIZARDO et al., 2006). Outros autores indicam outros valores de AGL para este tipo de catálise, como é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores limites de AGL recomendados para o uso de catalisadores básicos homogêneos

Referência	AGL Recomendado (wt%)
(MA; HANNA, 1999)	<1
(RAMADHAS et al., 2005)	<=2
(ZHANG et al., 2003)	<0.5
(KUMAR TIWARI et al., 2007)	<1
(SAHOO et al., 2007)	<=2

No caso do óleo possuir valores de AGL superior a 1%, é recomendável utilizar uma catálise ácida. Catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico e o ácido hidrolórico, têm sido muito utilizados (ZHANG et al., 2003).

A utilização de catalisadores homogêneos tem sido amplamente estudada, principalmente por sua viabilidade econômica e curtos períodos de reação, mas algumas desvantagens deste tipo de catalisadores incidem diretamente na taxa de conversão para obter-se biodiesel. Pelo tempo de reação e viabilidade econômica, atualmente tem-se utilizado

muito a catálise heterogênea, a qual apresenta diversas vantagens comparada ao uso da catálise homogênea. Na Tabela 5, apresentam-se as vantagens e desvantagens do uso destes catalisadores heterogêneos comparado ao uso de catalisadores homogêneos, quando se utiliza óleo de fritura como matéria-prima.

Tabela 5 - Vantagens e desvantagens do uso de diferentes tipos de catalisadores no processo de transesterificação do óleo de fritura

Tipo de catalisador	Vantagens	Desvantagens
Catálise básica Homogênea (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio)	Taxa de reação muito rápida - 4000 vezes mais rápida que a transesterificação utilizando catálise ácida Catalisadores como NaOH e KOH são de baixo custo e estão disponíveis no mercado	São sensíveis ante a presença de ácido graxo no óleo Uma elevada saponificação provoca uma menor taxa de conversão do óleo em biodiesel e durante a purificação do biodiesel a formação de água residual é muito elevada
Catálise básica heterogênea (óxido cálcio, óxido de estrôncio, óxido de magnésio)	A taxa de reação é relativamente rápida quando comparado com uma transesterificação utilizando catalisadores ácidos Possibilita a reutilização e regeneração do catalisador	O catalisador é sensível à umidade do ar O catalisador é sensível ao conteúdo de ácido graxo livre devido a sua propriedade básica A lixiviação do catalisador nos sítios ativos pode contaminar o produto
Catálise ácida homogênea (ácido sulfúrico, ácido clorídrico)	Pouca sensibilidade ante a presença de ácido graxo livre e água no óleo Este tipo de catálise é preferentemente utilizado	A taxa de reação é muito lenta

	na transesterificação de óleo de pouca qualidade	
	Os processos de esterificação e transesterificação podem ocorrer simultaneamente	O uso de catalisadores e como o ácido sulfúrico podem ocasionar corrosão no reator e nas tubulações
	A reação é leve e consome pouca energia	Resulta difícil a separação do catalisador no produto
Catálise ácida heterogênea (óxido de zircônio, óxido de titânio, óxido de zinco)	Pouca sensibilidade ante a presença de ácido graxo livre e água no óleo	A síntese do catalisador é complicada e requer de altos custos
	Este tipo de catálise é preferencialmente utilizada na transesterificação de óleo de pouca qualidade	Normalmente precisam de alta temperatura de reação, alta concentração molar de álcool/óleo e largos períodos de tempo de reação
	Os processos de esterificação e transesterificação podem ocorrer simultaneamente	
	Resulta fácil a separação do catalisador no produto	Alto consumo de energia
	Alta possibilidade de reutilização e regeneração do catalisador	A lixiviação do catalisador nos sítios ativos pode contaminar o produto

Fonte: (LAM et al., 2010)

2.3 ASPECTOS GERAIS SOBRE A PRODUÇÃO DA GLICERINA E SUAS APLICAÇÕES NO SETOR ENERGÉTICO

O termo glicerol é aplicável apenas ao composto químico bruto; o termo glicerina normalmente aplica-se a produtos comerciais purificados com conteúdo superior a 95% de glicerol (MOTA et al., 2011). Muitos tipos de glicerina estão disponíveis comercialmente, tais como: bruta obtida no processo de transesterificação, loira (75 a 85% de glicerol), grau farmacêutico (mais de 99% de pureza) e grau alimentício (isenta de etanol), (BIODIESEL

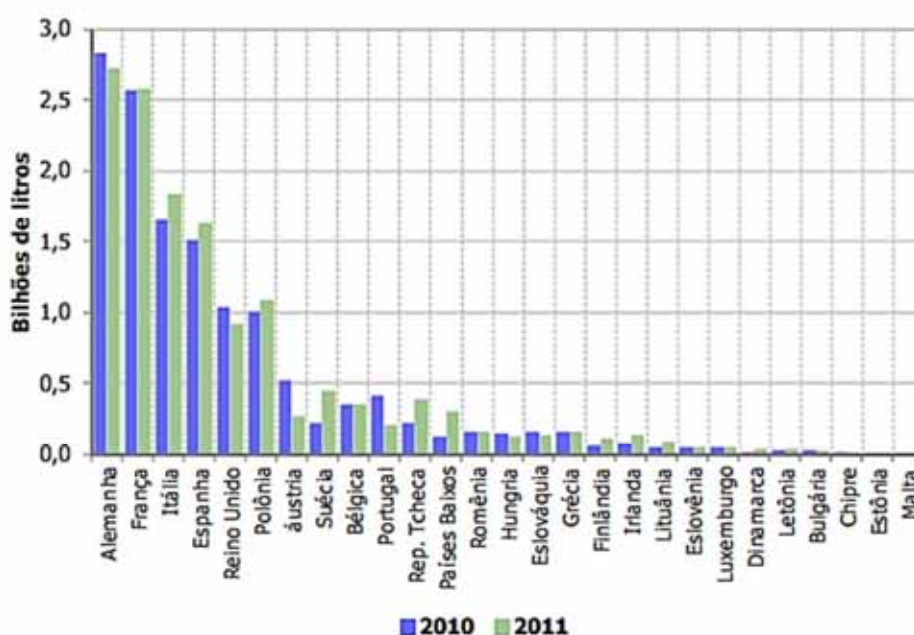
BRASIL, 2008). Na maioria das aplicações comerciais, a qualidade da glicerina deve ser melhorada até um grau de impureza aceitável (CHOI; BISCHOF, 2008).

2.3.1. Mercado e produção global da glicerina e do biodiesel

Segundo Francis et al (2005) e Banse et al (2007), nos últimos anos, o desenvolvimento de tecnologias para a produção de biodiesel no setor rural tem aportado muitos benefícios para um aumento do desenvolvimento econômico do país.

Na Europa, depois de vários anos de utilização comercial, o biodiesel tem se destacado como umas das alternativas para consumo como combustível em motores a ciclo diesel (WILSON, 2002; VERMEERSCH, 2001). A Figura 4 apresenta o consumo de biodiesel pelos países da União Europeia durante os anos 2010 e 2011.

Figura 4 - Consumo de Biodiesel nos países da União Europeia



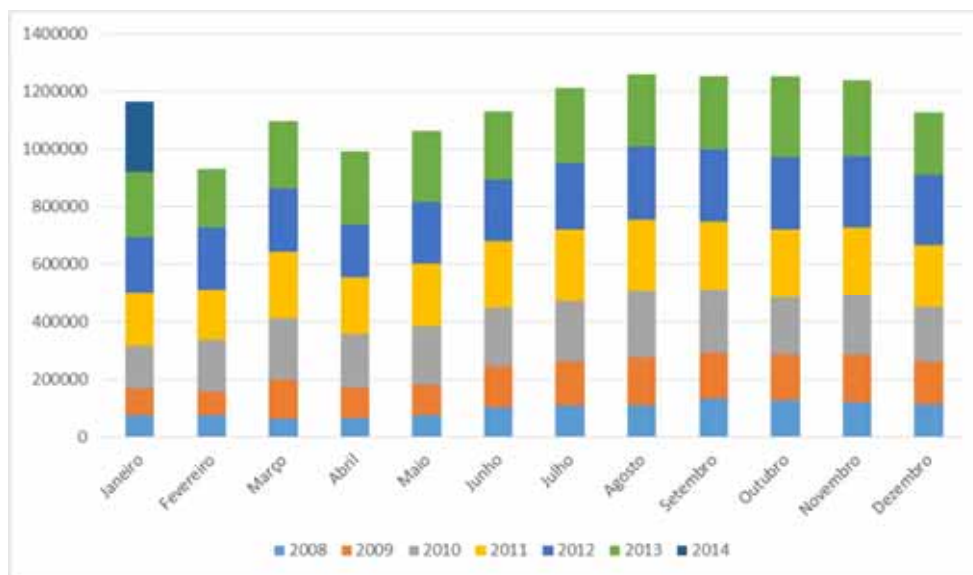
Fonte: (ANP, 2012)

No Brasil, com a aplicação do Programa Nacional de Biodiesel, a utilização deste combustível renovável, no setor do transporte e energético, tem sido relevante, considerando seus índices de produção.

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2014), a partir de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Nos meses de janeiro até junho do ano 2008, a mistura de biodiesel puro ao óleo diesel é estimada em 2%; nos meses entre julho de 2008 e junho de 2009 a mistura é fixada em 3% e entre os meses de julho até dezembro de 2009 é de 4%. Atualmente, utiliza-se algo como 5% da mistura.

A Figura 5 mostra o aumento vertiginoso nos últimos cinco anos da produção nacional de biodiesel B100 (m³). No total, são 48 plantas de produção de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP). Nota-se que até o mês de janeiro do presente ano (2014) a produção atingiu 8,35% da alcançada em 2013. Uma das principais razões para o aumento desta produção é a instabilidade do preço comercial do diesel, assim como uma redução das emissões de gases poluentes que afetam a nossa camada de ozônio (vide Figura 6).

Figura 5 - Produção Nacional de Biodiesel B100 (m³)

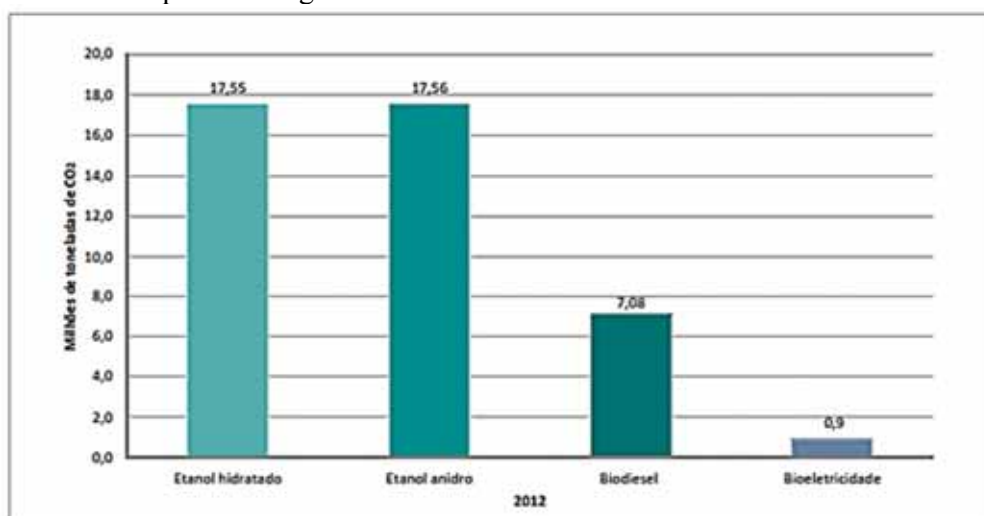


Fonte: Adaptado de (ANP, 2014)

O dióxido de carbono equivalente é um parâmetro empírico, definido como a relação entre o valor máximo de concentração de dióxido de carbono dividido pelos correspondentes padrões de qualidade de ar para o NO_x, SO₂ e MP (Material Particulado) em 1 hora.

A Figura 6 apresenta as emissões evitadas de dióxido de carbono equivalente durante o ano 2012 em detrimento de seus equivalentes gasolina e diesel. Observa-se que as emissões evitadas na produção de biodiesel chegam a ser 7,08 milhões de tonelada no ano 2012. Este valor deve ter um crescimento maior na atualidade devido principalmente ao aumento da demanda, produção e consumo anual deste biocombustível.

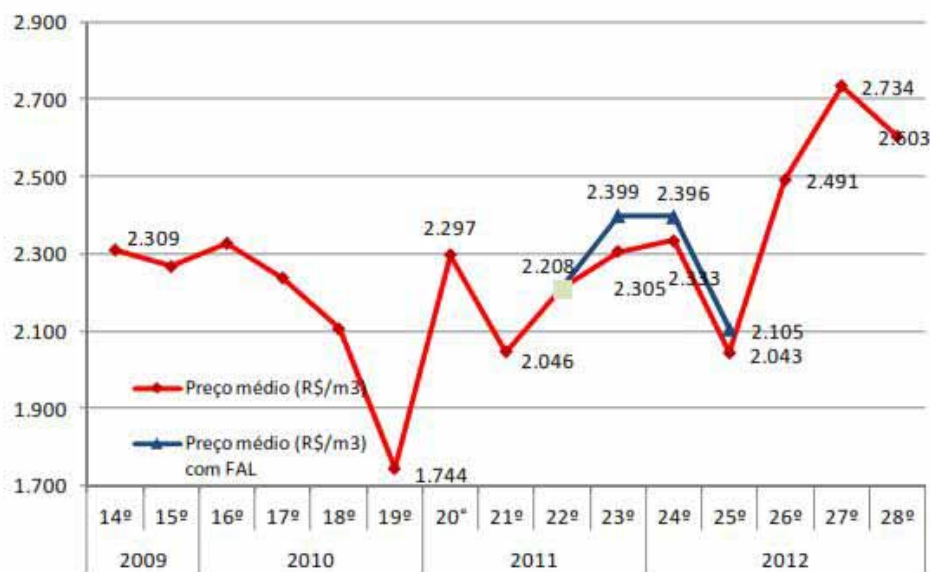
Figura 6 - Emissões evitadas de dióxido de carbono equivalente durante o ano 2012 em detrimento de seus equivalentes gasolina e diesel.



Fonte: ANP (ANP, 2012)

A Figura 7 mostra os preços médios de produção de biodiesel em leilões realizados até o ano 2012. Nota-se que o valor varia entre 1,744 R\$/m³ e 2,734 R\$/m³. A partir dos leilões 22 até 25, o preço de venda do biodiesel é corrigido pelo Fator de Ajuste Logístico (FAL), definido como um índice que considera as distâncias entre a origem do biodiesel e o local de venda deste, facilitando um melhor planejamento ao produtor.

Figura 7 - Preço médio dos leilões de Biodiesel até o ano 2012.

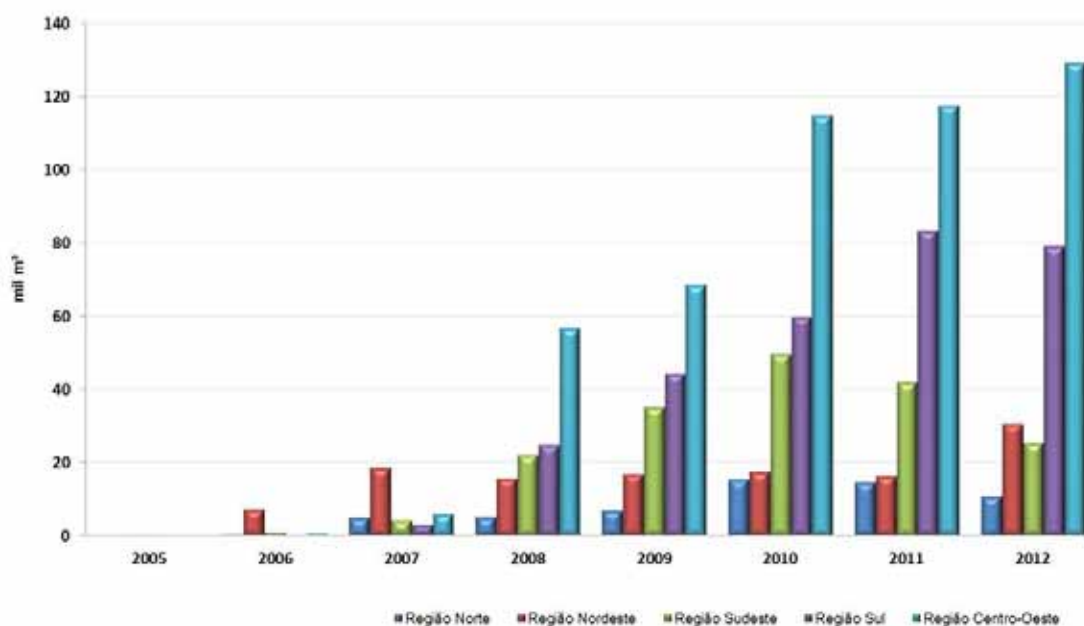


Fonte: (ANP, 2012)

Presume-se que, devido aos volumes de produção de biodiesel, exista um excesso de glicerol no mercado (vide Figuras 8 e 9), visto que o glicerol bruto representa 10% em massa da produção de biodiesel (ADHIKARI et al., 2007).

A Figura 8 mostra a produção de glicerina segundo grandes regiões do Brasil, durante o período de 2005 até 2012. Nota-se que, até o ano 2007, a região nordeste alcança a maior produção, 20 mil m³. A partir do ano de 2008, a produção do glicerol no Brasil aumentou bruscamente, sendo a região centro-oeste a de maior produção, 130 mil m³.

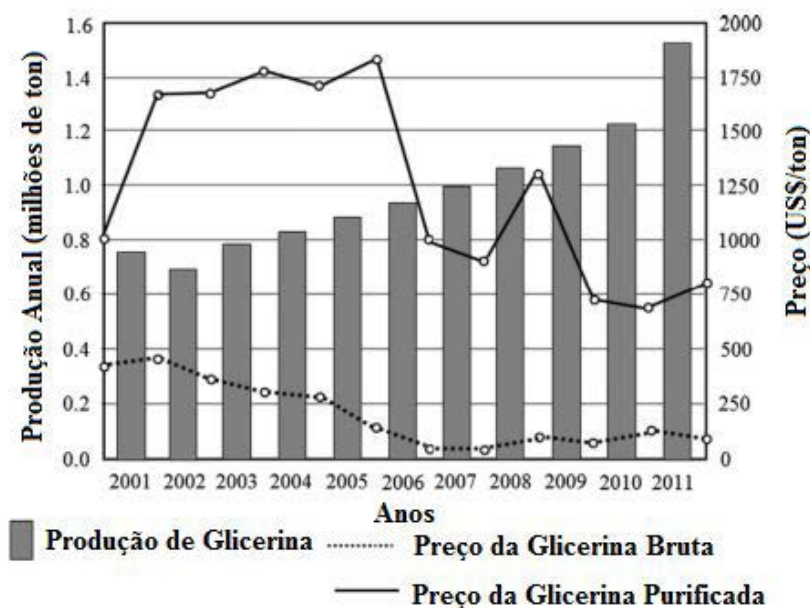
Figura 8 - Produção de Glicerina segundo grandes estados do Brasil, durante o período de 2005-2012



Fonte: (ANP, 2013)

A Figura 9 mostra a estimativa de preços e produção global da glicerina. Observa-se que o preço da glicerina bruta diminui com o aumento da sua produção. Por outro lado, o preço da glicerina purificada apresenta muitas variações com o aumento da sua produção, isto sendo explicado pelos diferentes métodos de purificação, dentre os quais: método convencional - inclui etapas de acidificação, neutralização, evaporação e refino por destilação; método de troca iônica - consiste na passagem da glicerina já pré-purificada por leitos de resinas; entre outros.

Figura 9 - Estimativa de preços e produção global da Glicerina.

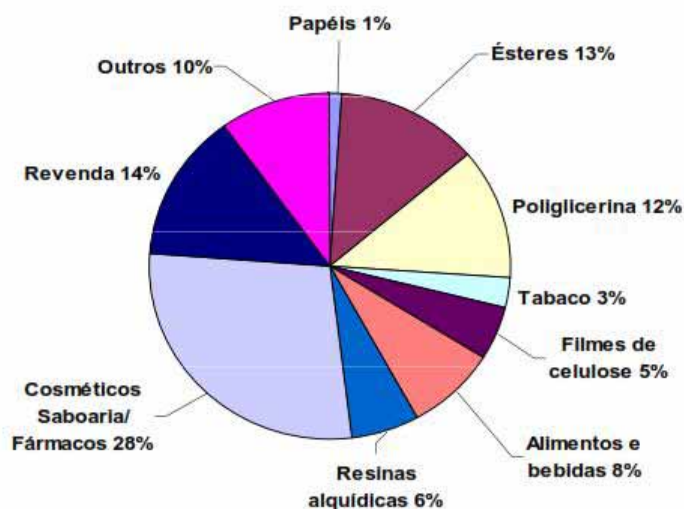


Fonte: Adaptado de (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR, 2013)

A Figura 10 mostra as diversas aplicações da glicerina em diversos setores industriais. Observa-se que o maior consumo de glicerina ocorre no setor de cosméticos (28%); considerando-se uma produção anual de 120 mil m³ de glicerina (vide Figura 8), o consumo no setor será de 33.600 m³. Porém, a quantidade demandada é menor que os valores atuais produzidos na indústria do biodiesel. Nesse sentido, outras aplicações no setor energético tornam-se atrativas para reduzir a saturação deste insumo energético no mercado, entre as quais:

- Incentivar as pesquisas tecnológicas que permitam um aproveitamento eficiente da glicerina, como combustão do glicerol, gaseificação do glicerol, reforma a vapor, reforma autotérmica do glicerol, aditivos automotivos, oxi-combustão do glicerol, entre outros;
- Facilitar sua utilização na produção de hidrogênio, quando possível na própria usina de biodiesel, permitindo reduzir os custos de produção do biodiesel através da valorização energética da glicerina, procurando uma alta rentabilidade econômica de ambos os produtos.

Figura 10 - Uso da glicerina no Brasil



Fonte: (LARHCO, 2013)

Produzir hidrogênio a partir da glicerina tem sido alvo de altos investimentos das indústrias químicas, de transporte e energéticas. Com o avanço tecnológico no setor de combustíveis, o uso do hidrogênio para este e outros fins torna-se viável. Apesar de ser abundante, a grande maioria desta simples substância vem sendo produzida a partir de matérias-primas à base de combustíveis fósseis. Desta forma, desenvolver meios de obtenção do hidrogênio a partir de recursos renováveis mostra-se uma promissora busca, tanto do ponto de vista econômico quanto do ambiental.

Devido ao grande interesse na produção de hidrogênio a partir do glicerol, diferentes processos desenvolveram-se no decorrer dos anos, principalmente a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma autotérmica. Neste trabalho, será dada ênfase à reforma a vapor.

O processo de reforma por oxidação parcial pode ser definido como um processo exotérmico, no qual o combustível reage com uma quantidade de oxigênio insuficiente para uma combustão completa. Há, porém, uma perda de calor no processo que pode, em algum momento, requerer energia externa para ser compensada. A reforma autotérmica é definida como a combinação dos processos de reforma a vapor e reforma por oxidação parcial, porém é um processo que não apresenta características exotérmica nem endotérmica. Os principais compostos obtidos neste processo são monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio.

2.3.2 Reforma a vapor da glicerina - condições do processo

Segundo Silva (2010), a reforma a vapor é definida como um processo de conversão catalítica da mistura vapor de água e hidrocarboneto em hidrogênio. O processo é endotérmico e ocorre em várias etapas catalíticas. Na primeira etapa, ocorrem reações de reforma a vapor em altas temperaturas (Reator de Reforma) (Equação 2), onde há a conversão catalítica da mistura hidrocarboneto e vapor de água, obtendo-se, de forma geral, os gases H_2 , CO , CO_2 e CH_4 e outros subprodutos que dependem dos parâmetros de operação do processo de reforma. Na segunda etapa, acontece a reação de troca de água e gás (WGSR) em condições de baixa temperaturas, visando deslocar a formação de CO para produzir maior quantidade de H_2 .



Alguns estudos termodinâmicos em torno da produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do glicerol foram realizados nos últimos anos. Estes estudos foram feitos a partir da alteração de variáveis (pressão, temperatura, proporção molar vapor/glicerina) envolvidas nesse procedimento. Desta forma, através de análises de resultados e comparações, torna-se possível a obtenção das melhores condições para a realização do processo. Segundo estudos realizados por Adhikari, Fernando e Haryanto (2009), é possível constatar que as condições mais adequadas para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do glicerol acontece a temperaturas superiores a $627^\circ C$, pressão atmosférica (1 atm) e proporção molar de água/glicerol 9:1. Nestas proporções, a produção de metano é minimizada e a formação de carbono é inibida (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2009).

A Equação 3 mostra o processo de reforma a vapor da glicerina em sua forma global (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2009), no qual a produção de hidrogênio a partir da glicerina torna-se bastante interessante, devido à razão de hidrogênio por molécula de glicerina ser 7:1.



Outras reações complexas fazem parte do processo de reforma a vapor da glicerina (eqs. 4-8), nas quais são formados produtos não desejáveis que afetam a pureza do hidrogênio (AUTHAYANUN et al., 2011):

Decomposição (craqueamento) da glicerina



Reação de deslocamento água-gás



Reação de metanação



Reforma a seco do metano



Autores como Authayanun e Gutierrez Ortiz têm realizado estudos termodinâmicos do processo de reforma da glicerina utilizando ferramentas computacionais como o software Aspen Plus Hysys. Estes resultados são utilizados como referência para o desenvolvimento do Capítulo 3, o qual mostra a simulação computacional do processo de reforma a vapor da glicerina integrada a uma planta de produção de biodiesel.

Authayanun et al. (2011) desenvolveram um estudo termodinâmico do processo de reforma a vapor da glicerina no qual são obtidas as condições (razão molar vapor/glicerina,

temperatura do processo de reforma) ótimas de produção de hidrogênio, que seria utilizado para alimentar uma célula a combustível tipo PEM (Membrana Trocadora de Prótons) que opera em condições de alta e baixa temperatura.

Gutiérrez Ortiz et al. (2011) realizaram uma análise termodinâmica em condições de pressão e temperaturas supercríticas, visando determinar a produção de hidrogênio via reforma autotérmica, assim como a composição do gás de síntese no processo de reforma. O estudo considerou a variação de parâmetros, tais como: temperatura do processo de reforma, razão molar vapor de água/glicerol, grau de pureza do glicerol e a razão molar oxigênio/glicerol. Além disso, os autores desenvolveram uma análise energética e exergética do processo da produção de hidrogênio.

CAPÍTULO 3 INCORPORAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM UMA PLANTA DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO VEGETAL DE CANOLA

3.1 INTRODUÇÃO

Os simuladores computacionais são ferramentas fundamentais para a resolução de modelos matemáticos associados a diversos processos da Engenharia. Tais simuladores apresentam eficiente e elevada capacidade para resolver os modelos, além de possuírem atrativa interface gráfica, amplo banco de dados e baixos custos de aquisição. Existem vários software utilizados para simular processos químicos, destacando-se: Aspen Plus, Chemcad, Hysys, entre outros.

Neste trabalho, escolheu-se como referência uma planta de produção de biodiesel que foi estudada por Zhang et al. (2003b) e Coronado et al. (2014). Esta planta apresenta uma capacidade de produção de biodiesel de 8000 ton/ano em um período de operação de 8000 h/ano e utiliza como insumos o óleo vegetal de canola, metanol e hidróxido de sódio.

Simulou-se a planta de produção de biodiesel que utiliza óleo de canola incorporando a produção de hidrogênio através do processo de reforma a vapor da glicerina através do *software* Aspen Plus Hysys Ver 8.0®. Este programa é largamente utilizado no Brasil e no mundo em diversas empresas, universidades e centros de pesquisas.

No estudo, utilizam-se dois modelos termodinâmicos: o modelo termodinâmico NRTL (para a simulação da planta de biodiesel) e o modelo termodinâmico PSRK (para a simulação do processo de reforma a vapor da glicerina). Ambos os modelos estão na biblioteca do programa e permitem determinar os valores do equilíbrio de fases líquido e vapor e líquido-líquido das substâncias envolvidas nos processos.

3.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO

Para a simulação do processo de produção de biodiesel e hidrogênio são definidas as etapas a seguir:

- 1) Definir os principais componentes químicos (metanol, água, hidróxido de sódio, ácido fosfórico, biodiesel, glicerina, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrogênio) envolvidos no processo; estes componentes químicos encontram-se disponível na biblioteca virtual de dados do software (ZHANG et al., 2003a);
- 2) Escolher o modelo termodinâmico adequado para determinar os valores das iterações binárias líquido-líquido e líquido-vapor. Neste estudo são escolhidos os modelos NRTL(*Non-Random-Two-Liquid*) (ZHANG et al, 2003b; SANTANA, 2008; CORONADO, 2010; 2014) e PSRK (*Predictive Soave RedlichKwong*) (AUTHAYANUN et al, 2011; GUTIERREZ ORTIZ et al, 2011);
- 3) Definir a capacidade de processamento de óleo de canola, os parâmetros de operação dos componentes da planta e as principais propriedades termodinâmicas (vazão, temperatura e pressão).

Segundo Santana (2008), o modelo termodinâmico NRTL é uma extensão da equação de Wilson. Esta equação utiliza conceitos da mecânica estática para representar uma estrutura líquida. Porém, o NRTL é aplicado a sistemas que apresentam miscibilidade parcial, o que permite analisar estados de equilíbrio das fases líquido-líquido, líquido-líquido-vapor e líquido-vapor.

O modelo termodinâmico preditivo PSRK utiliza a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong e os princípios de mistura de Holderbam-Gmehling, de modo a possibilitar a predição de interações binárias em qualquer estado termodinâmico de pressão e temperatura. Por outro lado, o modelo faz uso do método de contribuição de grupos UNIFAC (*Universal Functional Activitys*) (LEÓNAYALA, 2011). Este modelo é utilizado para a modelagem de misturas de componentes com características polares combinados com gases leves (HYPROTECH, 2002).

3.2.1 Descrição da planta

Na Tabela 6 são mostradas as condições de operação de cada processo da planta de produção de biodiesel e hidrogênio, de acordo com o reportado na literatura científica.

Tabela 6 - Condições de operação para cada processo da planta

Processo	Condições	Fonte
Transesterificação (Conversão dos triglicerídeos em Biodiesel e Glicerina)	Relação molar metanol/óleo fixada em 6:1, temperatura de reação 60 °C e pressão de 400 kPa, rendimento da reação 95%	(ZHANG <i>et al.</i> , 2003a)
Recuperação do metanol (Recuperação de 94% do metanol do fluxo de biodiesel)	Pressão e Temperatura de condensação 20 kPa e 25 °C. Pressão e Temperatura de aquecimento 30 kPa e 150 °C	(ZHANG <i>et al.</i> , 2003a)
Lavagem (Separação do metanol residual, catalisador e glicerol do biodiesel)	Vazão de água 11 kg/h, 4 etapas, Pressão e Temperatura no topo 110 kPa e 50 °C, Pressão e Temperatura no fundo 120 kPa e 60 °C	(ZHANG <i>et al.</i> , 2003a)
Purificação do Biodiesel (Separação das fases biodiesel (99,99% de pureza) do óleo, metanol e água remanescente)	Pressão e Temperatura de condensação 10 kPa e 190 °C. Pressão e Temperatura de aquecimento 20 kPa e 415 °C, 4 etapas	(ZHANG <i>et al.</i> , 2003a)
Remoção do Catalisador (Remoção do NaOH da fase glicerina)	Rendimento de reação 99%, temperatura da reação 60 °C e pressão de 110 kPa	(ZHANG <i>et al.</i> , 2003a)
Purificação do Glicerol	Pressão e Temperatura de	(ZHANG <i>et al.</i> , 2003a)

(Separação das fases glicerol e metanol)	topo 40 kPa e 55 °C, Pressão e Temperatura de fundo 50 kPa e 110 °C, 10 etapas	
Reforma a Vapor (Obtenção da composição química do gás de síntese obtido no processo, utiliza-se o método de Minimização da Energia Livre de Gibbs)	Razão molar vapor de água/glicerina 4:1, Temperatura de Reforma 700 °C e Pressão de 101,3 kPa	(AUTHAYANUN et al, 2011)
WGSR (Produção de hidrogênio adicional, redução do CO)	Temperatura de 200 °C e Pressão de 101,3 kPa	(AUTHAYANUN et al, 2011)

As Figuras 11-13 apresentam o fluxograma da produção de hidrogênio integrada ao processo de produção de biodiesel. O processo utiliza como matéria prima óleo vegetal de canola, que é convertido em biodiesel e glicerol num reator de conversão R100 (processo de transesterificação). No processo, é utilizada uma relação molar metanol:óleo de 6:1, mantendo a temperatura da reação em 60 °C e a pressão de 400 kPa. O catalisador utilizado é hidróxido de sódio e o rendimento de conversão do processo considerado é 95%. Após a transesterificação, acontece a recuperação do excesso de metanol na torre de destilação T100, recuperando-se 94% do metanol contido no fluxo de biodiesel. A separação do metanol residual, catalisador e glicerol da fase biodiesel, acontece na torre de lavagem T200, na qual são adicionados 11 kg/h de água para garantir a separação. A fase menos densa é purificada na torre de destilação T300, obtendo-se biodiesel com 98,65% de pureza, valor que está na faixa dos valores padronizados na norma ASTM. A fase mais densa passa por um processo de neutralização (reator de conversão R200) para a remoção do hidróxido de sódio remanescente. No processo, é utilizado ácido fosfórico e o rendimento é 99%. Após a remoção do catalisador, utiliza-se uma torre destilação T400 para purificar o glicerol, alcançando uma glicerina com grau de pureza de 90,02% de glicerol e o restante água. A glicerina é reformada num reator Gibbs (Reformador), no qual são mantidos os valores de pressão em 1 atm, temperatura 700 °C e razão molar vapor de água:glicerina 4:1. O vapor de água é produzido num gerador a vapor (FH-100) que queima gás natural com 40% de excesso de ar

(CORONADO et al, 2013), 38.400kJ/kg de Poder Calorífico Inferior (COMGAS, 2014), 80% de eficiência (LORA e NASCIMENTO, 2004) e composição química mostrada na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição química do gás natural

ELEMENTO	VALOR (%mol/mol)
Oxigênio – O ₂	0,000
Nitrogênio - N ₂	0,594
Dióxido de Carbono -CO ₂	1,616
Metano - CH ₄	88,683
Etano - C ₂ H ₆	5,844
Propano - C ₃ H ₈	2,339
Iso Butano -C ₄ H ₁₀	0,328
Normal Butano - C ₄ H ₁₀	0,443
Iso Pentano - C ₅ H ₁₂	0,076
Normal Pentano - C ₅ H ₁₂	0,052
Hexano e superiores - C ₆ H ₁₄	0,025

Fonte: (COMGAS,2014)

O teor de monóxido de carbono no gás obtido no processo de reforma é reduzido utilizando-se um reator *shift* (WGSR) que funciona com temperatura de 200 °C (AUTHAYANUM et al, 2013), procurando converter o monóxido de carbono em hidrogênio adicional ao gases obtidos na reforma.

Figura 11 - Planta de produção de hidrogênio e biodiesel utilizando óleo de canola como matéria prima.

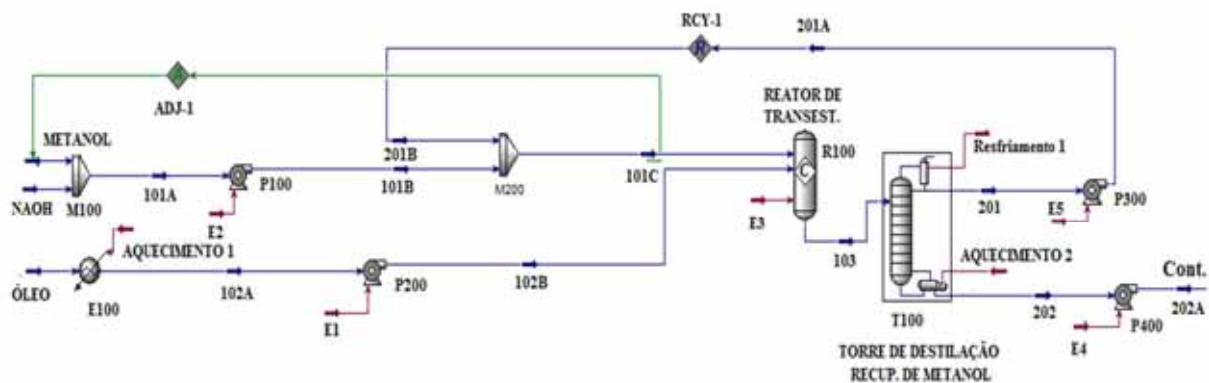


Figura 12 - Planta de produção de hidrogênio e biodiesel utilizando óleo de canola como matéria prima. Continuação

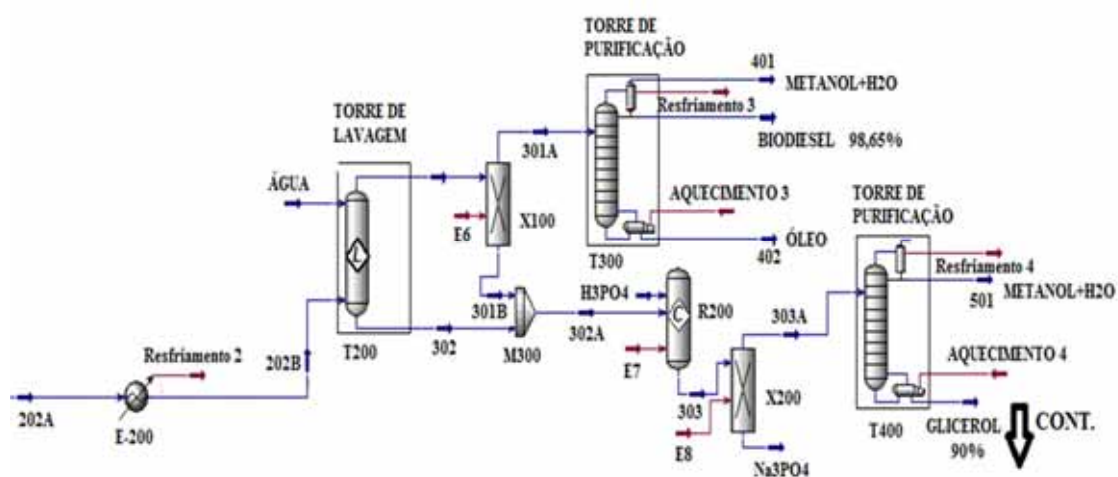
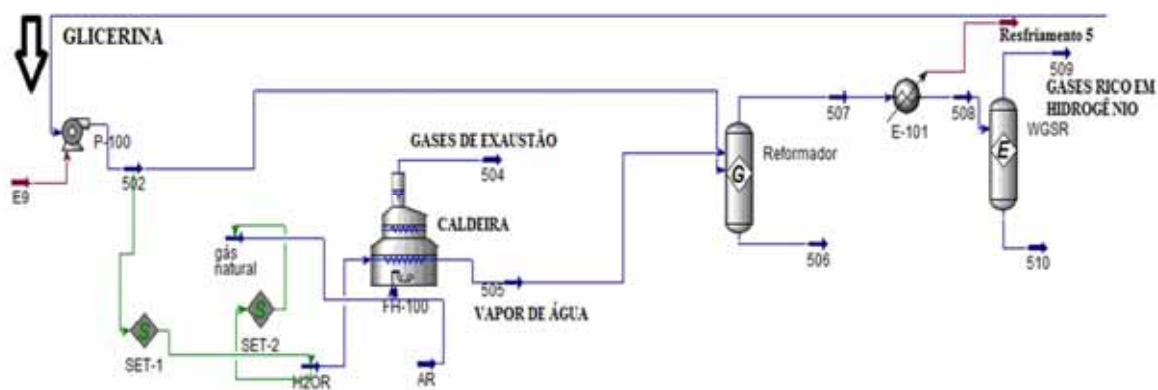


Figura 13 - Planta de produção de hidrogênio e biodiesel utilizando óleo de canola como matéria prima. Continuação



Nas Tabelas 8-15, são apresentados os valores termodinâmicos de entalpia e entropia obtidos para cada corrente representada na planta (Figuras 12-14); estes valores são importantes para o desenvolvimento da análise termoeconômica do processo de produção de biodiesel e hidrogênio. Os valores negativos encontrados na entalpia e entropia não influenciam na análise exergética, visto que o cálculo da exergia física é baseado na diferença de entalpia e entropia.

Tabela 8 - Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação

	Unidade	Metanol	NaOH	Trioleína	101A	101B	201B
Fração de Vapor		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T	°C	25,00	25,00	25,00	25,00	25,12	28,37
P	kPa	100,00	100,00	100,00	100,00	400,00	400,00
m	kg/h	117,49	10,00	1050,00	127,49	127,49	112,30
h	kJ/kg	-7472,52	-9912,24	-2219,57	-7663,88	-7663,47	-7460,33
s	kJ/kg-°C	1,45	-31,14	0,54	-1,04	-0,68	1,90
M		32,04	40,00	885,43	32,55	32,55	32,04
ρ	kg/m ³	786,04	1781,97	1570,69	860,66	860,66	782,67

Tabela 9 - Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação. Continuação

	Unidade	101C	Vent1	103	201	201A	202A
Fração de		0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vapor							
T	°C	26,66	60,00	60,00	28,20	28,35	88,61
P	kPa	400,00	400,00	400,00	20,00	400,00	200,00
m	kg/h	239,78	0,00	1289,83	111,19	111,19	1178,64
h	kJ/kg	-7568,34	-6232,65	-3298,30	-7460,98	-7460,41	-2856,89
s	kJ/kg-°C	0,54	5,25	1,03	1,12	1,90	1,11
M		32,31	32,04	149,85	32,04	32,04	229,43
ρ	kg/m ³	824,80	4,63	889,07	782,65	782,69	885,21

Tabela 10 - Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação. Continuação

	Unidade	202B	Água	301	302	301A	301B
Fração de		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vapor							
T	°C	60,00	25,00	59,22	60,00	60,00	60,00
P	kPa	200,00	100,00	110,00	120,00	110,00	110,00
m	kg/h	1178,64	11,00	1065,30	124,34	1058,95	6,35
h	kJ/kg	-2916,63	-15814,67	-2448,41	-8069,28	-2402,70	-9814,58
s	kJ/kg-°C	0,83	0,36	0,95	-0,41	1,13	-27,97
M		229,43	18,02	284,71	61,98	295,56	40,00
ρ	kg/m ³	906,46	1007,34	883,57	976,64	862,55	1781,97

Tabela 11 - Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação. Continuação

	Unidade	302A	401	Biodiesel	402	H3PO4	Vent2
Fração de		0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00
Vapor							
T	°C	60,00	193,46	193,46	523,07	60,00	60,00
P	kPa	110,00	10,00	10,00	20,00	110,00	110,00
m	kg/h	130,69	8,23	1011,85	38,87	8,20	0,00
h	kJ/kg	-8154,09	-4252,58	-2084,55	-2156,67	-2615,29	-7103,92
s	kJ/kg-°C	-1,73	5,09	2,09	0,89	-6,29	6,01
M		60,37	53,12	299,01	885,43	98,00	29,24
ρ	kg/m3	1028,20	0,14	746,49	873,94	1815,05	1,16

Tabela 12 - Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação. Continuação

	Unidade	303	303A	Na3PO4	202	501	Glicerina
Fração de		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vapor							
T	°C	60,00	60,00	60,00	88,51	50,22	118,28
P	kPa	110,00	110,00	110,00	30,00	40,00	50,00
m	kg/h	138,89	125,16	13,73	1178,64	9,91	115,25
h	kJ/kg	-7967,35	-8293,30	-4995,82	-2857,12	-10517,02	-7939,15
s	kJ/kg-°C	-0,92	0,43	-13,35	1,04	1,63	1,02
M		61,77	57,81	163,85	229,43	24,78	65,30
ρ	kg/m3	992,10	918,32	1853,83	885,16	831,66	896,44

Tabela 13 - Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação. Continuação

Unidade		502	505	507	508
Fração de Vapor		0	1	1	1
T	°C	103,4	700	700	200
P	kPa	100,00	100,00	100,00	100,00
m	kg/h	115,3	127	242,2	242,2
h	kJ/kg	-7939,09	3928a	-8076	-9210
s	kJ/kg-°C	-6,344	9,33b	2,72	1,09
M		65,30	18,02	15,60	15,60
ρ	kg/m ³	969,9	0,22	0,19	0,40

^a Valor de entalpia obtido nas tabelas termodinâmicas nas condições de pressão 1 atm e temperatura de 700 °C.

^b Valor de entropia em kJ/kgK⁻¹ obtido nas tabelas termodinâmicas nas condições de pressão 1 atm e temperatura de 700 °C.

Tabela 14 - Propriedades dos fluxos da planta obtidos na simulação. Continuação

Unidade		Gás Natural	504	509
Fração de Vapor				1
T	°C	25	677,9	200,00
P	kPa	100	100	100,00
m	kg/h	15,8	381,2	242,2
h	kJ/kg	-4646,15	-1885,12	-9432
s	kJ/kg-°C	-5,02	0,76	0,79
M		16,04	27,96	15,60
ρ	kg/m ³	0,65	0,59	0,40

A Tabela 15 mostra uma comparação da composição química dos gases na saída do reformador e na saída do reator *shift*. Observa-se que, após os gases passarem pelo reator *shift*, o teor de monóxido de carbono no gás de reforma diminui 98,08% em relação ao teor de monóxido de carbono obtido no processo de reforma. Por outro lado, nota-se que o teor de hidrogênio aumentou 20,99% em relação ao teor de hidrogênio obtido no processo de reforma.

Tabela 15 - Composição química dos gases

Espécie	Fração molar	
	Reformador	Shift
CO	0,0885	0,0017
CO₂	0,1276	0,2144
CH₄	0,0013	0,0013
H₂O	0,3690	0,2822
H₂	0,4135	0,5003

CAPITULO 4 ANÁLISE EXERGÉTICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO

4.1 INTRODUÇÃO

Existem diversas interpretações do conceito de exergia. Silveira e Tuna (2003; 2004a) entendem a exergia como o mínimo trabalho útil teórico exigido para organizar uma quantidade de matéria de substâncias presentes no ambiente e trazer essa matéria para um estado de equilíbrio especificado. Portanto, exergia é uma medida da distância do estado em que se encontra um determinado sistema ao estado do ambiente. Uma vez que o ambiente é especificado, um valor pode ser agregado à exergia em termos de propriedade para o sistema.

O conceito de exergia é usado principalmente nos sistemas térmicos, nos quais podem ser realizados balanços exergéticos. O balanço de exergia é similar a um balanço de energia, entretanto a diferença fundamental entre eles é que enquanto o segundo é baseado na Lei de Conservação de Energia, o primeiro é baseado na perda irreversível de Exergia. Sabendo-se que os processos reais são irreversíveis, o balanço exergético proporciona uma visão maior do problema em análise, evitando conclusões baseadas puramente na aplicação da Primeira Lei da Termodinâmica.

Para realizar um balanço exergético em um sistema ou processo, é preciso contabilizar três tipos de exergias (exergia associada a um fluxo de matéria, exergia associada à transferência de calor e exergia associada à realização de trabalho), assim como as irreversibilidades do sistema.

4.2 EXERGIAS ASSOCIADAS A UM FLUXO DE MATÉRIA

A exergia total (Equação 7) associada a um fluxo de determinada substância pode ser dividida em quatro componentes: Exergia Física, Exergia Cinética, Exergia Potencial e Exergia Química (KOTAS, 1985; SZARGUT, 1988), sem considerar os efeitos de ordem nuclear, magnética, elétrica e de tensão de superfície.

$$Ex = Ex_{PH} + Ex_{CH} + Ex_{KN} + Ex_{PT} \quad (7)$$

Onde:

E_x : Exergia total do sistema (kW);

E_{xPH} : Exergia física do sistemas (kW);

E_{xKN} : Exergia cinética (kW);

E_{xPT} : Exergia potencial (kW).

Neste trabalho tese, não serão considerados os efeitos das exergias cinética e potencial.

4.2.1 Exergia física

Segundo Szargut (1988), a exergia física (Equações 8 e 9) é o máximo trabalho útil teórico possível assim que o sistema passa de seu estado inicial, no qual a temperatura é (T) e a pressão é (P), para o estado morto restrito, onde a temperatura é (T_0) e a pressão é (P_0), ocorrendo transferência de calor apenas com o ambiente.

$$ex_{PH} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (8)$$

Onde:

h : Entalpia nas condições de Temperatura e Pressão do estado atual (kJ/kg);

s : Entropia nas condições de Temperatura e Pressão do estado atual (kJ/kg°C);

h_0 : Entalpia nas condições de Temperatura e Pressão do estado de referência (kJ/kg);

s_0 : Entropia nas condições de Temperatura e Pressão do estado de referência (kJ/kg°C);

T_0 : Temperatura no estado de referência da matéria (°C);

ex_{PH} : Exergia física específica (kJ/kg).

Para o caso de gases ideais, ela pode ser determinada pela expressão:

$$ex_{PH} = c_p(T - T_0) - T_0(c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0}) \quad (9)$$

Onde:

c_p : Calor específico a pressão constante (kJ/kg°C);

R : Constante universal dos gases (kJ/kgK);

P : Pressão e temperatura nas condições atuais do fluxo (kPa);

T : Temperatura nas condições atuais do fluxo (°C);

P_0 : Pressão do fluxo nas condições do estado de referência (kPa);

T_0 : Temperatura do fluxo nas condições do estado de referência (°C).

4.2.2 Exergia química

A exergia química é o máximo trabalho útil teórico possível quando uma substância passa do estado morto restrito para o estado morto que está em equilíbrio completo com o ambiente (equilíbrio irrestrito) (TSATSARONIS, 1993). O procedimento de cálculo da exergia química padrão de várias substâncias é desenvolvido por Szargut (1988) e pode ser determinado pela expressão:

$$Ex_{CHi}^0 = \Delta_f G_i^0 - \sum_i v_j Ex_{CHj}^0 \quad (10)$$

Onde:

Ex_{CH}^0 : Exergia química padrão da espécie i (kJ/mol);

Ex_{CHj}^0 : Exergia química padrão do elemento j (kJ/mol);

$\Delta_f G_i^0$: Variação da Energia Livre de Gibbs de formação da espécie i (kJ/mol).

Segundo Szargut (1988), a exergia química para o caso de uma mistura de espécies de um fluxo pode ser calculada pela expressão:

$$ex_{CH} = L_0 \sum_{i=1}^n x_{0,i} ex_{CH,i}^{ol} + V_0 \sum_{i=1}^n y_{0,i} ex_{CH,i}^{ov} \quad (11)$$

Onde:

ex_{CH} : Exergia química específica (kJ/kg);

$ex_{CH,i}^{ol}$: Exergia química padrão das espécies i na fase líquida (kJ/kg);

$ex_{CH,i}^{ov}$: Exergia química padrão das espécies i na fase vapor (kJ/kg);

L_0 : Fração de líquido no fluxo;

V_0 : Fração de vapor no fluxo;

$x_{0,i}$: Fração de líquido de cada uma das espécies;

$y_{0,i}$: Fração de vapor de cada uma das espécies.

Para o caso de um combustível líquido, a exergia química pode ser calculada da seguinte forma (SZARGUT, 1988; KOTAS, 1985):

$$ex_{CH} = \varphi PCI \quad (12)$$

$$\varphi = 1,0401 + 0,1728 \frac{h}{c} + 0,0432 \frac{o}{c} + 0,2169 \left(1 - 2,0628 \frac{h}{c} \right) \quad (13)$$

Onde:

ex_{CH} : Exergia química (kJ/kg);

ϕ : Coeficiente adimensional;

PCI: Poder calorífico inferior (kJ/kg);

h: Fração mássica do hidrogênio;

c: Fração mássica do carbono;

o: Fração mássica do oxigênio.

4.3 EXERGIA ASSOCIADA A UM FLUXO DE CALOR

Segundo Tuna (1999), a exergia associada a um fluxo de calor é definida como o trabalho máximo que pode ser obtido usando o ambiente como um reservatório de energia térmica nula, sendo expressa como:

$$Ex^Q = Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (14)$$

Sendo o termo entre parênteses chamado de temperatura exergética adimensional, Ex^Q representa a exergia do fluxo de calor e Q representa a taxa de calor que entra (sinal positivo) ou que sai (sinal negativo) do sistema.

4.4 EXERGIA ASSOCIADA À REALIZAÇÃO DE TRABALHO

Segundo Tuna (1999), o trabalho é equivalente à exergia. Sendo assim, a transferência de exergia pode ser especificada em magnitude e em direção pela realização de trabalho ao qual corresponde. Portanto, a taxa de transferência de exergia associada pode ser especificada pela taxa de realização de trabalho ou potência (Equação 15).

$$Ex^W = W \quad (15)$$

Onde:

W: Trabalho (kW);

Ex^W : Exergia associada ao trabalho (kW).

4.5 IRREVERSIBILIDADE

Os processos encontrados na natureza têm algum grau de irreversibilidade. Somente no plano ideal são possíveis aqueles processos que não geram atrito nem transferência de calor. Nesse sentido, as irreversibilidades para um sistema ou volume de controle podem ser quantificadas através da expressão:

$$I = \sum_{i=1}^n Ex_{ei} - Ex_{si} \quad (16)$$

Onde:

I: Irreversibilidade no sistema (kW);

Ex_{ei} : Exergia total de cada fluxo que entra no sistema (kW);

Ex_{si} : Exergia total de cada fluxo que sai no sistema (kW).

4.6 RENDIMENTO EXERGÉTICO

Existem diversas definições formuladas para o rendimento exergético de um sistema. Utlu et al. (2006) e Tsatsaronis (2007), definem o rendimento exergético, também chamado racional ou Boskanovic, como a razão que existe entre a exergia total que sai de um sistema pela exergia total que entra em um sistema, isto é:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^n Ex_{si}}{\sum_{i=1}^n Ex_{ei}} \quad (17)$$

Onde:

η : Rendimento exergético racional ou de Boskanovic.

Outra definição também muito utilizada na avaliação dos sistemas, de acordo com Tsatsaronis (2007), diz que o rendimento exergético é definido como a razão entre a exergia que realmente deixa o sistema (produto) pela exergia que é consumida no sistema (insumo), isto é:

$$\xi = \frac{Ex_P}{Ex_i} \quad (18)$$

Onde:

ξ : Rendimento exergético do sistema;

Ex_P : Exergia dos produtos no sistema (kW);

Ex_i : Exergia do insumo no sistema (kW).

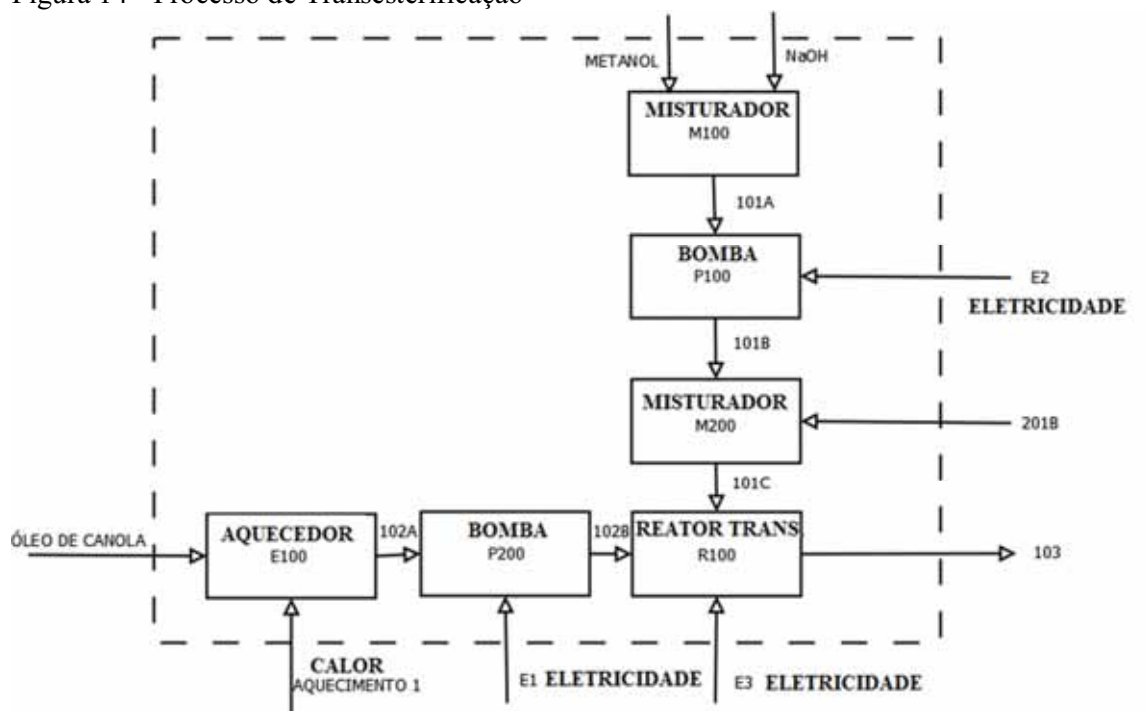
4.7 BALANÇO EXERGÉTICO APLICADO À PRODUÇÃO INTEGRADA DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO

O desenvolvimento do balanço exergético para o processo de produção de biodiesel e glicerina é baseado nos processos representados nas Figuras 14-20. Isto permite identificar os processos com maiores perdas de energia e menores rendimento na planta.

A Figura 14 mostra o processo de transesterificação, que inclui os seguintes componentes:

- ✓ Misturadores M100 e M200;
- ✓ Bombas P100 e P200;
- ✓ Trocador de calor E100;
- ✓ Reator de transesterificação R100.

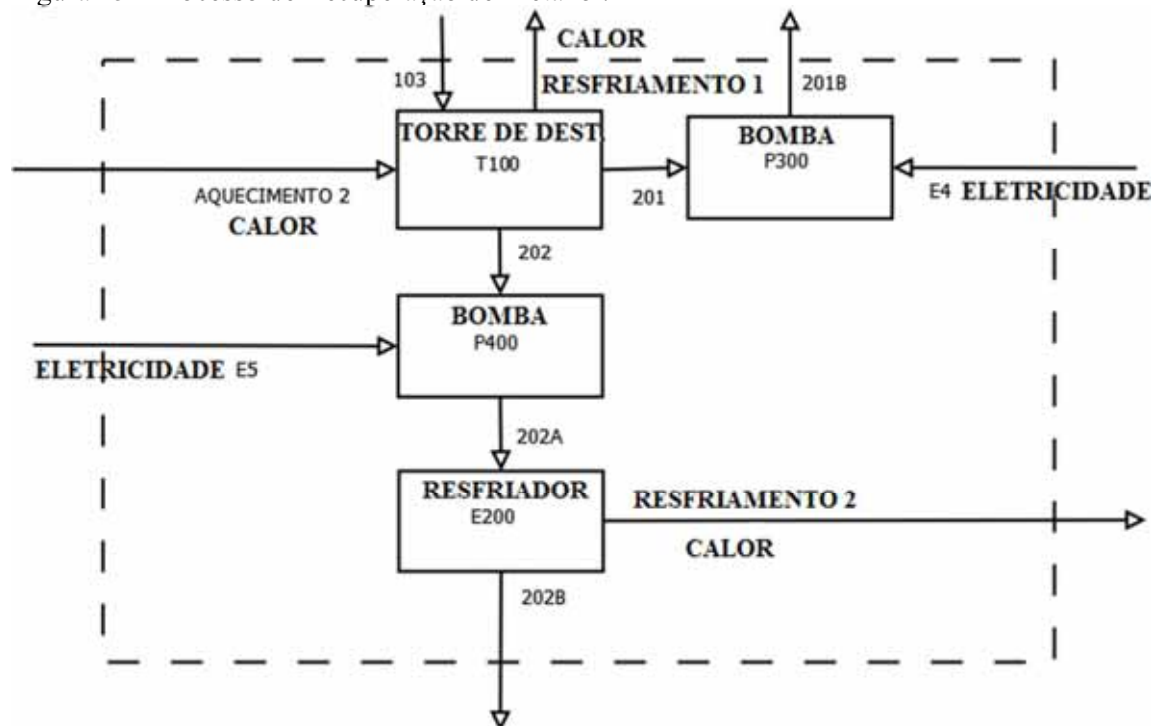
Figura 14 - Processo de Transesterificação



A Figura 15 mostra o processo de recuperação de metanol, que inclui os seguintes componentes:

- ✓ Torre de destilação T100;
- ✓ Bombas P300 e P400;
- ✓ Trocador de calor E200.

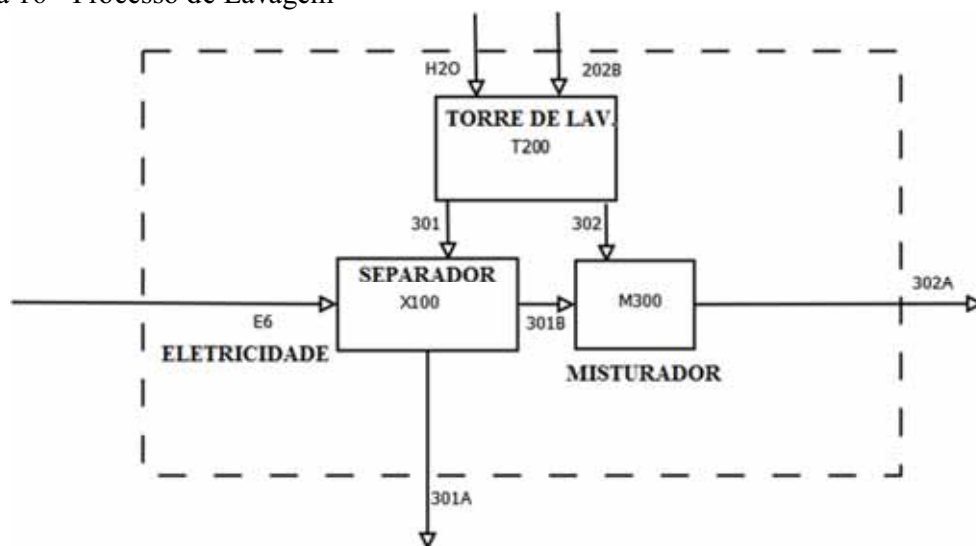
Figura 15 - Processo de Recuperação de Metanol.



Na Figura 16, observa-se o processo de lavagem, que inclui os componentes:

- ✓ Torre de lavagem;
- ✓ Separador X100;
- ✓ Misturador M300.

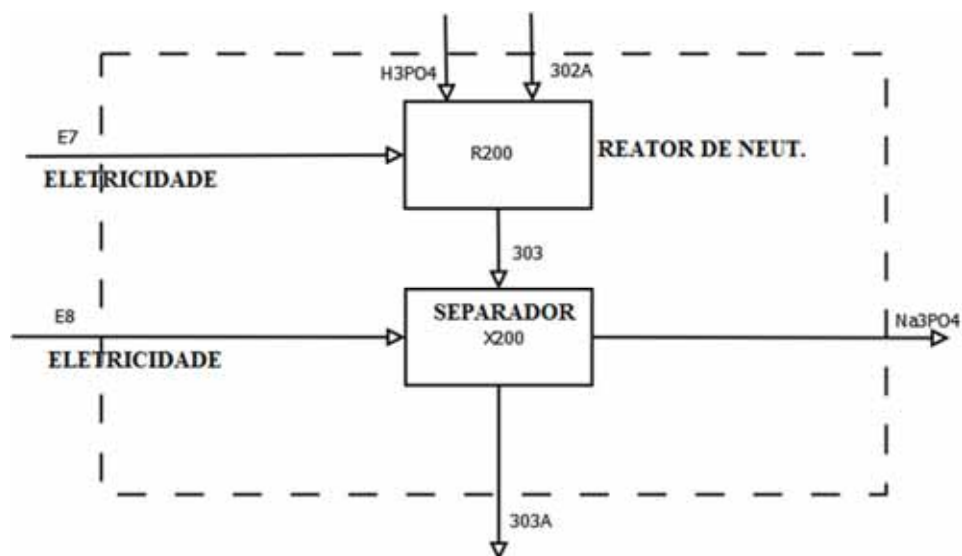
Figura 16 - Processo de Lavagem



A Figura 17 mostra o processo de neutralização ou remoção do catalisador, que inclui os seguintes componentes:

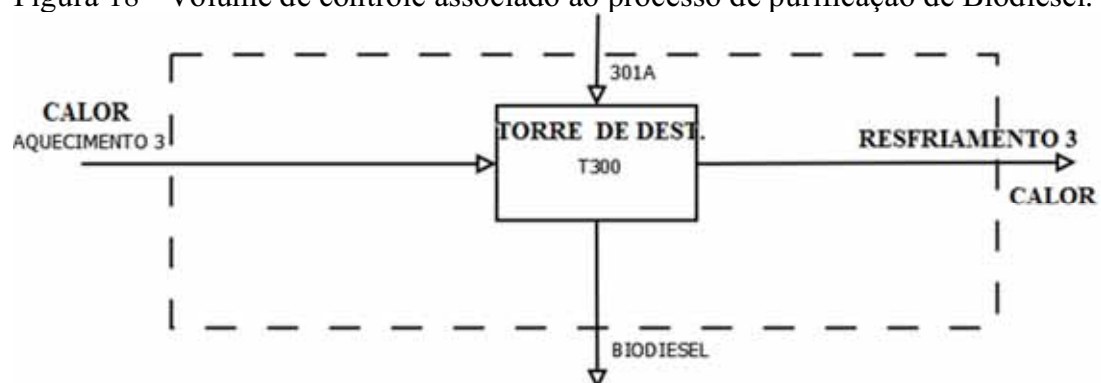
- ✓ Reator de neutralização R200;
- ✓ Separador X200.

Figura 17 - Processo de Remoção do Catalisador



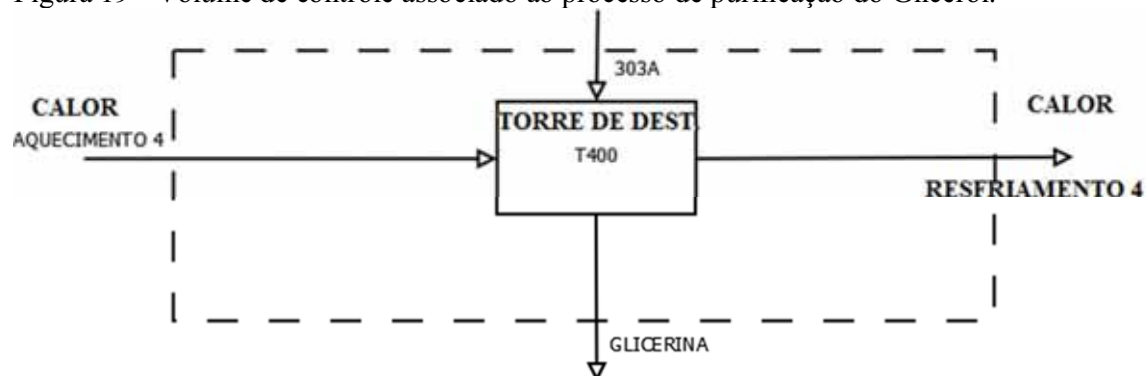
A Figura 18 mostra o volume de controle no processo de purificação de biodiesel, que inclui como componente a torre de destilação T300.

Figura 18 - Volume de controle associado ao processo de purificação de Biodiesel.



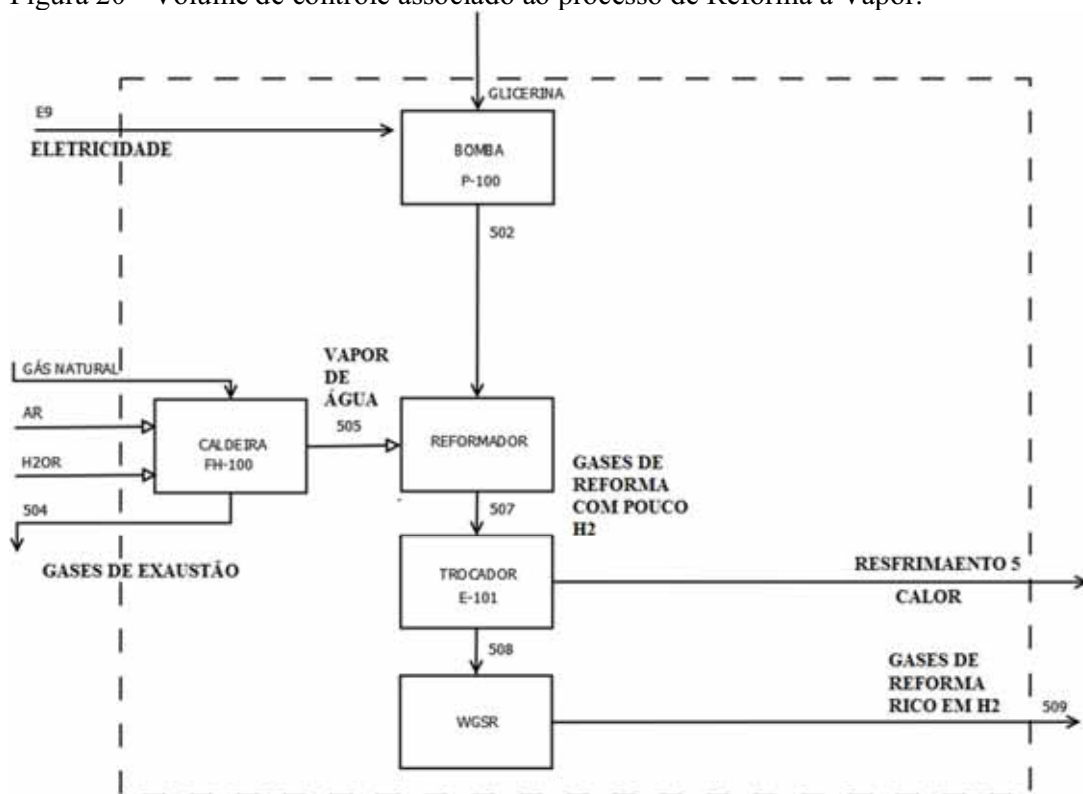
A Figura 19 mostra o volume de controle do processo de purificação do glicerol, que inclui como componente a torre de destilação T400.

Figura 19 - Volume de controle associado ao processo de purificação do Glicerol.



A Figura 20 mostra o processo de reforma a vapor. O sistema é composto por uma caldeira (FH-100), uma bomba (P-100), um reator de reforma (reformador) e um reator *shift* (WGSR).

Figura 20 - Volume de controle associado ao processo de Reforma a Vapor.



4.7.1 Determinação das exergias associadas aos fluxos

As exergias químicas associadas aos fluxos de metanol, óleo de canola, biodiesel e glicerol são determinadas através das Equações 12 e 13, utilizando-se do poder calorífico inferior de cada substância, que é apresentado na Tabela 16.

Tabela 16 - Poder calorífico inferior de algumas substâncias.

Substância	PCI (kJ/kg)
Óleo de canola	39700
Metanol	21000
Biodiesel	37000
Glicerol	19000

Fonte: (CORONADO, 2010)

A Equação 10 é utilizada para determinar a exergia química do fosfato de sódio e a Equação 11 é utilizada para os cálculos das exergias químicas associadas aos fluxos da planta.

A Tabela 17 mostra os valores de exergias (padrão) de cada espécie utilizada na planta de produção de biodiesel e hidrogênio.

Tabela 17 - Valores de exergia padrão de cada espécie utilizada na planta de produção de biodiesel e hidrogênio

Espécies	Exergia química padrão (kJ/mol)
Monóxido de Carbono	275,10
Dióxido de Carbono	19,87
Metano	831,65
Glicerina	1988,06
Água	0,90
Oxigênio	3,97
Nitrogênio	0,72
Metanol	718,00
Hidróxido de Sódio	74,90
Vapor de Água	9,50
Ácido Fosfórico	104,00

Fosfato de Sódio ^a	30,70
Hidrogênio	236,10

^aValor obtido utilizando a equação 10.

Fonte: (ZARGUT et al., 1988)

A Tabela 18 mostra os valores em kW das exergias química (Ex_{CH}) e total (Ex). Os valores de exergia física para cada fluxo são menores quando comparados com os valores de exergia química. Nesse sentido, a parcela de exergia química associada a cada corrente tem um peso maior no valor total de exergia, devido aos processos químicos associados a planta estudada.

Tabela 18 - Valores exergéticos de cada fluxo da planta em kW.

		Metanol	NaOH	Óleo	101A	101B	201B
EXCH		731,30	5,20	12417,4	736,50	736,50	698,98
EX		731,30	5,20	12417,4	736,50	736,21	699,03
101C		103	201	201A	202A	202B	Água
EXCH	1435,49	12781,64	692,07	692,07	12089,58	12089,58	0,15
EX	1435,19	12803,97	692,70	692,12	12126,25	12133,15	0,15
301		302	301A	301B	302A	401	Biodiesel
EXCH	11426,77	662,99	11423,47	3,30	667,71	67,27	10896,49
EX	11460,14	667,85	11440,54	3,34	670,51	69,60	10991,53
402		H3PO4	303	303A	Na3PO4	202	501
EXCH	459,71	2,42	663,89	662,82	1,08	12089,58	39,00
EX	460,30	2,47	666,91	665,74	1,16	12126,74	39,23
Glicerina		502	Gás Natural		505	507	509
EXCH	623,82	623,82	168,53		18,63	541,81	532,83
EX	640,12	631,08	168,53		59,32	637,39	550,88
508		102A	102B	504	H2OR	AR	
EXCH	541,81	12417,4	12417,38	6,20	1,75	0	
EX	559,45	12418,4	12418,33	129,28	1,75	0	

4.7.2 Determinação das irreversibilidades em cada volume de controle

A Tabela 19 mostra as irreversibilidades e rendimentos exergéticos calculados em cada processo da planta. Os resultados de maior relevância desta análise estão indicados em destaque.

Tabela 19 - Irreversibilidades e rendimento exergético de cada processo na produção de Biodiesel

Processo de Transesterificação				
Exergias de Entrada (kW)	Exergias de Saída (kW)	I (kW)	η	ξ
13844,57	12803,97	1080,6	0,93	0,93
Processo de Lavagem				
Exergias de Entrada (kW)	Exergias de Saída (kW)	I (kW)	η	ξ
12133,75	12111,05	22,70	0,99	0,99
Processo Purificação de Biodiesel				
Exergias de Entrada (kW)	Exergias de Saída (kW)	I (kW)	η	ξ
12038,44	11671,13	367,31	0,97	0,91
Processo Purificação de Glicerol				
Exergias de Entrada (kW)	Exergias de Saída (kW)	I (kW)	η	ξ
669,87	641,35	28,52	0,96	0,94
Processo Remoção do Catalisador				
Exergias de Entrada (kW)	Exergias de Saída (kW)	I (kW)	η	ξ
678,49	666,90	11,59	0,98	0,98
Processo Recuperação de Metanol				
Exergias de Entrada (kW)	Exergias de Saída (kW)	I (kW)	η	ξ
12929,49	12834,24	95,25	0,99	0,99
Reforma a Vapor				
Exergias de Entrada (kW)	Exergias de Saída (kW)	I (kW)	η	ξ
808,65	766,67	41,98	0,95	0,79

Com relação aos resultados apresentados na tabela anterior é possível observar que o processo de transesterificação apresenta o maior nível irreversibilidade (1080,6 kW) ou maior percentual de irreversibilidade (65,57%), sendo este definido como a razão entre a irreversibilidade do processo e o valor de irreversibilidade total da planta (1647,95 kW). Esse fato pode ser explicado pelas reações químicas que acontecem no processo: a trioleína (triglicéride que representa o óleo de canola) reagindo com o metanol para produzir biodiesel e glicerol e, simultaneamente, a saponificação dos ácidos graxos livres com o hidróxido de sódio. Além disso, o rendimento exergético do processo é de 93%, sendo o menor valor obtido na planta.

Outro processo que apresenta a maior nível de irreversibilidade (367,31 kW) ou o maior percentual de irreversibilidade (22,29%) é o de purificação do biodiesel. Isso se deve ao fato de que tal processo demanda um alto consumo de energia elétrica (597,9 kW) para o aquecimento da torre de destilação de modo separar o biodiesel do óleo residual e do metanol residual remanescente da transesterificação, e da água do processo de lavagem.

Por último, as menores irreversibilidades e portanto maiores rendimentos exergéticos estão associados aos processos de reforma a vapor da glicerina (irreversibilidade de 41,98 kW e rendimento exergético de 95%), purificação do glicerol (irreversibilidade de 28,52 kW e rendimento exergético de 96%), lavagem (irreversibilidade de 22,70 kW e rendimento exergético de 99%) e remoção do catalisador (irreversibilidade de 11,59 kW e rendimento exergético de 98%). Esses valores podem ser de certa forma justificado pelos menores consumos de energia elétrica e térmica nos processos mencionados anteriormente.

CAPITULO 5 ANÁLISE TERMoeCONômICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO

A análise termoeconômica é definida como a combinação apropriada da análise exergética com a análise econômica, caracterizada pela atribuição de custos em base exergética incremental associada aos fluxos de um sistema.

Segundo Tsatsaronis (1993), a palavra termoeconomia pode ser separada em duas partes: a primeira considera a palavra termo que, na maioria dos países, significa calor, e a segunda, relaciona aspectos econômicos. Em 1993, surge o termo exergoeconomia para dar uma definição mais precisa e inequívoca à combinação da análise exergética com a análise econômica e, assim, utilizar os custos em base exergética (TSATSARONIS, 1993). Na atualidade, este termo é utilizado por vários cientistas em diferentes países.

Observa-se, então, que a expressão análise termoeconômica é utilizada para dar um sentido mais geral, indicando o desenvolvimento de uma análise termodinâmica seguido de uma análise econômica para um mesmo sistema. Isso se confirma nas palavras de Tuna (1999), segundo as quais o principal objetivo de um estudo termoeconômico é minimizar o custo exergético.

Existem duas metodologias principais que são utilizadas para a realização da análise exergoeconômica: o método de contabilidade de custos (Teoria de Custos Exergéticos), que usa os custos médios como uma base para a valoração racional de custos, e o método de Otimização por Análise Funcional Termoeconômica, que utiliza os custos marginais para minimizar os custos dos produtos de um sistema ou componentes (SILVEIRA; TUNA, 2003, 2004b).

Segundo Tuna (1999), a contabilidade de custos exergéticos é realizada através de balanços de custos, que são formulados em cada componente de um sistema. O balanço mostra que a soma dos custos associados com todos os fluxos de exergia na saída iguala-se a soma dos custos de todos os fluxos de exergia na entrada mais os custos devidos ao capital de investimento, operação e manutenção.

No Brasil, Nogueira et al. (1989) elaboraram uma análise exergética da degradação da estratificação térmica em tanques de armazenamento para estabelecer a estratégia ideal do consumo de energia. Silveira (1998) aplicou o Método de Análise Funcional

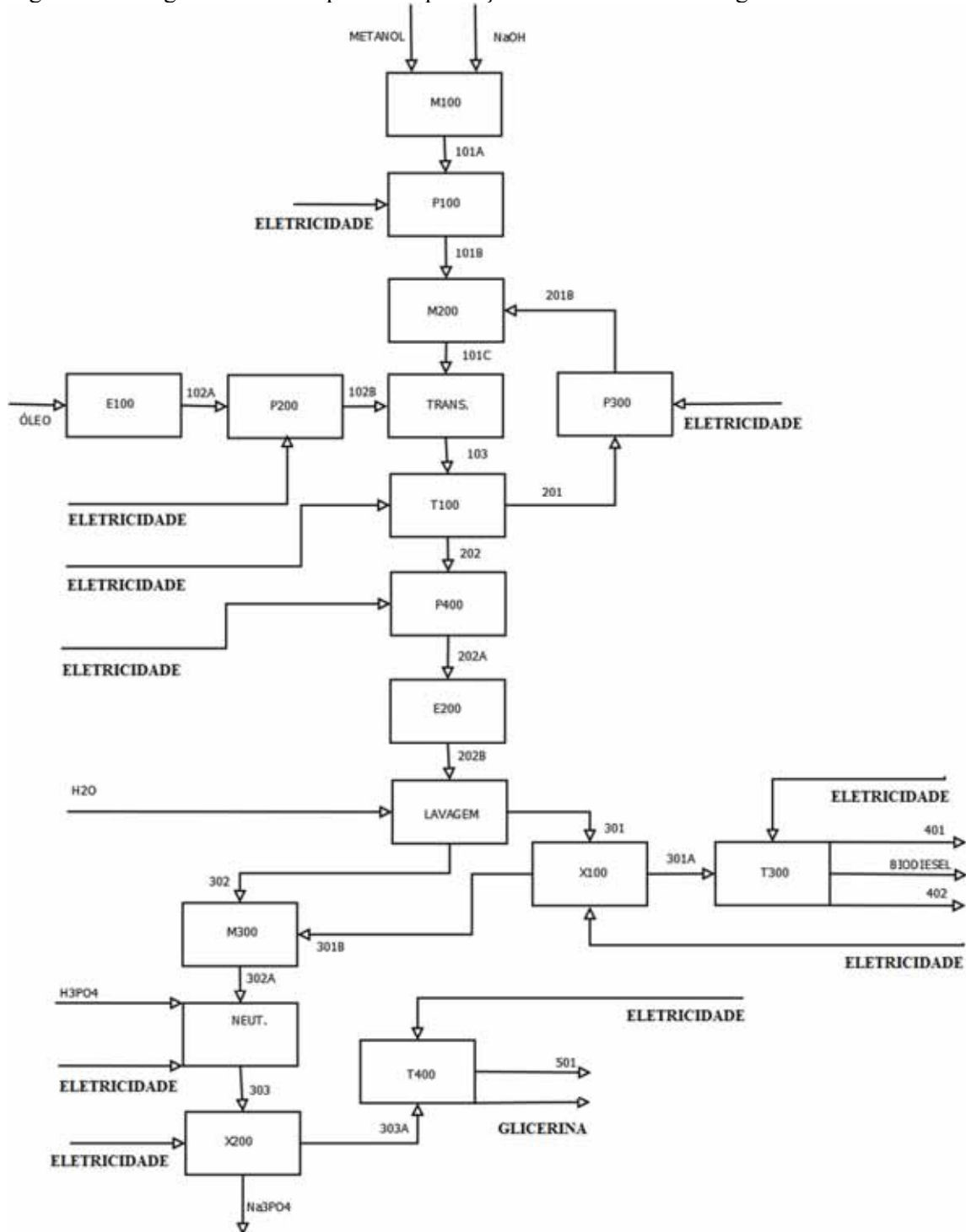
Termoeconômica de Frangopoulos para o projeto de um sistema de cogeração aplicado a um hospital, com a finalidade de escolher a melhor opção de sistema, otimizando a produção de vapor ou água quente ou água gelada. Outras aplicações de otimização de plantas de cogeração são apresentados em SILVEIRA; TUNA, (2003, 2004b).

Coronado et al (2010, 2014), aplicaram a metodologia de Análise Funcional Termoeconômica para o estudo de uma planta de produção de biodiesel incorporando o custo do dióxido de carbono evitado procurando determinar o custo real da produção de biodiesel.

O presente trabalho segue a metodologia da determinação de custos exergéticos através da Análise Funcional Termoeconômica desenvolvida por Silveira (1998), que permite alocar os custos do biodiesel e hidrogênio produzidos na planta. Para aplicar a metodologia, é preciso construir, inicialmente, o diagrama físico do sistema (Figuras 21 e 22), a fim de identificar as funções do sistema como um todo e também de cada unidade individualmente. Numa segunda etapa, deve-se construir o diagrama funcional exergoeconômico (Figuras 23 e 24), o qual permite a determinação dos incrementos exergéticos no sistema. Finalmente, é formulada a equação matemática para a determinação do custo de produção de biodiesel e do hidrogênio na planta.

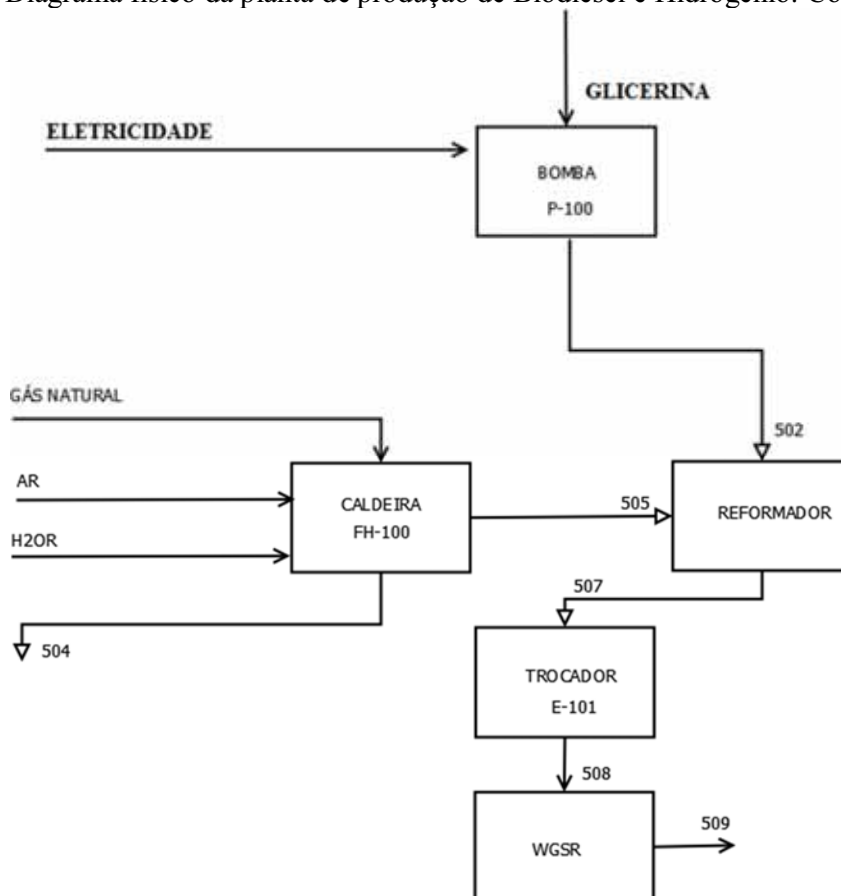
A Figura 21 mostra o diagrama físico do processo de produção de biodiesel e glicerina que, posteriormente será utilizada no processo de produção de hidrogênio.

Figura 21 - Diagrama físico da planta de produção de Biodiesel e Hidrogênio.



A Figura 22 mostra o diagrama físico do processo de produção de hidrogênio que utiliza glicerina obtida no processo de produção de biodiesel.

Figura 22 - Diagrama físico da planta de produção de Biodiesel e Hidrogênio. Continuação



As Figuras 23 e 24 mostram o diagrama funcional termoeconômico da planta de produção simultânea de biodiesel e hidrogênio. Observa-se que o diagrama é representado por figuras geométricas que identificam os componentes e processos da planta, assim como por um conjunto de linhas que representam os incrementos exergéticos com insumos e produtos em cada componente da planta. O diagrama funcional termoeconômico é composto por uma Linha Funcional de Fronteira que separa os insumos e os produtos do sistema como um todo, do meio exterior, ou seja, nessa linha entram e saem metanol, óleo, hidróxido de sódio, água, ácido fosfórico, gás natural, energia elétrica, resíduos, gases de exaustão, biodiesel e hidrogênio. A glicerina não sai do sistema (pela linha funcional de fronteira), visto que ela não é considerada um produto de venda, mas sim aproveitada energeticamente para a produção de hidrogênio. Os componentes associados a cada processo do sistema, são identificados pela letra U (unidade). Estas unidades são conectadas entre si através de linhas funcionais que representam os incrementos exergéticos (funções exergéticas em base incrementais) que são identificadas pela letra Y. Para a identificação dos incrementos

exergéticos associados as entradas e saídas de cada unidade são utilizadas as seguintes notações $Y_{i,j}$ (j-ésima entrada i-ésima unidade) e $Y_{i,k}$ (k-ésima saída i-ésima unidade), respectivamente. No caso do sistema como um todo, a notação utilizada é a seguinte: $Y_{0,k}$, que representa a entrada do insumo do ambiente ao sistema, e $Y_{0,j}$, que representa a saída do produto do sistema ao meio ambiente.

Figura 23 - Diagrama funcional termoeconômico da planta de produção de biodiesel e hidrogênio

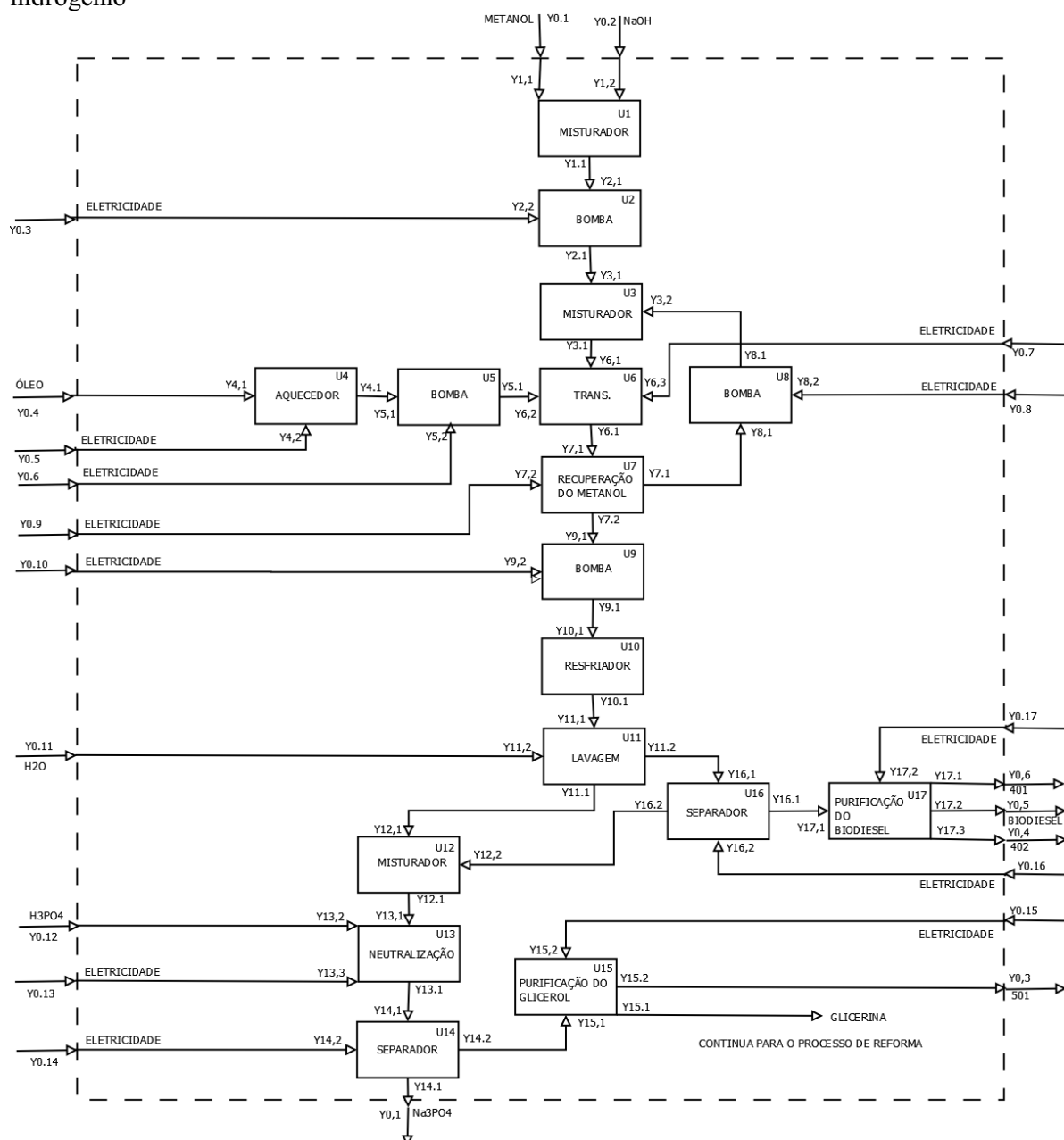
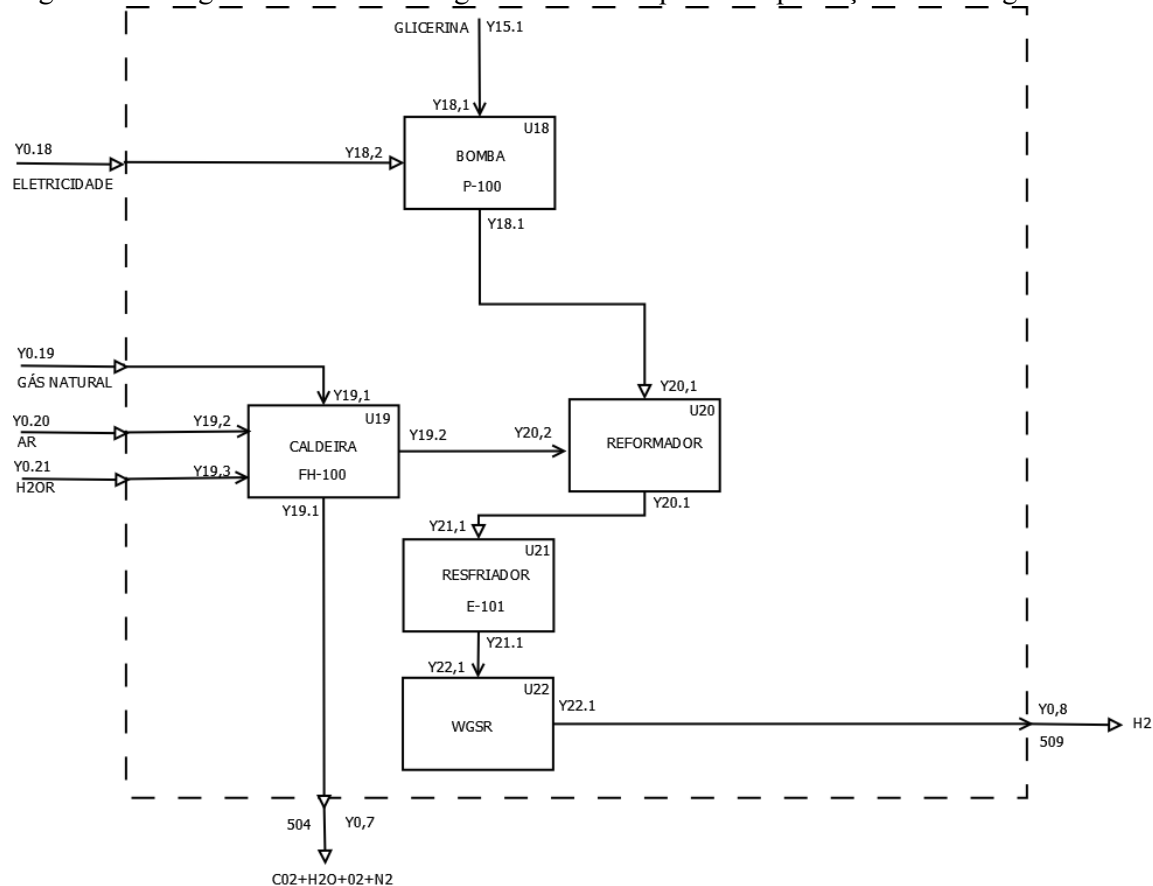


Figura 24 - Diagrama funcional exergoeconômico da planta de produção de Hidrogênio



5.1 DETERMINAÇÃO DOS INCREMENTOS EXERGÉTICOS NA PLANTA

Para a determinação das funções exergéticas (em base incremental) associadas a planta, são desprezadas as perdas nas tubulações. As equações para essas funções se baseiam no diagrama físico da planta (Figuras 22 e 23) e no diagrama funcional termoeconômico (Figuras 23 e 24); dependem das propriedades termodinâmicas (Tabelas 8-14) e dos valores exergéticos associados a cada fluxo da planta (Tabela 18). As equações formuladas para a determinação das funções exergéticas são definidas a seguir:

Unidade 1:Misturador M100

$$Y_{1,1} = Y_{0,1} = E_{XMETANOL} \quad (19)$$

$$Y_{1,2} = Y_{0,2} = E_{XNaOH} \quad (20)$$

$$Y_{1,1} = m_{metanol} * (ex_{101A} - ex_{metanol}) + m_{NaOH} * (ex_{101A} - ex_{NaOH}) \quad (21)$$

Unidade 2:Bomba P100

$$Y_{2,1} = Y_{1,1} \quad (22)$$

$$Y_{2,2} = Y_{0,3} \quad (23)$$

$$Y_{2,1} = Ex_{101A} - Ex_{101B} \quad (24)$$

Unidade 3:Misturador M200

$$Y_{3,1} = Y_{2,1} \quad (25)$$

$$Y_{3,2} = Y_{8,1} \quad (26)$$

$$Y_{3,1} = m_{101B} * (ex_{101C} - ex_{101B}) + m_{201B} * (ex_{101C} - ex_{201B}) \quad (27)$$

Unidade 4:Trocador de calor E100

$$Y_{4,1} = Y_{0,4} = Ex_{\acute{O}LEO} \quad (28)$$

$$Y_{4,2} = Y_{0,5} \quad (29)$$

$$Y_{4,1} = Ex_{\acute{O}LEO} - Ex_{102A} \quad (30)$$

Unidade 5:Bomba P200

$$Y_{5,1} = Y_{4,1} \quad (31)$$

$$Y_{5,2} = Y_{0,6} \quad (32)$$

$$Y_{5,1} = Ex_{102A} - Ex_{102B} \quad (33)$$

Unidade 6:Reator de Transesterificação R100

$$Y_{6,1} = Y_{3,1} \quad (34)$$

$$Y_{6,2} = Y_{5,1} \quad (35)$$

$$Y_{6,3} = E3 \quad (36)$$

$$Y_{6,1} = Ex_{102B} + Ex_{101C} - Ex_{103} \quad (37)$$

Unidade 7: Torre de destilação T100

$$Y_{7,1} = Y_{6,1} \quad (38)$$

$$Y_{7,2} = Y_{0,9} \quad (39)$$

$$Y_{7,1} = m_{201} * (ex_{103} - ex_{201}) \quad (40)$$

$$Y_{7,2} = m_{202} * (ex_{202} - ex_{103}) \quad (41)$$

Unidade 8: Bomba P300

$$Y_{8,1} = Y_{7,1} \quad (42)$$

$$Y_{8,2} = Y_{0,8} \quad (43)$$

$$Y_{8,1} = Ex_{201} - Ex_{201B} \quad (44)$$

Unidade 9: Bomba P400

$$Y_{9,1} = Y_{7,2} \quad (45)$$

$$Y_{0,10} = Y_{9,2} \quad (46)$$

$$Y_{9,1} = Ex_{202} - Ex_{202A} \quad (47)$$

Unidade 10: Trocador de calor E200

$$Y_{10,1} = Y_{9,1} \quad (48)$$

$$Y_{10,1} = Ex_{202A} - Ex_{202B} \quad (49)$$

Unidade 11: Processo de Lavagem T100

$$Y_{11,1} = Y_{10,1} \quad (50)$$

$$Y_{11,2} = Y_{0,11} = Ex_{H2O} \quad (51)$$

$$Y_{11,1} = F_{302}m_{H2O}(ex_{302} - ex_{H2O}) + F_{302}m_{202B}(ex_{202B} - ex_{302}) \quad (52)$$

$$Y_{11,2} = F_{301}m_{H2O}(ex_{301} - ex_{H2O}) + F_{301}m_{202B}(ex_{301} - ex_{202B}) \quad (53)$$

$$F_{301} = \frac{m_{301}}{m_{202B} + m_{H2O}} \quad (54)$$

$$F_{302} = \frac{m_{302}}{m_{202B} + m_{H2O}} \quad (55)$$

Onde:

F_{301} : Fator de ponderação da fase leve (Biodiesel)

F_{302} : Fator de ponderação da fase pesada (Glicerol)

Unidade 12: Misturador M300

$$Y_{12,1} = Y_{11,1} \quad (56)$$

$$Y_{12,2} = Y_{16,2} \quad (57)$$

$$Y_{12,1} = Ex_{302} + Ex_{301B} - Ex_{302A} \quad (58)$$

Unidade 13: Reator de Neutralização R200

$$Y_{13,1} = Y_{12,1} \quad (59)$$

$$Y_{13,2} = Y_{0,12} = Ex_{H3PO4} \quad (60)$$

$$Y_{13,3} = Y_{0,13} \quad (61)$$

$$Y_{13,1} = Ex_{H3PO4} + Ex_{302A} - Ex_{303} \quad (62)$$

Unidade 14: Separador X200

$$Y_{14,1} = Y_{13,1} \quad (63)$$

$$Y_{14,2} = Y_{0,14} \quad (64)$$

$$Y_{14.1} = Ex_{303} - Ex_{303A} \quad (65)$$

$$Y_{14.2} = Ex_{Na3PO4} = Y_{0,1} \quad (66)$$

Unidade 15: Torre de destilação T400

$$Y_{15,1} = Y_{14.2} \quad (67)$$

$$Y_{15,2} = Y_{0.15} \quad (68)$$

$$Y_{15.1} = m_{GLICERINA}(ex_{303A} - ex_{GLICERINA}) \quad (69)$$

$$Y_{15.2} = Ex_{501} = Y_{0,3} \quad (70)$$

Unidade 16: Separador X100

$$Y_{16,1} = Y_{11.2} \quad (71)$$

$$Y_{16,2} = Y_{0.16} \quad (72)$$

$$Y_{16.1} = m_{301A}(ex_{301} - ex_{301A}) \quad (73)$$

$$Y_{16.2} = m_{301B}(ex_{301} - ex_{301B}) \quad (74)$$

Unidade 17: Torre de destilação T300

$$Y_{17,1} = Y_{16,1} \quad (75)$$

$$Y_{17,2} = Y_{0,17} \quad (76)$$

$$Y_{17,1} = Ex_{401} = Y_{0,6} \quad (77)$$

$$Y_{17,2} = Ex_{BIODIESEL} = Y_{0,5} \quad (78)$$

$$Y_{17,3} = Ex_{402} = Y_{0,4} \quad (79)$$

Unidade 18: Bomba P-100

$$Y_{18,1} = Y_{15,1} \quad (80)$$

$$Y_{18,2} = Y_{0,18} \quad (81)$$

$$Y_{18,1} = Ex_{GLICERINA} - Ex_{502} \quad (82)$$

Unidade 19: Caldeira FH-100

$$Y_{19,1} = Y_{0,19} = Ex_{GÁS NATURAL} \quad (83)$$

$$Y_{19,2} = Y_{0,20} = Ex_{AR} \quad (84)$$

$$Y_{19,3} = Y_{0,21} = Ex_{H2OR} \quad (85)$$

$$Y_{19,1} = Ex_{504} = Y_{0,7} \quad (86)$$

$$Y_{19,2} = m_{505}(ex_{505} - ex_{H2OR}) \quad (87)$$

Unidade 20: Reformador

$$Y_{20,1} = Y_{18,1} \quad (88)$$

$$Y_{20,2} = Y_{19,2} \quad (89)$$

$$Y_{20,1} = m_{505}(ex_{507} - ex_{505}) + m_{GLICERINA}(ex_{507} - ex_{GLICERINA}) \quad (90)$$

Unidade 21: Trocador de calor E101

$$Y_{21,1} = Y_{20,1} \quad (91)$$

$$Y_{21,1} = Ex_{507} - Ex_{508} \quad (92)$$

Unidade 22: WGSR

$$Y_{22,1} = Y_{21,1} \quad (93)$$

$$Y_{22,1} = Ex_{509} \quad (94)$$

Na Tabela 20, são apresentados os resultados dos incrementos exergéticos associados a cada processo da planta de produção de Biodiesel e Hidrogênio.

Tabela 20 - Incremento exergético da produção de Biodiesel e Hidrogênio em kW

Incremento exergético	Valor (kW)
Y1,1 (METANOL)	731,30
Y1,2 (HIDRÓXIDO DE SÓDIO)	5,20
Y1.1	8,45
Y2,1	8,45
Y2,2	0,02
Y2.1	0,30
Y3,1	0,30
Y3,2	6,33
Y3.1	4,46
Y4,1 (ÓLEO)	12417,38
Y4,2	0,14
Y4.1	1,00
Y5,1	1,00
Y5,2	0,07
Y5.1	0,05
Y6,1	8,45
Y6,2	0,05
Y6,3	31,64
Y6.1	1049,56
Y7,1	1049,56
Y7,2	37,09
Y7.1	411,02
Y7.2	5072,15
Y8,1	411,02
Y8,2	0,02
Y8.1	6,33
Y9,1	5072,15
Y9,2	0,07

Y9.1	0,50
Y10,1	0,50
Y10.1	6,91
Y11,1	6,91
Y11,2 (ÁGUA PARA LAVAGEM)	0,15
Y11.1	5248,75
Y11.2	69,44
Y12,1	5248,75
Y12,2	64,98
Y12.1	0,67
Y13,1	0,67
Y13,2 (ÁCIDO FOSFÓRICO)	2,47
Y13,3	5,40
Y13.1	6,08
Y14,1	6,08
Y14,2	0,00
Y14.1	1,16
Y14.2 (FOSFATO DE SÓDIO)	64,75
Y15,1	64,75
Y15,2	4,13
Y15.1 (GLICERINA)	18,10
Y15.2	39,23
Y16,1	69,44
Y16,2	0,45
Y16.1	48,71
Y16.2	64,98
Y17,1	48,71
Y17,2	328,72
Y17.1	69,60
Y17.2 (BIODIESEL)	10991,53
Y17.3	460,30
Y18,1	18,10
Y18,2	0,02

Y18,1	0,04
Y19,1 (GÁS NATURAL)	168,53
Y19,2 (AR)	0,00
Y19,3 (ÁGUA PARA REFORMA)	1,75
Y19.1 (GASES DE EXAUSTÃO)	129,28
Y19,2	62,99
Y20,1	0,04
Y20,2	62,99
Y20,1	67,47
Y21,1	67,47
Y21,1	77,94
Y22,1	77,94
Y22.1 (HIDROGÊNIO)	550,88

5.2 DETERMINAÇÃO DOS CUSTOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO

Baseado na metodologia desenvolvida por Coronado et al. (2014), Silveira (1998) e Tuna e Silveira (2003, 2004) foi possível determinar os custos termoeconômico da produção de biodiesel e hidrogênio, conforme mostram as eqs. 95 – 100, nos quais são considerados capital de investimento, manutenção e operação dos equipamentos, insumos (óleo de canola, catalisadores, metanol, gás natural, glicerina), utilidades (eletricidade e vapor de água) e os incrementos exergeticos associados à produção de biodiesel e hidrogênio.

$$C_{\text{Biodiesel}} = \frac{Inv_{\text{BIODIESEL}} * f}{H * Y_{17.2}} + \frac{C_{\text{METANOL}}}{Y_{17.2}} + \frac{C_{\text{CATALISADORES}}}{Y_{17.2}} + \frac{C_{\text{ÓLEO}}}{Y_{17.2}} + \frac{C_{\text{UTILIDADES}} * FP_{\text{BIO}}}{H * Y_{17.2}} + \frac{C_{\text{OPMAN}} * FP_{\text{BIO}}}{H * Y_{17.2}} \quad (95)$$

$$FP_{\text{Biodiesel}} = \frac{Y_{17.2}}{Y_{17.2} + Y_{22.1}} \quad (96)$$

$$FP_{\text{H2}} = \frac{Y_{22.1}}{Y_{17.2} + Y_{22.1}} \quad (97)$$

$$C_{H2} = \frac{Inv_{H2} * f}{H * Y_{22.1}} + C_{GLICERINA} + \frac{C_{GÁS NATURAL}}{Y_{22.1}} + \frac{C_{UTILIDADES} * FP_{H2}}{H * Y_{22.1}} + \frac{C_{OPMAN} * FP_{H2}}{H * Y_{22.1}} \quad (98)$$

$$f = \frac{q^k(q-1)}{q^k-1} \quad (99)$$

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (100)$$

Onde:

$Inv_{BIODIESEL}$: Investimento de capital da produção de biodiesel (US\$);

Inv_{H2} : Investimento de capital da produção de hidrogênio (US\$);

f: Fator de anuidade (1/ano);

q: Valor do capital;

r: Taxa de juros (%);

H: Período de operação da planta (h/ano);

k: Período de amortização (anos);

$FP_{BIODIESEL}$: Fator de ponderação da produção de Biodiesel;

FP_{H2} : Fator de ponderação da produção de Hidrogênio;

$C_{\text{GÁS NATURAL}}$: Custo do Gás Natural (US\$/h);

C_{METANOL} : Custo do metanol (US\$/h);

$C_{\text{ÓLEO}}$: Custo do óleo de canola (US\$/h);

$C_{\text{UTILIDADES}}$: Custo das utilidades (vapor de água, eletricidade) (US\$/ano);

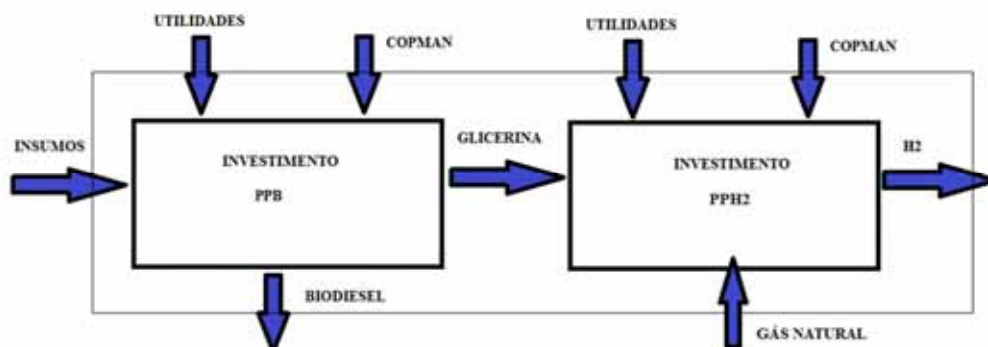
$C_{\text{CATALISADORES}}$: Custo dos catalisadores (NaOH, H_3PO_4) (US\$/h);

C_{OPMAN} : Custo de operação e manutenção da planta (US\$/ano);

$C_{\text{GLICERINA}}$: Custo da glicerina purificada na planta de produção de biodiesel (US\$/kWh).

Os custos de investimento, operação e manutenção da produção de biodiesel e glicerina foram calculados, baseando-se na metodologia de análise de custos aplicada por Zhang et al. (2003b), Coronado (2011) e no diagrama econômico desenvolvido para a planta de produção integrada de biodiesel e hidrogênio, conforme mostra a Figura 25.

Figura 25 - Diagrama econômico da planta de produção de Biodiesel e Hidrogênio



O custo de investimento total (Equação 101) é a soma dos custos de capital fixo (Equação 102); e de capital de trabalho definido como 15% do capital fixo (Equação 103). O custo de capital fixo é a soma do custo total do módulo (Equação 104) (ZHANG *et al.*, 2003b) e os custos das instalações auxiliares (rede elétrica, dutos, tubulações e compra de terreno) consideram-se 30% do custo de aquisição do equipamento (Equação 105).

$$Inv_{BIODIESEL} = C_{FC} + C_{WC} \quad (101)$$

$$C_{FC} = C_{TM} + C_{AF} \quad (102)$$

$$C_{WC} = 0,15 * C_{FC} \quad (103)$$

$$C_{TM} = 1,18 * \sum_{i=1}^n C_{Mi} \quad (104)$$

$$C_{AF} = 0,3 * C_{Base} \quad (105)$$

Onde:

C_{FC} : Custo de capital fixo (US\$);

C_{WC} : Custo de capital de trabalho (US\$);

C_{TM} : Custo total do módulo (US\$);

C_{AF} : Custo das instalações auxiliares (US\$);

C_{BASE} : Custo de aquisição de equipamento (US\$);

C_{MI} : Custo do módulo de cada equipamento i , inclui custos diretos e indiretos (custos de materiais, de operação, transporte, seguro, impostos e taxas de contrato) para a instalação de cada equipamento (US\$).

O custo de investimento para a produção de hidrogênio (Equação 106) foi obtido a partir do modelo matemático desenvolvido por Silva (2010), o qual utilizou o método de Bohem para determinação dos custos da produção de hidrogênio em sistemas com faixa de vazão entre $1 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ e $1500 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$.

$$Inv_{H_2} = 400 \left(\frac{m_{H_2}}{750} \right)^{0,5304} \quad (106)$$

Onde:

m_{H_2} : Vazão volumétrica do hidrogênio produzido (m^3/h).

O custo de manutenção para o processo de produção de biodiesel e glicerina é considerado como 6% do custo de investimento (Equação 107) (ZHANG *et al*, 2003b). Entretanto, para o processo de produção de hidrogênio (Equação 108), o custo de operação e manutenção é definido como 3% do investimento (KOTHARI, 2008).

$$C_{MANPPB} = 0,06 * Inv_{BIODIESEL} \quad (107)$$

$$C_{OPMANPPH_2} = 0,03 * Inv_{H_2} \quad (108)$$

O custo de operação para a produção de biodiesel é estimado a partir das seguintes considerações adotadas por Zhang et al. (2003b):

- Funcionários trabalham 49 semanas ao ano;
- Funcionamento da planta é de 3 de turnos por dia;
- Valor gasto em salário é de aproximadamente 47.850 US\$/ano (24 US\$/h).

Como os custos de investimento, manutenção, operação e utilidades variam ao longo do tempo (produto da inflação econômica), faz-se necessário atualizar os custos multiplicando estes por 1,45 (coeficiente de inflação). Este coeficiente é definido como a razão entre o CEPCI₂₀₁₄ (Índice de Custos das Plantas Químicas para o ano 2014) e o CEPCI₂₀₀₀ (Índice de Custos das Plantas Químicas para o ano 2000), cujo valores são, respectivamente, 396 e 572,8 (CHEMENENG, 2014).

Também são considerados outros custos, tais como, custos de insumos e de utilidades. Os custos dos insumos (óleo de canola, catalisadores, metanol e gás natural) são determinados considerando-se os preços no mercado nacional e internacional. No custo das utilidades para a produção de hidrogênio, deve-se considerar a tarifa de eletricidade igual a 288 R\$/MWh¹ (EDPBANDEIRANTE, 2014) ou 0,13US\$/kWh⁻¹. Para a produção de biodiesel, foram adotados os valores sugeridos por Zhang et al. (2003b), apresentados na tabela 22.

A Tabela 21 mostra os custos dos insumos utilizados na planta, seguindo a cotação no mercado Brasileiro e Internacional, totalizando 1.231,65 US\$/h. Nota-se que o custo do óleo de canola tem aumentado nos últimos anos. Em 2010, o preço internacional do óleo de canola foi de 8.421.050 US\$/ano (CORONADO et al, 2014); na atualidade o preço é de 9.106.020 US\$/ano (CONAB, 2014). Este crescimento incide no custo final termoeconômico da produção de Biodiesel.

Tabela 21 - Custos dos insumos utilizados na planta

Insumos	UM	Custo	UM	Custo
Metanol	US\$/kg	0,632 (METHANEX, 2014)	US\$/h	74,26
Óleo de Canola	US\$/kg	0,99 (CONAB, 2014)	US\$/h	1039,50
NaOH	US\$/kg	7,95 (QUIMIBRAS, 2014)	US\$/h	79,5
H ₃ PO ₄	US\$/kg	3,3 (QUIMIBRAS, 2014)	US\$/h	27,06
Gás Natural	R\$/h	24,92	US\$/h	11,33 ^a
Total	US\$/kg	12,312	US\$/h	1231,65

^aValor obtido utilizando uma taxa de 1US\$=2,20 R\$

A Tabela 22 ilustra os custos das utilidades consumidas na planta de produção de biodiesel e glicerina. Neste caso, utilizou-se como referência o valor obtido por Zhang et al. (2003b) atualizado para o ano 2014 através do coeficiente de inflação.

Tabela 22 - Custos das utilidades consumidas na planta

Utilidades	Custo (US\$/ano)(ZHANG <i>et al.</i> , 2003b)
Eletricidade + Vapor de Água	86787,88

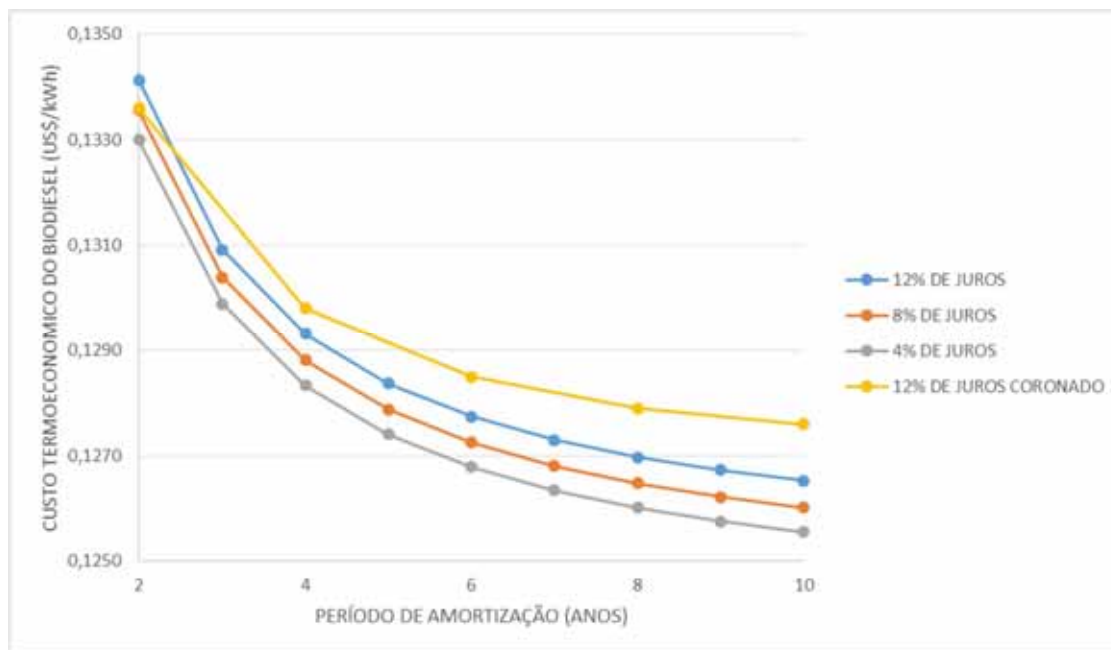
A Tabela 23, mostra os custos de investimento, operação e manutenção da planta. Nota-se que o valor do investimento na produção de biodiesel é maior do que o valor (1.309.620 US\$) obtido por Zhang et al. (2003b). Isto ocorre devido ao ajuste necessário do custo de investimento utilizando o coeficiente de inflação 1,45.

Tabela 23 - Custos de investimento, operação e manutenção da planta

	UM	HIDROGÊNIO	BIODIESEL	Total
Inv	US\$	836 000,30	1 764 686,87	2 600 687
C _{OPMAN}	US\$/ano ⁻¹	25080,0086	838 949,49	864029,50

De acordo com os estudos de Coronado et al. (2014), a variação do custo termoeconômico da produção de biodiesel considerando os créditos de carbono é 0,1276 US\$/kWh à 0,1336 US\$/kWh. No presente estudo, considerando a valorização energética da glicerina para a produção de hidrogênio via reforma a vapor, determinou-se o custo termoeconômico na faixa de 0,1255 US\$/kWh e 0,1341 US\$/kWh, conforme mostra a Figura 26.

Figura 26 - Custos de produção de Biodiesel

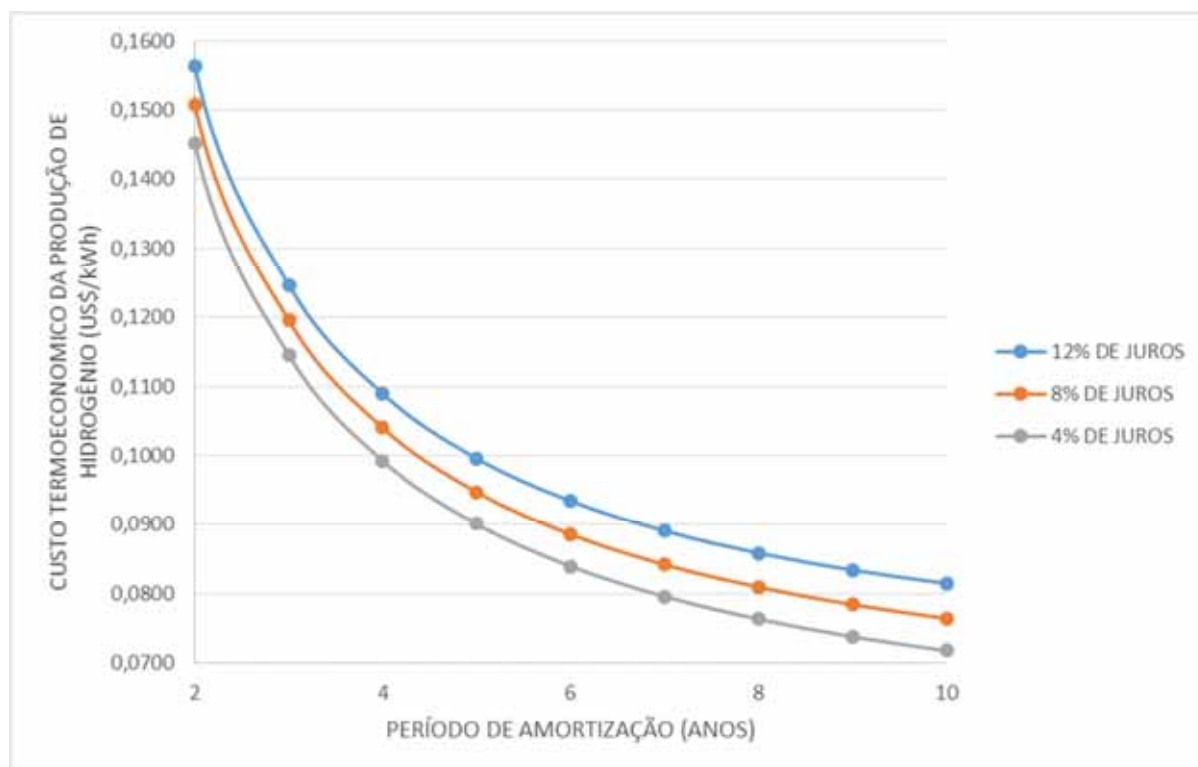


Os custos obtidos apresentaram uma pequena redução, de aproximadamente 6%, quando comparados aos valores de Coronado et al (2014). Tal fato se deve à produção de hidrogênio integrada ao processo produtivo de biodiesel agregando os benefícios ambientais, tecnológicos e econômicos do hidrogênio combustível.

O custo termoeconômico da produção do hidrogênio é sensível ao custo do processo de produção da glicerina, o qual depende do tipo de tecnologia a ser empregada na purificação do glicerol. Portanto, optou-se pela utilização de uma torre de destilação no processo de purificação permitindo a obtenção de um custo médio de produção da glicerina de 0,020 US\$/kWh.

A Figura 27 mostra os custos de produção de hidrogênio obtidos na planta. Pode se observar que os custos variam entre 0,07 US\$/kWh ($2,22 \times 10^{-5}$ US\$/kJ) e 0,16 US\$/kWh ($4,72 \times 10^{-5}$ US\$/kJ), considerando taxas de juros entre 4% e 12%, respectivamente. Estes custos são relativamente próximos ao valor $1,74 \times 10^{-5}$ US\$/kJ (0,0623 US\$/kWh) de Cruz (2010).

Figura 27 - Custos de produção de Hidrogênio



CAPITULO 6 ANÁLISE ECOLÓGICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO INTEGRADA DE BIODIESEL E HIDROGÊNIO

6.1 INTRODUÇÃO

Atualmente, existe uma grande preocupação com o acúmulo das emissões de dióxido de carbono na atmosfera (efeito estufa). Segundo Villela e Silveira (2007), os países industrializados são responsáveis por 71% dessas emissões, como resultado de mais de 150 anos de atividade industrial. No ano 1997, na cidade de Kyoto, Japão, foi realizada uma conferência para encontrar uma forma de reduzir as emissões e o acúmulo de gases do efeito estufa na atmosfera. Como resultado, foi firmado um acordo entre vários países, pelo qual todos se comprometeram a reduzir as emissões da poluição causada como produto de seus desenvolvimentos (VILLELA; SILVEIRA, 2007).

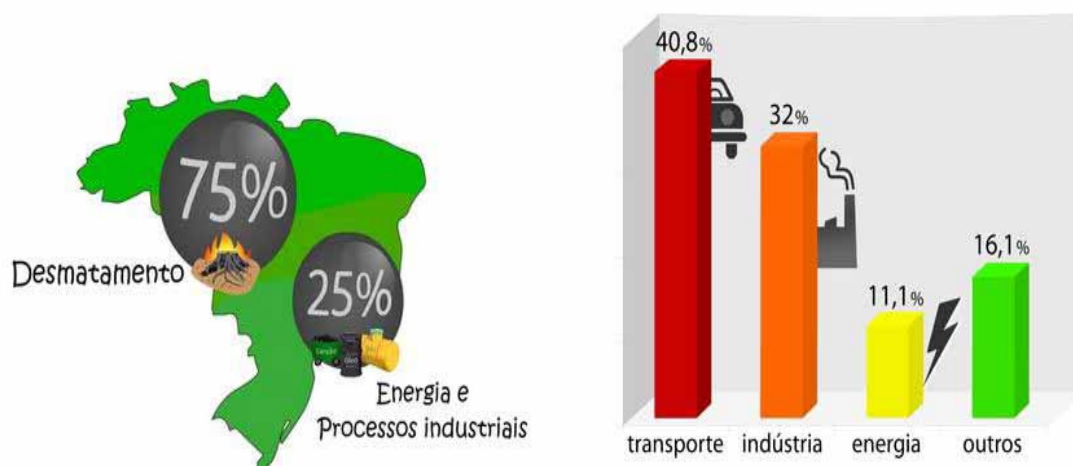
O Protocolo de Kyoto entrou em vigor em 16 de Fevereiro de 2005, entretanto as normas de execução do protocolo foram adotadas na conferência realizada em Marraquexe, Marrocos, em 2001, e são referidas como os "Acordos de Marraquexe", com um primeiro período de revisão dos compromissos entre 2008 e 2012 e o segundo entre 2013 e 2020 (PROTOCOLO DE KYOTO, 2014).

Durante o primeiro período de compromisso, 37 países industrializados da Comunidade Europeia assinaram o compromisso para redução das emissões de gases do efeito estufa para uma média de 5% em relação aos níveis alcançados no ano de 1990. Durante o segundo período, as partes se comprometeram a reduzir as emissões de gases do efeito estufa em, pelo menos, 18% abaixo dos níveis alcançados no ano 1990 (PROTOCOLO DE KYOTO, 2014).

Segundo o Ministério de Ciência e Tecnologia (2014), o Brasil instituiu a Política Nacional sobre Mudança do Clima (PNMC), por meio da Lei n. 12.187/2009, que define o compromisso nacional voluntário de adoção de ações de mitigação com vistas a reduzir suas Emissões de Gases do Efeito Estufa (GEE) em 37,5% até 2020.

A matriz energética no Brasil é considerada limpa, uma vez que a maior parte da geração de energia elétrica é gerada em centrais hidroelétricas. A Figura 28 mostra que, no Brasil, 75% das emissões de dióxido de carbono são consequência do desmatamento e 25% devem-se a processos industriais, transporte, energéticos e outros.

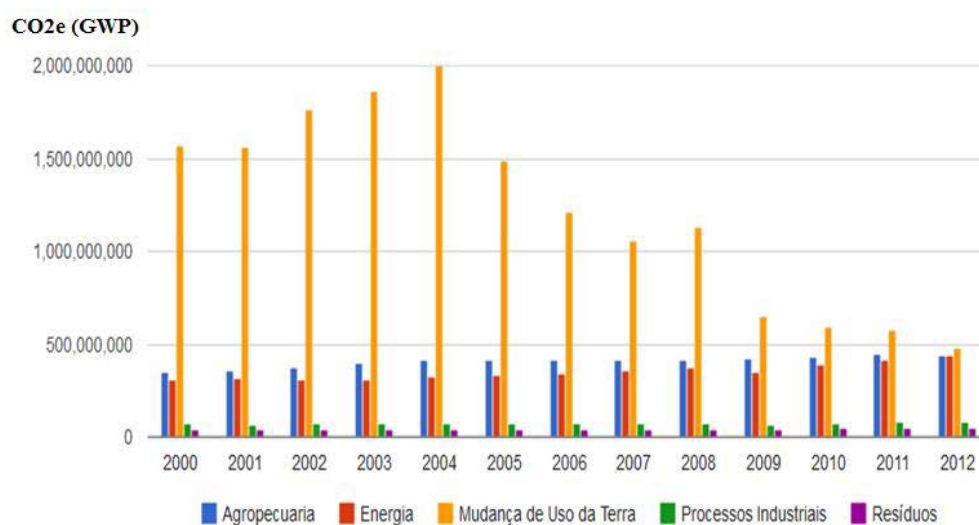
Figura 28 - Emissões de CO₂ no Brasil.



Fonte: (BLOGECOVIDA, 2014)

Na Figura 29, observa-se que, devido aos programas ambientais e reguladores adotados pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, as mudanças de uso da terra tem diminuído nos últimos anos desde 2005 até 2012. Por outro lado, o setor agropecuário tem uma considerável incidência nas emissões de dióxido de carbono equivalente, através do gás metano (21 vezes mais nocivo que o dióxido de carbono), visto que o Brasil é o segundo maior produtor de gado do mundo (BLOGECOVIDA, 2014).

Figura 29 - Emissões de dióxido de carbono equivalente em (ton GWP) distribuídas por setores no Brasil.



Fonte: (SEEG, 2014)

6.2 EFICIÊNCIA ECOLÓGICA

A eficiência ecológica avalia quão poluidor é um determinado sistema, considerando a combustão de 1 kg de combustível e não a quantidade de gases liberados por unidade de energia gerada (CARDU E BAICA, 1999). Neste capítulo, avalia-se o quão poluidor ou não resulta o processo de produção integrada de biodiesel e hidrogênio. Algumas considerações são adotadas para aplicação deste conceito:

- A planta de produção de biodiesel e hidrogênio tem como principais processos químicos reações de transesterificação e de reforma a vapor e não reação de combustão (exceto na caldeira que queima gás natural).

- Para a determinação do dióxido de carbono equivalente (CO₂e) da planta integrada de produção de biodiesel e hidrogênio incluirá as seguintes etapas:

- a) Plantio;
- b) Extração de Óleo;
- c) Planta de produção de biodiesel e hidrogênio.

6.2.1 Descrição das etapas para a determinação do dióxido de carbono equivalente

6.2.1.1 Etapa do Plantio

Na etapa do plantio consideram-se as emissões produzidas de óxidos de nitrogênio (direta e indiretamente), assim como a utilização dos insumos na lavoura (herbicidas, cal, óxidos de fósforos e óxidos de potássio), utilização de fertilizantes sintéticos nitrogenados e utilização do diesel nas máquinas agrícolas.

6.2.1.2 Etapa da extração do óleo

Nesta etapa são consideradas as seguintes emissões:

- ✓ Emissões pelo transporte rodoviário dos grãos de canola desde o plantio até a usina de extração do óleo;
- ✓ Emissões pela utilização do hexano, por exemplo, como solvente;
- ✓ Emissões pela combustão do diesel em caldeiras para a produção de vapor;
- ✓ Emissões pelo consumo de eletricidade.

6.2.1.3 Etapa da produção de biodiesel e hidrogênio

Na etapa de produção de biodiesel e hidrogênio são consideradas as seguintes emissões:

- ✓ Emissões pela utilização de catalisadores (hidróxido de sódio e ácido fosfórico);
- ✓ Emissões pela utilização de metanol;
- ✓ Emissões pelo consumo de eletricidade;
- ✓ Emissões pela combustão do gás natural no processo de reforma a vapor considerado no estudo.

6.2.2 Determinação da eficiência ecológica

A eficiência ecológica é um parâmetro cujos valores variam entre 0 e 1, sendo que uma eficiência ecológica com valor nulo significa 100% de impacto ambiental (por exemplo, um processo de queima de enxofre). Por outro lado, para o caso de uma eficiência unitária, temos 0% de impacto ambiental ou processo não poluidor (por exemplo, o processo de queima de hidrogênio).

A eficiência ecológica (ε), segundo Cardu e Baica (1999), pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$\varepsilon = \left[\frac{C * \eta_{sistema} * \ln(K - \pi_P)}{\eta_{sistema} + \pi_P} \right]^n, \quad (109)$$

onde C, n e K são coeficientes adimensionais, $\eta_{Sistema}$ é o rendimento da planta e π_P representa o indicador de poluição da planta (kg CO_{2e}/MJ).

Os valores dos coeficientes adimensionais dependem do processo analisado. Por exemplo, Cardu e Baica (1999) definem os valores de C, K e n como 0,204, 135 e 0,5, respectivamente, para processos em que seja produzida energia elétrica ou térmica ou ambas simultaneamente (sistemas de cogeração).

Neste capítulo, o conceito de eficiência ecológica será utilizado para determinar os níveis de emissão do processo de produção integrada de biodiesel e hidrogênio utilizando como matéria prima óleo de canola. Nesse sentido, torna-se necessária a execução das seguintes etapas:

- ✓ Realizar um levantamento das emissões de dióxido de carbono equivalente de alguns óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel;
- ✓ Determinar as emissões de dióxido de carbono equivalente do óleo de canola utilizado na produção integrada de biodiesel e hidrogênio;
- ✓ Calcular o indicador de poluição para cada óleo vegetal;
- ✓ Estabelecer as condições de contorno que permitam resolver o modelo matemático proposto na Equação 109;
- ✓ Determinar as constantes adimensionais n, C e K;
- ✓ Determinar a eficiência ecológica.

6.2.2.1 Emissões de dióxido de carbono equivalente de alguns óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel

Como mostrado no capítulo 2, existem diversos óleos vegetais utilizados para a produção de biodiesel. Neste item, são apresentadas na Tabela 24 as emissões de dióxido de carbono equivalente de alguns óleos vegetais encontrados na literatura.

Tabela 24 - Emissões de Dióxido de Carbono Equivalente de alguns Óleos Vegetais

UNIDADE		SOJA	PALMA	CANOLA	GIRASSOL	PINHÃO MANSO	ÓLEO VEGETAL RESIDUAL
CO2e	tCO2e t ⁻¹	0,32	0,098	0,297	0,089	0,285	3,008

FONTE	(CARVALHO, 2012)	(FELTEN et al, 2013)	(IRIARTE E VILLALOBOS, 2013)	(ESHTON et al, 2013)	(PLEANJAI et al, 2009)
-------	------------------	----------------------	------------------------------------	----------------------------	---------------------------

6.2.2.2 Determinação das emissões de dióxido de carbono equivalente utilizado no processo integrado de produção de biodiesel e hidrogênio

As emissões de dióxido de carbono equivalente dependem das emissões de SO₂=80SO₂, NO_x=50NO_x, CH₄=21CH₄ e MP=67MP, e pode ser expresso em kg de CO₂e por kg de óleo de canola consumido na planta. A Equação 110 permite a determinação do CO₂e:

$$CO_{2e} = CO_2 + SO_2 + NO_x + CH_4 + MP \quad (110)$$

Onde:

CO_{2e}: Dióxido de carbono equivalente (kg_{CO2}/kgóleo);

SO₂: Emissões de dióxido de enxofre (kg_{SO2}/kgóleo);

CH₄: Emissões de metano (kg_{CH4}/kgóleo);

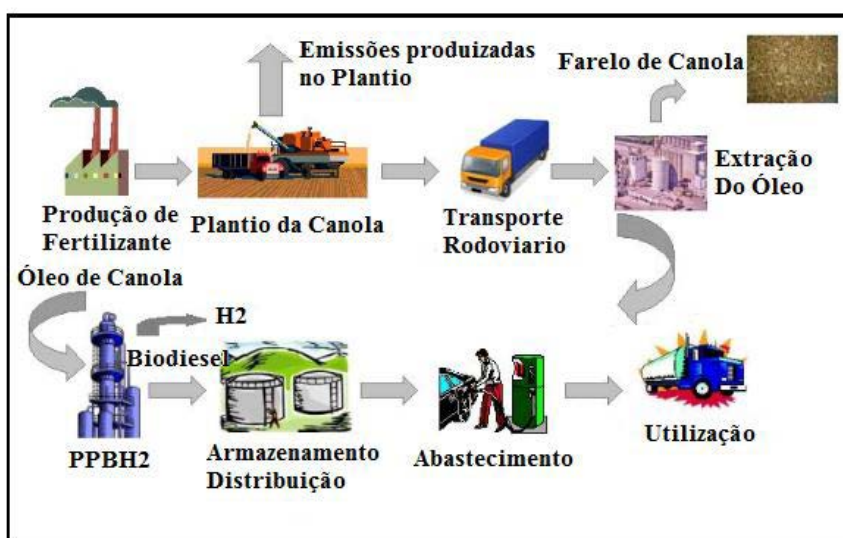
NO_x: Emissões de óxido de nitrogênio (kg_{NOx}/kgóleo);

MP: Emissões de material particulado (kg_{MP}/kgóleo).

No ciclo de vida dos óleos vegetais, a determinação das emissões de dióxido de carbono equivalente são limitadas a emissões de dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio e metano, por serem as emissões de maior impacto no ciclo (CARVALHO, 2012).

Para o cálculo das emissões de dióxido de carbono equivalente, utiliza-se a metodologia para projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) com biodiesel da Convenção das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC) (UNFCCC, 2013), que se encontra no Guia de Inventários de Emissões do IPCC (LASCO *et al*, 2006; KLEIN *et al*, 2006). Essa metodologia é aplicada ao ciclo de vida da canola, que é mostrado na Figura 30.

Figura 30 - Ciclo de vida da canola.



Fonte: Adaptado de (CANOLA COUNCIL OF CANADA, 2014)

O ciclo começa com a produção de fertilizantes (nitrogenados, óxidos de fósforo (P_2O_5) e óxidos de potássio (K_2O)), que são aplicados ao plantio da canola. Sua produção gera emissões que serão determinadas nesta tese.

No plantio, são utilizadas máquinas agrícolas e caminhões para a coleta da canola e a preparação do solo. Essas máquinas produzem emissões que serão determinadas devido à combustão do diesel misturado com 5% de biodiesel.

Na lavoura as emissões associadas à produção de herbicidas, inseticidas, assim como a utilização de fertilizantes também serão determinadas neste trabalho.

No solo, existe uma quantidade de nitrogênio nos resíduos da lavoura e essa quantidade produz emissões diretas de óxidos de nitrogênio (CARVALHO, 2012) que serão calculadas nesta tese.

Além disso, a deposição de nitrogênio lixiviado e volatilizado no solo produz emissões indiretas de óxidos de nitrogênio que também serão determinadas nesta tese.

Os grãos de canola são transportados desde o plantio até a usina de extração de óleo através de transporte rodoviário (caminhões), sendo as emissões associadas à combustão do diesel misturado com o biodiesel incluídas na tese.

Na usina, o óleo de canola bruto e o farelo de canola são obtidos como produto. Para a extração do óleo de canola, utiliza-se um solvente, geralmente o hexano, que possui alto rendimento. O processo de produção desse solvente, no entanto, gera emissões, as quais serão determinadas e incluídas no cálculo das emissões totais.

Já o farelo de canola é produzido a partir dos grãos que passam por um processo de secagem e de aquecimento. Para isso se utiliza o vapor de água, que é produzido em caldeiras ou geradores a vapor que consomem diesel. A combustão do diesel em caldeiras produz emissões que também serão contabilizadas para a determinação das emissões totais.

Há, ainda, outras emissões, como as produzidas pelo consumo de eletricidade fornecida pelo Sistema Interligado Nacional, que também serão determinadas na usina.

O óleo de canola é utilizado na planta de biodiesel e hidrogênio, para assim produzir biodiesel, glicerina e hidrogênio. A planta gera emissões pela utilização do óleo, dos catalisadores, do metanol, do vapor de água e da eletricidade e essas emissões também serão determinadas neste item.

Finalmente, o biodiesel é armazenado e distribuído para sua utilização no setor do transporte ou, também, no setor energético.

6.2.2.2.1 Determinação das emissões na etapa agrícola

Segundo Carvalho (2012), as emissões das etapas de produção e transporte das sementes até o plantio não são consideradas no estudo, devido à dificuldade para estabelecer os fatores de emissão dessas etapas.

As emissões associadas ao transporte dos insumos utilizados na lavoura não são estimadas no estudo devido à dificuldade de obtenção dessas informações.

De acordo com a metodologia da Convenção das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, as emissões de dióxido de carbono de origem biológica não são consideradas, uma vez que essa metodologia somente estipula as emissões produzidas pela mudança de estoque de carbono do solo quando há prática de manejo (BURATTI et al, 2010). No presente trabalho, essas emissões também não serão levadas em consideração.

Na fase industrial, as emissões associadas ao consumo de eletricidade do Sistema Interligado Nacional são consideradas nas etapas de extração de óleo e na planta de produção de biodiesel e hidrogênio. A Tabela 25 apresenta o fator de emissão de eletricidade por mês durante o ano 2014. Nesse estudo para os cálculos das emissões foi utilizado o valor médio.

Tabela 25 - Fator de Emissão da Produção de Eletricidade no Brasil

Fator de Emissão da Produção de Eletricidade	
Fator Médio Anual (tCO ₂ e/MWh)	
Mês	Valor
Janeiro	0,0911
Fevereiro	0,1169
Março	0,1238
Abril	0,131
Média	0,1157

Fonte: (MCT, 2014)

As emissões associadas ao transporte dos insumos nas etapas de extração de óleo e produção de biodiesel não são consideradas (CARVALHO, 2012). O estudo considera a usina de extração do óleo junto à usina de produção de biodiesel e hidrogênio.

O transporte agrícola até a usina de extração do óleo de canola é realizado através de caminhões. Sendo assim, considera-se o consumo de combustível, a distância percorrida e a capacidade de carga do caminhão.

Finalmente, de acordo com Carvalho (2012), a metodologia adotada não considera em nenhuma das etapas as emissões associadas à fabricação de máquinas e equipamentos e à construção da usina de extração de óleo e planta de produção de biodiesel e hidrogênio. Para a determinação das emissões de dióxido de carbono equivalente é utilizada a seguinte equação na forma geral:

$$CO_{2ie} = \sum_{i=1}^n (Q_i * FE_i) \quad (111)$$

Onde:

CO_{2ie} : Dióxido de carbono equivalente do produto i utilizados na etapa i (kg_{CO_2}/kg_{oleo});

Q_i : Quantidade do produto i utilizado na etapa i ;

FE_i : Fator de emissão do produto i ($t CO_2e/t i$).

A Tabela 26 mostra as emissões produzidas por cada insumo em relação a seu fator de emissão na etapa da lavoura da canola. Segundo Buratti et al. (2010), no cultivo da canola não é utilizada a cal, o que justifica a adoção de valor zero para a quantidade de cal aplicada ao solo. Aplicando a Equação 111, o valor das emissões de gases do efeito estufa na etapa de lavoura para a canola é 1,41 $tCO_2e/hectare$.

Tabela 26 - Quantidades de emissões produzidas pelos principais insumos utilizados na etapa da lavoura do óleo de canola

Parâmetro	UNIDADE	Valor	Fonte
Q_{N-Sint}	t N/hectare	0,06	(GAZZONI et al, 2009)
FE_{ProdN}	t CO_2e/tN	3,97	
$Q_{P_2O_5}$	t $P_2O_5/hectare$	0,06	(GAZZONI et al, 2009)
$FE_{prodP_2O_5}$	t CO_2e/tN	0,33	
Q_{K_2O}	t $K_2O/hectare$	0,03	(GAZZONI et al, 2009)
FE_{ProdK_2O}	t CO_2e/tK_2O	0,4	(CARVALHO, 2012)
Q_{cal}	tCal/hectare	0	
$FE_{ProdCal}$	t $CO_2e/tCal$	0	
Q_{diesel}	t Diesel/hectare	0,05453	(GAZZONI et al, 2009)
$FE_{ProdDiesel}$	t $CO_2e/tDiesel$	0,32	(CARVALHO, 2012)
Q_{herb}	therb/hectare	0,01	(GAZZONI et al, 2009)
$FE_{Prodherb}$	t $CO_2e/therb$	25	(CARVALHO, 2012)
Q_{inse}	tinse/hectare	0,03	(GAZZONI et al, 2009)
$FE_{Prodins}$	t $CO_2e/tins$	29	(CARVALHO, 2012)
$CO_2e_{Prod-Ins-Agri}$	t $CO_2e/hectare$	1,41	

A Tabela 27 mostra as emissões produzidas pela combustão do diesel nas máquinas agrícolas (Equação 112). É importante destacar que o cálculo considera a venda do diesel com 5% de biodiesel. Além disso, considera-se o biodiesel produzido pela rota metílica, a mais utilizada no Brasil. O fator $R_{Metanol}$ considera a percentagem de metanol no biodiesel, cujo valor é desprezível na composição do biodiesel produzido nesta planta. O valor das emissões de gases do efeito estufa obtido é 0,18 tCO_{2e}/hectare.

$$CO2e_{Comb-Diesel-Máq.Agri} = (Q_{Diesel-Agri} * 0,95 * FE_{Comb-Diesel}) + (Q_{Diesel-Agri} * 0,05 * FE_{Comb-Metanol} * R_{Metanol}) \quad (112)$$

Tabela 27 - Emissões produzidas pela combustão do diesel nas máquinas agrícolas

Parâmetro	UNIDADE	Valor	Fonte
FE _{combdiesel}	tCO _{2e} /tcombdiesel	3,498	(CARVALHO, 2012)
FE _{combmetanol}	tCO _{2e} /tmetanol	1,375	(CARVALHO, 2012)
Q _{diesel-agri}	tdiesel/hectare	0,05453	(GAZZONI et al, 2009)
CO2e_{comb-diesel-agri}	tCO_{2e}/hectare	0,18	

Na Tabela 28, apresenta-se a quantidade de emissões de gases do efeito estufa produzida pela aplicação de fertilizantes nitrogenados sintéticos e orgânicos na lavoura da canola (Equação 113). No Brasil, a utilização de fertilizante orgânico nos cultivos de oleaginosas é praticamente nulo (CARVALHO, 2012). Como não existe uma especificação do tipo de fertilizante nitrogenado aplicado, e como a uréia apresenta 45% de nitrogênio na sua composição (CNPT, 2014), considerou-se a aplicação da metade de nitrogênio vindo da uréia, o que resultou uma quantidade de 0,048 t/hectare de uréia aplicada ao solo. Desta forma, o valor das emissões de gases do efeito estufa é 0,32 tCO_{2e}/hectare.

$$CO2e_{Fert-N} = (Q_{N-Sint} * \frac{44*298}{28} * FE_{N2O-N}) + (Q_{Ureia} * FE_{CO2Apli-Ureia}) \quad (113)$$

Tabela 28 - Emissões de gases do efeito estufa produzidas pela aplicação de fertilizantes nitrogenados sintéticos e orgânicos na lavoura da canola

Parâmetro	UNIDADE	Valor	Fonte
Q _{ureia}	t ureia/hectare	0,048	
FE _{CO2apli-uréia}	t CO ₂ /t ureia	0,733	(CARVALHO, 2012)
FE _{N2O-N}	t N ₂ O-N/t N	0,01	(CARVALHO, 2012)
CO₂e_{fert-N}	t CO₂e/hectare	0,32	

A Tabela 29 mostra as emissões de gases do efeito estufa produzidas pela manejo da lavoura em forma de N₂O (Equação 114). Para o cálculo das emissões é importante conhecer a quantidade de nitrogênio nos resíduos da lavoura que retornam ao solo (Equação 115) (CARVALHO, 2012).

$$CO2e_{N2O-Dir} = ((Q_{CR} + Q_{MOS}) * FE_{N2O-N}) * \frac{44*298}{28} \quad (114)$$

$$Q_{CR} = CROP * FRAC_{Renovada} * [R_{AG} * N_{AG} * (1 - FRAC_{Removida}) + R_{BG} * N_{BG}] \quad (115)$$

O valor das emissões de gases do efeito estufa, produto das emissões diretas de N₂O determinado, é 0,40 t CO₂e/hectare.

Tabela 29 - Emissões diretas de N₂O produzidas pelo manejo da lavoura

Parâmetro	UNIDADE	Valor	Fonte
D	% biomassa seca na canola	0,9	(BURATTI <i>et al</i> , 2010)
R _{ag}		2	(BURATTI <i>et al</i> , 2010)
N _{ag}	t N/t matéria seca	0,005	(BURATTI <i>et al</i> , 2010)
Frac _{renovada}		0	(BURATTI <i>et al</i> , 2010)
R _{bg}		1,73	(BURATTI <i>et al</i> , 2010)
CROP	t biomassa seca/hectare	1,98	(Klein <i>et al</i> , 2006)
N _{bg}	t N/t matéria seca	0,022	(BURATTI <i>et al</i> , 2010)
R _{bg-bio}		0,4	(BURATTI <i>et al</i> , 2010)
Q _{cr}	t N/hectare	0,02554	
Q _{mos}	t N/hectare	0,06	(BURATTI <i>et al</i> , 2010)

FE_{N_2O-N}	t N ₂ O-N/t N	0,01	(CARVALHO, 2012)
CO₂e_{N₂O}dir	t CO₂e/hectare	0,40	

A Tabela 30 apresenta as emissões indiretas de N₂O no manejo da lavoura da canola. Essas emissões são a soma da deposição de nitrogênio lixiviado e volatilizado. Segundo Carvalho (2012), para a determinação das emissões do nitrogênio lixiviado é necessário conhecer a quantidade de nitrogênio sintético e o nitrogênio que retorna ao solo, já calculado. Para o cálculo do volatilizado, é importante conhecer a quantidade de nitrogênio sintético. Sendo assim, o valor das emissões indiretas de N₂O, no manejo da lavoura da canola, é 0,12 t CO₂e/hectare.

Tabela 30 - Emissões indiretas de N₂O no manejo da lavoura de canola

Parâmetro	UNIDADE	Valor	Fonte
FRAC _{sint}	t N Volatilizado/t N aplicado	0,1	
Q _{N-Sint}	t N aplicado/há	0,06	(GAZZONI <i>et al</i> , 2009)
FE _{vol}	t N ₂ O-N/t N	0,01	(BURATTI <i>et al</i> , 2010)
CO₂e_{N₂O}-Volat	t N₂O-N/ha	0,00006	
FRAC _{lixivação}	t N lixiviado/t N	0,3	
FE _{lixivação}	t N ₂ O-N/t lixiviado	0,0075	(BURATTI <i>et al</i> , 2010)
CO₂e_{N₂O}lixiviado	t N₂O-N/ha	0,000192	
CO₂e_{N₂O}indir	t CO₂e/ha	0,12	

Finalmente, pode ser conhecido o valor total das emissões de gases do efeito estufa da etapa da agricultura ou plantio: 2,42 t CO₂e/hectare ou 3,002 t CO₂e/t biodiesel.

6.2.2.2.2 Determinação das emissões associadas ao transporte rodoviário

A Tabela 31 mostra as emissões associadas ao transporte entre a etapa agrícola e a etapa industrial(extração de óleo e produção de biodiesel e hidrogênio). O cálculo considera o consumo médio de combustível do caminhão assim como a distância percorrida e a carga nas

viagens de ida e volta. Além disso, também serão considerados o rendimento de extração do óleo refino e do óleo bruto, assim como fatores adimensionais, relacionando a quantidade do biodiesel produzido ao óleo de canola. O valor das emissões produzidas na etapa do transporte é 0,050 t CO₂e/biodiesel.

Tabela 31 - Emissões associadas ao transporte entre a etapa de agricultura e industrial

Parâmetro	UNIDADE	Valor	Fonte
FE _{combdieselrodov}	t CO ₂ e/t diesel	3,20	(CARVALHO, 2012)
Distância percorrida (ida e volta)	km	40	(GAZZONI <i>et al</i> , 2009)
Cons. Comb. Media	km/l	2,25	(GAZZONI <i>et al</i> , 2009)
Carga	t grãos de canola	2,46	
Produtividade	g biodiesel produzido/kg óleo	963,67	
Massa específica do Diesel	kg/m ³	852	(INVPETROBRAS, 2014)
Eficiência do processo de refino do óleo de canola	kg óleo refino/kg óleo cru	0,97	(BURATTI <i>et al</i> , 2010)
FE _{prod-diesel}	t CO ₂ e/t diesel	0,32	(CARVALHO, 2012)
FE _{combdieseltransp}	t CO ₂ e/t diesel	3,14	(CARVALHO, 2012)
FE _{combmetanol}	t CO ₂ e/t metanol	1,38	(CARVALHO, 2012)
CO₂e_{transp-agri-ind}	t CO₂e/t biodiesel	0,050	

6.2.2.2.3 Determinação das emissões associadas à etapa industrial

A Tabela 32 mostra as emissões produzidas na etapa de extração do óleo de canola. Nesta etapa, são considerados o consumo de eletricidade proveniente do Sistema Nacional Interligado, assim como os fatores de emissão associados ao consumo. Considerou-se também

a utilização de hexano como solvente para o processo de extração, pois, segundo Carvalho (2012), este solvente tem sido estudado por muitos autores e apresenta o melhor rendimento na extração.

Finalmente, o processo de extração de óleo necessita do vapor, que é gerado em caldeiras que queimam diesel. Portanto, as emissões inerentes ao processo de combustão também são calculadas. A quantidade de emissões produzidas no processo de extração do óleo de canola é 0,06 t CO_{2e}/t biodiesel e as emissões do processo de combustão do diesel em caldeira é 0,28 t CO_{2e}/t biodiesel.

Tabela 32 - Emissões produzidas na etapa de extração do óleo de canola

Parâmetro	UNIDADE	Valor	Fonte
FE _{prodelet}	t CO _{2e} /MWh	0,12	(MCT, 2014)
FE _{proHexano}	t CO _{2e} /t de hexano	1,06	(CARVALHO, 2012)
FE _{proddiesel}	t CO _{2e} /t diesel	0,32	(CARVALHO, 2012)
Q _{diesel-óleo}	t diesel/t biodiesel	0,09	(CARVALHO, 2012)
Q _{hexano}	thexano/t biodiesel	0,01	(CARVALHO, 2012)
Q _{electric-grid-óleo}	kWh/t biodiesel	156,31	(CARVALHO, 2012)
Massa específica do óleo de canola	kg/m ³	920	(BURATTI <i>et al</i> , 2010)
CO_{2e}prod-ins-óleo	t CO_{2e}/t biodiesel	0,06	
CO_{2e}comb-diesel-óleo	t CO_{2e}/t biodiesel	0,28	

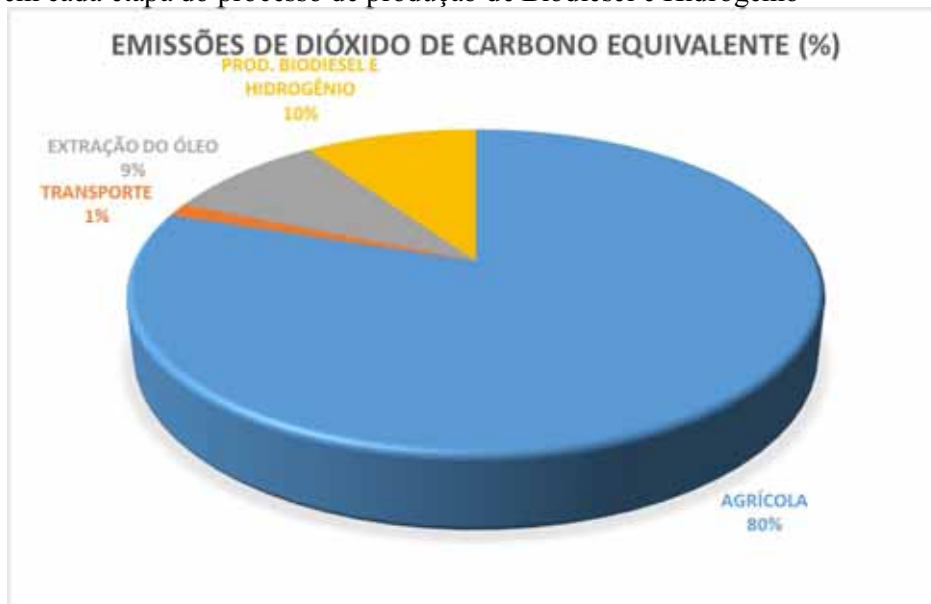
A Tabela 33 mostra as emissões associadas ao processo de produção de biodiesel e hidrogênio. No cálculo, serão considerados o consumo de eletricidade fornecido pelo Sistema Nacional Interligado e os fatores de emissão inerentes a este consumo, assim como as emissões de dióxido de carbono equivalente produzidas na combustão do gás natural para a geração de vapor. O valor das emissões do processo de produção de biodiesel e glicerina é 0,35 t CO_{2e}/ t biodiesel.

Tabela 33 - Emissões associadas ao processo de produção de biodiesel e hidrogênio

Parâmetro	UNIDADE	Valor	Fonte
$FE_{ProdMetanol}$	t CO _{2e} /t Metanol	1,95	(CARVALHO, 2012)
$FE_{ProdCatalisador}$	t CO _{2e} /t Catalisador	1,2	(CARVALHO, 2012)
$FE_{electrid-grid-óleo}$	t CO _{2e} /kWh	0,0001	
CO _{2e} Gás Natural	t CO _{2e} /t Gás Natural	5,600	(CORONADO et Al, 2014)
$Q_{metanol}$	t metanol/t biodiesel	0,12	
$Q_{catalisador}$	t catalisador/t biodiesel	0,001	
$Q_{electrid-grid-bio}$	kWh/t biodiesel	771,45	
CO_{2e}prod-ins-bio	t CO_{2e}/t biodiesel	0,35	

A Figura 31 mostra as emissões de dióxido de carbono equivalente calculadas em cada etapa do processo produtivo de biodiesel e hidrogênio. Nota-se que o maior valor das emissões está localizado na etapa agrícola, com 80% do valor total, devido principalmente ao consumo de fertilizantes, inseticidas e herbicidas, cujos fatores de emissão são altos quando comparados ao resto dos insumos utilizados em cada etapa do processo produtivo.

Figura 31 - Emissões de Dióxido de Carbono Equivalente sem considerar o Ciclo do Carbono obtidas em cada etapa do processo de produção de Biodiesel e Hidrogênio



Finalmente, para computar todas as emissões, é necessário utilizar um único sistema de unidades. Como foi dito no início do capítulo, as emissões de dióxido de carbono equivalente

são referidas a kg CO_{2e}/kg de óleo de canola consumido. Portanto, utilizando os fatores adimensionais de conversão definidos anteriormente, o valor total de emissões de dióxido de carbono equivalente da planta de produção de biodiesel e hidrogênio é 3,64 kg CO_{2e}/ kg de óleo de canola consumido. É importante lembrar que este valor leva em conta todas as emissões, desde a etapa agrícola até a etapa industrial.

6.2.2.3 Determinação do indicador de poluição

O indicador de poluição (π_p), expresso em kg de CO₂ equivalente emitido pela planta, por unidade de poder calorífico inferior do óleo, pode ser determinado pela seguinte expressão:

$$\pi_p = \frac{CO_{2e}}{PCI_{\text{óleo}}} \quad (116)$$

Onde:

PCI_{óleo}: Poder Calorífico Inferior do Óleo

π_p : Indicador de poluição

A Tabela 34 apresenta os valores de dióxido de carbono equivalente e de indicador de poluição (Equação 116) determinados para alguns óleos utilizados na produção de biodiesel e para o óleo de canola utilizado no processo de produção integrada de biodiesel e hidrogênio proposto.

Tabela 34 - Valores de Dióxido de Carbono Equivalente e Indicador de Poluição para alguns óleos utilizados na cadeia produtiva do Biodiesel sem Ciclo do Carbono

ÓLEOS VEGETAIS	CO ₂ e (kgCO ₂ e/kg)	PCI (MJ/kg)	Π _p (kgCO ₂ e/GJ)
SOJA	3,19 (CARVALHO, 2012)	39,6 (CORONADO, 2010)	80,44
PALMA	0,98 (CARVALHO, 2012)	37,31 (METHA E ANAND, 2009)	26,32
CANOLA ¹	2,97 (FELTEN et al, 2013)	39,7 (CORONADO, 2010)	74,76
CANOLA ²	3,64	39,7 (CORONADO, 2010)	91,87
GIRASSOL	0,89 (IRIARTE E VILLALOBOS, 2013)	37,48 (MEHTA E ANAND, 2009)	23,84
PINHÃO MANSO	2,85 (ESHTON et al, 2013)	38,25 (MAKKAR E BECKER, 2009)	74,46
OVRP	3,01 (PLENJAİ et al, 2009)	36,9 (BETTOCHI, 2009)	81,52

¹EMISSIONES DO CICLO DE VIDA DA CANOLA NAS CONDIÇÕES EUROPEAS²EMISSIONES DO CICLO DE VIDA DA CANOLANAS CONDIÇÕES BRASILEIRAS

6.2.4 Determinação dos coeficientes C, K e n do modelo matemático

A eficiência ecológica do processo é determinada a partir da Equação 94, conhecendo os valores das constantes C, K e n, assim como do indicador de poluição anteriormente calculado e o rendimento energético da planta (η).

Para o cálculo das constantes, é necessário criar três condições de contorno que permitam a resolução da Equação 94. Estas condições são baseadas nas condições elaboradas por Cardu e Baica (1999), que são apresentadas a seguir:

- ✓ Se $\pi_P=0$, $\varepsilon=1$, para qualquer valor de η ;
- ✓ Se $\pi_P=0,2756$ kgCO₂/MJ, $\varepsilon=0$, para qualquer valor de η ;
- ✓ Se $\pi_P=0,0748$ kgCO₂/MJ, $\varepsilon=0,5-0,6$, para $\eta=0,83$.

A primeira condição impõe que, se não houver poluição no processo, o processo será 100% eficiente, não importando o rendimento energético do sistema. Essa condição expressa o limite superior para o rendimento ecológico e pode ser considerada como o caso ideal. A segunda condição estabelece que o processo será totalmente ineficiente se o indicador de

poluição do óleo utilizado para a produção de biodiesel for de um óleo ideal com indicador de poluição 200% maior que o do óleo de canola analisado nesta Tese. Dessa forma, quando se utilizar um óleo vegetal com maior indicador de poluição que o valor apresentado pelo óleo de canola, o processo alcança o limite inferior de ineficiência, não importando o rendimento energético do sistema. Estas duas condições representam claramente a intenção do indicador de eficiência ecológica, que é priorizar o aspecto ambiental da questão energética, pois em ambos os casos esse é o fator preponderante.

Finalmente, a terceira condição estabelece um patamar intermediário para a eficiência ecológica: indicador de poluição igual a 0,0748kgCO₂e/MJ, rendimento do sistema de 83% e eficiência ecológica entre 50% e 60%. Neste caso, optou-se pelo valor médio, 55%.

A Tabela 35 mostra os valores das constantes determinados para o modelo matemático de eficiência ecológica, considerado no processo de produção de biodiesel e hidrogênio proposto nesta Tese. Portanto, a Equação 109 pode ser escrita como se mostra a seguir:

$$\varepsilon = \left[\frac{4,11 * \eta_{sistema} * \ln(1,28 - \pi_P)}{\eta_{sistema} + \pi_P} \right]^{1,27} \quad (117)$$

Tabela 35 - Valores dos Coeficientes C, K e n

Coeficientes	Valor
K	1,28
C	4,11
n	1,27

6.2.5 Determinação do rendimento energético e eficiência ecológica do processo de produção de biodiesel e hidrogênio

O rendimento energético da planta considera a relação entre os produtos, neste caso, biodiesel e hidrogênio e os insumos óleo de canola, metanol, gás natural e eletricidade. A Equação 118 define o cálculo do rendimento da planta que, para este caso, é 83%.

$$\eta_{Sistema} = \frac{m_{Biodiesel} * PCI_{Biodiesel} + m_{H_2} * PCI_{H_2}}{m_{\acute{o}leo} * PCI_{\acute{o}leo} + EE + m_{metanol} * PCI_{metanol} + m_{g\acute{a}s\ natural} * PCI_{g\acute{a}s\ natural}} \quad (118)$$

Onde:

η_{Sistema} : Rendimento energético da planta de produção simultânea de Biodiesel e Hidrogênio;

$m_{\text{Biodiesel}}$: Produção de biodiesel (kg/s);

m_{H_2} : Produção de hidrogênio (kg/s);

$m_{\text{Óleo}}$: Consumo de óleo de canola na planta (kg/s);

m_{Metanol} : Consumo de metanol na planta (kg/s);

$m_{\text{Gás natural}}$: Consumo de gás natural (kg/s);

EE: Energia elétrica total consumida na planta (kW);

$\text{PCI}_{\text{Óleo}}$: Poder Calorífico Inferior do Óleo de Canola (kJ/kg);

$\text{PCI}_{\text{Metanol}}$: Poder Calorífico Inferior do metanol 19000 (kJ/kg) (CORONADO, 2010);

PCI_{H_2} : Poder Calorífico Inferior do hidrogênio 119742,48 (kJ/kg) (BRAGA et al, 2014);

$\text{PCI}_{\text{Gás Natural}}$: Poder Calorífico Inferior do gás natural 43 000 kJm⁻³ (COMGÁS, 2014).

Aplicando-se a Equação 117, determina-se a eficiência ecológica do processo da produção de biodiesel e hidrogênio, sendo essa 55%. Por outro lado, a eficiência ecológica determinada até aqui não considera o carbono fixado pela canola devido ao ciclo do carbono. Nesse sentido, é importante determinar a eficiência ecológica do processo de produção de biodiesel e hidrogênio considerando o ciclo do carbono.

A Figura 32 mostra o processo da fotossíntese que acontece em uma planta. Neste processo, dióxido de carbono e água são absorvidos pela planta, para serem convertidos em glucose e água, utilizando a luz solar.

O processo da fotossíntese pode ser expresso pela seguinte equação:

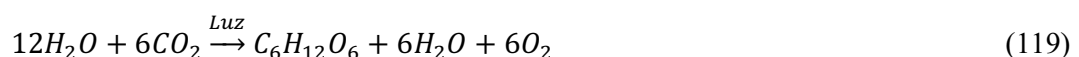
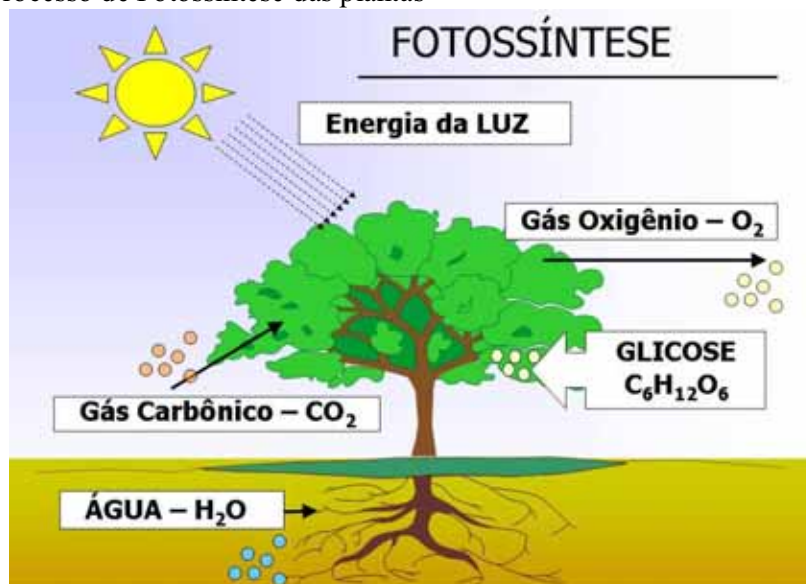


Figura 32 - Processo de Fotossíntese das plantas



Fonte: (PORTALDOPROFESSOR, 2014)

A Tabela 36 mostra a estimativa de dióxido de carbono equivalente fixado pela canola e seus derivados. Conhecendo-se a produtividade do óleo de canola por hectare e a quantidade de dióxido de carbono fixado pelo óleo de canola por hectare, chega-se ao valor de dióxido de carbono equivalente evitado pelo óleo de canola: 2,92 kg CO₂e/kg óleo⁻¹. Assim, subtraindo o valor do dióxido de carbono equivalente evitado ao valor do dióxido de carbono equivalente total determinado na planta de produção de biodiesel e hidrogênio, chega-se ao valor de 0,73 kg CO₂e/kg óleo de canola⁻¹.

Tabela 36 - Estimativa de carbono fixado pela canola e seus derivados

PRODUTO	kg/hectare	%Carbono	kgC/hectare	kg CO ₂ /hectare
ÓLEO DE CANOLA	840	0,7948	270,4	2449,8
FARELO DE CANOLA	1401	0,4654	263,9	2390,9
CANOLA	2241	0,5839	529,7	4799,4
BIOMASSA DE CANOLA	5604	0,4137	938,3	8501,1

Fonte: Adaptado de (PETERSON E HUSTRULID, 1997)

A Tabela 37 apresenta os valores de eficiência ecológica e do indicador de poluição determinados para diferentes óleos vegetais. Nota-se que o óleo de canola apresenta o maior indicador de poluição e a menor eficiência ecológica. Isto se deve ao fato de que o óleo de canola apresenta a maior emissão de dióxido de carbono equivalente (3,66 tCO₂e/t óleo de canola; 55%) em seu ciclo vida quando este é comparado ao resto dos óleos vegetais citados na tabela. Por outro lado, as menores emissões de dióxido de carbono equivalente e maior eficiência ecológica são encontradas para o óleo de palma (0,98 tCO₂e/tóleo de palma; 85,81%), o girassol (0,89 tCO₂e/tóleo de girassol; 87,10%) e o óleo de canola considerando o ciclo do carbono (0,73 tCO₂e/tóleo de canola; 89,96%).

Pode-se concluir que a utilização de óleos vegetais com maior produtividade de óleo por hectare e o aproveitamento de resíduos do processo de extração dos óleos para gerar energia elétrica e térmica de forma auto-suficiente favorece uma redução do impacto ambiental do ciclo de vida destes óleos. Com isso, fica demonstrado que os processos de produção de biocombustíveis, neste caso, biodiesel e hidrogênio, poluem mesmo que os rendimentos ecológicos possam ser próximos do valor ideal (100%).

Tabela 37 - Valores de eficiência ecológica e indicador de poluição determinados para diferentes óleos vegetais

ÓLEOS VEGETAIS	Πp (kgCO ₂ e/MJ)	EFICIÊNCIA DO SISTEMA	ε
SOJA	0,0804	0,83	0,5994
PALMA	0,0263		0,8581
CANOLA ¹	0,0748		0,6246
CANOLA ²	0,0919		0,5500
CANOLA ³	0,0184		0,8996
GIRASSOL	0,0238		0,8710
PINHÃO MANSO	0,0745		0,6260
OVRP ⁴	0,0815		0,5946

¹ CANOLA CULTIVADA NAS CONDIÇÕES EUROPEAS

² CANOLA CULTIVADA NO BRASIL SEM CONSIDERAR O PROCESSO DE FOTOSSÍNTESE

³ CANOLA CULTIVADA NO BRASIL CONSIDERANDO O PROCESSO DE FOTOSSÍNTESE

⁴ ÓLEO VEGETAL RESIDUAL DA PALMA

CAPITULO 7 CONCLUSÕES

Nesta tese é apresentado uma proposta de cálculo para o custo em base termoeconômica da produção de biodiesel e de hidrogênio como produto da valorização energética da glicerina, utilizando o processo de reforma a vapor. Além disso, apresenta-se uma análise detalhada do impacto ambiental (com ciclo e sem ciclo do carbono) da utilização do óleo de canola como insumo na produção simultânea de Biodiesel e Hidrogênio.

Para o desenvolvimento da análise termoeconômica, foi preciso inicialmente efetuar uma análise exergética da planta. A análise incluiu a determinação das exergias física, química e total de cada fluxo, assim como as irreversibilidades e rendimento exergético de cada componente da planta. Nessa análise a maior irreversibilidade (1080,6 kW) e menor rendimento exergético (93%) da planta estão associados ao processo de transesterificação.

Na análise termoeconômica, os custos da produção de biodiesel que variam entre 0,1255 US\$/kWh e 0,1341 US\$/kWh determinados para as taxas de juros entre 4% e 12% e payback entre 10 e 2 anos, são menores quando comparados com os custos obtidos por Coronado et al. (2014), alcançando uma redução de 6%, justificado principalmente pela valorização energética da glicerina. Por outro lado, o custo termoeconômico da produção de hidrogênio é sensível ao custo da tecnologia utilizada no processo de purificação do glicerol, assim os valores obtidos variam entre 0,0815 US\$/kWh ($2,26 \times 10^{-5}$ US\$/kJ) e 0,1677 US\$/kWh (4,66 US\$/kJ), considerando taxa de juros e período de amortização variando entre 4% e 12% e entre 10 e 2 anos respectivamente. Este custo apresenta valor próximo de $1,74 \times 10^{-5}$ US\$/kJ (0,0623 US\$/kWh), custo exergético reportado na literatura por Cruz (2010).

Finalmente, o impacto ambiental da produção integrada de biodiesel e hidrogênio foi avaliado utilizando o modelo matemático definido por Cardu e Baica (1999) para a determinação da eficiência ecológica e a metodologia do IPCC (KLEIN et al, 2006) para a determinação das emissões de gases do efeito estufa, desde a etapa do plantio da canola até a etapa da produção integrada de biodiesel e hidrogênio. Como resultado,

obteve-se que a etapa do plantio apresenta os maiores índices de poluição, chegando a 80% do valor total alcançado na planta. A eficiência ecológica determinada sem ciclo do carbono foi de 55%, e com ciclo do carbono, 89,96%. Isto mostra que a utilização do óleo de canola sem considerar o ciclo do carbono não é uma opção amigável ambientalmente. Nesse sentido, deve-se incentivar a utilização de outros óleos vegetais que possuam menores emissões de dióxido de carbono equivalente, fundamentalmente na etapa do plantio.

Como sugestão para futuros trabalhos, poderia se aplicar a mesma metodologia para calcular o custo termoeconômico do biodiesel e do hidrogênio utilizando etanol na reação de transesterificação. Um trabalho nesse sentido poderá evidenciar melhores custos de produção, considerando que o Brasil domina a cadeia produtiva de etanol no mundo.

Outras sugestões para trabalhos futuros:

- Dimensionamento e construção de protótipo de produção simultânea de Biodiesel e Hidrogênio;
- Dimensionamento, construção e testes de reformadores de glicerina;
- Integrar a técnica da cogeração de energia (produção de eletricidade e calor no processo) buscando a suficiência energética da planta de produção de Biodiesel e Hidrogênio;
- Utilização do glicerol como combustível no processo de combustão da caldeira para a produção de vapor utilizado na reforma da glicerina;

REFERÊNCIAS

ABIOVE, disponível em:
<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>, acesso em: 2014

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; GWALTNEY, S. R. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2875–2880, 2007.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerol: An update. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 10, p. 2600–2604, 2009.

AGRICULTURA, disponível em:
http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/camaras_setoriais/Oleaginosas_e_biodiesel/10_r_euniao/Apresentacao.pdf, acesso em: 2014

ANP-AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, disponível em: www.anp.gov.br/, acesso em: 2012

ANP-AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, disponível em: www.anp.gov.br/, acesso em: 13 nov. 2013

ANP-AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, disponível em: www.anp.gov.br/, acesso em: 2014

ANVISA-AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, disponível em:
<http://s.anvisa.gov.br/wps/s/r/cL1>, acesso em: nov. 2013

AUTHAYANUN, S.; ARPORNWICHANOP, A.; PATCHARAVORACHOT, Y.; WIYARATN, W.; ASSABUMRUNGRAT, S. Hydrogen production from glycerol steam reforming for low- and high-temperature PEMFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 267–275, 2011.

BANSE M.; TABEAU A.; WOLTJER G.; VAN MEIJL G.; VAN MEIJL H. **Impact of European Union Biofuel Policies on World Agricultural and Food Markets**. In: Paper submitted for the GTAP conference; 2007.

BETTOCHI, R.; CADORIN, M.; MORINI, M.; PINELLI, M.; SPINA, P.R.; VENTURINI, M. **Assessment of the performance and of the profitability of CHP energy systems feed vegetable oils**. IN ASME TURBO EXPO-2009. Engineering Department. University of Ferrara. 2009

BLOGECOVIDA. Disponível em : <http://blogecovida.blogspot.com.br>., acesso em: 01 jun. 2014.

BOLOY, R. A. M.; SILVEIRA, J. L.; TUNA, C. E.; CORONADO, C. R.; ANTUNES, J. S. Ecological impacts from syngas burning in internal combustion engine: Technical and economic aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. In Press, , [2010].

BOURNAY L.; CASANAVE D.; DELFORT B.; HILLION G.; CHODORGE J.A. New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today** 2005;106:190–2.

BRAGA, L. B. *et al.* Hydrogen production by biogas steam reforming: A technical, economic and ecological analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, n. 0, p. 166–173, 2013.

BURATTI, C.; MORETTI, E.; FANTOZZI, F. **Assessing the GHG emissions of rapeseed and soybean biodiesel in compliance to the eu renewable energy directive methodology for biofuels**. In 18th European Biomass Conference and Exhibition, Lyon, France, 2010.

CANOLA COUNCIL OF CANADA. Disponível em: <http://www.canolacouncil.org>. Acesso em: Jun. 2014.

CARDU, M.; BAICA, M. Regarding a global methodology to estimate the energy-ecologic efficiency of thermopower plants. **Energy Conversion and Management**, 133EF Times Cited:23 Cited References Count:7, v. 40, n. 1, p. 71–87, 1999.

CARVALHO, P.T. **Balanço de Emissões de Gases de Efeito Estufa de Biodiesel Produzido a Partir de Soja e Dendê no Brasil**. 153f. Dissertação de Mestrado em Ciências em Planejamento Energético. UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, 2012

CHEMENG - Chemical Engineering, Disponível em: http://www.chemeng.queensu.ca/courses/CHEE332/files/CEPCI_2014.pdf, acesso em 2014

CHOI, J. H.; BISCHOF, J. C. A quantitative analysis of the thermal properties of porcine liver with glycerol at subzero and cryogenic temperatures. **Cryobiology**, v. 57, n. 2, p. 79–83, 2008.

CONAB. Disponível em <http://www.conab.gov.br/>. Acesso em: Abr. 2014.

CORONADO, C. R.; DE CARVALHO JR, J. A.; YOSHIOKA, J. T.; SILVEIRA, J. L. Determination of ecological efficiency in internal combustion engines: The use of biodiesel. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, n. 10, p. 1887–1892, 2009.

CORONADO, C.J.R. **Análise Termoeconômica Da Produção De Biodiesel: Aspectos Técnicos, Econômicos E Ecológicos**. 171f. Tese De Doutorado Em Engenharia Mecânica. Faculdade De Engenharia Campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

CORONADO, C.R.; CARVALHO Jr., J. A.; QUISPE, C. A., SOTOMONTE C. R. Ecological efficiency in glycerol combustion. **Applied Thermal Engineering** 63 (2014) p. 97-104.

CORONADO, C. R.; TUNA, C. E.; ZANZI, R.; VANE, L. F.; SILVEIRA, J. L. Development of a thermoeconomic methodology for the optimization of biodiesel production—Part I: Biodiesel plant and thermoeconomic functional diagram. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, n. 0, p. 138–146, 2013.

CORONADO, C. R.; TUNA, C. E.; ZANZI, R.; VANE, L. F.; SILVEIRA, J. L. Development of a thermoeconomic methodology for optimizing biodiesel production. Part II: Manufacture exergetic cost and biodiesel production cost incorporating carbon credits, a Brazilian case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, n. 0, p. 565–572, 2014.

CRUZ, F.E. Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergetica e custo de produção. 164f. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica. São Paulo, 2010.

DE CASTRO VILLELA, I. A.; SILVEIRA, J. L. Ecological efficiency in thermoelectric power plants. **Applied Thermal Engineering**, v. 27, n. 5-6, p. 840–847, 2007.

ESHTON, B.; KATIMA, J.H.Y; KITUYI, E. Greenhouse gas emissions and energy balances of jatropha biodiesel as alternative fuel in Tanzania. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 95-103, 2013.

FELIZARDO, P.; NEIVA CORREIA, M. J.; RAPOSO, I. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, n. 5, p. 487–494, 2006.

FELTEN, D.; FROBA, N; FRIES, J; EMMERLING, C. Energy balances and greenhouse gas-mitigation potentials of bioenergy cropping systems (*Miscanthus*, rapeseed and maize) based on farming conditions in Western Germany. **Renawable Energy**. v.55, p. 160-174, 2013.

FERREIRA, D. A. C. *et al.* Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes. **Applied Catalysis A: General**, v. 317, n. 1, p. 58–61, 2007.

FRANCIS G.; EDINGER R.; BECKER K. **A concept for simultaneous waste land reclamation, fuel production, and socioeconomic development in degraded areas in India: need, potential and perspectives of Jatropha Plantations.** Natural Resources Forum 2005;29:12–24.

GAZZONI, D.L.; BORGES, J.L.; DE AVILA, M.T; FELICI, P.H. Balanço energético da cultura da canola para a produção de biodiesel. **Espaço Energia**. Vol II, 2009, p. 24-28.

GERPEN, J. VAN. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1097–1107, 2005.

GONZÁLEZ-PAJUELO M.; ANDRADE J.C.; VASCONCELOS I. Production of 1,3-propane-diol by *Clostridium butyricum* VPI 3266 using a synthetic médium and crude glycerol. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology** 2004;31:442–6.

GONÇALVES, B.R.L.; PEREZ L.; ÂNGELO A.C.D. **Glicerol: Uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel.** 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production, Key Elements for Sustainable World: Energy, Water and Climate Change, São Paulo-Brazil; May 2009.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J.; OLLERO, P.; SERRERA, A.; SANZ, A. Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 15, p. 8994–9013, 2011.

HYPROTECH, A subsidiary of Aspen Technology, Inc. **HYSYSPlant 3.1 documentation**. Cambridge; 2002.

INDEXMUNDI, disponível em: <http://www.indexmundi.com/pt/pre%E7os-de-mercado/?mercadoria=petr%C3%B3leo-bruto&moeda=brl>, acesso em: 2014

IRIARTE, A.; VILLALOBOS, P. Greenhouse gas emissions and energy balance of sunflower biodiesel: Identification of its key factors in the supply chain. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 73, p. 46-52. 2013

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, n. 9, p. 1059–1065, 2005.

KOTAS, T.J. **The thermal method of thermal plants**. FL, USA: Krieguer Publishing Company; 1995 original edition in 1985, reprinted in 1995.

KLEIN, C., NOVOA, R.S.A., OGLE, S., *et al.* “N₂O Emissions From Managed Soils, and CO₂ Emissions From Lime and Urea Application”. In: Eggleston, S., Buendia, L., Miwa, K., Ngara, T., Tanabe, K. (eds.), **2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories – Volume 4**, Capítulo 11, Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, IGES, Japão, 2006.

LARHCO - Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise Orgânica, disponível em: <http://www.iq.ufrj.br/polo-de-xistoquimica/larhco.html>, acesso em: 2014

LASCO, R.D., OGLE, S., RAISON, J., *et al.* “Cropland ”. In: Eggleston, S., Buendia, L., Miwa, K., Ngara, T., Tanabe, K. (eds.), **2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories – Volume 4**, Capítulo 5, Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, IGES, Japão, 2006.

Lora, E.E.S.; Nascimento, M.A.R. **Thermal generation-planning, design and operation**, 1st ed., vol. 1, Rio de Janeiro, 2004.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 9, p. 892–895, 2008a.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 8, p. 2160–2164, 2008b.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300–1311, 2007.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 8, p. 740–748, 2008.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006.

MEHTA, P.S; ANAND, K. Estimation of Lower Heating Value of Vegetable Oil and Biodiesel Fuel. **Energy & Fuels**, v.23, p. 3893–3898, 2009.

MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; MORALES, G.; IGLESIAS, J.; SÁNCHEZ-VÁZQUEZ, R. Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. In Press, , [S.d.].

METHANEX. Disponível em <<http://www.methanex.com/>>, Acesso em: Abr. 2014.

MOTA C.J.A.; PINTO B.P.; LYRA J.T. **Obtenção de ésteres de glicerol para uso como aditivos a combustível**. III Congresso da rede brasileira de biodiesel, Brasília, DF, 2009. Anais,v.3,331–332; 2009.

MUNDOCANA, Disponível em: <http://mundodacana.blogspot.com.br/2010/09/biodiesel.html>, acesso em: 2014

NOGUEIRA, L.A.H.; SILVEIRA J.L.; BALESTIERI, J.A.P.; MASSAFELLI, N. **Exergetic analysis of unit 1 of thermoelectric Piratininga**. Technical report GPT II, in: Proceedings of the 10th National Seminar of Production and Transmission of Electric Energy e SNPTEE; 1989 Oct; Curitiba, BR. ELETROBRAS/CIGRE, Curitiba; 1989, pp.1- 6

PERES, J. R. R.; JUNIOR, E. F. **Insumos oleaginosos para o biodiesel: um diferencial entre a soja e o girassol**. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. Anais eletrônicos... Disponível em: < http://www.tecpar.br/ce_rbio/Seminario-palestras.htm> Acesso em: 23 Ago. 2003.

PETERSON, C.L; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**, v.14, n.2, p. 91-101, 1997.

PORTALDOPROFESSOR. Disponível em: <<http://portaldoprofessor.mec.gov.br/fichaTecnicaAula.html?aula=1668>>. Acesso em Jun. 2014.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393–5398, 2007.

PLANTA BIODIESEL. Disponível em: <http://issuu.com/plantabio/>, acesso em: Nov. 2013.

PLENJAI, S.; GHEEWALA, S.H.; GARIVAIT, S. Greenhouse gas emissions from production of used cooking oil methyl ester as transport fuel in Thailand. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. 873-876, 2009.

PRAMANIK T.; TRIPATHI S. **Biodiesel**: clean fuel of the future. *Hydrocarbon Processing* 2005;84:49–54.

QUIMIBRAS. Disponível em <<http://www.quimibras.com.br/>>. Acesso em Abr. 2014.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, n. 0, p. 475–493, 2013.

MCT-MINISTERIO DE CIENCIA E TECNOLOGIA, disponível em <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/347281.html>, acesso em: 2014

PROTOCOLO DE KYOTO. Disponível em <<http://www.unfccc.int>> Acesso em: 01 Jun. 2014.

REVISTA BIODIESEL BRASIL, Rev. Ed. Letra Boreal, ISSN 1980-4008, nº30 pp 16-17, Julho 2008

RUTH, L. **Bioorbust**. The economic and ecological cost of biofuels. *EMBO Reports* 2008;12(9):130–133.

SANTIN, T. **A evolução da produção da cana de açúcar e do álcool combustível na região sudeste do Brasil de 1975 à 2005**. Maringá, 2006. 79 f. Monografia (Graduação em Ciências Econômicas), Universidade Estadual de Maringá

SEGEE- SISTEMA DE ESTIMATIVA DE GASES DO EFEITO ESTUFA. Disponível em: <http://seeg.observatoriodoclima.eco.br/index.php/emissions/index/sector/> Acesso em: 2014

SILVA, M.E. **Análise Experimental da Reforma a Vapor de Etanol: Aspectos Técnicos, Econômicos e Ecológicos**. 2010, 159f (Doutorado em Engenharia Mecânica)- Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia do campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010

SILVA, E. M. P; SAKATSUME, F. **A política brasileira dos biocombustíveis**. São Paulo: Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial, 2001. Disponível em: <<http://www.conservation.org.br>>. Acesso em : 05 jan. 2011

SILVEIRA, J. L. **A contribution for thermoeconomic modelling**: energy systems operation and design optimisation, Ph.D. thesis. Sao Paulo State University, Guaratingueta; 1998 (in Portuguese).

SILVEIRA, J. L.; TUNA, C. E. Thermoeconomic analysis method for optimization of combined heat and power systems - part II. **Progress in Energy and Combustion Science**, 868OD Times Cited:8 Cited References Count:7, v. 30, n. 6, p. 673–678, 2004a.

SILVEIRA, J. L.; TUNA, C. E. Thermoeconomic analysis method for optimization of combined heat and power systems. Part I. **Progress in Energy and Combustion Science**, 743PM Times Cited:28 Cited References Count:11, v. 29, n. 6, p. 479–485, 2003.

SILVEIRA, J. L.; TUNA, C. E. Thermo-economic analysis method for optimization of combined heat and power systems--part II. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, n. 6, p. 673–678, 2004b.

SZARGUT, J.; MORRIS, D.; STEWARD, F. 1988. **Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes**, Michigan University: USA. 332 p. ISBN 0891165746, 9780891165743.

THOMPSON J.C.; HE B.B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. **Applied Engineering in Agriculture** 2006;22:261–5.

TSATSARONIS, G. Thermo-economic analysis and optimization of energy systems. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 19, n. 3, p. 227–257, 1993.

TSATSARONIS, G. Definitions and nomenclature in exergy analysis and exergoeconomics. **Energy**, v.32, p. 249-253, 2007

TUNA, C.E. **Um método de análise exergoeconômica para otimização de sistemas energéticos**. Guaratinguetá, 1999. 145 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

UNFCCC (United Nations Framework Convention on Climate Change). **Approved consolidated baseline and monitoring methodology ACM0017: Production of biodiesel for use as fuel**. Version 2.0.0, 2010. Disponível em: <http://cdm.unfccc.int/methodologies/PAmethodologies/approved>, acesso em: Maio 2014.

VERMEERSCH G. **Development of a biodiesel activity**. *Oleagineux Corps Gras Lipides* 2001;8:33–8.

VILLELA, I. A. D.; SILVEIRA, J. L. Ecological efficiency in thermoelectric power plants. **Applied Thermal Engineering**, 136AX Times Cited:4 Cited References Count:17, v. 27, n. 5-6, p. 840–847, 2007.

UTLU, Z.; SOGUT, Z.; HEPBASLI.; OKTAY, Z. Energy and exergy analysis of a raw mill in a cement production. **Applied Thermal Engineering**, v.26, p.2479-2489, 2006

WILSON E.K. Vegetable-oil-derived biodiesel, a cheap and plentiful alternative to petroleum products, is rising in popularity. **Chemical&Engineering News** 2002:80.

WOO C. **Clean fuel trends in Asia**: contribution of MTBE. *Hydrocarbon Processing* 2007;86:85–8 05.Jul.2007.

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 213–219, 2007.

YUSTE A.J.; Dorado M.P. Neural network approach to simulate biodiesel production from waste olive oil. **Energy&Fuels** 2006;20:399–402.

ZHANG, Y. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 1–16, 2003a.

ZHANG, Y. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**, v. 90, n. 3, p. 229–240, 2003b..