



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**METODOLOGIA DE ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA  
APLICADA À PLANTA PILOTO DE BIODIESEL DE CAETÉS-PE**

Autor: Ronaldo José Amorim Campos

Orientador: Prof. Dr. Jorge Recarte Henríquez Guerrero

Co-Orientador: Prof. Dr. José Carlos Charamba Dutra

Dezembro/2009

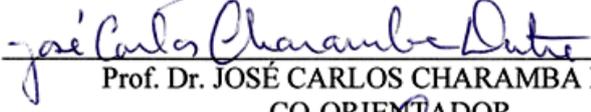
“METODOLOGIA DE ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA APLICADA À  
PLANTA PILOTO DE BIODIESEL DE CAETÉS-PE”.

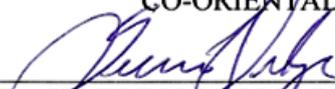
RONALDO JOSÉ AMORIM CAMPOS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROCESSOS E SISTEMAS TÉRMICOS  
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. JORGE RECARTE HENRIQUEZ GUERRERO  
ORIENTADOR/PRESIDENTE

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. JOSÉ CARLOS CHARAMBA DUTRA  
CO-ORIENTADOR

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO  
COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. JORGE RECARTE HENRIQUEZ GUERRERO (UFPE)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. JOSÉ CARLOS CHARAMBA DUTRA (UFPE)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. FÁBIO SANTANA MAGNANI (UFPE)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. CLAUDIA CRISTINA CARDOSO BEJAN (UFRPE)

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Raquel Cortizo, CRB-4 664

C198m Campos, Ronaldo José Amorim.  
Metodologia de análise energética e exérgica aplicada à planta piloto de biodiesel de Caetés-PE / Ronaldo José Amorim Campos. - Recife: O Autor, 2009.  
137 folhas, il., gráfs., tabs., figs.

Orientador: Prof. Dr: Jorge Recarte Henríquez Guerrero  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2009.  
Inclui Referências Bibliográficas e Anexos.

1. Engenharia Mecânica 2.Biodiesel. 3.Energia. 4.Exérgia..  
I. Henriquez Guerrero, Jorge Recarte (orientador). II. Título.

621 CDD (22. ed.) UFPE  
BCTG/2011-047

RONALDO JOSÉ AMORIM CAMPOS

**METODOLOGIA DE ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA  
APLICADA À PLANTA PILOTO DE BIODIESEL DE CAETÉS-PE**

Dissertação de mestrado  
submetida à Universidade  
Federal de Pernambuco  
para obtenção do grau de  
mestre em engenharia  
mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Recarte Henríquez Guerrero

Co-Orientador: Prof. Dr. José Carlos Charamba Dutra

Recife, 22 de Dezembro de 2009

PE – Brasil

## **Agradecimentos**

Primeiramente, ao prof. Dr. Jorge Recarte Henríquez Guerrero pelas orientações, pelos conselhos, e por ter acreditado na realização deste trabalho.

Aos meus pais, Ricardo Oscar Bello Campos e Hermira Maria Amorim Campos, por todo apoio, ajuda e compreensão nos momentos difíceis.

Aos meus irmãos, Ricardo José Amorim Campos e Roberto José Amorim Campos, pelo apoio, incentivo e pelos sobrinhos que me deram.

Ao meu grande amigo Renato Wagner da Silva Barros, pelo apoio e incentivo, pela ajuda, amizade e sabedoria dada durante todo o período do curso.

À Bruna Gomes de Oliveira Freire pela ajuda e perseverança na realização deste trabalho, e pela amizade e apoio mesmo estando longe.

À Priscila Lane, Múcio Pinto Guimarães Júnior e Hugo Leonardo Melo da Silva, pela amizade, ajuda e apoio na realização do trabalho.

A todos os amigos que fiz no Departamento de Engenharia Mecânica, especialmente no LABTERMO, pelo apoio, incentivo e pelas brincadeiras. Especialmente a Álvaro Ochoa, Thiago Parente, Marcus Costa de Araújo, Raphael Correia e Guilherme de Oliveira.

Aos professores Alexandre Ricardo Pereira Schuler, José Carlos Charamba Dutra, Maurílio José dos Santos e Íris Eucaris de Vasconcelos, pelo apoio e pelos conselhos.

Ao amigo James Correia de Melo por toda a ajuda dada na Unidade experimental de biodiesel de Caetés.

Ao CETENE por ter aberto as portas da Unidade Experimental de Biodiesel de Caetés para a realização das medições do processo.

À FACEPE pelo incentivo financeiro durante o período de realização deste trabalho.

*Ninguém é tão grande que não possa aprender,  
nem tão pequeno que não possa ensinar.*  
(Autor desconhecido)

## Resumo

A produção de biodiesel no Brasil pode apresentar um caráter de desenvolvimento econômico, social e de potencialização do agronegócio em regiões como o semi-árido nordestino, e também uma solução para diminuição do isolamento energético. Por outro lado, também, existem vários aspectos ambientais benéficos associados ao uso de biodiesel. No processo de produção do mesmo, devem ser assegurados alguns aspectos de eficiência energética de produção e qualidade, conforme padrões previamente estabelecidos por órgão reguladores. Estes aspectos dependem fortemente do tipo de matéria prima usada, do processo tecnológico utilizado e das condições operacionais da planta. Do ponto de vista energético, a forma clássica de determinar a eficiência de plantas de processos é através da utilização da primeira lei da termodinâmica. Apesar de muito difundida e muito fácil de ser aplicada, esta metodologia tem suas limitações, pois não contabilizam as irreversibilidades inerentes a todos os processos. Para considerar este aspecto é necessário o uso da segunda lei da termodinâmica, através de uma análise exérgica. Este trabalho apresenta uma metodologia de análise, utilizando o software EES-32 (*Engineering Equation Solver*), envolvendo aspectos energéticos e exérgicos numa planta piloto de produção de biodiesel localizada em Caetés, Pernambuco. A unidade possui capacidade de produção diária de dois mil litros de bicomustível, resultando uma produção anual de aproximadamente seiscentos mil litros, utilizando o óleo de algodão como matéria-prima para produção via reação de transesterificação em rota metálica e catálise básica. Foram realizadas medições experimentais em cada etapa do processo na planta e de posse destes resultados foi feita a análise energética e exérgica. Dos resultados desta análise pode-se identificar quais são as etapas de menor eficiência do processo.

### Palavras Chaves

Biodiesel, Energia, Exergia

## **Abstract**

The Brazilian biodiesel production can present a characteristic of social and economical development and an improvement of the agrobusiness in regions such as the northeastern semi-arid, and also solutions to reduce the energetic isolation. In addition, there are many benefic environmental aspects associated to the use of biodiesel. The process of production must be provided of some of the aspects as energetic efficiency of production and quality, according to standards previously established by the regulatory committees. These aspects depend on the type of the prime matter utilized, the technological process and the operational conditions of the plant. The classic way of determining the processes plants efficiency is through the first law of thermodynamics. Despite of widely used, this methodology has some limitations, because it does not consider the inherent irreversibility of the process. To consider this aspect is necessary the use of the second law of thermodynamics through an energetic and exergetic analysis. This study presents an energetic and exergetic analysis, using the software EES-32 (Engineering Equation Solver), of a biodiesel plant located at Caetés, Brazil. The plant has a diary production of two thousand liters of biofuel, resulting in an annual production of six hundred thousand liters of biofuel, using cotton oil as prime matter for production by methylic route transterification and basic catalysis. Energetic and exergetic optimizations alternatives were proposed considering the individual performance of the equipments and the plant as a whole.

### **Key Words**

Biodiesel, Energy, Exergy.

## Lista de símbolos

$PCS$	Poder Calorífico Superior (kJ/kg combustível)
$PCI$	Poder Calorífico Inferior (kJ/kg combustível)
$X_i^C$	Teor de carbono (kg C/kg combustível)
$X_i^H$	Teor de hidrogênio (kg H/kg combustível)
$X_i^O$	Teor de oxigênio (kg O/kg combustível)
$X_i^S$	Teor de enxofre (kg S/kg combustível)
$w$	Teor de umidade (kg w/kg combustível)
$C_p$	Calor específico (kJ/kg.K)
$A$	Área da superfície ( $m^2$ )
$h$	Coefficiente de transferência de calor por convecção ( $W/m^2K$ )
$T_j$	Temperatura na parede do equipamento (K)
$T_0$	Temperatura de referência (K)
$T_i$	Temperatura dos fluxos $i$ (K)
$Q_{conv}$	Calor transferido por convecção (kW)
$Q_{rad}$	Calor transferido por radiação (kW)
$\varepsilon$	Emissividade
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann ( $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} W/m^2K^4$ )
$Nu$	Número de Nusselt
$Ra$	Número de Rayleigh
$Pr$	Número de Prandtl
$g$	Aceleração da gravidade ( $g = 9,81 m/s^2$ )
$\beta$	Coefficiente de expansão térmica do fluido (1/K)
$D$	Diâmetro da parede cilíndrica (m)
$\nu$	Viscosidade cinemática ( $m^2/s$ )
$\alpha$	Condutividade térmica ( $m^2/s$ )
$k$	Coefficiente de condutividade térmica do fluido ( $W/m.K$ )
$L$	Comprimento da parede (m)
$e_i^{fis}$	Exergia física específica do fluxo $i$ (kJ/kg)
$h_0$	Entalpia no estado de referência (kJ/kg)
$h_i$	Entalpia do fluxo $i$ (kJ/kg)
$s_0$	Entropia no estado de referência (kJ/kg.°C)
$s_i$	Entropia do fluxo $i$ (kJ/kg.°C)
$m_i$	Fluxo de massa do componente $i$ (kg/s)
$Q_j$	Fluxo de calor trocado com o ambiente pela parede (kW)
$W$	Trabalho elétrico (kW)

## Sumário

### **CAPÍTULO 1**

#### **Introdução**

1.1 Considerações iniciais .....	14
1.2 Motivação .....	15
1.3 Objetivos.....	17
1.3.1 Objetivo geral .....	17
1.3.2 Objetivos específicos .....	17
1.4 Apresentação da dissertação .....	18

### **CAPÍTULO 2**

#### **Revisão da literatura**

2.1 Introdução.....	19
2.2 Obtenção e utilização do biodiesel .....	19
2.3 Análise energética e exergética .....	23

### **CAPÍTULO 3**

#### **Revisão de fundamentos**

3.1 Introdução.....	26
3.2 O Biodiesel .....	26
3.2.1 Matéria-Prima .....	28
3.2.2 Transesterificação.....	33
3.2.3 Vantagens e desvantagens do biodiesel.....	36

### **CAPÍTULO 4**

#### **Descrição do processo de produção da planta piloto**

4.1 Introdução.....	40
4.2 A planta piloto de Caetés.....	40
4.3 O processo de produção de biodiesel de Caetés .....	42

### **CAPÍTULO 5**

#### **Metodologia de obtenção de dados**

5.1 Introdução.....	52
5.2 Instrumentação.....	52
5.2 Dados obtidos .....	55
5.2.1 Tempo medido em cada etapa .....	55
5.2.2 Balanço de massa em cada etapa.....	56
5.2.4 Temperaturas medidas em cada etapa .....	59

### **CAPÍTULO 6**

#### **Metodologia de análise energética e exergética**

6.1 Introdução.....	72
6.2 Equações utilizadas.....	72
6.2.1 Balanço Energético.....	72
6.2.2 Balanço Exergético.....	73
6.2.3 Cálculo do calor pedido pela parede.....	73
6.2.4 Cálculo do trabalho elétrico consumido .....	75
6.2.5 Considerações gerais .....	75

6.3 Aplicação da metodologia de cálculo em cada etapa .....	77
6.3.1 Neutralização e filtragem do óleo bruto .....	77
6.3.2 Desumidificação do óleo neutralizado .....	85
6.3.3 Tanque de mistura – Preparação da solução de catalisador.....	89
6.3.4. Transesterificação .....	92
6.3.6 Recuperação do álcool a partir da fase pesada .....	98
6.3.7 Destilação do álcool recuperado.....	103
6.3.8 Lavagem do biodiesel.....	109
6.3.9 Relavagem do biodiesel.....	113
6.3.10 Desumidificação do biodiesel.....	115
<b>CAPÍTULO 7</b>	
<b>Resultados e discussão</b>	
7.1 Introdução.....	120
7.2 Trabalho consumido em cada etapa.....	120
7.3 Calor perdido pelas paredes em cada etapa.....	121
7.4 Balanço energético do fluxo mássico .....	122
7.5 Balanço exergético do fluxo mássico .....	124
7.6 Exergia destruída em cada etapa .....	125
7.7 Eficiência energética.....	126
7.8 Eficiência exergética.....	127
7.9 Rendimento bruto do processo .....	127
7.10 Rendimento em éster da transesterificação .....	128
7.11 Pureza do biodiesel.....	128
<b>CAPÍTULO 8</b>	
<b>Conclusões e sugestões</b>	
8.1 Conclusões.....	129
8.2 Sugestões para trabalhos futuros .....	130
<b>Referências Bibliográficas</b> .....	131
<b>ANEXO A</b> – Especificação ANP nº 255 de 20 de março de 2008.....	136
<b>ANEXO B</b> – Propriedades utilizadas encontradas na literatura.....	137

## Lista de Figuras

Figura 2.1	Efeito da razão álcool/óleo na composição do produto da transesterificação.....	20
Figura 2.2	a) Reação de transesterificação do óleo de soja com álcool anidro; b) Reação de transesterificação do óleo de soja com álcool hidratado.....	21
Figura 2.3	Fração molar dos produtos da combustão do biodiesel de algodão em função da razão de equivalência, Barros et al (2009).....	22
Figura 3.1	Potencialidades brasileiras para produção de biodiesel.....	30
Figura 3.2	Representação da molécula de um triglicerídeo.....	33
Figura 3.3	Hidrólise em meio ácido.....	34
Figura 3.4	Hidrólise em meio básico.....	34
Figura 3.5	Representações das reações de transesterificação na presença de catalisador e aquecimento com uma molécula de: a) triglicerídeos, b) diglicerídeos e c) monoglicerídeos, respectivamente.....	35
Figura 4.1	Imagens externas da usina piloto de biodiesel de Caetés.....	40
Figura 4.2	Imagens da unidade de extração de óleo de algodão em Caetés.....	41
Figura 4.3	Imagens internas da usina piloto de biodiesel de Caetés.....	41
Figura 4.4	Ônibus da Transtil Turismo onde são realizados os testes do biodiesel.....	41
Figura 4.5	Fluxograma mássico resumido do processo da usina.....	42
Figura 4.6	Neutralizador.....	43
Figura 4.7	Borra de Neutralização.....	43
Figura 4.8	Filtro prensa.....	43
Figura 4.9	Armazenamento da borra de neutralização.....	44
Figura 4.10	Desumidificador 1.....	44
Figura 4.11	Purga do desumidificador 1.....	44
Figura 4.12	Tanque de preparo do catalisador.....	45
Figura 4.13	Reator 1 e 2.....	45
Figura 4.14	Condensadores 1 e 2.....	46
Figura 4.15	Tanque pulmão da fase pesada, evaporador 1 e condensador 3.....	46
Figura 4.16	Tanque do condensado.....	47
Figura 4.17	Torre de destilação.....	47
Figura 4.18	Condensadores horizontais.....	47
Figura 4.19	Sistema de lavagem do biodiesel.....	48
Figura 4.20	O biodiesel turvo.....	48
Figura 4.21	Tanque pulmão da fase leve, evaporador 2 e condensador.....	49
Figura 4.22	Desumidificador 2.....	49
Figura 4.23	Tanques auxiliares.....	49
Figura 4.24	Fluxo de massa nos tanques auxiliares.....	50
Figura 4.25	Caldeira a óleo mineral.....	50
Figura 4.26	Torre de resfriamento.....	51
Figura 4.27	Princípios de funcionamento de uma torre de resfriamento.....	51
Figura 5.1	Trena de 50 metros.....	52
Figura 5.2	Termômetro digital infravermelho com emissividade ajustável.....	53
Figura 5.3	Paquímetro.....	53

Figura 5.4	Cronômetro digital.....	53
Figura 5.5	Alicate Amperímetro.....	54
Figura 5.6	Termopares colocados em parede e em tubulações.....	54
Figura 5.7	Bancada com laptop e datalogger.....	54
Figura 5.8	Termo-Higro-Anemômetro.....	55
Figura 5.9	Instrumentação própria da usina para medição de temperatura na torre de destilação, no tanque pulmão da fase pesada e caldeira, respectivamente....	55
Figura 5.10	Percentual do tempo de cada etapa.....	56
Figura 5.11	Pontos de medição com termopares na neutralização do óleo bruto.....	60
Figura 5.12	Temperaturas medidas no processo de neutralização, medidas com os termopares.....	61
Figura 5.13	Ponto de medição com o TDIEA na neutralização do óleo bruto.....	61
Figura 5.14	Temperaturas medidas na parede do neutralizador, medidas com o TDIEA.....	61
Figura 5.15	Pontos de medições no processo de desumidificação do óleo neutralizado, medidas com termopares.....	62
Figura 5.16	Temperaturas medidas no processo de desumidificação do óleo, medidas com os termopares.....	62
Figura 5.17	Temperaturas medidas na parede do desumidificador 1, medidas com o TDIEA.....	63
Figura 5.18	Temperaturas medidas na parede do tanque de preparação da solução catalisadora, medidas com o TDIEA.....	63
Figura 5.19	Temperaturas medidas na parede do reator, medidas com termopares.....	64
Figura 5.20	Temperaturas medidas no processo de transesterificação, medidas com os termopares.....	64
Figura 5.21	Temperaturas medidas na parede do reator, medidas com o TDIEA.....	64
Figura 5.22	Temperaturas medidas na parede do condensador da transesterificação, medidas com o TDIEA.....	65
Figura 5.23	Pontos de medição na etapa da recuperação do álcool a partir da fase pesada, medidas com termopares.....	65
Figura 5.24	Temperaturas medidas no processo de recuperação do álcool, medidas com os termopares.....	66
Figura 5.25	Temperaturas medidas na parede do tanque pulmão da fase pesada, medidas com o TDIEA.....	66
Figura 5.26	Instrumentação própria para medição de temperatura do tanque pulmão da fase pesada.....	66
Figura 5.27	Temperaturas medidas na entrada do tanque pulmão da fase pesada, medidas com o TDIEA.....	67
Figura 5.28	Temperaturas medidas na saída do condensador 3, medidas com o TDIEA.....	67
Figura 5.29	Termopares colocados na torre de destilação para medir a entrada e saída do óleo mineral.....	67
Figura 5.30	Termopares colocados nos condensadores horizontais para medir as temperaturas de entrada e saída da água, e entrada do vapor de álcool.....	68
Figura 5.31	Temperaturas medidas no processo de destilação do álcool recuperado, medidas com os termopares.....	68

Figura 5.32	Medição de temperatura na parede da torre de destilação com o TDIEA....	68
Figura 5.33	Temperaturas medidas na parede da torre de destilação, medidas com o TDIEA.....	69
Figura 5.34	Instrumentação própria para medição de temperatura da torre de destilação.....	69
Figura 5.35	Temperaturas medidas na saída do álcool dos condensadores horizontais, medidas com o TDIEA.....	69
Figura 5.36	Coleta de temperaturas de entrada e saída de óleo mineral no evaporador 2.....	70
Figura 5.37	Coleta de temperaturas na parede do desumidificador 2 com termopar.....	70
Figura 5.38	Temperaturas medidas no processo de desumidificação do biodiesel, medidas com os termopares.....	70
Figura 5.39	Medição de temperaturas na parede do desumidificador 2 com TDIEA.....	71
Figura 5.40	Temperaturas medidas na parede do desumidificador 2, medidas com o TDIEA.....	71
Figura 6.1	Volume de controle no sistema de preparação do óleo neutralizado.....	77
Figura 6.2	Dimensões dos equipamentos da etapa de semi-refino do óleo.....	84
Figura 6.3	Volume de controle na desumidificação do óleo neutralizado.....	85
Figura 6.4	Volume de controle no tanque de mistura de preparação do catalisador.....	89
Figura 6.5	Volume de controle no sistema para a reação de transesterificação.....	92
Figura 6.6	Volume de controle no sistema de evaporação do álcool da fase pesada.....	98
Figura 6.7	Volume de controle no processo de destilação do álcool.....	103
Figura 6.8	Dimensões dos equipamentos da etapa de destilação do álcool recuperado.....	109
Figura 6.9	Volume de controle no tanque de lavagem.....	109
Figura 6.10	Volume de controle no sistema de relavagem do biodiesel.....	113
Figura 6.11	Volume de controle no sistema de desumidificação do biodiesel.....	115
Figura 7.1	Percentual do trabalho consumido no processo por cada etapa.....	121
Figura 7.2	Gráfico do percentual de perda de calor por etapa.....	122
Figura 7.3	Gráfico da exergia destruída por etapa.....	125
Figura 7.4	Gráfico da eficiência energética por etapa.....	126
Figura 7.5	Gráfico da eficiência exergética por etapa.....	127

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Capacidade produtiva de óleo em diferentes tipos de matéria-prima.....	28
Tabela 3.2	Potencial de geração de empregos de algumas oleaginosas.....	31
Tabela 3.3	Características de alguns vegetais com potencial para produzir Biodiesel.....	31
Tabela 5.1	Tempo total de cada etapa.....	56
Tabela 5.2	Balanço de massa em cada etapa.....	57
Tabela 5.3	Continuação da tabela 5.2.....	58
Tabela 5.4	Composição em ácidos graxos (AC) do óleo de algodão e em ésteres metílicos (EM) do biodiesel de algodão.....	58
Tabela 5.5	Composição elementar do óleo de algodão.....	59
Tabela 5.6	Composição elementar do biodiesel de algodão.....	59
Tabela 7.1	Trabalho elétrico consumido em cada etapa.....	120
Tabela 7.2	Calor total perdido pelas paredes em cada etapa.....	121
Tabela 7.3	Balanço de energias dos fluxos mássicos por etapa.....	123
Tabela 7.4	Balanço de exergias dos fluxos mássicos por etapa.....	124
Tabela 7.5	Exergia destruída em cada etapa.....	125
Tabela 7.6	Eficiência energética em cada etapa.....	126
Tabela 7.7	Eficiência exergética em cada etapa.....	127
Tabela B.1	Calores específicos utilizados.....	137
Tabela B.2	Entalpias de formação utilizadas.....	137
Tabela B.3	Exergias Químicas utilizadas.....	137
Tabela B.4	Propriedades termofísicas do ar à $P_{atm}$ .....	137

# **CAPÍTULO 1**

## **Introdução**

### **1.1 Considerações iniciais**

A possibilidade do emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental, por ser uma fonte renovável de energia e pelo fato do seu desenvolvimento permitir a redução da dependência de importação do petróleo. O Brasil é um país com grande potencial no desenvolvimento do biodiesel, pois possui uma extensa área agrícola e também uma grande diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. Dentre as principais matérias-primas brasileiras para a produção do biodiesel, destacam-se as oleaginosas, como o algodão, amendoim, dendê, girassol, mamona, pinhão manso, babaçu, palma e soja, com possibilidade de extração em larga escala de óleos vegetais.

O biodiesel é um combustível alternativo ao diesel produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Ele consiste de ésteres monoalquílicos formados por uma reação de catálise dos triglicerídeos dos óleos, ou gorduras, com um álcool monohídrico.

A diversidade de opções para a confecção do biodiesel e a, cada vez maior, valorização dos aspectos ambientais e de sustentabilidade dos sistemas energéticos, ocasionaram uma preocupação com a qualidade que o processo está aproveitando melhor a energia que entra ao sistema. Muitas vezes o maior valor da eficiência energética pode ser conseguido com economia quando são pesados no desenvolvimento do projeto os fatores que causam irreversibilidade no processo.

O conceito de exergia fornece uma estimativa dos recursos mínimos teóricos requeridos (exigência de energia e materiais) de um processo. Este, por sua vez, fornece informações sobre o máximo de salvas que pode ser alcançada através da utilização de novas tecnologias e novos processos. Ao proporcionar um conhecimento mais profundo, o conceito de exergia proporciona um melhor alicerce para a melhoria e para calcular economias esperadas.

Análise Exérgica fornece uma maneira para que a avaliação do processo possa ser usada como uma ferramenta para a identificação de resíduos de materiais e as perdas de energia, a detecção das áreas que requerem melhorias tecnológicas através do cálculo da eficiência exérgica. As análises energéticas geralmente falham ao identificar perdas ou o uso efetivo dos recursos, uma vez que a energia, sendo uma grandeza conservativa, considera como única perda aquela associada aos fluxos que fisicamente saem da instalação.

Este trabalho foi realizado considerando uma abordagem teórica e experimental. Na abordagem teórica foi desenvolvida uma metodologia de análise energética e exergética da planta em estudo. Na abordagem experimental serão realizadas as medições dos parâmetros físicos fundamentais requeridos pelo modelo matemático e essenciais para a análise energética e exergética, incluindo entre outros os fluxos de massa da matéria prima, dos produtos resultantes do processo e rejeitos do mesmo. Assim como medições de pressão, temperatura, e outras propriedades termodinâmicas que possam ser necessárias.

O trabalho da Análise energética e exergética foi realizado em uma planta piloto de produção de biodiesel de forma experimental. A planta de capacidade de produção diária de dois mil litros de bicomcombustível utiliza o óleo de algodão como matéria-prima para produção através da reação de transesterificação via rota metálica com hidróxido de sódio. A análise energética e exergética foi realizada em cada componente da planta piloto, ou seja, individualmente em cada equipamento da planta envolvido no processo, considerando os fluxos de massa, energia e exergia. Identificamos no processo global as etapas onde existe a maior e menor eficiência energética e exergética, apontando quais processos intermediários podem ser melhorados de forma consistente que permitam alcançar um processo eficiente. Assim, as etapas que estão gerando maiores irreversibilidades foram evidenciadas e modificações sugeridas para que obtenham melhores ganhos na eficiência energética e exergética global do processo.

## **1.2 Motivação**

Iniciativas que impulsionem a diversificação da matriz energética nacional são de importância estratégica para diminuição da dependência externa de derivados de petróleo para fins energéticos e para enfrentar de forma mais robusta as crises energéticas que assombram o país de tempos em tempos. Uma das alternativas mais promissórias, na qual o Brasil apresenta vantagens comparativas inigualáveis, dado sua extensão geográfica, variedade de climas e biodiversidade, corresponde ao uso intensivo de fontes energéticas alternativas baseadas na biomassa ou mais especificamente na obtenção de combustíveis líquidos a partir de produtos agrícolas e florestais. Estes representam um grande potencial principalmente por serem substitutos naturais de combustíveis líquidos derivados do petróleo como a gasolina e o óleo diesel.

A produção de biodiesel no Brasil pode apresentar um caráter de desenvolvimento econômico, social e de potencialização do agronegócio, principalmente na agricultura familiar como apontam documentos técnicos elaborados por órgãos governamentais. Regiões como o semi-árido nordestino e a Amazônia, podem ter na produção de Biodiesel a oportunidade de desenvolvimento econômico e também uma boa solução para diminuição do isolamento energético se utilizado com essa finalidade. Neste sentido, um documento do Ministério de Minas e Energia sobre o apoio ao desenvolvimento de mercado para energias renováveis discute a importância dos óleos de origem vegetal como combustível em caldeiras e motores de combustão interna para geração de energia elétrica em estados brasileiros com vocação natural para produção de óleo vegetal. Por outro lado, com uma produção em grande escala de biodiesel, outras regiões do Brasil

podem ser beneficiadas com este tipo de combustível para geração de energia elétrica e térmica.

Existe também um aspecto ambiental benéfico associado ao uso de biodiesel como combustível. Sabe-se que a queima de biodiesel em motores de combustão interna, pode ser realizado com menor impacto ambiental se comparado ao óleo diesel, eliminando as emissões de enxofre, reduzindo consideravelmente as emissões de fumaça e também causando um menor impacto de emissões de dióxido de carbono se considerado a reabsorção desse gás pelas plantas.

A utilização de óleos vegetais como combustíveis em motores de combustão interna não é coisa nova e remonta aos tempos do próprio desenvolvimento do motor de ciclo Diesel, no entanto, por razões de ordem econômica, tecnológicas e pelas vantagens comparativas dos combustíveis derivados do petróleo, foi abandonado o seu uso como combustível. Desde a década passada, diversos países da Europa (Alemanha, França, Bélgica, etc.), Ásia e os Estados Unidos, motivados por questões econômicas ou ambientais, adotaram estratégias de uso do Biodiesel como combustível. Assim, as estratégias usadas nesses países, para a utilização do biodiesel em motores de combustão interna se dá na forma misturada, em proporções menores, ao óleo diesel de petróleo ou substituindo completamente o diesel como é na Alemanha onde há uma frota apreciável de veículos movidos a biodiesel puro.

No Brasil já há diversas experiências bem sucedidas com biodiesel em motores de combustão interna, destacam-se os casos da cidade de Ribeirão Preto, em São Paulo, que já experimentou o uso de biodiesel em frota de ônibus urbano, e a Coordenadoria de Assistência Técnica Integral (CATI), também em São Paulo que usou óleo de girassol na sua frota de tratores. Na década de 1970 a empresa produtora de Sistemas Energéticos Ltda. – PROERG teria realizado teste de grande escala com óleo de soja e metanol em ônibus, caminhões e tratores de diversos fabricantes, obtendo-se resultados positivos. Atualmente, o Grupo de Engenharia Térmica do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, conduz um projeto de pesquisa que envolve o uso de biodiesel em motores estacionários acoplados a geradores elétricos. Estão sendo analisados parâmetros associados ao desempenho dos motores, como também aqueles associados a aspectos ambientais e desgastes mecânicos.

Uma das etapas fundamentais na cadeia do Biodiesel corresponde ao processo de produção do mesmo, onde devem ser assegurados alguns aspectos de eficiência energética de produção e qualidade do biodiesel produzido, conforme padrões previamente estabelecidos por órgão reguladores. Estes aspectos dependem fortemente do tipo de matéria prima usada, do processo tecnológico utilizado, das condições operacionais da planta, etc. Uma planta de biodiesel é formada por um conjunto de equipamentos que transformam óleos vegetais ou animais num óleo combustível com propriedades semelhantes ao óleo Diesel mineral. Isto é feito através de um processo químico conhecido como transesterificação, que corresponde a uma reação entre o óleo e um álcool na presença de um catalisador e do qual resulta um éster (o biodiesel) e glicerol.

Dependendo do tipo de álcool utilizado teremos uma rota metúlica ou etúlica na produção de biodiesel. Basicamente o processo de transesterificação parece ser um

processo simples, entretanto para assegurar a obtenção de um produto de qualidade devemos ter um controle das condições operacionais da planta, incluindo a qualidade da matéria prima utilizada. Na atualidade dois dos aspectos importante levados em consideração na avaliação de plantas de processos, preexistentes e em fase de projeto, são a eficiência energética e o impacto ambiental decorrente do processo de transformação na planta, como por exemplo, a emissão de poluentes gasosos na atmosfera por efeito de combustão, ou efluentes sólidos e líquidos decorrentes do próprio processo industrial.

Este trabalho apresenta uma proposta metodologia sobre análise energética e exergética numa planta piloto de produção de biodiesel localizada em Caetés, Pernambuco. Esta planta piloto pertence ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE e atualmente produz biodiesel a partir de óleo de algodão e num futuro próximo utilizando outras oleaginosas como, por exemplo, o Pinhão Manso.

Este trabalho é de grande importância no sentido que deve fornecer subsídios técnicos que permitam melhorar o processo de produção de biodiesel e fornecer informações relevantes para o projeto de plantas de produção mais eficientes, contribuindo assim para a consolidação de matriz energética baseada na biomassa cuja importância para o Brasil e em particular para a região do Nordeste é fundamental. Os resultados deste trabalho serão compartilhados com o CETENE, Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste responsável pela planta piloto de biodiesel onde serão realizados os estudos de parâmetros e sensibilidade.

### **1.3 Objetivos**

#### **1.3.1 Objetivo geral**

O objetivo principal deste trabalho é a avaliação do ponto de vista energético de uma planta piloto para a produção de biodiesel, incluindo-se uma proposta de metodologia de análise pela segunda lei da termodinâmica (análise exergética).

Esta análise deve permitir encontrar os gargalhos tecnológicos do processo e apontar quais processos intermediários podem ser melhorados de forma consistente que permitam alcançar como resultado um processo eficiente.

#### **1.3.2 Objetivos específicos**

Para atender o objetivo principal deste trabalho foi definido um conjunto de objetivos específicos:

- a) Conhecer detalhadamente o processo produtivo.
- b) Análise de fluxograma da planta e levantamento de parâmetros dos principais equipamentos.
- c) Análise da matéria-prima e dos subprodutos do processo.
- d) Elaborar o fluxograma do processo produtivo.
- e) Quantificação dos fluxos de massa e quantidade de energia que entra e que sai da planta associado a estes fluxos.
- f) Desenvolver um método de análise energética e exergética

## **1.4 Apresentação da dissertação**

Esta dissertação encontra-se dividida em oito capítulos, explanando os assuntos de maneira simples e direta para que o leitor tenha fácil compreensão do trabalho proposto.

No segundo capítulo foram apresentados trabalhos encontrados na literatura nas áreas de produção de biodiesel, utilização do biodiesel, análise energética e exérgica.

O capítulo três explana os fundamentos teóricos sobre as matérias-primas utilizadas para produção do biodiesel, métodos de obtenção de biodiesel e as vantagens e desvantagens do biodiesel.

O quarto capítulo consta da apresentação da unidade experimental de biodiesel de Caetés, e de uma descrição do processo de produção de biodiesel na mesma.

No quinto capítulo, foi feita uma descrição da metodologia utilizada para a realização da coleta de dados nas etapas do processo, os equipamentos utilizados na coleta e os valores obtidos nas coletas.

O capítulo seis apresenta a metodologia proposta para a realização da análise energética e exérgica do processo da unidade experimental de biodiesel de Caetés, mostrando as equações e considerações utilizadas de maneira geral, e em cada etapa.

O sétimo capítulo apresenta os resultados dos dados coletados aplicados nas equações da metodologia de análise energética e exérgica, mostrando valores para as energias perdidas pelas paredes dos equipamentos, trabalho consumido em cada etapa, exérgia destruída, etc.

O oitavo, e último capítulo, apresenta as conclusões a partir dos resultados obtidos no sétimo capítulo

No final desta dissertação encontramos os anexos A, B e C. O anexo A apresenta um fluxograma mássico em cada equipamento da unidade experimental de biodiesel de Caetés. O anexo B apresenta as especificações da ANP nº 255 de 20 de março de 2008. E, no anexo C estão os valores encontrados na literatura utilizados para a realização dos cálculos.

## **CAPÍTULO 2**

### **Revisão da literatura**

#### **2.1 Introdução**

Foi feita uma revisão bibliográfica, como parte inicial do estudo científico, das publicações em livros, congressos e revistas, nas áreas de métodos de obtenção do biodiesel, análise energética e análise exérgica, com o intuito de verificar se os assuntos relacionados já foram estudados, como foram abordados nos estudos anteriores e quais foram as variáveis do estudo em questão.

#### **2.2 Obtenção e utilização do biodiesel**

A transesterificação do óleo vegetal ocorre por uma reação reversível, em que um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi, cuja otimização depende de fatores como a razão molar álcool:óleo, a concentração e o tipo de catalisador, a acidez da matéria prima, a temperatura, pressão e tempo de reação, a agitação do meio reacional e o índice de umidade presente no óleo (MELO et al, 2006).

Sobre o processo de transesterificação, patentes contêm as seguintes observações (VAN GERPEN, 2005): Para completar a reação é necessário um montante estequiométrico superior a 1,6 vezes de álcool; o montante de álcool usado pode ser reduzido pela condução da reação em etapas, onde parte do álcool e catalisador são adicionados no começo de cada etapa, e o glicerol é removido ao final de cada etapa; além do metanol, outros álcoois podem ser utilizados, tais como: Etanol, propanol, isopropanol, butanol e pentanol; água e ácidos livres inibem a reação, álcoois superiores, em particular, são mais sensíveis a contaminação por água; ácidos livres em óleos e gorduras podem ser convertidos em ésteres alquílicos com um catalisador ácido. Isto pode ser seguido por uma transesterificação padrão álcali-catalisada para converter os triglicerídeos; catalisadores ácidos podem ser usados em óleos para transesterificação em ésteres alquílicos, mas eles são mais lentos do que catalisadores alcalinos.

O processo de extração do óleo para a produção de biodiesel vem acompanhado de indesejada quantidade de água, o que reflete na qualidade do biodiesel produzido, pois, a presença de umidade favorece a rápida degradação e conseqüentemente seu tempo de vida durante o armazenamento, portanto, o teor de umidade é um parâmetro físico-químico que deve ser criteriosamente monitorado durante o processo de controle de qualidade (MELO et al, 2009).

Lucena et al (2008), utilizando matérias-primas residuais e uma peneira molecular em sua forma peletizada (esferas), verificou que a conversão da reação também pode ser favorecida pela retirada da água (co-produto da reação), reduzindo a necessidade de elevadas concentrações de álcool, uma vez que foram obtidas conversões superiores a 90%, aplicando-se apenas um excesso molar de álcool:óleo de apenas 3:1. A análise dos resultados obtidos mostrou que a temperatura e a concentração de catalisador foram significativas estatisticamente.

Kreutzer (1984) descreveu como altas pressões e temperaturas (90 bar, 240 °C) podem transesterificar as gorduras sem remoção prévia ou conversão dos ácidos livres. Entretanto, as maiorias das plantas de biodiesel usam baixas temperaturas, pressões próximas da atmosférica, e longos tempos de reação para reduzir os custos.

Freedman et al (1984) apresentaram os resultados de um estudo paramétrico das variáveis da reação de transesterificação incluindo temperatura, razão molar álcool:óleo, tipo de catalisador, e o decrescimento do refinamento do óleo. Eles observaram que a reação durou uma hora a 60 °C e quatro horas a 32 °C. A figura 2.1 mostra como a reação depende da razão álcool:óleo. Eles compararam tanto o óleo vegetal bruto e vegetal refinado, como matérias primas, e encontrou que o rendimento de ésteres metílicos foi de 93% a 98% para o óleo refinado e 67% a 68% para o óleo bruto.

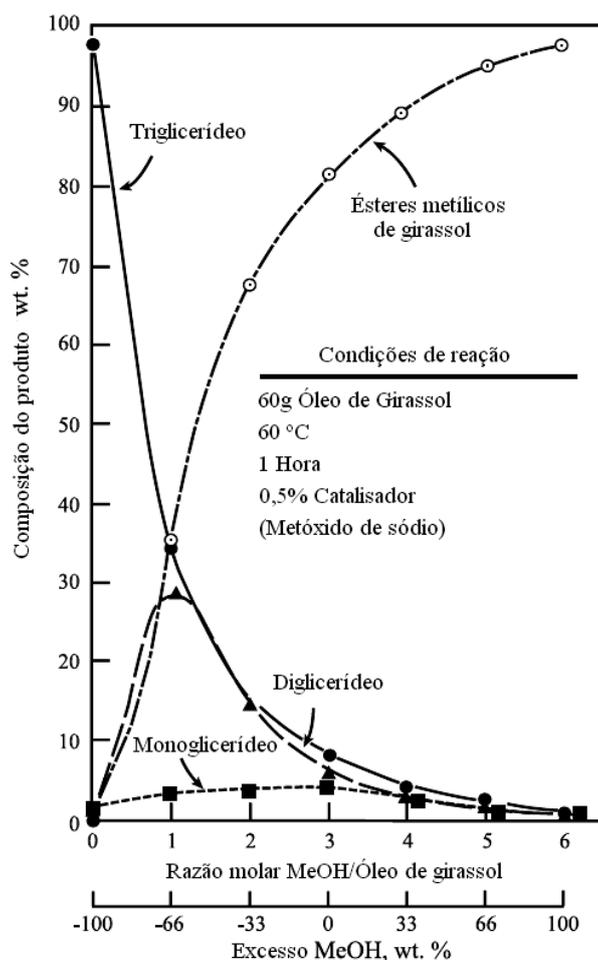


Figura 2.1- Efeito da razão álcool:óleo na composição do produto da transesterificação (Adaptado da fonte: Freedman et al, 1984).

Kusdiana e Saka (2001) afirmam que é possível reagir o óleo e o metanol sem o catalisador, eliminando assim a necessidade da etapa da lavagem com água. Entretanto, são necessárias temperaturas entre 300°C e 350°C, e uma razão molar álcool:óleo de 42:1. Embora a reação requeira somente 120 segundos, a pureza do produto final precisa ser caracterizada por completo, e a formação dos componentes que não forem ésteres metílicos em quantidades significativas é possível.

Campos e Schuler (2005) estudaram o rendimento em éster da transesterificação utilizando a metodologia de Hartmann e Lago (1973) com álcool metílico anidro e hidratado. Como mostram as figuras 2.2, quanto maior a presença de água na reação de transesterificação maior será a formação de ésteres sódicos de ácidos graxos (sabão).



Figura 2.2 – a) Reação de transesterificação do óleo de soja com álcool anidro; b) Reação de transesterificação do óleo de soja com álcool hidratado.

Silva et al (2009), realizou uma síntese do biodiesel com óleo de algodão isento de antioxidantes sintéticos, utilizando uma razão molar álcool metílico:óleo de 6:1, a 60°C, durante 2 horas e na presença de 1% hidróxido de sódio como catalisador. Após a reação, houve a separação do glicerol e do biodiesel bruto em funil de decantação por 1 hora. Após a separação, o biodiesel bruto foi lavado com uma solução levemente acidificada de ácido clorídrico (1%), aquecida a 50°C. Após a lavagem o biodiesel metílico de algodão foi seco a 65 °C por 1 hora. Após a secagem, estudou a estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de algodão adicionado de um antioxidante sintético (TBHQ, Aldrich 97% – Butil Hidroquirona Terciária) em diferentes níveis de concentração (500, 1000, 1500 e 2000 ppm), submetendo uma amostra de cerca de 100 mL, a temperatura de 110°C por 12 horas, sob injeção de ar atmosférico seco em sílica gel a um fluxo de 10 L/h. Observou-se que o aumento do antioxidante corrabora na manutenção da qualidade do biodiesel, ou seja, com o aumento na concentração do antioxidante os valores médios do índice de acidez e viscosidade cinemática diminuem.

Cardoso et al (2009), analisou a influência do tipo de álcool utilizado na esterificação e da presença de ligações insaturadas na cadeia do ácido graxo, simulando reações de esterificação com diferentes ácidos graxos e álcoois. Observou que a utilização do metanol como reagente tem uma conversão ligeiramente superior ao etanol e a diferença aumenta com a temperatura, e que o aumento da razão álcool:ácidos graxos aumenta bastante a conversão da reação.

Grandes quantidades de álcool não são empregadas por interferir na separação do glicerol, provocando uma emulsão com os ésteres e, também, a diminuição da conversão em biodiesel. Esta emulsão é formada por intermediários, diglicerídeos e monoglicerídeos, que possuem simultaneamente grupos de hidroxilas polares e cadeias carbônicas apolares. Meher et al (2004), observou que razões molares álcool:óleo superiores a 12:1 diminuem a conversão em biodiesel e a emulsão torna-se mais estável, enquanto que razões inferiores a 6:1 a reação não se completa.

Arroyo et al (2009), estudou a influência da temperatura e da razão molar álcool:óleo na transesterificação de óleo neutralizado de pinhão manso e etanol anidro, e verificou que as maiores conversões de óleo foram observadas quando se utilizaram temperatura de 60 °C e razão molar de 9:1.

Usualmente o biodiesel é preparado utilizando, como catalisadores, ácidos como, por exemplo, o ácido sulfúrico ou bases fortes, como o NaOH ou KOH. A catálise homogênea em meio alcalino é o processo mais comumente empregado, particularmente devido à sua maior rapidez, simplicidade e eficiência.

No que se referem às estimativas do equilíbrio químico dessas reações, elas são limitadas pelo fato de que a literatura é pobre em dados termodinâmicos tabelados, para o cálculo da energia livre de Gibbs de formação para ácidos graxos e ésteres, principalmente na fase líquida. Métodos de contribuições de grupos, como os de Joback, Benson, Yoneda e outros, têm sido de grande ajuda para a predição de estimativas confiáveis de valores de entalpias de formação, entropias absolutas e energias livres de Gibbs no estado padrão. No entanto, a aplicação desses métodos é limitada à fase gasosa e ideal (CARDOSO et al, 2009).

Barros et al (2009), estudaram reações de combustão de biodiesel de pinhão manso e algodão, incluindo condições de equilíbrio químico para determinar a formação de compostos como NO, CO, H, OH, entre outros, como mostra a figura 2.3. Discutindo curvas comparativas da temperatura adiabática de chama para ambos combustíveis analisados, assim como também a composição final dos produtos da combustão e o calor específico da mistura, tendo como parâmetro de referência a razão de equivalência. O uso de equilíbrio químico se mostrou adequado para a determinação da composição final dos produtos da combustão sob diferentes condições de relação ar-combustível. Esta metodologia, junto com uma quantificação da eficiência ecológica pode ser uma ferramenta de análise comparativa entre diferentes tipos de biodiesel e misturas diesel/biodiesel.

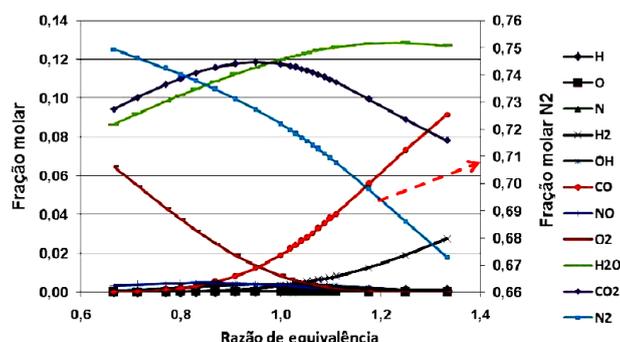


Figura 2.3 - Fração molar dos produtos da combustão do biodiesel de algodão em função da razão de equivalência, Barros et al (2009).

### 2.3 Análise energética e exergética

A simulação de balanços de massa e energia de processos industriais é de grande importância para avaliação das etapas de separação como, por exemplo, para o projeto e otimização de unidades de produção de biodiesel, com inúmeros parâmetros importantes a serem definidos (ARAÚJO et al, 2009).

Exergia é também um indicador útil para medir o potencial da qualidade e reatividade do material, comparando diferentes processos de produção de produtos substitutos, que é especialmente útil na comparação de fontes renováveis de energia. O conteúdo exergético de um recurso natural de entrada pode ser interpretado como uma medida da sua qualidade ou potencial útil, ou a sua capacidade para realizar "trabalho útil". Conseqüentemente, exergia pode medir qualidade dos recursos, bem como a quantidade, e é aplicável para ambos os materiais e energia (TALENS et al, 2007).

Bouchard et al (2001), propôs um método para quantificar a renovabilidade de um biocombustível, um indicador de renovabilidade. O ciclo ideal CO<sub>2</sub> – Glucose – Etanol foi considerado para mostrar que a exergia pode ser produzida em potencial pelo aproveitamento de ciclos termoquímicos naturais. Então, o valor da exergia é usado para quantificar o afastamento do comportamento ideal causado pelo consumo dos recursos não-renováveis através do conceito de trabalho restaurado. Esta abordagem da quantificação da renovabilidade foi aplicada ao caso da produção de etanol a partir do milho para as condições existentes, principalmente em Quebec, Canadá. Para este caso, foi encontrado um valor negativo para o indicador de renovabilidade, indicando que o processo é não-renovável, ou seja, o trabalho restaurado é bem maior que o trabalho produzido. Entretanto, os autores acreditam que este exemplo demonstra que o indicador de renovabilidade é uma ferramenta usual para tomadores de decisão, em matéria ambiental e tecnológica, que pode ser aplicada para vários outros processos.

Análises energéticas falham em identificar perdas ou a utilização eficaz dos recursos, uma vez que a energia, sendo uma grandeza conservativa, considera como única perda aquela associada aos fluxos que fisicamente saem da instalação.

Análise exergética fornece uma maneira para que a avaliação do processo possa ser usada como uma ferramenta para a identificação de resíduos de materiais e as perdas de energia, a detecção das áreas que requerem melhorias tecnológicas através do cálculo da eficiência exergética (TALENS et al, 2007).

Análise exergética pode ser utilizada para avaliar a reatividade de substâncias/ produtos e da qualidade do sistema de produção. Desde que a exergia indique a distância do equilíbrio, pode ser uma medida do potencial do descontrole das reações, por dissolução (descarga nos cursos de água), evaporação (descarga para a atmosfera) ou pela reação contínua de seus mais estáveis compostos ou até um sólido insolúvel é formado e depositados na crosta da Terra.

Nos processos, exergia é perdida em maior quantidade quanto menor a temperatura de aquecimento, bem como na reatividade química e física dos materiais. Esta exergia inutilizada normalmente interage com o a vizinhança e podem conduzir a processos indesejáveis em situações de não equilíbrio que podem causar perdas (TALENS et al, 2007).

Análises do fluxo exergético contam com toda energia e materiais requeridos nas mesmas unidades. Exergia é o montante de trabalho obtido quando alguma coisa é trazida para o estado de equilíbrio termodinâmico. Como o sistema se aproxima do equilíbrio, a exergia se aproxima de zero.

A parte da exergia que entra que não é convertida em exergia útil pode ser referida como "exergia perdida". A exergia perdida pode ser calculada por uma constante de equilíbrio exergético em parâmetros ambientais do sistema, onde apenas é necessário conhecer a composição do processo insumos (incluindo serviços públicos) e os principais produtos.

A eficiência exergética é definida como a razão entre a exergia útil de um processo e a exergia total utilizada para realizar esse processo (TALENS et al, 2007).

A energia é muitas vezes definida como o trabalho ou a capacidade de realizar trabalho. Entretanto, Energia deve ser definida como movimento ou a capacidade de produzir movimento. Isto é certamente menos específica, mas uma definição mais correta. Energia pode ser definida como aquela que é indestrutível e que é sempre conservada durante todos os processos fechados. A energia é, assim, na maioria das vezes um conceito demasiado vago (WALL, 1988).

Dados sobre a capacidade térmica estão facilmente disponíveis para elementos puros e para determinados compostos químicos, como óxidos. A capacidade térmica de uma mistura tem sido assumida como sendo a soma dos valores das substâncias em relação à sua proporção. No entanto, o resultado é que nas misturas, em que aparecem novas fases, são atribuídos valores incorretos para a capacidade térmica. No entanto, o tamanho deste erro é considerado insignificante em relação aos erros de outros dados como quantidades e temperaturas (WALL, 1988).

A análise das perdas parciais exergéticas não deve ser excessivamente detalhada, porque isso iria diminuir a clareza dos resultados. As perdas parciais exergéticas que aparecem nas etapas que antecedem a última etapa podem ser determinadas sem qualquer partição em componentes mais detalhados e até mesmo podem ser cumuladas com perdas exergéticas que aparecem em processos anteriores.

Um método de balanço do cálculo destas perdas foi elaborado. Este método conduz ao sistema linear de equações algébricas, que deverá abranger todas as ligações de energia e tecnologia da rede. A formulação e a solução deste sistema de equações são árduas. No entanto, a parte predominante dos processos parciais está fortemente ligada apenas com os processos de produção dos principais produtos semi-acabados e vetores de energia, e fracamente ligados com outros processos. Por isso, podem ser propostas a aplicar o método do balanço apenas para os principais materiais e vetores de energia.

As perdas exergéticas sobrecarregadas na fabricação de qualquer produto útil aparecem não somente no estágio final da produção, mas também nos estágios precedentes dos produtos semi-acabados e na energia transportada para o último estágio. As análises do estágio final não são suficientes para a avaliação das imperfeições termodinâmicas do processo de produção por completo, muito importante, porque muitas vezes nem sequer as principais causas das imperfeições termodinâmicas aparecem na produção dos produtos semi-acabados e transportes de energia.

Análises das perdas exeréticas parciais fornecem informações sobre os impactos das imperfeições de todos os processos parciais conectados com a produção do produto útil final considerado. Ela indica as possibilidades de melhoria dos processos parciais (SZARGUT, 2001).

O conceito de exergia fornece uma estimativa dos recursos mínimos teóricos requeridos (exigência de energia e materiais) de um processo. Este, por sua vez, fornece informações sobre o máximo de salvas que pode ser alcançada através da utilização de novas tecnologias e novos processos. Novas tecnologias e novos processos não acontecem por si mesmas. Ao proporcionar um conhecimento mais profundo, o conceito de exergia proporciona um melhor alicerce para a melhoria e para calcular economias esperadas (TALENS et al, 2007).

A principal lição do presente estudo é que, dos processos estudados, o tratamento da exergia revela que os processos de aquecimentos são altamente ineficientes. Isso é quase sempre o caso dos cálculos exeréticos e é devido ao fato que o valor exerético de aquecimento é freqüentemente menor do que os valores energéticos, particularmente em temperaturas próximas as de referência.

Assim, processos usando altas temperaturas, como a do derretimento do metal, são melhores que os valores de acréscimo exeréticos com a temperatura acima da temperatura de referência. Águas residuais a um ou dois graus acima da temperatura ambiente tem, para todos os efeitos práticos, nenhum valor de exergia.

Em conclusão, deve também ser mencionado que a aplicação do conceito exergia fornece informações para o planejamento em longo prazo de gestão dos recursos. Hoje, existe competência e experiência para o planejamento em curto prazo. Infelizmente, este não é o caso para planejamentos em longo prazo. Isso muitas vezes dificulta desenvolvimento das novas tecnologias eficientes. Nos dias de hoje, o conceito de exergia é um complemento útil para os instrumentos de planejamento (WALL, 1988).

Alves et al (2008), desenvolveu um trabalho com o objetivo de avaliar processo exerético do biodiesel produzido na planta piloto de biodiesel da Universidade Federal da Bahia, Brasil, a partir de óleos e gorduras residuais. Onde, conhecendo a exergia de entrada e saída, calculou a eficiência exerética.

## **CAPÍTULO 3**

### **Revisão de fundamentos**

#### **3.1 Introdução**

Neste capítulo serão abordados alguns conceitos fundamentais para a melhor compreensão das metodologias e considerações utilizadas para a realização do presente trabalho. Serão abordados assuntos referentes ao biodiesel, desde discussão das matérias-primas utilizadas, até suas vantagens e desvantagens na sua utilização como combustível.

Devido à grandeza dos assuntos relacionados ao biodiesel, tais como: matéria-prima; métodos de obtenção; fatores que afetam a obtenção do biodiesel; qualidade do biodiesel; etc., esta revisão de fundamentos será posta de maneira direta, no que diz respeito à necessidade da compreensão do presente trabalho.

Os fundamentos necessários para a compreensão da metodologia de análise apresentada, de acordo com a necessidade, serão devidamente discutidos na própria apresentação das equações.

#### **3.2 O Biodiesel**

Em 1895, Rudolf Diesel, engenheiro mecânico alemão, desenvolveu o motor Diesel, apresentado em Paris no ano de 1900, em uma feira mundial, com o objetivo de utilizar óleos vegetais como combustível. Após sua morte, a indústria do petróleo refinou um tipo de óleo mineral que denominou de “Óleo Diesel”. Este, por ser mais barato que os demais combustíveis, passou a ser largamente utilizado nos motores Diesel. Foi esquecido, desta forma, o princípio básico que levou à sua invenção, ou seja, um motor que funcionasse com óleo vegetal ou seus derivados, e que pudesse ajudar de forma substancial no desenvolvimento da agricultura dos diferentes países (ARAÚJO et al, 2009).

O biodiesel foi definido pela "National Biodiesel Board" dos Estados Unidos como o derivado monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis, como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores diesel).

Mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração do Biodiesel na mistura. É o Biodiesel BXX, onde XX é a

percentagem em volume do Biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de Biodiesel, respectivamente.

Devido às facilidades cinéticas que proporciona à reação, internacionalmente o metanol é preferido. Entretanto, o Brasil é o segundo maior produtor de álcool etílico, oriundo da biomassa no mundo, e este é um fator que estimula os estudos de seu uso em substituição ao metanol (CARDOSO et al, 2009).

A produção de ésteres etílicos é mais difícil que a dos ésteres metílicos. A dificuldade está relacionada à formação de uma emulsão mais estável na transesterificação com etanol, a qual prejudica bastante a separação dos ésteres, principalmente se o óleo vegetal desacidificado apresentar ainda água residual da separação dos sabões do processo de neutralização química.

Existem trabalhos com produção de biodiesel a partir do óleo fúsel. O óleo fúsel é resultante da destilação do vinho, caldo de cana mais melaço já submetido à fermentação, é constituído de álcoois superiores. Para cada 1000 litros de etanol produzido, sobram em média 2,5 L de óleo fúsel na coluna de retificação. Ele é obtido na produção do álcool etílico, constituindo a fração menos volátil obtida durante o processo de destilação desse álcool. Seu constituinte principal é o álcool isoamílico (FREITAS et al, 2006).

A viabilidade técnica de um combustível para motores diesel deve ser vista sob os seguintes grupos de fatores: Combustibilidade, impactos ambientais das emissões, compatibilidade ao uso e compatibilidade ao manuseio.

A combustibilidade de uma substância diz respeito ao seu grau de facilidade em realizar a combustão no equipamento na forma desejada, na produção de energia mecânica mais adequada. Em motor Diesel, a combustibilidade relaciona as seguintes propriedades essenciais do combustível: poder calorífico e o índice de cetano. A viscosidade cinemática e a tensão superficial, pelo fato de definirem a qualidade de pulverização na injeção do combustível, participam também como fatores de qualidade na combustão.

Os impactos ambientais das emissões constituem uma característica básica importante, pois a fauna e a flora precisam ser preservadas. O teor de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos, além da combustibilidade, são características importantes inerentes aos impactos das emissões.

A transesterificação parece ser a melhor alternativa para a utilização dos óleos vegetais como alternativa ao diesel fóssil. Isto porque as características dos ésteres de ácidos graxos (biodiesel) são muito próximas das do diesel fóssil. Além do mais, os ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos podem ser queimados diretamente em motores diesel, sem ser necessário qualquer modificação do motor.

Produzir o biodiesel é um processo extremamente simples, porém produzi-lo dentro das especificações de forma a tender os requisitos de controle e mercado exigidos pelos motores de ciclo diesel modernos, é bem mais complexo. São cerca de duas dezenas de especificações diferenciadas que devem ser obedecidas e colocar o éster obtido dentro dos limites exigidos (ARAÚJO et al, 2009).

Durante o processo de transesterificação, gliceróis intermediários são formados e podem permanecer no biodiesel. Além destes, triacilglicerol que não reagiu, glicerina,

ácidos graxos livres, álcool residual e catalisadores podem contaminar o produto final. Assim, foram estabelecidos os padrões que o biodiesel deve atender. No Brasil estes limites são estabelecidos pela Resolução ANP n° 255 de 20 de março de 2008 (ANEXO A).

Enfim, o biodiesel quando adequadamente produzido, sempre deve superar as especificações contidas nas normas, que encontram a sua maior utilidade, com instrumento de fiscalização contra adulterações do produto.

### 3.2.1 Matéria-Prima

A seleção da matéria prima é a decisão mais importante a ser tomada já que o custo da mesma representa entre 60 e 80% do custo total de produção do biodiesel (TEIXEIRA e TEIXEIRA, 2007).

As matérias-primas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos.

Tabela 3.1 - Capacidade produtiva de óleo em diferentes tipos de matéria-prima.

<b>Tipo de Oleaginosas</b>	<b>Teor de Óleo (%m)</b>	<b>Produção de Óleo (kg/ha.ano)</b>
Gorduras Animais	100	-
Pinhão Manso	38	2.200
Mamona	50	750
Girassol	42	672
Amendoim	39	702
Gergelim	39	390
Canola	38	684
Dendê	20	2.000
Soja	18	396
Algodão	15	270
Babaçu	6	900

(Fonte: CONAB, 2004)

Algumas fontes para extração de óleo vegetal, com potencial para ser utilizado na produção de biodiesel, são: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo ferrageiro.

Entre as *culturas temporárias*, podemos destacar: a soja, o amendoim, o girassol, a mamona e a canola.

A soja, apesar de ser maior fonte de proteína que de óleo, pode ser uma importante matéria-prima no esforço de produção de biodiesel.

O amendoim, por ter mais óleo que proteína, poderá voltar a ser produzido com grande vigor nessa era energética dos óleos vegetais. De fato, se desejar expandir a produção de óleos em terras homogêneas do cerrado brasileiro, com absoluta certeza o amendoim poderá ser a melhor opção, pois é uma cultura totalmente mecanizada, produz um farelo de excelente qualidade nutricional para rações e para alimentos, e ainda possui, em sua casca, as calorias para a produção de vapor.

O girassol situa-se numa posição intermediária entre a soja e o amendoim. As características alimentares de seu óleo poderão dificultar o seu emprego na produção energética. No entanto, poderão favorecer um deslocamento de parte expressiva do óleo de soja para a produção de biodiesel. O girassol, produzido em safrinhas, na rotação de culturas, pode render 800 litros de óleo por hectare, rendimento próximo ao da soja.

Outra cultura temporária de destaque é a da mamona. Essa cultura pode vir a ser a principal fonte de óleo para produção de biodiesel no Brasil. Estudos multidisciplinares recentes sobre o agronegócio da mamona concluíram que ela constitui, no momento, a cultura de sequeiro mais rentável em certas áreas do semi-árido nordestino. Nesses estudos verificou-se, com base em séries históricas das áreas tradicionalmente produtoras de mamona, uma produtividade média de 1.000 kg/ano de baga de mamona por hectare.

A cultura de maior destaque mundial para a produção de biodiesel é a da canola. O óleo de canola é a principal matéria-prima para produção de biodiesel na Europa. A produtividade, situada entre 350 e 400 kg de óleo por hectare, tem sido considerada satisfatória para as condições europeias. O agronegócio da canola envolve a produção e comercialização do farelo, rico em proteínas, que corresponde a mais de 1.000 kg por hectare e, além disso, a sua lavoura promove uma excelente adubação natural do solo. A canola pode ser cultivada no Brasil, a exemplo das culturas temporárias, por meio de uma agricultura totalmente mecanizada.

Entre as *culturas permanentes*, pode-se destacar: o dendê e o babaçu.

A cultura do dendê pode ser uma importante fonte de óleo vegetal, pois apresenta a extraordinária produtividade de mais de 5.000 kg de óleo por hectare por ano. Esse valor é cerca de 25 vezes maior que o da soja. Contudo, esse valor somente é atingido cinco anos após o plantio. O óleo extraído do coco do dendê pode ser obtido da polpa e das amêndoas. O óleo da polpa, denominado de óleo de dendê, é o tradicional óleo da culinária baiana, de cor vermelha, com sabor e odor característicos, sendo comercializado internacionalmente com a designação “palm oil”.

Seu preço varia na faixa de 300 a 400 dólares a tonelada. O óleo obtido das amêndoas, denominado de óleo de palmiste, é comercializado no mercado internacional com preços superiores 500 dólares a tonelada.

O coco de babaçu possui, em média, 7% de amêndoas, com 62% de óleo. Assim, o babaçu não pode ser considerado uma espécie oleaginosa, pois possui somente 4% de óleo. No entanto, a existência 17 milhões de hectares de florestas onde predomina a

palmeira do babaçu e a possibilidade de aproveitamento integral do coco torna possível seu aproveitamento energético.

O Maranhão tem um forte potencial para a produção de biodiesel, entre as várias peculiaridades, destaca-se o fato do estado ser o maior produtor de babaçu, representando 94% da produção do país, o que corresponde a 10 milhões de hectares desta palmeira nativa, apresentando, juntamente com o Piauí, zonas de alta densidade, com populações superiores a 200 palmeiras por hectare.



Figura 3.1- Potencialidades brasileiras para produção de biodiesel (Fonte: SEBRAE 2005).

A tabela 3.2 mostra, com dados disponíveis na literatura (PARENTE, 2003), a produtividade de diferentes oleaginosas e seu potencial de geração de empregos. Admitindo-se que 2% do óleo diesel fosse substituído por biodiesel (B2) e que o volume do óleo vegetal seja equivalente ao do biodiesel produzido, seriam necessárias 680 mil toneladas de óleo vegetal. Caso esse óleo fosse produzido a partir da mamona, poderiam ser empregadas até 723 mil famílias e cultivados cerca de 1,5 milhões de hectares. Contudo, nesse caso, a renda familiar seria muito baixa, pois cada família cultivaria o suficiente para produzir apenas 940 kg de óleo por ano.

Tabela 3.2 - Potencial de geração de empregos de algumas oleaginosas.

Oleaginosa	Produtividade Ton/hectare.ano	Hectares necessários para 100 ton/ano	Hectares/família
Mamona	0,470	2128	2
Soja	0,210	4762	20
Amendoim	0,450	2222	16
Babaçu	0,120	8333	5
Dendê	5	200	5

(Fonte: PARENTE, 2003)

Outra oleaginosa que está se destacando é o pinhão-manso. O pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) pertence à família das euforbiáceas, a mesma da mamona, e é uma espécie nativa do Brasil. Pode ser cultivado em áreas de solos pouco férteis e de clima desfavorável à maioria das culturas alimentares tradicionais, como por exemplo, no Semi-Árido nordestino. A oleaginosa é bastante resistente à seca e pouco suscetível a pragas e doenças. É um arbusto que pode atingir mais de 3 metros de altura em condições especiais (MELO et al, 2006).

Uma das principais vantagens do pinhão manso é o seu longo ciclo produtivo que pode chegar a 40 anos e manter a média de produtividade de 2 ton/ha (AZÊVEDO e PERES, 2006). Por ser perene, também contribui para a conservação do solo e reduz o custo de produção, fator importante para sua viabilidade econômica, especialmente na agricultura familiar.

Tabela 3.3 - Características de alguns vegetais com potencial para produzir Biodiesel.

Espécie	Origem do óleo	Teor de óleo	Meses de colheita/ano	Rendimento ton/hectare
Dendê/Palma	Amêndoa	22	12	3-6
Coco	Fruto	55-60	12	1,3-1,9
Babaçu	Amêndoa	66	12	0,1-0,3
Girassol	Grão	38-48	3	0,5-1,9
Colza/Canola	Grão	40-48	3	0,5-0,9
Mamona	Grão	45-50	3	0,5-0,9
Amendoim	Grão	40-43	3	0,6-0,8
Soja	Grão	18	3	0,2-0,4
Algodão	Grão	15	3	0,1-0,2

(Fonte: Nogueira, L.A.H. et al. Agência Nacional de Energia Elétrica. Adaptado pelo DPA/MAPA)

Os frutos do pinhão manso são cápsulas que contêm em seu interior as sementes. As sementes são escuras quando maduras, dentro das quais se encontra uma amêndoa

branca. As sementes secas medem de 1,5 a 2 cm de comprimento, variando de acordo com as condições de cultivo.

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicéridicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol.

Portanto, as gorduras de animais, pelas suas estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais fixos, também podem ser transformadas em biodiesel. Constituem exemplos de gorduras de animais, possíveis de serem transformados em biodiesel, o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros.

Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima. Os óleos de frituras representam grande potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados (produção > 100 kg/mês), revela um valor da oferta brasileira superior a 30.000 toneladas anuais. Algumas possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios e os esgotos municipais, onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, águas residuais de processos de indústrias alimentícias.

Também, são surpreendentes os volumes ofertados de sebo de animais, especialmente de bovinos, nos países produtores de carnes e couros, como é o caso do Brasil. Tais matérias primas são ofertadas, em quantidades substantivas, pelos curtumes e pelos abatedouros de animais de médio e grande porte.

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais.

Hoje, no Brasil, parte do óleo vegetal residual oriundo do consumo humano é destinado à fabricação de sabão e, em menor volume, à produção de biodiesel. Entretanto, a maior parte deste resíduo é descartada na rede de esgotos, sendo considerado um crime ambiental inadmissível (CHRISTOFF, 2007). Nesse contexto, a utilização de resíduos gordurosos para a obtenção de biodiesel representa uma alternativa ambiental adequada, uma vez que é dada a destinação final dos mesmos (WUST, 2004).

O combustível denominado biodiesel apresenta vantagens quanto à produção e utilização já sobejamente conhecidas. Estas vantagens poderão ser ampliadas, pelo aproveitamento da grande biodiversidade que o país apresenta, pois as muitas espécies capazes de produzir biodiesel crescem bem nos diversos territórios do nosso solo agrícola. Essa diversificação pode garantir a continuidade da produção de biodiesel especialmente por fazer a salvaguarda de quebras de safra, perdas sazonais, etc. Como matérias-primas para a produção de biodiesel, vêm sendo empregadas espécies vegetais; porém, como as microalgas já demonstraram potencialidades para a produção de biodiesel, e várias vantagens em relação aos vegetais superiores, deveriam ser consideradas como possíveis fontes de matéria-prima.

Os óleos encontrados nas microalgas possuem características físico-químicas e químicas similares aos de óleos vegetais e por isto elas podem ser consideradas como potencial matéria-prima para a produção de biodiesel. O cultivo de microalgas apresenta

várias características interessantes: custos relativamente baixos para a colheita e transporte e menor gasto de água, comparados aos de cultivo de plantas; pode ser realizado em condições não adequadas para a produção de culturas convencionais. As microalgas apresentam maior eficiência fotossintética que os vegetais superiores e podem ser cultivadas em meio salino simples; além disto, são eficientes fixadoras de CO<sub>2</sub>. Em relação ao rendimento em óleo, o de microalgas é pelo menos quinze vezes maior que o de palma, que é o de maior produtividade. Existe uma estimativa de produção de óleo de microalgas de 15.000 a 30.000 litros/km<sup>2</sup> (TEIXEIRA e TEIXEIRA, 2007).

### 3.2.2 Transesterificação

O biodiesel é definido como um éster mono-álquila dos ácidos graxos de cadeia longa, podendo ser sintetizado por vários processos, sendo a transesterificação o mais utilizado, por apresentar fatores técnicos e econômicos viáveis (SOUZA et al, 2006).

A transesterificação pode ser conduzida na presença de catalisadores ácidos, básicos e enzimáticos, simples ou complexos. O emprego de catalisadores ácidos dentre os quais o ácido sulfúrico, leva a uma cinética de reação muito lenta, quando comparada ao uso de catalisadores básicos.

A taxa de conversão do óleo neutro em ésteres depende diretamente da maneira que a reação de transesterificação é conduzida, bem como das condições do processo. Assim, o curso da transesterificação é influenciado por vários fatores que incluem o tipo de catalisador (alcalino ou ácido), razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura, pureza dos reagentes (principalmente o conteúdo de água) e o teor de ácidos graxos livres, os quais têm influência no curso da transesterificação.

A transesterificação começa com a quebra da molécula do triacilglicerídeo.

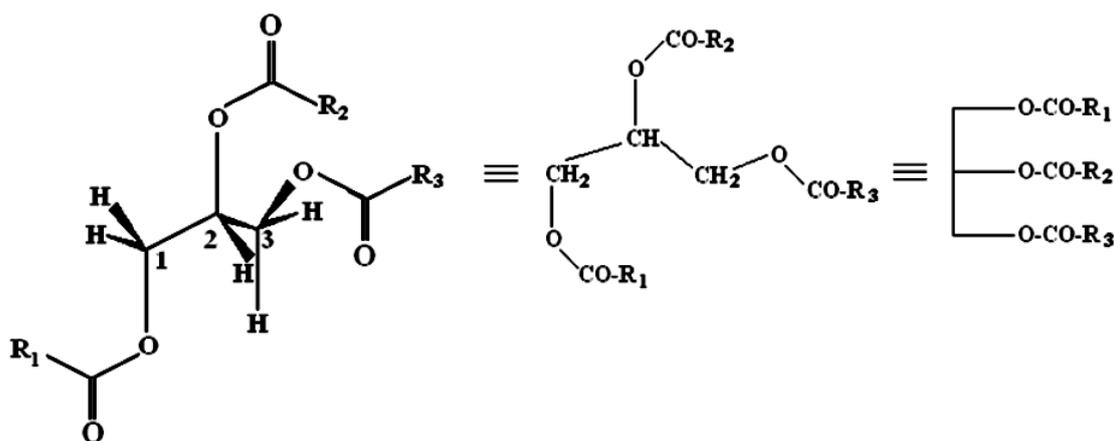


Figura 3.2- Representação da molécula de um triglicerídeo.

Para realizar a quebra precisamos de um catalisador. Então, a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, conforme demonstrado nas figuras abaixo:

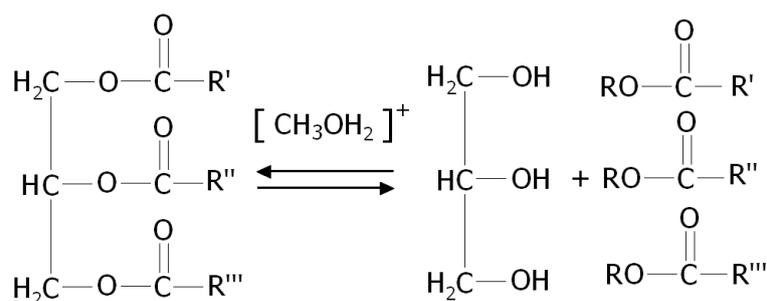


Figura 3.3 - Hidrólise em meio ácido.

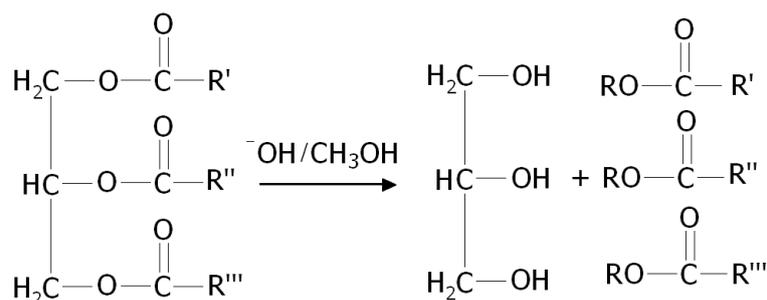


Figura 3.4 - Hidrólise em meio básico.

Na hidrólise ácida a reação é reversível. Enquanto que, na hidrólise básica a reação é irreversível. A utilização do meio ácido ou do meio básico irá depender da matéria-prima e das condições do processo.

A quantidade de catalisador usada no processo de fabricação do biodiesel irá depender do pH do óleo vegetal. O sucesso da reação depende da capacidade de medir o pH, ou mesmo, da acidez do óleo vegetal. A alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a alcoólise com etanol, particularmente se esse corresponde ao etanol hidratado, cujo teor em água (4-6%) diminui o rendimento da reação. O uso de etanol anidro na reação efetivamente minimiza este inconveniente, embora não implique em solução para o problema inerente à separação da glicerina do meio de reação que, no caso da síntese do éster metílico, pode ser facilmente obtida por simples decantação. Para aumentar o rendimento, tem que empregar um grande excesso de álcool.

Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando o óleo mais fino e reduzindo a viscosidade. Para se produzir o biodiesel, os ésteres no óleo vegetal são separados da glicerina. Os ésteres são a base do biodiesel. As figuras 3.5 representam as reações de transesterificação com uma molécula de triglicerídeo, diglicerídeo e monoglicerídeo, respectivamente.

Caso a reação de transesterificação seja incompleta, ou caso a purificação seja insuficiente, o biodiesel produzido pode ficar contaminado com glicerina, triglicerídeos e álcool. A presença de contaminantes pode ser prejudicial para os motores e para o meio ambiente. Os ésteres deverão ser purificados por centrifugação e desumidificador. A concentração de glicerina pode indicar a qualidade do biodiesel. A glicerina pode estar sob a forma de glicerina livre ou glicerina ligada na forma de glicerídeos. A glicerina total é a soma da glicerina livre e glicerina ligada na forma de glicerídeos.

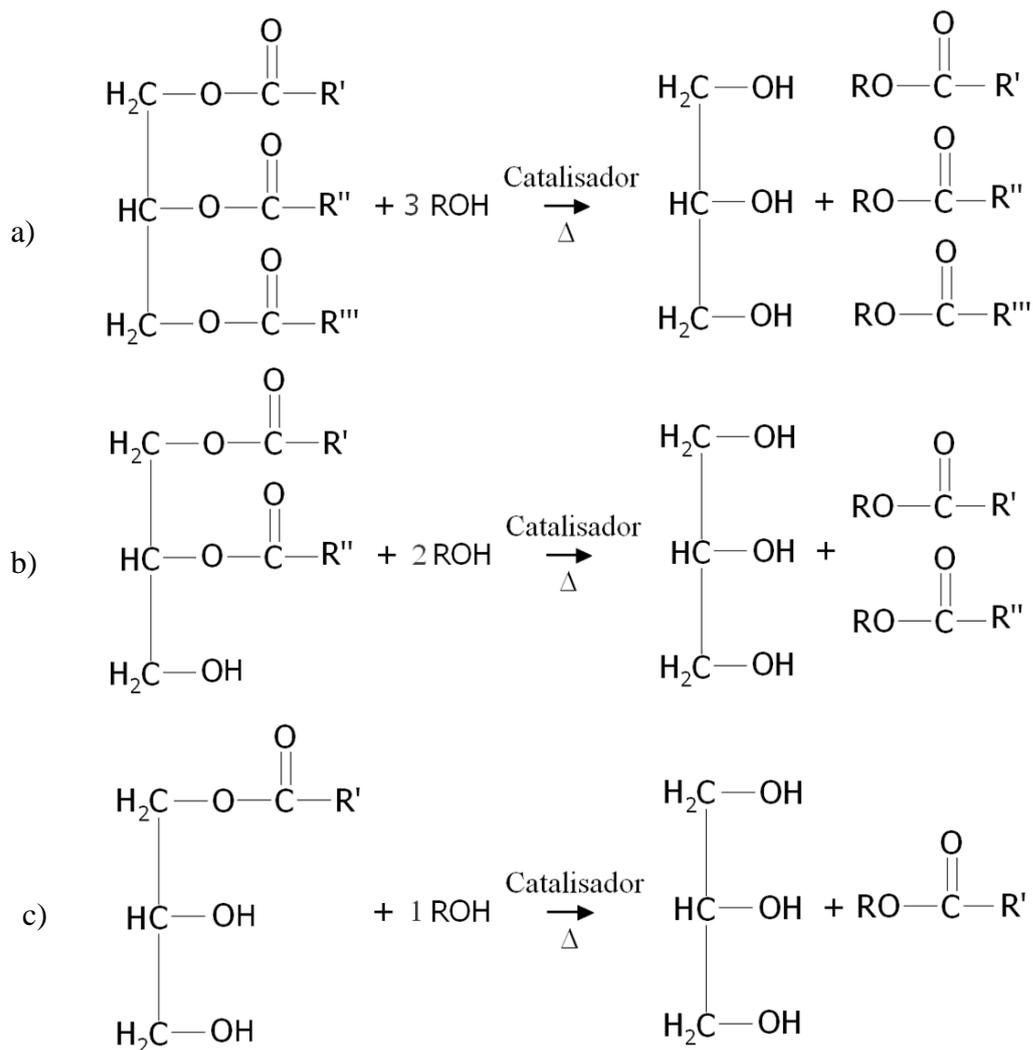


Figura 3.5 – Representações das reações de transesterificação na presença de catalisador e aquecimento com uma molécula de: a) triglicerídeos, b) diglicerídeos e c) monoglicerídeos, respectivamente.

O processo de refino dos produtos decorrentes da sua produção pode ser tecnicamente difícil e pode elevar substancialmente os custos de produção. A pureza do biodiesel deve ser alta e de acordo com as especificações.

A mistura típica do produto de uma reação de transesterificação contém ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos, glicerol, álcool e catalisador, em várias concentrações. Na separação, o principal objetivo é remover os ésteres dessa mistura, a baixo custo, e assegurar um produto de alta pureza.

Após a reação é necessário efetuar a purificação do biodiesel que consiste basicamente de três etapas: decantação, lavagem e secagem. No processo de lavagem são retiradas impurezas presentes no meio como o catalisador, o excesso de álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual, sais de ácidos graxos; tri-, di- e monoglicerídeos de forma a atender as especificações regulamentadas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo) (SILVA et al, 2009).

A fase de fundo, chamada de fase pesada, contendo, entre outros, água e álcool, deve ser submetida a um processo de evaporação. Os vapores de água e álcool são, a seguir, liquefeitos em um condensador. Da mesma forma, o álcool residual é recuperado da fase do topo. Após essa recuperação, o álcool ainda contém água e deve ser desidratado. Essa desidratação é normalmente feita por destilação.

A desidratação do metanol é bastante simples e fácil de ser conduzida, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande e inexistente a azeotropia. A desidratação do etanol é mais difícil em razão da azeotropia, associada à volatilidade relativa não tão acentuada.

A operação de lavagem de biodiesel é um processo de extração líquido-líquido. A extração líquido-líquido é a operação de transferência de massa na qual a solução líquida (alimentação), entra em contato com um líquido miscível (o solvente), o qual possui afinidade preferencial (ou seletividade) para um ou mais componentes da alimentação. O solvente difere na capacidade de extração dependendo da sua estrutura química e da estrutura química dos solutos.

O glicerol na sua forma pura é visto como um produto secundário da reação, mas, para manter a competitividade do custo de produção, a remoção e a revenda de glicerol são essenciais. A mistura restante, que contém subprodutos e álcool, deve ter o mínimo de contaminantes se a conversão for alta, exceto para o álcool que ainda for destilado. A glicerina bruta do processo contém impurezas e, se for purificada, terá um valor de mercado muito mais favorável. A purificação da glicerina bruta pode ser feita por destilação a vácuo, gerando um produto límpido e transparente. O produto de calda da destilação, ajustável na faixa de 10% a 15% do peso da glicerina bruta, pode ser denominado de “glicerina residual” e ainda encontra possíveis aplicações.

### 3.2.3 Vantagens e desvantagens do biodiesel

O Biodiesel é uma fonte limpa e renovável de energia que vai gerar emprego e renda para o campo, pois o país abriga o maior território tropical do planeta, com solos de alta qualidade que permitem uma agricultura auto-sustentável do plantio direto; topografia favorável à mecanização e é a nação mais rica em água doce do mundo, com clima e tecnologia que permitem a produção de duas safras ao ano. No Brasil há muitas terras cultiváveis que podem produzir uma enorme variedade de oleaginosas, principalmente nos solos menos produtivos, com um baixo custo de produção.

Em termos ambientais, uma das mais expressivas vantagens trazidas pelo biodiesel refere-se à redução da emissão de gases poluentes. O País poderia enquadrar o biodiesel nos acordos estabelecidos no protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL), já que existe a possibilidade de venda de cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono (PCF), pela redução das emissões de gases poluentes e também créditos de “seqüestro de carbono”, através do Fundo Bio de Carbono (CBF), administrados pelo Banco Mundial.

Em janeiro de 2005 foi sancionada a Lei 11.097, que dispõe sobre a introdução do biodiesel (B100) na matriz energética brasileira, estabelecendo percentuais mínimos de mistura de biodiesel. Quanto maior o percentual de biodiesel nas misturas, menor se torna o teor de enxofre nas mesmas. Isto ocorre devido à diluição do diesel na mistura com

biodiesel, que é livre de enxofre. Este fato é bastante importante, tanto para a diminuição da poluição quanto para a diminuição de processos corrosivos causados pelo enxofre em veículos (GONDIM et al, 2009).

O aproveitamento energético de óleos vegetais e a produção de biodiesel são também benéficos para a sociedade, pois gera postos de trabalho, especialmente no setor primário.

O produtor rural estará produzindo seu combustível. Além disso, o produtor estará fazendo rotação de culturas em sua propriedade, incorporando nutrientes na sua lavoura.

Podem-se prever claramente os efeitos positivos do biodiesel, analisando os benefícios da adição do etanol na gasolina. O etanol vem da indústria do álcool, uma indústria forte e que faz circular um grande volume de capital, gera empregos e ainda gera dinheiro para o governo através dos impostos, ajudando a reduzir o déficit público.

Podemos, ainda, citar algumas vantagens específicas:

- a) Tem fácil transporte e fácil armazenamento, devido ao seu baixo risco de explosão. Ele precisa de uma fonte de calor acima de 150 °C para explodir.
- b) O biodiesel é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor.
- c) Outra grande vantagem é que, na formação das sementes, o gás carbônico do ar é absorvido pela planta.
- d) O calor produzido por litro é quase igual ao do diesel.
- e) Na queima do biodiesel, ocorre a combustão completa. É necessária uma quantidade de oxigênio menor que a do diesel.

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de problemas: carbonização na câmara de injeção, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, através das suas ligações duplas, que conduzem à formação de depósitos. Assim como a baixa volatilidade e a alta viscosidade é a razão principal por que os óleos vegetais ou gorduras são transesterificados a biodiesel, pois a alta viscosidade conduz a problemas na atomização do combustível (KNOTHE & STEIDLEY, 2005).

A diferença de propriedades entre o diesel e os óleos vegetais resulta principalmente da diversidade molecular entre esses dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de quatorze. Os óleos vegetais são triésteres da glicerina, ou seja, produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos, cujas cadeias laterais de ácidos graxos têm números de carbono variando entre dez e dezoito, com valor médio de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional do tipo de éster, os óleos vegetais possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel (RAMOS, 2000).

Quanto ao desempenho de biodiesel em motores IC, Nigro *et al*, (2007) compararam o desempenho, consumo de combustível e emissões empregando diferentes porcentagens (B2, B10 e B20) de ésteres metílicos e éticos em diesel. Os testes foram feitos em um motor Mercedes-Benz OM 904L. Quanto ao emprego de ésteres metílicos e

etílicos, os testes não indicaram diferenças significativas no desempenho e emissões. Por outro lado, os testes feitos com diferentes misturas apontaram que para cada aumento de 1% de biodiesel na mistura houve um aumento, em média, de 0,13 % do consumo de combustível. Quanto às emissões, para cada aumento de 1% de biodiesel na mistura observaram um aumento de 0,19% de NOX e reduções de 0,3% para CO, 0,5% de HC e 0,25% em particulados.

Os benefícios ambientais podem, ainda, gerar vantagens econômicas. O país poderia enquadrar o biodiesel nos acordos estabelecidos no Protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos mecanismos de desenvolvimento limpo, já que existe a possibilidade de venda de cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono, pela redução das emissões de gases poluentes e também créditos de "seqüestro de carbono", através do Fundo Bio de Carbono, administrados pelo Banco Mundial (FERRARI et al, 2003).

Na sua grande maioria, o biodiesel provém de óleo vegetal constituído de ácidos carboxílicos com duplas ligações altamente suscetíveis a oxidação. Uma das desvantagens do biodiesel é que o mesmo é mais propenso à oxidação do que os combustíveis derivados do petróleo (MONYEM & VAN GERPEN, 2001).

Essa estabilidade se refere à habilidade do combustível em resistir a um conjunto de modificações químicas que são inerentes ao processo de armazenamento por longos períodos. Na presença de água, os ésteres podem hidrolisar os ácidos graxos de cadeia longa, que também causam um aumento da acidez do produto.

Como resultado da decomposição do biodiesel observa-se alterações em algumas de suas propriedades, tais como viscosidade cinemática, índice de acidez, peróxido, massa específica, comportamento reológico, etc. Os óleos vegetais apresentam diversos antioxidantes naturais, tais como vitamina E (tocoferóis e tocotrienóis, podendo esses ainda ser encontrados na forma  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ). Contudo, durante o processo de produção e refino do biodiesel, poucos desses antioxidantes naturais permanecem no produto final (MITTELBACH & GANGL, 2001). Desta forma, a grande maioria dos biodieseis produzidos atualmente possui uma carência destes compostos inibidores de oxidação, o que torna esses biocombustíveis menos estáveis.

Todas as unidades de produção de biodiesel devem estar equipadas com um laboratório, para que a qualidade do produto final seja constantemente monitorada. É importante monitorar, também, a qualidade das matérias-primas, que podem estar limitadas por parâmetros, como acidez e o teor de água, cujos testes não são muito dispendiosos.

A queima da mistura diesel-biodiesel em um motor de combustão, por exemplo, libera acroleína de acordo com a quantidade de glicerina presente na mistura. A acroleína, aldeído  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado, é produzida pela combustão incompleta de material orgânico, como a glicerina. A EPA (U.S. Environmental Protection Agency) acredita que a combustão das fontes fixas e móveis, seja a principal emissora da acroleína na atmosfera. E, a EPA estima que 75% do aldeído insaturado encontrado no ar atmosférico são originados das fontes automotivas, da queima do tabaco e de óleos de fritura (SEAMAN et al, 2007).

Com a exposição cada vez mais freqüente à acroleína, começaram a haver indagações sobre os seus efeitos nocivos ao ser humano. Neste ponto, há duas linhas de

pensamento: a primeira defende que a acroleína é uma extremamente tóxica, perigosa, causadora de mutações genéticas que podem levar ao desenvolvimento de câncer; a segunda afirma que os efeitos da exposição à acroleína existem, mas são mais brandos. Acidentes com exposição direta de acroleína sobre a pele, olhos ou até a ingestão de concentrações elevadas também acontecem, e causam problemas mais graves. Foi observado o aparecimento de dermatite, bronquite, edema pulmonar, respiração curta ou até mesmo a morte por intoxicação. Diarréia, náuseas e vômitos também estão associados à exposição (AZEVEDO & PERES, 2009).

## CAPÍTULO 4

### Descrição do processo de produção da planta piloto

#### 4.1 Introdução

Neste capítulo será feita uma apresentação da planta piloto de produção de biodiesel de Caetés, mostrando um fluxograma resumido e as características básicas do processo, e uma descrição mais detalhada de cada etapa do processo.

#### 4.2 A planta piloto de Caetés

Implantada pelo CETENE-MCT, a unidade possui capacidade de produção diária de dois mil litros de bicomcombustível, totalizando uma produção anual de aproximadamente seiscentos mil litros. Trata-se de uma unidade piloto de processamento de biodiesel que viabiliza soluções tecnológicas inovadoras para o desenvolvimento da cadeia de produção de biodiesel, sendo referência para o desenvolvimento de pesquisas e empreendimentos no setor de biocombustíveis da Região Nordeste. Localizada na Rodovia BR 424, km 72, Zona Rural do município de Caetés-PE.

As finalidades da unidade experimental de biodiesel de Caetés são o estudo da viabilidade de diferentes oleaginosas da região, capacitação de pessoal, otimização do processo proporcionando redução no custo operacional e uso do biodiesel com estudos em motores estacionários e veicular. Também, contribuindo para a geração de emprego e renda pela agricultura familiar e capacitação de pessoal.



Figura 4.1 - Imagens externas da usina piloto de biodiesel de Caetés.

A unidade experimental de biodiesel de Caetés utiliza o óleo de algodão bruto como matéria-prima para produção de biodiesel. O óleo de algodão bruto é fornecido por uma unidade de extração de óleo de algodão em Caetés.



Figura 4.2 - Imagens da unidade de extração de óleo de algodão em Caetés.

A produção do biocombustível na unidade é realizada em batelada via reação de transesterificação, a 40 °C, em rota metálica com razão molar álcool:óleo de, aproximadamente, 5,3 , e utilizando catálise básica com razão em massa catalisador:óleo de, aproximadamente, 0,7%.



Figura 4.3 - Imagens internas da usina piloto de biodiesel de Caetés.

Alguns testes do biodiesel produzidos na unidade experimental de biodiesel de Caetés são realizados na frota de ônibus da empresa *Transtil Turismo*.



Figura 4.4 - Ônibus da Transtil Turismo onde são realizados os testes do biodiesel.

O processo de produção de biodiesel na unidade experimental de Caetés é mostrado de maneira resumida através do fluxograma mássico na figura abaixo.

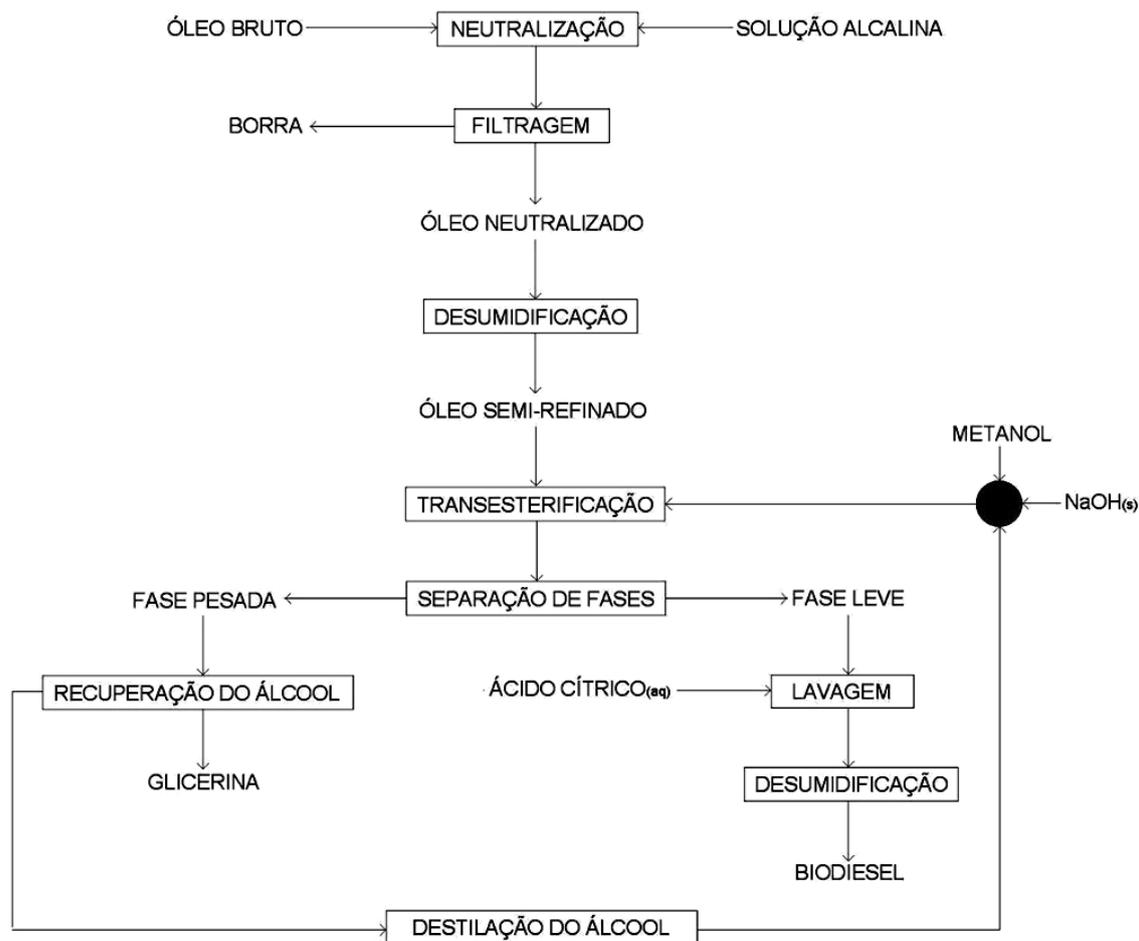


Figura 4.5 - Fluxograma mássico resumido do processo da usina.

### 4.3 O processo de produção de biodiesel de Caetés

Descrevendo de uma maneira mais detalhada o processo de produção de biodiesel, o processo de produção de biodiesel da unidade experimental de biodiesel de Caetés pode ser dividido nas seguintes etapas:

- Semi-refino do óleo Bruto (neutralização, filtragem e desumidificação);
- Preparação do catalisador;
- Transesterificação;
- Separação de fases;
- Obtenção do Álcool Recuperado (Recuperação do álcool a partir da fase pesada);
- Recuperação do Álcool Anidro;
- Lavagem do Biodiesel;
- Desumidificação do Biodiesel.

Atualmente, a usina piloto de biodiesel de caetés compra o óleo de algodão bruto, ao invés de comprar o óleo de algodão refinado, e o semi-refino do óleo bruto é mais uma etapa no processo de produção do biodiesel.

O Semi-refino do óleo bruto é composto pela neutralização do óleo bruto, filtragem do óleo neutralizado e desumidificação do óleo neutralizado de algodão.

A neutralização do óleo bruto tem como função a retirada dos ácidos livres presentes na composição do óleo. A partir da reação de óleo bruto de algodão com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, é obtido o óleo neutralizado e a borra de neutralização.

A finalidade da remoção dos ácidos graxos livres é obter elevados rendimentos nas reações dos glicerídeos, em presença de catalisadores básicos.



Figura 4.6 - Neutralizador.



Figura 4.7 - Borra de Neutralização.

A separação das fases é feita através da decantação das fases no próprio neutralizador, e o óleo vegetal neutralizado segue para o filtro prensa onde é realizada a filtragem.



Figura 4.8 - Filtro prensa.

A filtragem tem como função a retirada de resíduo de borra neutralização presente no óleo vegetal neutralizado, e também a retirada de outras impurezas presentes no óleo

antes mesmo da neutralização do óleo bruto. Além disso, a separação posterior dos sabões formados é difícil e conduz a perdas no rendimento da mistura de ésteres.

A borra de neutralização consiste basicamente de água, sais sódicos de ácidos graxos, triglicerídeos, fosfolipídios, matéria insaponificável e produtos de degradação do óleo (FRÉ, 2009).

Após a filtragem, o óleo neutralizado é enviado para o tanque auxiliar de óleo vegetal, e o resíduo da borra neutralização é somada aos reservatórios.



Figura 4.9 - Armazenamento da borra de neutralização.

Após a filtragem, o óleo neutralizado vai para o desumidificador 1 onde acontece a retirada da umidade presente no óleo neutralizado, obtendo assim o chamado óleo semi-refinado.



Figura 4.10- Desumidificador 1.

No desumidificador 1, o óleo é aquecido até uma determinada temperatura, e o vapor de água, produto do aquecimento, é retirado através de uma purga localizada no topo do desumidificador.



Figura 4.11 - Purga do desumidificador 1.

O álcool metílico anidro é bombeado do tanque de armazenamento de álcool, na área externa da usina, para o tanque auxiliar de álcool anidro.

Uma solução de hidróxido de sódio em metanol é preparada em tanques de mistura. O hidróxido de sódio é colocado manualmente nos tanques, e o álcool escoá, por gravidade, do tanque auxiliar até os tanques de mistura. A solução circula pelos tanques até completa dissolução do hidróxido de sódio no metanol, formando o metóxido de sódio  $[(CH_3O)Na]$ .

Após a dissolução de todo o hidróxido de sódio no metanol, a solução catalisadora segue para o reator 1 e/ou 2 onde ocorrerá a transesterificação.



Figura 4.12 - Tanque de preparo do catalisador.

O óleo semi-refinado e a solução catalisadora são enviados para os reatores onde ocorrerá a transesterificação. Os reatores possuem sistema de agitação, aquecimento, condensadores para refluxo do evaporado e tanques de circulação para aumentar a eficiência da reação.



Figura 4.13 - Reator 1 e 2.

A mistura permanece durante, aproximadamente, uma hora nos reatores a uma temperatura de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante a transesterificação.

O condensador situado sobre o ciclone tem a finalidade de reduzir as perdas durante a circulação.



Figura 4.14 - Condensadores 1 e 2.

Através do sistema de separação de fases, o produto da reação é dividido em duas fases: a fase do biodiesel (fase leve) e a fase da glicerina (fase pesada).

O sistema de separação de fases é formado por dois decantadores em paralelo com uma ligação no topo entre si. O produto da reação da transesterificação é enviado para um decantador (decantador da fase pesada). A fase leve, que se mantém na parte superior, vai transbordando para o outro decantador (decantador da fase leve) através da tubulação na parte superior ligando os decantadores. No momento em que toda a fase leve for transbordada para o outro decantador, as fases são enviadas separadamente para as etapas seguintes.

A fase pesada é enviada para o tanque pulmão da fase pesada, onde circulará entre o tanque e o evaporador 1. O evaporador 1 possui uma saída no topo onde o álcool evaporado escoar para o condensador 3 até o tanque de condensado. Após extração do álcool da fase pesada, a glicerina bruta é enviada para o tanque auxiliar de glicerina bruta, e depois armazenada em reservatórios.



Figura 4.15 - Tanque pulmão da fase pesada, evaporador 1 e condensador 3.



Figura 4.16 - Tanque do condensado.

O objetivo desta etapa é a recuperação de parte do excesso de álcool utilizado durante a reação de transesterificação. O álcool recuperado é o álcool extraído da fase pesada.

O álcool recuperado do tanque condensado é enviado para o tanque auxiliar de álcool recuperado. Por gravidade, o álcool escoar do tanque auxiliar para o tanque da torre de destilação.



Figura 4.17 - Torre de destilação.

Após aquecimento, o álcool evaporado escoar pela coluna de destilação até os condensadores horizontais. O álcool anidro condensado escoar, por gravidade, até o tanque auxiliar de álcool anidro.



Figura 4.18 - Condensadores horizontais.

A fase leve segue para lavagem em um tanque de mistura onde é adicionada uma solução aquosa de ácido cítrico para neutralizar o excesso de catalisador, reduzindo o pH e eliminando assim qualquer sabão de ácidos graxos livres, reduzindo a tendência emulsificante. O sistema de lavagem da fase leve é formado por dois tanques de mistura, centrífuga e dois tanques auxiliares para a centrífuga. A fase leve é enviada partir do tanque pulmão da fase leve para um dos tanques de mistura.



Figura 4.19 - Sistema de lavagem do biodiesel.

Álcoois, como o metanol e o etanol, assim como o catalisador alcalino, apresentam maior solubilidade na fração de glicerina, de maior polaridade; Assim, a maior parte destes materiais residuais é removido quando o glicerol é separado do biodiesel. No entanto, após a separação, o biodiesel ainda pode apresentar 2 a 4% do álcool utilizado. Mas, qualquer álcool remanescente no biodiesel deve ser eliminado durante a etapa de lavagem aquosa.

A centrífuga é utilizada para separar o biodiesel da fase aquosa. A centrífuga possui uma bomba de sucção e uma bomba de rotação, e é utilizada para separar o biodiesel da fase aquosa. Como a separação não é completa, o biodiesel é chamado de turvo.



Figura 4.20 - O biodiesel turvo.

O biodiesel turvo é enviado de volta ao tanque pulmão da fase leve para dar início à etapa da desumidificação do biodiesel.

A desumidificação do biodiesel consiste na passagem do biodiesel pelo evaporador 2 para o desumidificador 2. O aquecimento do biodiesel turvo acontece no

evaporador 2, e à medida que o desumidificador 2 é preenchido, o vapor d'água é extraído através de uma purga no topo do desumidificador.



Figura 4.21 - Tanque pulmão da fase leve, evaporador 2 e condensador.



Figura 4.22 - Desumidificador 2.

Após extração da umidade, o biodiesel é enviado para o tanque auxiliar de biodiesel, e depois para o tanque de armazenamento na área externa da usina.

Os tanques auxiliares fazem a ligação de cada etapa do processo de produção de biodiesel da usina piloto de Caetés.



Figura 4.23 - Tanques auxiliares.

Observando somente o fluxo de massa nos tanques auxiliares, podemos ter uma compreensão adequada do processo.

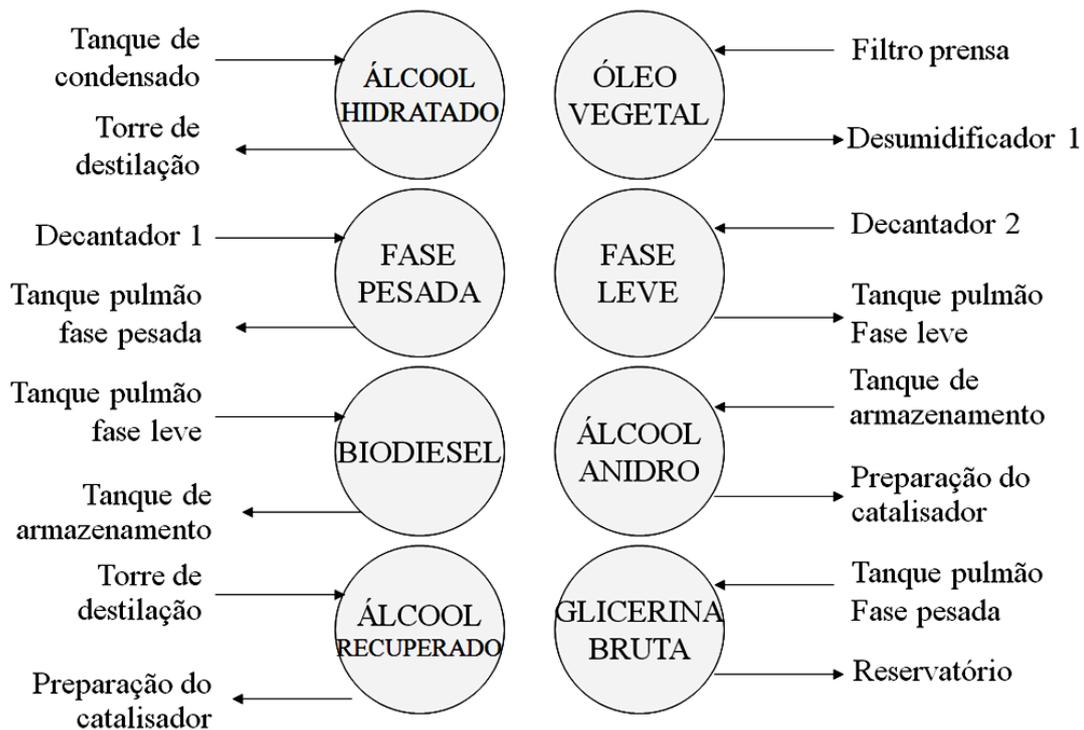


Figura 4.24 - Fluxo de massa nos tanques auxiliares.

Toda adição da carga térmica no processo de produção de biodiesel da usina piloto de biodiesel de Caetés é realizada pela caldeira a óleo mineral. Ou seja, as etapas com sistema de aquecimento. São eles: reatores, evaporadores e torre de destilação.

Tanto os evaporadores, como o tanque da coluna de destilação são encamisados. Já os reatores possuem uma serpentina no seu interior onde acontece o escoamento do óleo mineral.



Figura 4.25 - Caldeira a óleo mineral.

Toda remoção da carga térmica do processo de produção de biodiesel é realizada utilizando-se água como fluido de resfriamento.



Figura 4.26 - Torre de resfriamento.

A água que sai dos resfriadores do processo é alimentada e distribuída no topo da torre de resfriamento, constituída de um enchimento interno para melhor espalhar a água. Ar ambiente é insuflado através do enchimento, em contracorrente ou corrente cruzada com a água que desce. Por meio desse contato líquido-gás, parte da água evapora e ocorre o seu resfriamento. Numa torre de resfriamento, a principal contribuição para o resfriamento da água é dada pela evaporação de parte dessa água que recircula na torre. A evaporação da água (transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa) causa o abaixamento da temperatura da água que escoar ao longo da torre de resfriamento. Isso ocorre porque a água para evaporar precisa de calor latente, e esse calor é retirado da própria água que escoar ao pela torre.

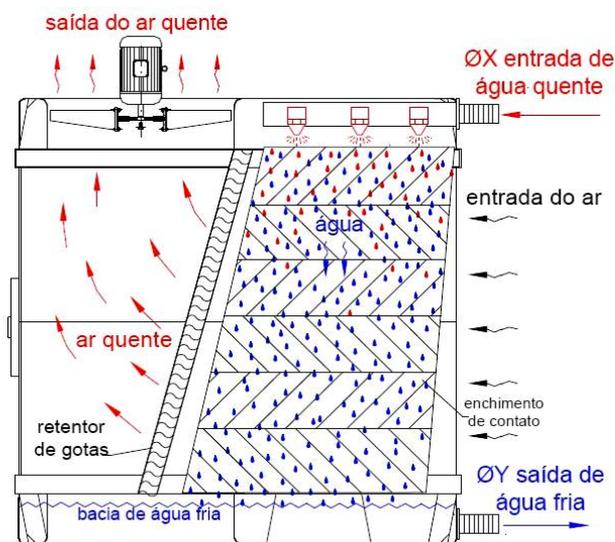


Figura 4.27 - Princípios de funcionamento de uma torre de resfriamento  
(Fonte: adaptado do site [www.hd.ind.br](http://www.hd.ind.br)).

## **CAPÍTULO 5**

### **Metodologia de obtenção de dados**

#### **5.1 Introdução**

Conhecendo todo o processo da planta piloto de produção de biodiesel, foi feito um levantamento dos parâmetros físicos e químicos necessários para a análise energética e exergetica.

Os parâmetros para os cálculos vão variar de acordo com a etapa do processo da planta piloto. Entre outros, as temperaturas, as massas de entrada e de saída em cada etapa, a composição dos reagentes e produtos, tempo de cada etapa e de utilização de cada equipamento, propriedades físicas e químicas dos reagentes e produtos, dimensões dos equipamentos, etc.

Para a realização das medições dos parâmetros foi necessário fazer o levantamento de dados com a planta em funcionamento.

#### **5.2 Instrumentação**

Durante as visitas técnicas à Planta Piloto de Biodiesel de Caetés/PE foi verificado que a planta não estava totalmente instrumentalizada. Assim, houve a necessidade da obtenção de equipamentos necessários para a realização da coleta de dados.

Lista de equipamentos necessários para obtenção de dados e amostras durante o trabalho de campo:

- a) Trena de 50 metros.

A trena foi utilizada para medir algumas dimensões dos equipamentos, distâncias e comprimentos de tubulações.



Figura 5.1 - Trena de 50 metros.

b) Termômetro Digital Infravermelho com Emissividade Ajustável (TDIEA).

O termômetro digital infravermelho foi muito importante na coleta de temperaturas, devido à fácil mobilidade perante a variedade de pontos de medição a serem medidos na mesma etapa e possibilidade de efetuar medições em locais com difíceis acessos. O TDIEA possui a vantagem de não sofrer interferências por campos eletromagnéticos.



Figura 5.2 - Termômetro digital infravermelho com emissividade ajustável.

c) Paquímetro.

O paquímetro foi utilizado para obtenção das espessuras das paredes dos tanques, reatores, etc.



Figura 5.3 - Paquímetro.

d) Cronômetro digital.

O cronômetro foi bastante utilizado para o conhecimento do tempo de cada etapa do processo, e, também, do tempo de funcionamento de cada equipamento elétrico utilizados nas etapas.



Figura 5.4 - Cronômetro digital.

e) Alicates amperímetro.

O alicate amperímetro foi também bastante utilizado na coleta dos valores das amperagens dos equipamentos utilizados em cada etapa.



Figura 5.5 - Alicates Amperímetro.

f) Termopares do tipo T.

Foram utilizados, aproximadamente, 8 metros de termopares do tipo T, somados em 5 fios diferentes, para a coleta de temperaturas nas paredes dos equipamentos e nas tubulações.



Figura 5.6 - Termopares colocados em parede e em tubulações.

g) Bancada com datalogger e laptop

Os valores das temperaturas obtidas pelos termopares foram lançados para o computador através do datalogger. O datalogger é um registrador de dados e o seu uso foi de grande importância para a coleta das temperaturas pela possibilidade da coleta em diferentes pontos ao mesmo tempo.



Figura 5.7 - Bancada com laptop e datalogger.

h) Termo-Higro-anemômetro

O anemômetro digital foi utilizado para a obtenção da velocidade do ar, temperatura e umidade do ar de entrada e de saída da torre de resfriamento.



Figura 5.8 - Termo-Higro-Anemômetro.

#### i) Instrumentação da usina

Também foram utilizados equipamentos de medição da própria usina, tais como termômetros e termopares, como mostra a figura 5.9, e estes foram usados como referência para os valores obtidos pelos equipamentos levados.

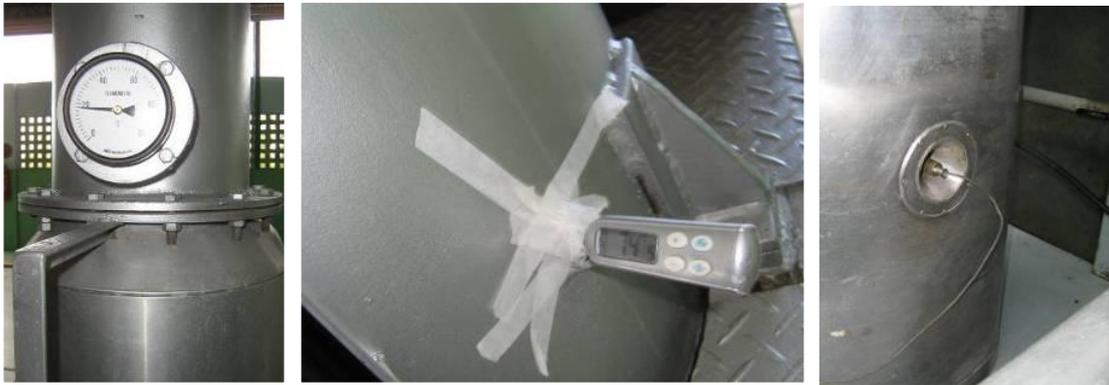


Figura 5.9 - Instrumentação própria da usina para medição de temperatura na torre de destilação, no tanque pulmão da fase pesada e caldeira, respectivamente.

#### j) Equipamentos de segurança

Além dos equipamentos de coleta de dados e amostras, foram utilizados equipamentos de proteção individual durante a coleta no trabalho de campo, tais como: Bata, luva, capacete de proteção, protetor auricular e respiradores.

## 5.2 Dados obtidos

A estrutura da usina dificultou muito a coleta de dados intrínsecos do processo, como temperatura, massa dos fluxos, pressões internas dos equipamentos e vazões de bombas.

### 5.2.1 Tempo medido em cada etapa

O tempo de funcionamento de cada equipamento, acessório (por exemplo, bombas e motores), abertura de válvula foi medido. Tão como, o tempo de cada etapa do processo de produção do biodiesel de Caetés, como mostra a tabela 5.1.

A partir dos tempos coletados, foi observado que a destilação do álcool hidratado e a desumidificação do biodiesel foram as etapas do processo mais duradouras.

Tabela 5.1 - Tempo total de cada etapa.

<b>Equipamento</b>	<b>Tempo [h]</b>	<b>Tempo, %</b>
Neutralização e filtragem do óleo bruto	2,37	6,73%
Desumidificação do óleo neutralizado	3,11	8,82%
Preparação do catalisador	1,65	4,68%
Transesterificação	4,07	11,56%
Recuperação do álcool da FP	3,98	11,29%
Destilação do álcool recuperado	12,00	34,08%
Lavagem do biodiesel	2,52	7,16%
Relavagem do biodiesel	1,03	2,92%
Desumidificação do biodiesel	4,50	12,77%

A partir da tabela 5.1, obtemos que o tempo total do processo de produção de biodiesel de 1000 litros de óleo bruto é de, aproximadamente, 35 horas.

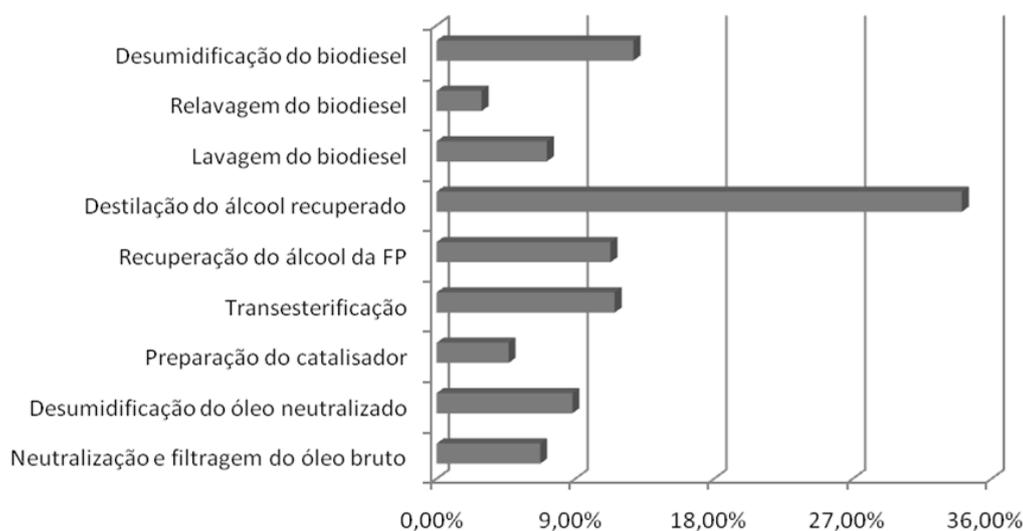


Figura 5.10 - Percentual do tempo de cada etapa.

### 5.2.2 Balanço de massa em cada etapa

Os fluxos de massa de entrada nos equipamentos foram obtidos através de informações dadas pelos funcionários da usina. Mas, para o cálculo dos fluxos de saída foi utilizado correlações matemáticas com as dimensões dos equipamentos envolvidos em cada etapa e o volume ocupado.

A tabela 5.2 mostra os valores dos fluxos de massa de entrada e saída em cada etapa. Em vermelho estão indicados os fluxos de saída.

Tabela 5.2 - Balanço de massa em cada etapa.

<b>Etapa</b>	<b><i>i</i></b>	<b>Componentes</b>	<b><math>\dot{m}_i</math> [kg/s]</b>	<b><math>m_i</math> [kg]</b>
Neutralização e filtragem do óleo bruto	<b>1</b>	OB+NaOH <sub>(aq)</sub>	0,112	956,101
	<b>2</b>	BORRA	0,011	94,501
	<b>3</b>	ON	0,101	861,6
Desumidificação do óleo neutralizado	<b>1</b>	ON+ H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	0,074	274,643
	<b>2</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(v)</sub>	0,001	1,917
	<b>3</b>	ON	0,073	272,726
Preparação do catalisador	<b>1</b>	OH	0,027	53,727
	<b>2</b>	NaOH <sub>(s)</sub>	0,001	2,000
	<b>3</b>	SC	0,028	55,727
Transesterificação	<b>1</b>	OSR	0,056	272,726
	<b>2</b>	SC	0,011	55,738
	<b>3</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	1,580	7718,300
	<b>4</b>	FL+FP	0,067	328,454
	<b>5</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	1,580	7718,300
Neutralização e filtragem do óleo bruto	<b>1</b>	OB+NaOH <sub>(aq)</sub>	0,112	956,101
	<b>2</b>	BORRA	0,011	94,501
	<b>3</b>	ON	0,101	861,6
Desumidificação do óleo neutralizado	<b>1</b>	ON+ H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	0,074	274,643
	<b>2</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(v)</sub>	0,001	1,917
	<b>3</b>	ON	0,073	272,726
Preparação do catalisador	<b>1</b>	OH	0,027	53,727
	<b>2</b>	NaOH <sub>(s)</sub>	0,001	2,000
	<b>3</b>	SC	0,028	55,727
Transesterificação	<b>1</b>	OSR	0,056	272,726
	<b>2</b>	SC	0,011	55,738
	<b>3</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	1,580	7718,300
	<b>4</b>	FL+FP	0,067	328,454
	<b>5</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	1,580	7718,300
Recuperação do álcool da FP	<b>1</b>	FP+OH	0,024	112,906
	<b>2</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	1,580	7536,600
	<b>3</b>	FP	0,015	69,404
	<b>4</b>	OH	0,009	43,502
	<b>5</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	1,580	7536,600
Destilação do álcool recuperado	<b>1</b>	OH+ H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	0,005	206,064
	<b>2</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	1,580	68256,000
	<b>3</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	0,000	4,925
	<b>4</b>	OH	0,005	201,139
	<b>5</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	1,580	68256,000

Tabela 5.3 – Continuação da tabela 5.2.

<b>Etapa</b>	<b><i>i</i></b>	<b>Componentes</b>	<b><math>\dot{m}_i</math> [kg/s]</b>	<b><math>m_i</math> [kg]</b>
Lavagem do biodiesel	<b>1</b>	FL+NAOH	0,088	264,600
	<b>2</b>	AC+ H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	0,010	30,452
	<b>3</b>	FL	0,085	255,770
	<b>4</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> +CS	0,013	39,292
Relavagem do biodiesel	<b>1</b>	FL	0,207	255,770
	<b>2</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	0,024	29,936
	<b>3</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	0,026	31,703
	<b>4</b>	FL	0,206	254,003
Desumidificação do biodiesel	<b>1</b>	FL+ H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	0,047	508,006
	<b>2</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(v)</sub>	0,002	25,946
	<b>3</b>	FL	0,045	482,05

A composição em ácidos graxos do óleo bruto, e a composição em ésteres de ácidos graxos do biodiesel foram obtidas através de análises cromatográficas realizadas no Laboratório de Cromatografia Instrumental (LCI) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). A tabelas 5.4 mostra a composição do óleo de algodão e do biodiesel.

Tabela 5.4 - Composição em ácidos graxos (AC) do óleo de algodão e em ésteres metílicos (EM) do biodiesel de algodão.

<b>Fórmula</b>	<b>F. EM</b>	<b>Nome</b>	<b>% AC</b>	<b>% EM</b>
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	Mirístico (C14:0)	1,500	1,500
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Palmítico (C16:0)	21,500	21,500
C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Palmitoléico (C16:1)	2,000	2,000
C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	Estearíco (C18:0)	1,500	1,500
C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Oléico (C18:1)	27,500	27,500
C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Linoléico (C18:2)	46,000	46,000

A partir da tabela 5.4, é verificado que o óleo de algodão possui 75,5% de sua composição de ácidos graxos insaturados. Da mesma forma, o biodiesel de algodão possui elevado teor de insaturados na sua composição, onde o éster do ácido linoléico está em maior quantidade.

A análise cromatográfica foi realizada cromatógrafo a gás da marca Ciola & Gregori, modelo CGMASTER com FID, sendo utilizada programação linear de temperatura (60 °C durante 5 minutos, 5 °C /min até 110 °C durante 4 minutos e depois 10 °C /min até 250 °C durante 5 minutos), com vazão do gás de arraste constante em 5 ml/min em uma coluna Carbowax 20M (0,53mm x 30 m x 0,5 µm) de polietileno glicol. Os picos foram identificados em comparação dos tempos de retenção das amostras com os de um padrão de manteiga, por este possuir ácidos graxos que variam de C6 a C18. A quantificação foi feita através do percentual de área (%A) no programa *Peaksimple 3.29*.

Sabendo a composição em ácidos graxos do óleo, e a composição em ésteres do biodiesel, foram calculados os pesos moleculares do óleo de algodão e do biodiesel (dos ésteres metílicos) deste óleo de algodão. Os respectivos valores foram de 860,45 g/mol e 864,45 g/mol. Estes valores são importantes para o cálculo do rendimento bruto e o rendimento em ésteres da reação de transesterificação, e a pureza do biodiesel.

Conhecendo os pesos moleculares do óleo e do biodiesel, a massa do óleo de entrada, e o percentual de glicerina no óleo, pode-se prever a massa mínima e máxima formada de glicerina no processo. Para o caso da unidade experimental de biodiesel de Caetés, a massa mínima e máxima de glicerina que podem ser formadas na reação de transesterificação é de, respectivamente, 27,274 kg e 79,844 kg.

A partir da composição de ácidos graxos do óleo, e de ésteres de ácidos graxos do biodiesel foi possível calcular a composição elementar dos mesmos com simples relações matemáticas envolvendo os pesos moleculares das composições.

Os valores da composição elementar do óleo de algodão e do biodiesel de algodão são mostrados nas tabelas 5.5 e 5.6, respectivamente.

Tabela 5.5 - Composição elementar do óleo de algodão.

<b>Composição elementar do óleo</b>		
<b>C</b>	<b>H</b>	<b>O</b>
77,28%	11,57%	11,16%

Tabela 5.6 - Composição elementar do biodiesel de algodão.

<b>Composição elementar do biodiesel</b>		
<b>C</b>	<b>H</b>	<b>O</b>
76,92%	11,98%	11,11%

Das tabelas 5.5 e 5.6, foi observado que não há uma variação significativa na composição elementar entre o óleo e o seu biodiesel puro.

Através do balanço de massa, foi verificado que o óleo bruto utilizado possui aproximadamente 10% de glicerina e 9,6% de ácidos graxos livres, e só 80,4% do óleo são triglicerídeos capazes de formar o biodiesel.

No caso da borra neutralização, foi considerado que 69% da sua composição é água, 29,5% é sabão, e 1,5% é de óleo puro (FRÉ, 2009)

Então, a partir de 915 kg de óleo bruto (1000 litros), 6 kg de NaOH(s) e 161,19 kg de álcool (204 litros), foram formados, aproximadamente 745,85 kg de biodiesel, 79,84 kg de glicerina, e 94,501 kg de borra de neutralização. A diferença da massa de entrada e de saída está relacionada com as massas de água líquida e vapor de saída, e impurezas que são retiradas durante a filtração, lavagem, etc.

#### 5.2.4 Temperaturas medidas em cada etapa

Foram feitas medições de temperatura nas etapas onde existiu transferência de calor entre os equipamentos e o meio ambiente, ou onde existiu troca térmica entre os fluído de aquecimento, ou resfriamento, e o equipamento.

Em geral, foram medidas as temperaturas na entrada e na saída do fluido de aquecimento, ou resfriamento, nos equipamentos, possibilitando a quantificação da troca térmica. Tão como, as temperaturas nas paredes dos equipamentos e nas entradas e saída dos fluxos de massa nos equipamentos. Em muitos casos, os fluxos de massa entram e saem em temperatura ambiente.

É possível observar em alguns gráficos de temperatura obtidos a partir do datalogger, que houve uma interferência grande durante a coleta, causando ruído em algumas curvas. Uma possível causa dessa interferência pode ser a forte ventilação do ambiente, ou a falta de aterramento no datalogger. Em alguns casos, os fios dos termopares foram pisados, sem intenção, pelos próprios funcionários da usina.

Antes da realização da coleta das temperaturas, os termopares e o termômetro digital infravermelho com emissividade ajustável (TDIEA) foram calibrados.

Existem pontos de medição que foram realizadas coletas com termopares e, também, com o TDIEA. Esses valores foram comparados para obter maior segurança nos valores das temperaturas coletadas.

Na etapa da etapa da neutralização do óleo bruto foram feitas medições de temperatura com termopares e com o TDIEA. Com termopares, foram feitas medições nos pontos de entrada e saída do óleo mineral, e parede do neutralizador, respectivamente, como mostra a figura 5.11. Com o TDIEA, foram feitas medições na parede do neutralizador com emissividade ajustada de 0,93, como mostra a figura 5.13.



Figura 5.11 - Pontos de medição com termopares na neutralização do óleo bruto.

A figura 5.12 mostra o gráfico dos valores obtidos nas medições com termopares durante a etapa da neutralização do óleo bruto.

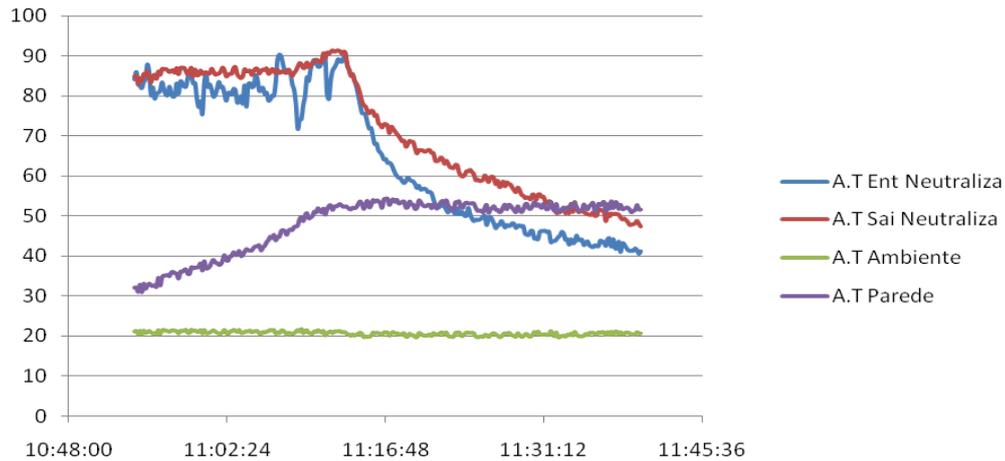


Figura 5.12 - Temperaturas medidas no processo de neutralização, medidas com os termopares.

A partir da figura 5.12, é verificado o aumento da temperatura na parede do neutralizador devido ao fluxo de óleo mineral no neutralizador. Verifica-se, também, que depois de desligar o fluxo de óleo mineral, a temperatura da parede do neutralizador permaneceu um tempo constante em equilíbrio.



Figura 5.13 - Ponto de medição com o TDIEA na neutralização do óleo bruto.

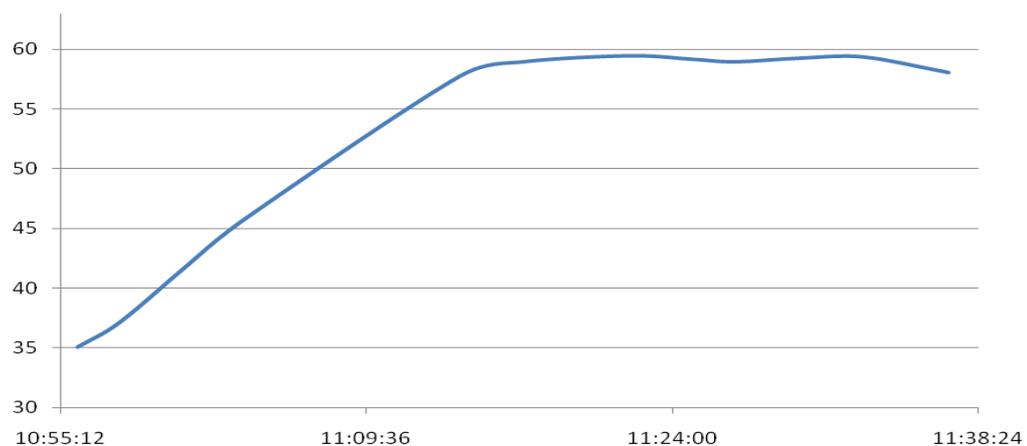


Figura 5.14 - Temperaturas medidas na parede do neutralizador, medidas com o TDIEA.

A figura 5.14 mostra o gráfico dos valores obtidos nas medições com o TDIEA durante a etapa da neutralização do óleo bruto. Como, também, mostra a figura 5.12, o aumento na temperatura é devido ao fluxo de óleo mineral pelo neutralizador.

Na etapa da etapa da desumidificação do óleo neutralizado foram feitas medições de temperatura com termopares e com o TDIEA. Com termopares, foram feitas medições nos pontos de entrada e saída do óleo mineral, e parede do desumidificador 1. Com o TDIEA, foram feitas medições na parede do desumidificador 1 com emissividade ajustada de 0,93.



Figura 5.15 - Pontos de medições no processo de desumidificação do óleo neutralizado, medidas com termopares.

A figura 5.16 mostra o gráfico dos valores obtidos nas medições com termopares durante a etapa da desumidificação do óleo neutralizado.

A partir da figura 5.16, é verificado o aumento da temperatura na parede do desumidificador devido ao fluxo de óleo mineral. Observamos, também, que o gradiente de temperatura entre as temperaturas de entrada e saída do óleo mineral foi bem significativo.

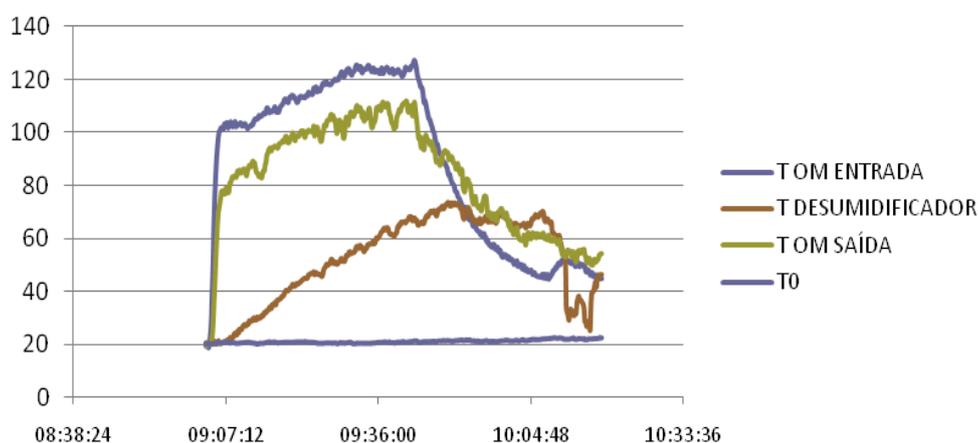


Figura 5.16 - Temperaturas medidas no processo de desumidificação do óleo, medidas com os termopares.

A figura 5.17 mostra o gráfico dos valores obtidos nas medições com o TDIEA durante a etapa da desumidificação do óleo neutralizado.

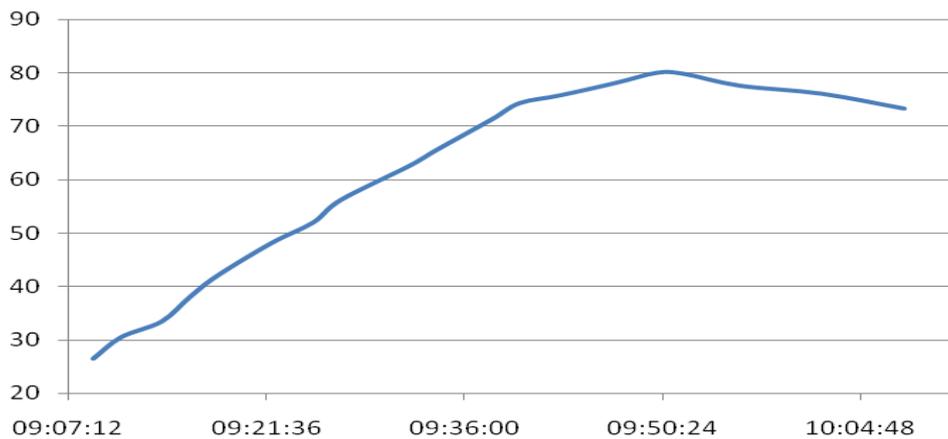


Figura 5.17 - Temperaturas medidas na parede do desumidificador 1, medidas com o TDIEA.

Na etapa da preparação do catalisador foram feitas medições de temperatura com o TDIEA na parede do tanque de preparação do catalisador, com emissividade ajustada de 0,93. Os valores obtidos nas medições são mostrados na figura 5.18.

A partir da figura 5.18, é observado o aquecimento na parede do tanque de preparação do catalisador, mostrando o caráter exotérmico da dissolução do hidróxido de sódio anidro no álcool metílico anidro.

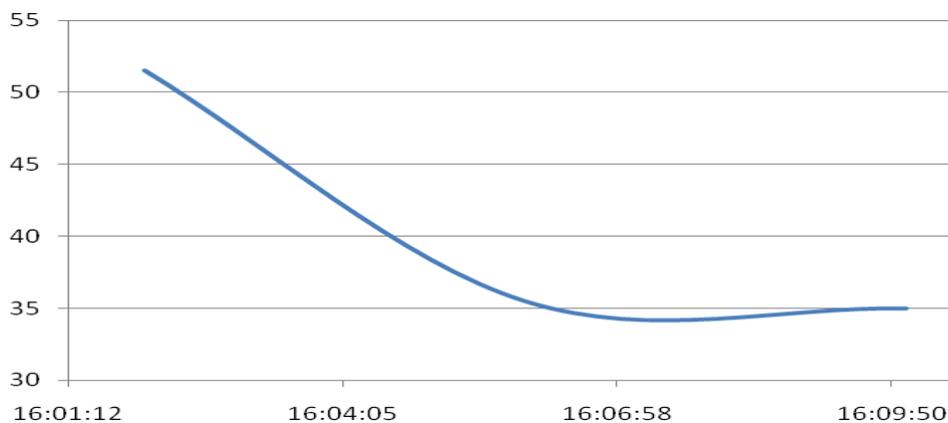


Figura 5.18 - Temperaturas medidas na parede do tanque de preparação da solução catalisadora, medidas com o TDIEA.

Na etapa da etapa da transesterificação foram feitas medições de temperatura com termopares e com o TDIEA. Com termopares, foram feitas medições nos pontos de entrada e saída do óleo mineral, e parede do reator, como mostra a figura 5.19. Com o TDIEA, foram feitas medições na parede do reator e na parede do condensador, com emissividade ajustada de 0,93.



Figura 5.19 - Temperaturas medidas na parede do reator, medidas com termopares.

A figura 5.20 mostra o gráfico dos valores obtidos nas medições com termopares durante a etapa da transesterificação. Verifica-se o aumento da temperatura na parede do reator devido a passagem do fluxo do OM, e o aumento da temperatura na parede do tanque de preparação da SC devido a dissolução do NaOH(s) no álcool metílico anidro, como também é mostrado na figura 5.21.

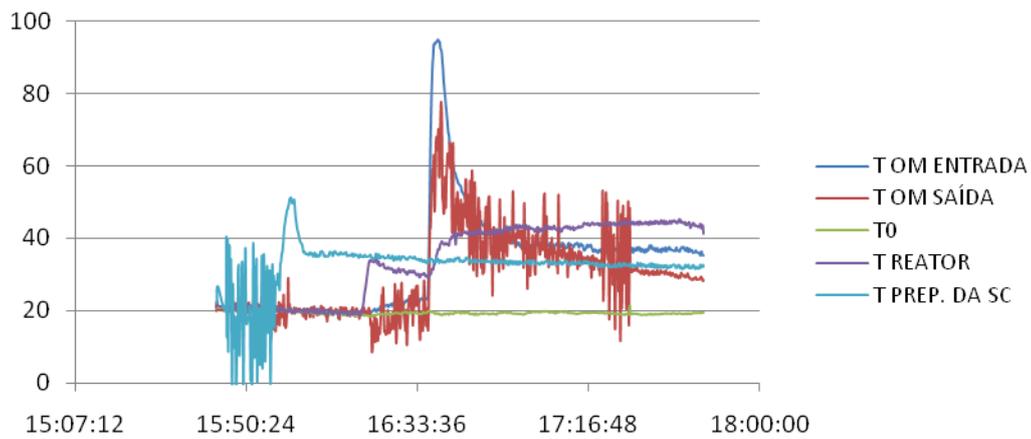


Figura 5.20 - Temperaturas medidas no processo de transesterificação, medidas com os termopares.

A figura 5.21 mostra o gráfico dos valores obtidos nas medições com o TDIEA durante a etapa da transesterificação na parede do reator.

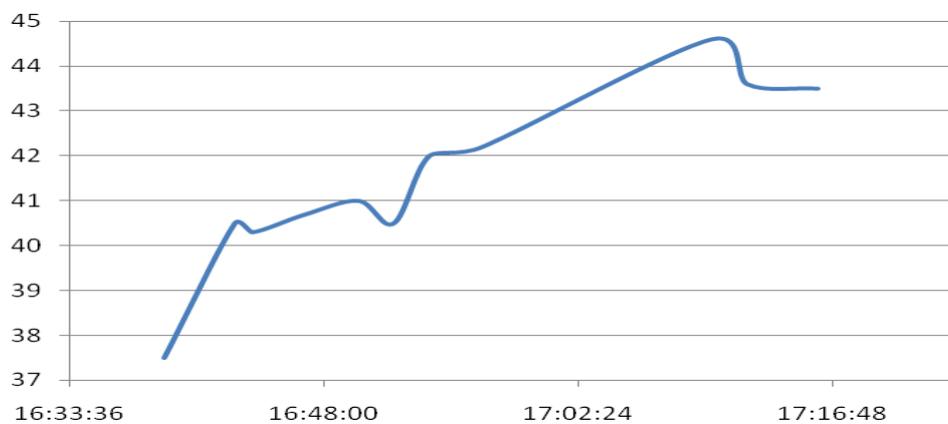


Figura 5.21 - Temperaturas medidas na parede do reator, medidas com o TDIEA.

A figura 5.22 mostra o gráfico dos valores obtidos nas medições com o TDIEA durante a etapa da transesterificação na parede do condensador. Verifica-se o aumento e de temperatura e na parede do condensador mostrando que houve o refluxo do vapor da fase leve.

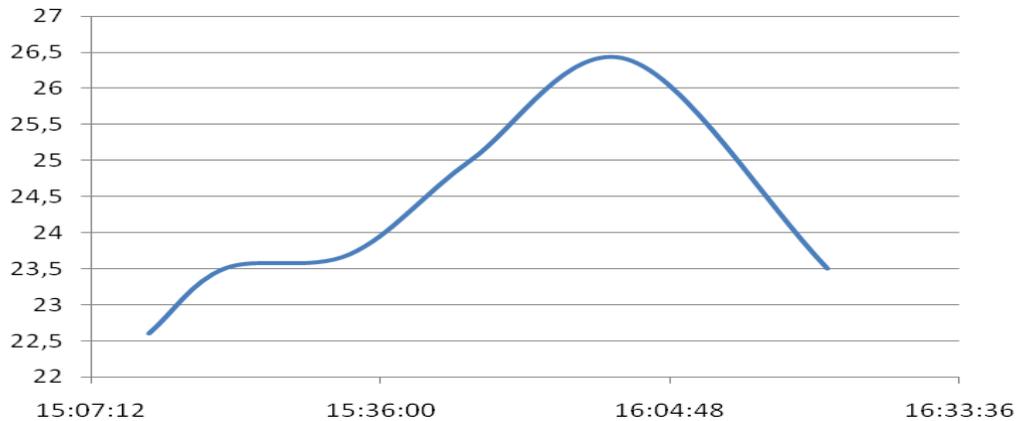


Figura 5.22 - Temperaturas medidas na parede do condensador da transesterificação, medidas com o TDIEA.

Na etapa da etapa da recuperação do álcool a partir da fase pesada foram feitas medições de temperatura com termopares e com o TDIEA. Com termopares, foram feitas medições nos pontos de entrada e saída do óleo mineral do evaporador, entrada e saída da água do condensador, e a temperatura de saída do vapor de álcool do evaporador 1, como mostra a figura 5.23. Com o TDIEA, foram feitas medições na parede do tanque pulmão da fase pesada, na entrada da circulação no tanque pulmão da fase pesada, e a temperatura de saída do álcool no condensador 3, com emissividade ajustada de 0,93.



Figura 5.23 - Pontos de medição na etapa da recuperação do álcool a partir da fase pesada, medidas com termopares.

A figura 5.24 mostra o gráfico dos valores obtidos nas medições com termopares durante a etapa da recuperação do álcool a partir da fase pesada.

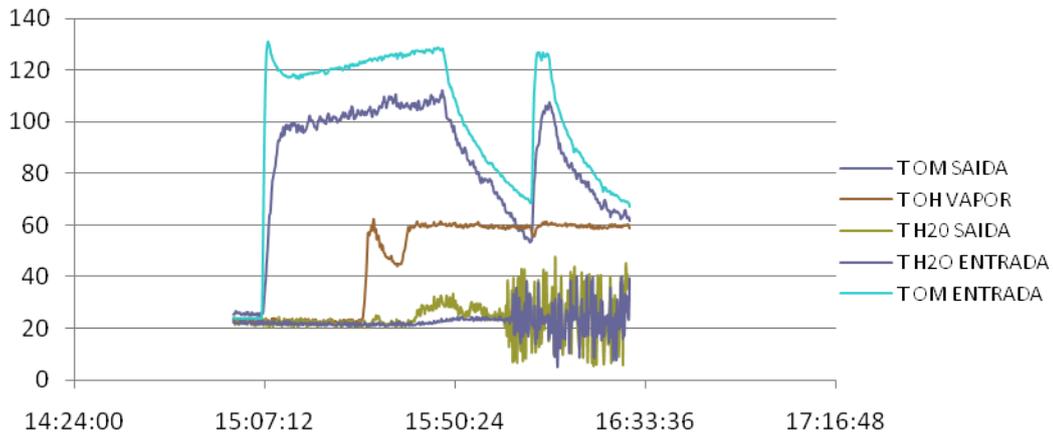


Figura 5.24 - Temperaturas medidas no processo de recuperação do álcool, medidas com os termopares.

As temperaturas obtidas com o TDIEA na etapa da recuperação do álcool a partir da fase pesada são mostradas nos gráficos nas figuras 5.25, 5.27 e 5.28.

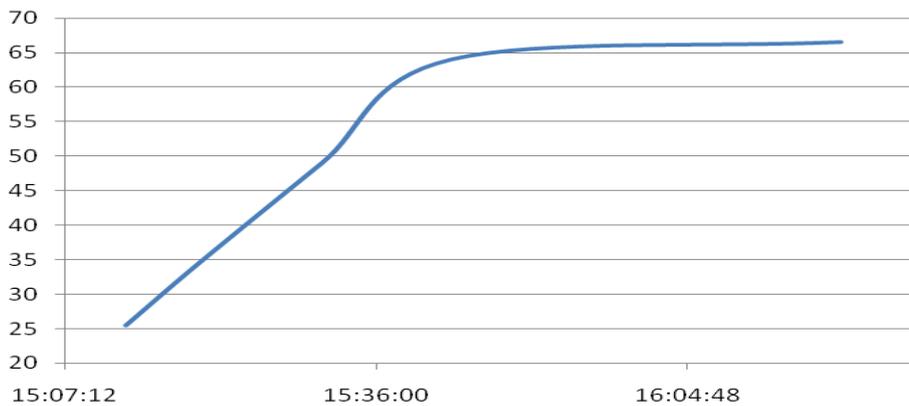


Figura 5.25 - Temperaturas medidas na parede do tanque pulmão da fase pesada, medidas com o TDIEA.

Alguns equipamentos da usina, por exemplo, o tanque pulmão da fase pesada, possui instrumentação própria, como mostra a figura 5.26. Os valores obtidos da instrumentação da usina foram usados como referência e comparação com os outros dados coletados.



Figura 5.26 - Instrumentação própria para medição de temperatura do tanque pulmão da fase pesada.

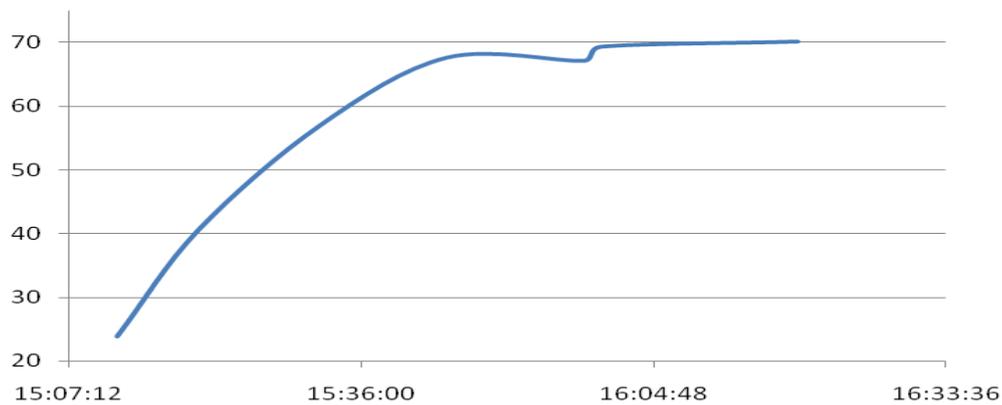


Figura 5.27 - Temperaturas medidas na entrada do tanque pulmão da fase pesada, medidas com o TDIEA.

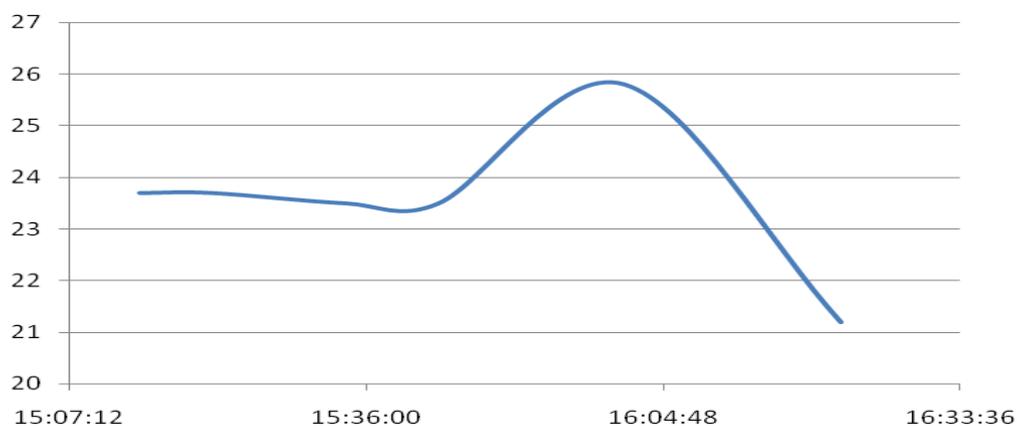


Figura 5.28 - Temperaturas medidas na saída do condensador 3, medidas com o TDIEA.

Na etapa da etapa da destilação do álcool hidratado foram feitas medições de temperatura com termopares e com o TDIEA. Com termopares, foram feitas medições nos pontos de entrada e saída do óleo mineral, entrada e saída da água nos condensadores horizontais, e na entrada do vapor de álcool nos condensadores horizontais. Com o TDIEA, foram feitas medições na parede da torre de destilação e na saída do álcool nos condensadores horizontais, com emissividade ajustada de 0,93.



Figura 5.29 - Termopares colocados na torre de destilação para medir a entrada e saída do óleo mineral.



Figura 5.30 - Termopares colocados nos condensadores horizontais para medir as temperaturas de entrada e saída da água, e entrada do vapor de álcool.

As temperaturas obtidas com os termopares durante a etapa da destilação do álcool são mostradas na figura 5.31.

A partir da figura 5.31 observamos o momento e a temperatura em que o vapor de álcool entra no primeiro condensador horizontal, e o gradiente de temperatura da água de resfriamento dos condensadores.

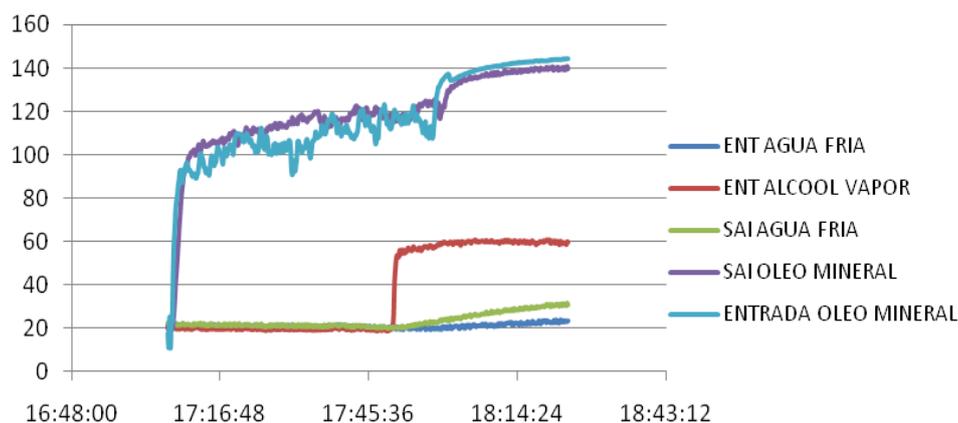


Figura 5.31 - Temperaturas medidas no processo de destilação do álcool recuperado, medidas com os termopares.

As temperaturas obtidas com TDIEA durante a etapa da destilação do álcool na parede da torre de destilação, como mostra a figura 5.32, são mostradas na figura 5.33.



Figura 5.32 - Medição de temperatura na parede da torre de destilação com o TDIEA.

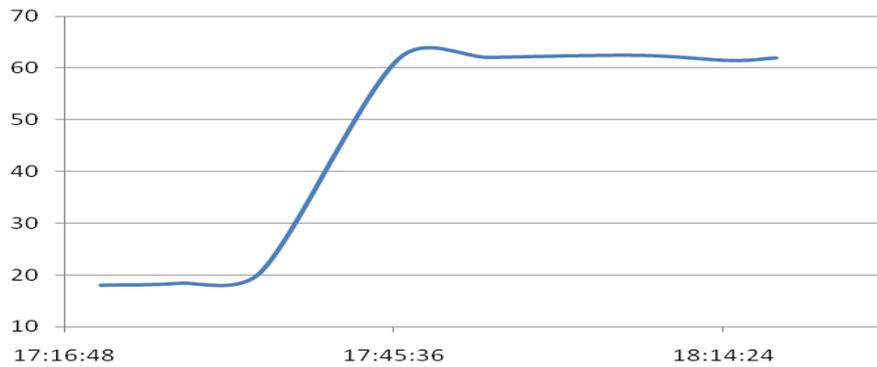


Figura 5.33 - Temperaturas medidas na parede da torre de destilação, medidas com o TDIEA.

A torre de destilação possui instrumentação própria para medir temperatura. Os valores obtidos da instrumentação própria da torre de destilação foram usados como referência e comparação com os outros dados coletados.

A temperatura medida com o TDIEA na parede do destilador foi coletada próximo ao medido próprio da torre, e, devido a falta de estrutura física para outros pontos de medição na coluna, consideramos que a temperatura na parede da torre é uma média dos valores coletados.



Figura 5.34 - Instrumentação própria para medição de temperatura da torre de destilação.

As temperaturas obtidas com TDIEA durante a etapa da destilação do álcool na saída do álcool dos condensadores horizontais são mostradas na figura 5.35.

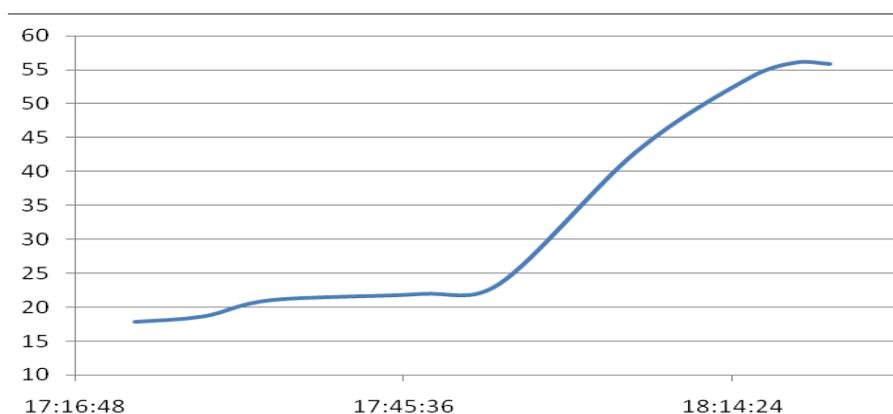


Figura 5.35 - Temperaturas medidas na saída do álcool dos condensadores horizontais, medidas com o TDIEA.

Na etapa da etapa da desumidificação do biodiesel foram feitas medições de temperatura com termopares e com o TDIEA. Com termopares, foram feitas medições nos pontos de entrada e saída do óleo mineral no evaporador 2, na entrada do biodiesel no desumidificador 2, e na parede do desumidificador 2. Com o TDIEA, foram feitas medições na parede do desumidificador 2, com emissividade ajustada de 0,93.



Figura 5.36 - Coleta de temperaturas de entrada e saída de óleo mineral no evaporador 2.



Figura 5.37 - Coleta de temperaturas na parede do desumidificador 2 com termopar.

As temperaturas obtidas com termopares durante a etapa da desumidificação do biodiesel são mostradas na figura 5.38.

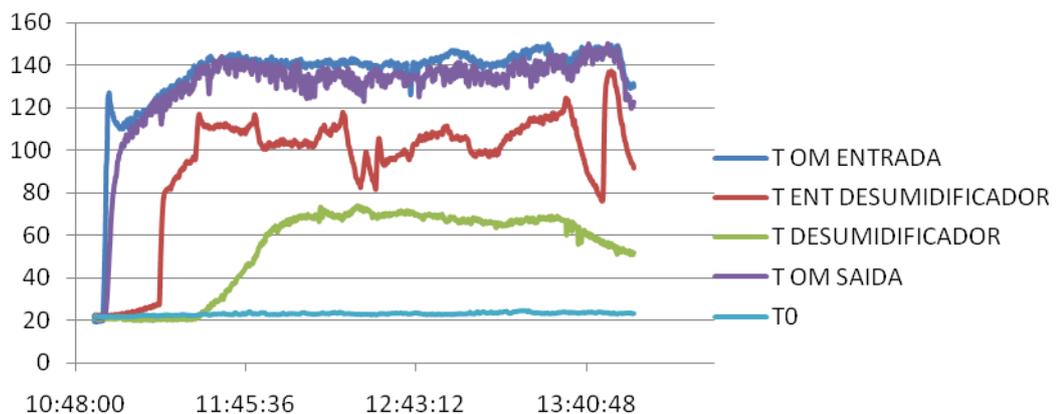


Figura 5.38 - Temperaturas medidas no processo de desumidificação do biodiesel, medidas com os termopares.

As temperaturas obtidas com TDIEA na parede do desumidificador 2, como mostra a figura 5.39, são mostradas na figura 5.40.



Figura 5.39 - Medição de temperaturas na parede do desumidificador 2 com TDIEA.

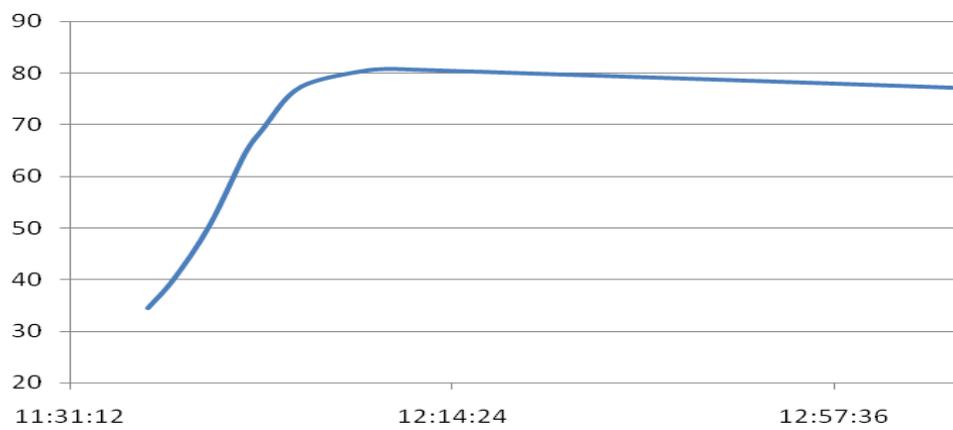


Figura 5.40 - Temperaturas medidas na parede do desumidificador 2, medidas com o TDIEA.

## CAPÍTULO 6

### Metodologia de análise energética e exergética

#### 6.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentadas as equações da metodologia proposta para análise energética e exergética em cada etapa de produção de biodiesel da planta de biodiesel. A metodologia foi formulada de tal forma que possa ser aplicada em outras plantas de produção de biodiesel.

#### 6.2 Equações utilizadas

##### 6.2.1 Balanço Energético

A 1ª Lei da Termodinâmica foi utilizada para a realização do balanço energético em cada etapa estudada.

$$\left. \frac{dE}{dt} \right|_{v.c.} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{entra} \dot{m}_i h_i - \sum_{sai} \dot{m}_i h_i \quad (\text{Eq. 6.1})$$

A transferência de calor num processo quase-estático a pressão constante é igual a variação de entalpia e esta inclui a variação de energia interna e o trabalho neste processo. A entalpia,  $h$ , representa a medida da energia do sistema que está disponível na forma de calor à pressão constante. Pode ser definida de maneira como as energias relacionadas com as mudanças de estado e variações de temperatura em uma reação química (VAN WYLEN, 1998).

$$h_i = h_{f,i}^0 + \Delta h_i \quad (\text{Eq. 6.2})$$

A entalpia de formação,  $h_f$ , refere-se à energia liberada ou absorvida quando um mol de um composto se forma a partir de substâncias simples no estado padrão (as quais têm entalpia-padrão igual a zero). Então, nas etapas onde houve reação química foi levada em consideração a entalpia de formação.

A variação de entalpia em cada estado é função do calor específico a pressão constante e a diferença entre temperatura no estado ( $T_i$ ) e a temperatura de referência. Foi considerada a temperatura de referência ( $T_0$ ) como sendo a temperatura ambiente (VAN WYLEN, 1998).

$$\Delta h_i = Cp_i(T_i - T_0) \quad (\text{Eq. 6.3})$$

### 6.2.2 Balanço Exergético

O balanço exergético foi realizado através da equação obtida de uma combinação entre a primeira e Segunda Lei da Termodinâmica (VAN WYLEN, 1998).

$$\left. \frac{dEx}{dt} \right|_{v.c.} = \sum_J \left( 1 - \frac{T_0}{T_J} \right) \dot{Q}_J - \left( \dot{W} - P_0 \frac{dV}{dt} \right) + \sum_{entra} \dot{m}_i e_i - \sum_{sai} \dot{m}_i e_i - \dot{E}x_d \quad (\text{Eq. 6.4})$$

A exergia, ou disponibilidade energética, de um sistema termodinâmico, num dado estado, é definida como o trabalho máximo que se pode obter levando-se o sistema ao estado de equilíbrio com o ambiente, num processo reversível. Num processo real (irreversível), há uma parcela de trabalho não realizado, que dá uma medida da irreversibilidade do processo.

A exergia total do fluxo será é a soma da exergia química e física específica:

$$e_i = e_i^{Fis} + e_i^{ch} \quad (\text{Eq. 6.5})$$

A exergia física específica ( $e^{Fis}_i$ ) é calculada de acordo com a equação abaixo:

$$e_i^{Fis} = \left[ (h_i - h_i^0) - T_0 (s_i - s_i^0) \right] = \Delta h_i - T_0 \Delta s_i \quad (\text{Eq. 6.6})$$

Onde, a variação de entropia foi calculada através da relação:

$$\Delta s_i = Cp_i \ln \frac{T_i}{T_0} \quad (\text{Eq. 6.7})$$

O cálculo da exergia química específica ( $e^{ch}_i$ ) para combustíveis pode ser realizado através de uma relação entre  $\varphi$  e  $PCI$ , como mostra a equação a seguir (KOTAS, 1995):

$$e_i^{ch} = \varphi_i PCI_i \quad (\text{Eq. 6.8})$$

Onde,  $\varphi$  expressa a relação entre a exergia química do combustível e sua composição elementar (KOTAS, 1995).

$$\varphi_i = 1,0401 + 0,1728 \cdot \left( \frac{x_i^H}{x_i^C} \right) + 0,0432 \cdot \left( \frac{x_i^O}{x_i^C} \right) + 0,2169 \cdot \left( \frac{x_i^S}{x_i^C} \right) \cdot \left( 1 - 2,0628 \cdot \left( \frac{x_i^H}{x_i^C} \right) \right) \quad (\text{Eq. 6.9})$$

Em alguns casos, os valores das exergias químicas de algumas substâncias foram obtidos em tabelas contidas na literatura (KOTAS, 1995).

Para combustíveis sólidos e líquidos o poder calorífico superior pode ser calculado pela seguinte relação:

$$PCI_i = PCS_i - 2440(9x_i^H + w_i) \quad (\text{Eq. 6.10})$$

Assim,

$$PCS_i = 33900 x_i^C + 141800 \left( x_i^H - \frac{x_i^O}{8} \right) + 9200 x_i^S \quad (\text{Eq. 6.11})$$

### 6.2.3 Cálculo do calor pedido pela parede

O calor perdido pelas paredes dos equipamentos para o meio ambiente ocorre por convecção natural e radiação térmica. Assim, para calcular o calor transferido entre o

equipamento e a vizinhança, ou calor perdido, foram utilizadas a lei de Newton de resfriamento e a lei de Stefan-Boltzmann através da seguinte relação:

$$\{Calor\ perdido\} = \{Calor\ perdido\ por\ convecção\} + \{Calor\ perdido\ por\ radiação\}$$

ou

$$\{Q_J\} = \{Q_{conv,J}\} + \{Q_{rad,J}\} \quad (\text{Eq. 6.12})$$

Onde,

$$Q_{conv,J} = A_J h_J (T_J - T_0) \quad (\text{Eq. 6.13})$$

e

$$Q_{rad,J} = A_J \varepsilon \sigma (T_J^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.14})$$

O valor do coeficiente de transferência de calor por convecção natural ( $h$ ) vai depender da geometria da parede do equipamento. Foram consideradas duas correlações: Parede plana vertical e parede cilíndrica horizontal. Em alguns equipamentos, como por exemplo, na torre de destilação, houve a necessidade de considerar as duas geometrias.

a) Parede plana vertical

$$h = \frac{Nu_L k}{L} \quad (\text{Eq. 6.15})$$

Onde, o número de Nusselt representa o gradiente de temperatura adimensional na superfície. Uma correlação que pode ser aplicada sobre toda a faixa de  $Ra_L$  está escrita na eq. 6.16.

$$Nu_L = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_L^{1/6}}{\left[ 1 + (0,492 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.16})$$

Sabendo que o número de Rayleigh,

$$Ra_L = \frac{g \beta (T_J - T_0) L^3}{\nu \alpha} \quad (\text{Eq. 6.17})$$

é baseado no comprimento característico  $L$  da parede.

Se as variações de massa específica forem devidas apenas às variações de temperatura, o termo pode ser relacionado a uma propriedade do fluido conhecida como o coeficiente de expansão térmica volumétrico.

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (\text{Eq. 6.18})$$

Essa propriedade termodinâmica do fluido fornece uma medida da quantidade na qual a massa específica varia em resposta a uma variação na temperatura a uma pressão constante. Segue que,

$$(\rho_\infty - \rho) \approx \rho \beta (T - T_\infty) \quad (\text{Eq. 6.19})$$

Onde, o coeficiente de expansão térmica volumétrico,  $\beta$ , para um gás ideal, é o inverso da temperatura absoluta. Para líquidos e gases não-ideais,  $\beta$  deve ser obtido das tabelas das propriedades apropriadas.

$$\beta = \frac{1}{T_J} \quad (\text{Eq. 6.20})$$

Sabendo que a temperatura absoluta é uma média da temperatura da superfície e do meio externo.

$$\bar{T}_J = \frac{T_J + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.21})$$

É importante lembrar que as equações são utilizadas para uma parede isotérmica (INCROPERA, 1998).

b) Parede cilíndrica horizontal

Para um cilindro isotérmico,

$$h = \frac{Nu_D k}{D} \quad (\text{Eq. 6.22})$$

Onde, o número de Nusselt,

$$Nu_D = \left\{ 0,60 + \frac{0,387 Ra_D^{1/6}}{\left[ 1 + (0,559 / Pr)^{9/16} \right]^{4/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.23})$$

e o número de Rayleigh,

$$Ra_D = \frac{g\beta(T_J - T_0)D^3}{\nu\alpha} \quad (\text{Eq. 6.24})$$

são baseados no diâmetro,  $D$ , do cilindro. A eq. 6.21 é recomendada para uma ampla faixa do número de Rayleigh:  $Ra_L \leq 10^{12}$ .

Onde, o coeficiente de expansão,  $\beta$ , é calculado do mesmo modo como na correlação para parede plana vertical.

#### 6.2.4 Cálculo do trabalho elétrico consumido

O cálculo do trabalho exercido pelo motor de agitação é calculado através do cálculo da potência ativa para uma ligação trifásica:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \quad (\text{Eq. 6.25})$$

Onde,

$$P_i = \frac{3 \cdot V_i}{\sqrt{3}} I_i \cos \varphi \quad (\text{Eq. 6.26})$$

Portanto,

$$W = \left[ \frac{3 \cdot V_1}{3^{1/2}} I_1 \cos \varphi + \frac{3 \cdot V_2}{3^{1/2}} I_2 \cos \varphi + \frac{3 \cdot V_3}{3^{1/2}} I_3 \cos \varphi \right] t \quad (\text{Eq. 6.27})$$

#### 6.2.5 Considerações gerais

As eficiências energéticas e exergéticas foram formuladas para cada etapa de maneira independente.

Durante as visitas técnicas houve dados que não puderam ser coletadas devido a falta de instrumento ou a falta de estrutura necessária. Então, foram feitas algumas considerações para suprir a necessidade de alguns cálculos. De uma maneira geral, podemos listar as considerações realizadas:

1- Nas equações da seção 6.3, aplicação do método matemático nas etapas, já estão adequadas as convenções de sinais para o fluxos de entrada e saída do calor trocado e do trabalho realizado.

2- Como o processo de produção da planta piloto não é um processo contínuo, mas em batelada, consideramos que as etapas se passam em regime permanente.

3- Foram desconsideradas as perdas energéticas nas tubulações.

4- A vazão da bomba da caldeira foi calculada, considerando que a energia trocada entre o óleo mineral e o equipamento  $i$ ,  $Q_{OM}$ , é igual a energia fornecida pela resistência da caldeira ao óleo mineral ( $POT_R$ ), menos a energia perdida pela parede da caldeira ( $Q_C$ ).

Assim:

$$\dot{Q}_{OM} = \dot{W}_R - Q_C \quad (\text{Eq. 6.28})$$

e

$$\dot{Q}_{OM} = \dot{m}_{OM} C_{p_{OM}} (T \text{ de entrada}_{OM} - T \text{ de saída}_{OM}) \quad (\text{Eq. 6.29})$$

5- Como alguns equipamentos não possuem revestimento externo, e devido a impossibilidade da medição de temperaturas internas, foi considerada a temperatura da parede do equipamento igual a temperatura interna do mesmo.

6- A composição em ácidos graxos do óleo bruto é igual a composição em ácidos graxos do óleo neutralizado, e do óleo semi-refinado. Ou seja, não houve degradação do óleo durante as etapas de preparação do óleo semi-refinado.

7- Devido a falta de valores tabelados de algumas propriedades na literatura, alguns valores foram utilizados com aproximação de substâncias com propriedades semelhantes. Por exemplo, foram utilizados os calores específicos dos ácidos graxos da composição do óleo como sendo igual aos ésteres de ácidos graxos do biodiesel.

8- Em alguns casos, não foram encontrados o valor da entalpia padrão de formação de algumas substâncias. Então, utilizamos as definições de entalpia de combustão e poder calorífico de uma substância a temperatura e pressão constante, para calcular as entalpias padrão de formação dessas substâncias, como mostram as equações abaixo:

A entalpia de combustão,  $h_c$ , expressa por unidade de massa de combustível, é definida como a diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes quando ocorre combustão completa a uma dada temperatura e pressão (VAN WYLEN, 1998).

Isto é,

$$h_c = \sum_{sai} n_i \{h_{f,i}^0 + [h_i(T, P) - h_i(T_0, P_0)]\} - \sum_{entra} n_i \{h_{f,i}^0 + [h_i(T, P) - h_i(T_0, P_0)]\} \quad (\text{Eq. 6.30})$$

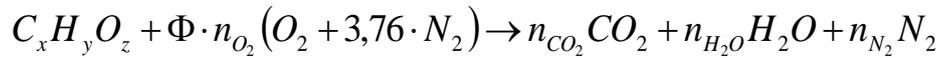
ou

$$h_c = \sum_{sai} n_i (h_{f,i}^0 + \Delta h_i) - \sum_{entra} n_i (h_{f,i}^0 + \Delta h_i) \quad (\text{Eq. 6.31})$$

O poder calorífico representa a quantidade de calor transferida da câmara durante a combustão, ou reação, a temperatura constante. No caso de pressão constante, ou processo de escoamento em regime permanente, concluímos, pela primeira lei da termodinâmica, que eles são iguais à entalpia de combustão com o sinal contrário. Por este motivo a quantidade de calor transferida é, algumas vezes, chamada de poder calorífico a pressão constante (VAN WYLEN, 1998). Assim,

$$PCI = \sum_{entra} n_i (h_{f,i}^0 + \Delta h_i) - \sum_{sai} n_i (h_{f,i}^0 + \Delta h_i) \quad (\text{Eq. 6.32})$$

A equação geral para a combustão de um combustível formado de C, H e O, com ar apresenta a seguinte forma:



Onde, os coeficientes relativos as substâncias são conhecidos como os coeficientes estequiométricos. A conservação das espécies químicas nos fornece a quantidade de ar teórico.

Sabendo que  $\Phi$  expressa a relação entre as quantidades de ar e combustível, para 100% de ar teórico,  $\Phi=1$ . Onde, A quantidade mínima de ar que fornece o oxigênio suficiente para a combustão completa do carbono, hidrogênio e quaisquer outros elementos do combustível que possam oxidar é chamada de ar teórico.

### 6.3 Aplicação da metodologia de cálculo em cada etapa

Aplicamos o volume de controle em cada etapa identificando os fluxos de massa, energéticos e exergéticos.

#### 6.3.1 Neutralização e filtragem do óleo bruto

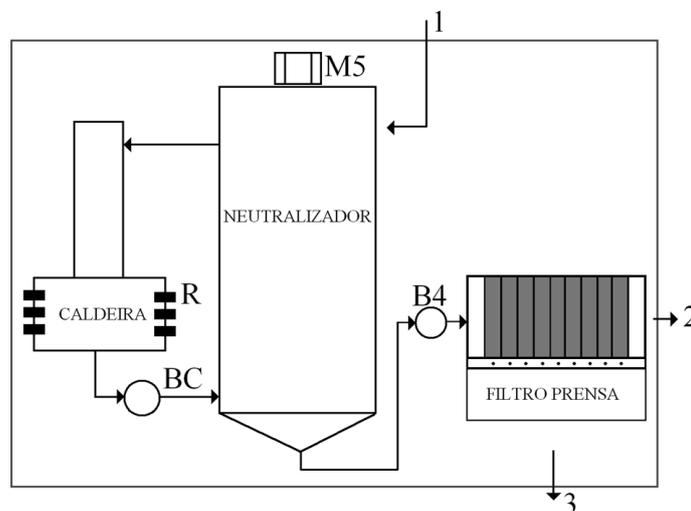


Figura 6.1 - Volume de controle no sistema de preparação do óleo neutralizado.

##### 6.3.1.1 Fluxos de entrada e saída

- 1- Óleo bruto (OB) +  $NaOH_{(aq)}$
- 2- Borra de neutralização
- 3- Óleo neutralizado (ON)

### 6.3.1.2 Equações utilizadas

#### a) Balanço exergético

$$\dot{E}x_d = -\left(1 - \frac{T_0}{T_N}\right)\dot{Q}_N - \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right)\dot{Q}_C + \dot{W}_{elétrico} + \dot{m}_1 e_1 - \dot{m}_2 e_2 - \dot{m}_3 e_3 \quad (\text{Eq. 6.33})$$

Onde,  $T_N$  é a temperatura na parede do neutralizador,  $T_C$  é a temperatura na parede da caldeira,  $Q_N$  é o calor perdido pela parede do neutralizador,  $Q_C$  é o calor perdido pela parede da caldeira,  $T_0$  é a temperatura de referência, e  $W_{elétrico}$  é a soma dos trabalhos consumidos gastos pelos acessórios na etapa.

#### b) Balanço energético

$$\dot{Q}_J - \dot{W}_{elétrico} = \dot{m}_1 h_1 - \dot{m}_2 h_2 - \dot{m}_3 h_3 \quad (\text{Eq. 6.34})$$

Onde,  $Q_J$  é a soma do calor perdido pelas paredes da etapa.

#### c) Exergias específicas

Para a mistura de Óleo bruto (OB) + NaOH<sub>(aq)</sub> em 1:

$$e_1^{ch} = x_{OB} \cdot e_{OB}^{ch} + x_{NaOH} \cdot e_{NaOH}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.35})$$

O valor da exergia química do NaOH<sub>(s)</sub> foi obtido na literatura (KOTAS, 1995), mas a exergia química do óleo bruto foi calculada a partir de sua composição elementar.

Considerando que o óleo bruto é formado de glicerina, óleo neutralizado e ácidos livres,

$$e_{OB}^{ch} = x_{ON} \cdot e_{ON}^{ch} + x_{AL} \cdot e_{AL}^{ch} + x_{Glicerina} \cdot e_{Glicerina}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.36})$$

Onde,

$$e_{ON}^{ch} = \varphi_{ON} \cdot PCI_{ON} \quad (\text{Eq. 6.37})$$

Sabendo que:

$$\varphi_{ON} = 1,0401 + 0,1728 \cdot \left(\frac{x_{ON}^H}{x_{ON}^C}\right) + 0,0432 \cdot \left(\frac{x_{ON}^O}{x_{ON}^C}\right) + \left(1 - 2,0628 \cdot \left(\frac{x_{ON}^H}{x_{ON}^C}\right)\right) \quad (\text{Eq. 6.38})$$

e

$$PCI_{ON} = 33900 \cdot x_{ON}^C + 141800 \cdot x_{ON}^H - 2440 \cdot (9 x_{ON}^H) \quad (\text{Eq. 6.39})$$

E, para o ácido livre,

$$e_{AL}^{ch} = \varphi_{AL} \cdot PCI_{AL} \quad (\text{Eq. 6.40})$$

Onde,

$$\varphi_{AL} = 1,0401 + 0,1728 \cdot \left(\frac{x_{AL}^H}{x_{AL}^C}\right) + 0,0432 \cdot \left(\frac{x_{AL}^O}{x_{AL}^C}\right) + \left(1 - 2,0628 \cdot \left(\frac{x_{AL}^H}{x_{AL}^C}\right)\right) \quad (\text{Eq. 6.41})$$

e

$$PCI_{AL} = 33900 \cdot x_{AL}^C + 141800 \cdot x_{AL}^H - 2440 \cdot (9 x_{AL}^H) \quad (\text{Eq. 6.42})$$

E, para a glicerina,

$$e_{Glicerina}^{ch} = \varphi_{Glicerina} \cdot PCI_{Glicerina} \quad (\text{Eq. 6.43})$$

Onde,

$$\varphi_{Glicerina} = 1,0401 + 0,1728 \cdot \left( \frac{x_{Glicerina}^H}{x_{Glicerina}^C} \right) + 0,0432 \cdot \left( \frac{x_{Glicerina}^O}{x_{Glicerina}^C} \right) + \left( 1 - 2,0628 \cdot \left( \frac{x_{Glicerina}^H}{x_{Glicerina}^C} \right) \right) \quad (\text{Eq. 6.44})$$

e

$$PCI_{Glicerina} = 33900 \cdot x_{Glicerina}^C + 141800 \cdot x_{Glicerina}^H - 2440 \cdot (9 x_{Glicerina}^H) \quad (\text{Eq. 6.45})$$

Para a borra de neutralização em 2:

$$e_{2}^{ch} = e_{BORRA}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.46})$$

Não foram encontrados dados referentes à exergia química da borra de neutralização na literatura. Então, a exergia química da borra foi formulada com aproximações através da informação que, em maior parte de sua composição, a borra é formada de água, ésteres sódicos de ácidos graxos (sabão) e do próprio óleo neutralizado (FRÉ, 2009). Assim,

$$e_{BORRA}^{ch} = x_{H_2O} \cdot e_{H_2O}^{ch} + x_{SABÃO} \cdot e_{SABÃO}^{ch} + x_{ON} \cdot e_{ON}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.47})$$

Onde, a exergia química do sabão foi calculada através da sua composição elementar.

$$e_{SABÃO}^{ch} = \varphi_{SABÃO} \cdot PCI_{SABÃO} \quad (\text{Eq. 6.48})$$

Onde,

$$\varphi_{SABÃO} = 1,0401 + 0,1728 \cdot \left( \frac{x_{SABÃO}^H}{x_{SABÃO}^C} \right) + 0,0432 \cdot \left( \frac{x_{SABÃO}^O}{x_{SABÃO}^C} \right) + \left( 1 - 2,0628 \cdot \left( \frac{x_{SABÃO}^H}{x_{SABÃO}^C} \right) \right) \quad (\text{Eq. 6.49})$$

e

$$PCI_{SABÃO} = 33900 \cdot x_{SABÃO}^C + 141800 \cdot x_{SABÃO}^H - 2440 \cdot (9 x_{SABÃO}^H) \quad (\text{Eq. 6.50})$$

Devido à falta de informação da composição em ésteres sódicos de ácidos graxos, como o óleo de algodão possui em maior percentual o ácido oléico, foi considerado que o ácido linoléico foi o ácido predominante na reação para a formação de sabão.

Para o óleo neutralizado em 3:

$$e_3^{ch} = e_{ON}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.51})$$

d) Entalpias específicas

Para a mistura de Óleo bruto (OB) + NaOH<sub>(aq)</sub> em 1:

$$h_1 = x_{OB} \cdot h_{OB} + x_{NaOH} \cdot h_{NaOH} \quad (\text{Eq. 6.52})$$

Onde,

$$h_{OB} = x_{AL} \cdot h_{AL} + x_{ON,1} \cdot h_{ON,1} + x_{glicerina} \cdot h_{glicerina} \quad (\text{Eq. 6.53})$$

Sabendo que:

$$h_{AL} = h_{f,AL} + \Delta h_{AL} \quad (\text{Eq. 6.54})$$

e

$$\Delta h_{AL} = Cp_{AL} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.55})$$

Onde,

$$h_{ON,1} = h_{f,ON} + \Delta h_{ON,1} \quad (\text{Eq. 6.56})$$

e

$$\Delta h_{ON,1} = Cp_{ON} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.57})$$

Onde,

$$\Delta h_{glicerina} = Cp_{glicerina} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.58})$$

e

$$h_{glicerina} = h_{f,glicerina} + \Delta h_{glicerina} \quad (\text{Eq. 6.59})$$

Do mesmo modo,

$$h_{NaOH} = h_{f,NaOH} + \Delta h_{NaOH} \quad (\text{Eq. 6.60})$$

Onde,

$$\Delta h_{NaOH} = Cp_{NaOH} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.61})$$

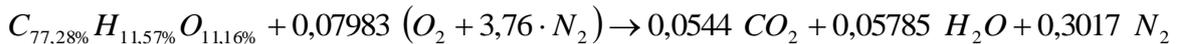
Enquanto os valores das entalpias de formação do NaOH<sub>(s)</sub> e da glicerina foram encontrados na literatura (VAN WYLEN, 1998), a entalpia de formação do óleo neutralizado foi calculada a partir do PCI do ON, através da equação a seguir.

$$PCI_{ON} = [0,0544 (h_{f,CO_2} + \Delta h_{CO_2}) + 0,05785 (h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O}) + 0,3017 (h_{f,N_2} + \Delta h_{N_2})] - [(h_{f,ON} + \Delta h_{ON}) + 0,07983 (h_{f,O_2} + \Delta h_{O_2}) + 3,76 \cdot 0,07983 (h_{f,N_2} + \Delta h_{N_2})] \quad (\text{Eq. 6.62})$$

Reescrevendo:

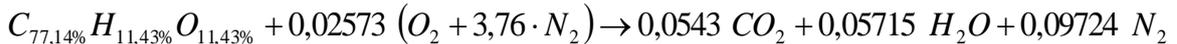
$$PCI_{ON} = [0,0544 (h_{f,CO_2}) + 0,05785 (h_{f,H_2O})] - [(h_{f,ON})] \quad (\text{Eq. 6.63})$$

A equação foi formulada a partir de sua combustão estequiométrica com 100% ar teórico, apresentando a seguinte forma:



Onde, a fórmula molecular do ON foi encontrada a partir da sua fórmula percentual e sua fórmula mínima.

Como a entalpia de formação do ácido linoléico não foi encontrada na literatura, calculamos da mesma forma que a entalpia de formação do ON, relacionando o valor do PCI do AL, dada a reação química de combustão do AL com 100% ar teórico, apresentando a seguinte forma:



Assim,

$$PCI_{AL} = [0,0543 (h_{f,CO_2} + \Delta h_{CO_2}) + 0,05715 (h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O}) + 0,09724 (h_{f,N_2} + \Delta h_{N_2})] - [(h_{f,AL} + \Delta h_{AL}) + 0,02573 (h_{f,O_2} + \Delta h_{O_2}) + 3,76 \cdot 0,02573 (h_{f,N_2} + \Delta h_{N_2})] \quad (\text{Eq. 6.64})$$

Reescrevendo:

$$PCI_{AL} = [0,0543(h_{f,CO_2}) + 0,05715(h_{f,H_2O})] - [(h_{f,AL})] \quad (\text{Eq. 6.65})$$

Para a borra de neutralização em 2:

$$h_2 = h_{BORRA} = x_{H_2O} \cdot h_{H_2O} + x_{SABÃO} \cdot h_{SABÃO} + x_{ON} \cdot h_{ON,2} \quad (\text{Eq. 6.66})$$

Sabendo que:

$$h_{H_2O} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O} \quad (\text{Eq. 6.67})$$

Onde,

$$\Delta h_{H_2O} = Cp_{H_2O} \cdot (T_2 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.68})$$

e

$$h_{SABÃO} = h_{f,SABÃO} + \Delta h_{SABÃO} \quad (\text{Eq. 6.69})$$

Onde,

$$\Delta h_{SABÃO} = Cp_{SABÃO} \cdot (T_2 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.70})$$

e

$$h_{ON,2} = h_{f,ON} + \Delta h_{ON,2} \quad (\text{Eq. 6.71})$$

Onde,

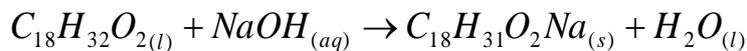
$$\Delta h_{ON,2} = Cp_{ON} \cdot (T_2 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.72})$$

Enquanto o valor da entalpia de formação da água foi encontrado na literatura (VAN WYLEN, 1998), as entalpias de formação do óleo neutralizado e da borra de neutralização foram calculadas.

A entalpia de formação da borra foi calculada a partir do calor de reação. O calor de reação da formação da borra foi calculado conhecendo o calor cedido pelo óleo mineral ao neutralizador, e o calor perdido pelo neutralizado, pela equação:

$$Q_{reação} = Q_{OM} - Q_N \quad (\text{Eq. 6.73})$$

Na reação de formação da borra de neutralização foi considerado que toda massa de ácidos livres são formados apenas de ácidos linoléicos, devido a falta de informação sobre a composição dos ácidos livres.



Assim,

$$Q_{reação} = (h_{f,BORRA} + \Delta h_{BORRA}) + (h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O}) - (h_{f,AL} + \Delta h_{AL}) - (h_{f,NaOH} + \Delta h_{NaOH}) \quad (\text{Eq. 6.74})$$

Reescrevendo:

$$Q_{reação} = (h_{f,BORRA}) + (h_{f,H_2O}) - (h_{f,AL}) - (h_{f,NaOH}) \quad (\text{Eq. 6.75})$$

Para o óleo neutralizado em 3:

$$h_3 = h_{ON,3} \quad (\text{Eq. 6.76})$$

Sabendo que:

$$h_{ON,3} = h_{f,ON} + \Delta h_{ON,3} \quad (\text{Eq. 6.77})$$

Onde,

$$\Delta h_{ON,3} = Cp_{ON} \cdot (T_3 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.78})$$

e) Calor específico ( $Cp$ )

O calor específico da mistura foi dado como uma relação dos calores específicos de cada componente da mistura e suas frações.

$$Cp_1 = x_{glicerina} \cdot Cp_{glicerina} + x_{OB} \cdot Cp_{OB} + x_{NaOH} \cdot Cp_{NaOH} \quad (\text{Eq. 6.79})$$

$$Cp_2 = Cp_{BORRA} \quad (\text{Eq. 6.80})$$

$$Cp_3 = Cp_{ON} \quad (\text{Eq. 6.81})$$

Onde,

$$Cp_{OB} = x_{AL} \cdot Cp_{AL} + x_{ON} Cp_{ON} \quad (\text{Eq. 6.82})$$

Do mesmo modo que a exergia química, o calor específico da borra foi calculado através de sua composição em umidade, sabão e óleo neutralizado.

$$Cp_{BORRA} = x_{H_2O} \cdot Cp_{H_2O} + x_{SABÃO} \cdot Cp_{SABÃO} + x_{ON} \cdot Cp_{ON} \quad (\text{Eq. 6.83})$$

Os valores do calor específico do hidróxido de sódio, do sabão foram encontrados na literatura. O valor do calor específico do óleo neutralizado foi calculado a partir do percentual dos ácidos graxos de sua composição multiplicada pelo calor específico de cada ácido graxo.

$$Cp_{ON} = x_{ON}^{C14} \cdot Cp_{C14} + x_{ON}^{C160} \cdot Cp_{C160} + x_{ON}^{C161} \cdot Cp_{C161} + x_{ON}^{C180} \cdot Cp_{C180} + x_{ON}^{C181} \cdot Cp_{C181} + x_{ON}^{C182} \cdot Cp_{C182} \quad (\text{Eq. 6.84})$$

f) Perdas de calor pelas paredes

Nesta etapa, o calor perdido total será a soma do calor perdido pela parede do neutralizador e pela parede da caldeira.

$$\{Q_j\} = \{Q_N\} + \{Q_C\} \quad (\text{Eq. 6.85})$$

Assim,

$$Q_N = Q_{conv,N} + Q_{rad,N} \quad (\text{Eq. 6.86})$$

Onde,

$$Q_{conv,N} = A_N h_N (T_N - T_0) \quad (\text{Eq. 6.87})$$

e

$$Q_{rad,N} = A_N \varepsilon \sigma (T_N^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.88})$$

Do mesmo modo,

$$Q_C = Q_{conv,C} + Q_{rad,C} \quad (\text{Eq. 6.89})$$

Onde,

$$Q_{conv,C} = Q_{conv,C,cil} + Q_{conv,C,vert1} + Q_{conv,C,vert2} \quad (\text{Eq. 6.90})$$

e

$$Q_{rad,C} = Q_{rad,C,cil} + Q_{rad,C,vert1} + Q_{rad,C,vert2} \quad (\text{Eq. 6.91})$$

Assim,

$$Q_{conv,C,cil} = A_{C,cil} h_{C,cil} (T_C - T_0) \quad (\text{Eq. 6.92})$$

e

$$Q_{rad,C,cil} = A_{C,cil} \varepsilon \sigma (T_C^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.93})$$

Para o cilindro vertical,

$$Q_{conv,C,vert1} = A_{C,vert1} h_{C,vert1} (T_C - T_0) \quad (\text{Eq. 6.94})$$

e

$$Q_{rad,C,vert1} = A_{C,vert1} \varepsilon \sigma (T_C^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.95})$$

Para a face vertical do cilindro horizontal,

$$Q_{conv,C,vert2} = A_{C,vert2} h_{C,vert2} (T_C - T_0) \quad (\text{Eq. 6.96})$$

e

$$Q_{rad,C,vert2} = A_{C,vert2} \varepsilon \sigma (T_C^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.97})$$

No cálculo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção natural foi utilizada a correlação para parede plana vertical no neutralizador. Na caldeira, foram utilizadas as correlações para parede plana vertical nas faces verticais, e cilindro horizontal.

$$h_N = \frac{Nu_{L,N} k}{L_N} \quad (\text{Eq. 6.98})$$

Onde,

$$Nu_{L,N} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,N}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.99})$$

Onde,

$$Ra_{L,N} = \frac{g \beta_N (T_N - T_0) L_N^3}{\nu \alpha} \quad (\text{Eq. 6.100})$$

Onde,

$$\beta_N = \frac{1}{\bar{T}_N} \quad (\text{Eq. 6.101})$$

e

$$\bar{T}_N = \frac{T_N + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.102})$$

Para o cilindro horizontal da caldeira:

$$h_{C,cil} = \frac{Nu_{D_2} k}{D_2} \quad (\text{Eq. 6.103})$$

Onde,

$$Nu_{D_2} = \left\{ 0,60 + \frac{0,387 Ra_{D_2}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,559 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.104})$$

Onde,

$$Ra_{D_2} = \frac{g\beta_c(T_c - T_0)D_2^3}{\nu\alpha} \quad (\text{Eq. 6.105})$$

Onde,

$$\beta_c = \frac{1}{\bar{T}_c} \quad (\text{Eq. 6.106})$$

e

$$\bar{T}_c = \frac{T_c + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.107})$$

Para o cilindro vertical da caldeira:

$$h_{C,vert1} = \frac{Nu_{L,vert1}k}{L_1} \quad (\text{Eq. 6.108})$$

Onde,

$$Nu_{L,vert1} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,vert1}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.109})$$

Onde,

$$Ra_{L,vert1} = \frac{g\beta_c(T_c - T_0)L_1^3}{\nu\alpha} \quad (\text{Eq. 6.110})$$

Para a face vertical do cilindro horizontal da caldeira:

$$h_{C,vert2} = \frac{Nu_{L,vert2}k}{D_2} \quad (\text{Eq. 6.111})$$

Onde,

$$Nu_{L,vert2} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,vert2}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.112})$$

Onde,

$$Ra_{L,vert2} = \frac{g\beta_c(T_c - T_0)D_2^3}{\nu\alpha} \quad (\text{Eq. 6.113})$$

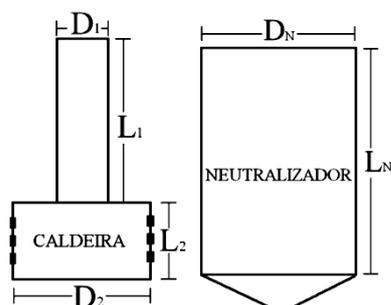


Figura 6.2 - Dimensões dos equipamentos da etapa de semi-refino do óleo.

Observando a figura 6.2, foram calculadas as áreas das paredes do neutralizador e da caldeira imersas no fluxo de ar.

$$A_N = L_N D_N \quad (\text{Eq. 6.114})$$

$$A_{C,cil} = \pi L_2 D_2 - \pi \frac{D_1^2}{4} \quad (\text{Eq. 6.115})$$

$$A_{C,vert1} = L_1 D_1 \quad (\text{Eq. 6.116})$$

$$A_{C,vert2} = \pi \frac{D_2^2}{4} \quad (\text{Eq. 6.117})$$

Os valores de  $k$ ,  $Pr$ ,  $\nu$  e  $\alpha$  foram obtidos na literatura conhecendo a temperatura do fluxo de ar no ambiente.

g) Cálculo do trabalho ( $W$ )

Nesta etapa temos o trabalho do motor de agitação do neutralizador ( $M5$ ), da bomba da caldeira ( $BC$ ), das resistências elétricas da caldeira ( $R$ ) e da bomba circulação do filtro prensa ( $B4$ ).

$$W = W_{M5} + W_{BC} + W_{B4} + W_R \quad (\text{Eq. 6.118})$$

h) Eficiência energética (EEN)

$$EEN, \% = \frac{(\dot{Q}_{OM} - \dot{Q}_N)}{\dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.119})$$

i) Eficiência exergética (EEX)

$$EEX, \% = \frac{(\dot{m}_1 e_1 + \dot{W}_{elétrico} - \dot{E}x_d)}{\dot{m}_1 e_1 + \dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.120})$$

### 6.3.2 Desumidificação do óleo neutralizado

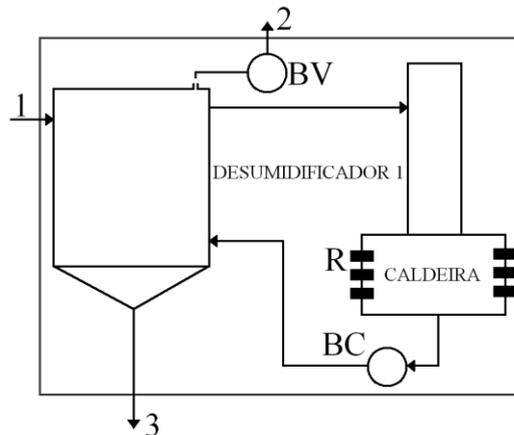


Figura 6.3 - Volume de controle na desumidificação do óleo neutralizado.

#### 6.3.2.1 Fluxos de entrada e saída

- 1- Óleo neutralizado + Água<sub>(l)</sub>
- 2- Água<sub>(vapor)</sub>
- 3- Óleo semi-refinado (OSR)

### 6.3.2.2 Equações utilizadas

#### a) Balanço exerético

$$\dot{E}x_d = -\left(1 - \frac{T_0}{T_D}\right)\dot{Q}_D - \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right)\dot{Q}_C + \dot{W}_{elétrico} + \dot{m}_1 e_1 - \dot{m}_2 e_2 - \dot{m}_3 e_3 \quad (\text{Eq. 6.121})$$

Onde,  $T_D$  é a temperatura na parede do desumidificador,  $Q_D$  é o calor perdido pela parede do desumidificador.

#### b) Balanço energético

$$\dot{Q}_J - \dot{W}_{elétrico} = \dot{m}_1 h_1 - \dot{m}_2 h_2 - \dot{m}_3 h_3 \quad (\text{Eq. 6.122})$$

Onde,  $Q_J$  é a soma do calor perdido pelas paredes da etapa.

#### c) Exergias específicas

Para a mistura de óleo neutralizado + água<sub>(l)</sub> em 1:

$$e_1^{ch} = x_{ON} \cdot e_{ON}^{ch} + x_{H_2O} \cdot e_{H_2O,l}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.123})$$

O valor da exergia química da água foi obtido na literatura (KOTAS, 1995), mas a exergia química do óleo neutralizado foi calculada a partir de sua composição elementar do mesmo que no item 6.3.1.

Para a água<sub>(vapor)</sub> em 2:

$$e_2^{ch} = e_{H_2O,v}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.124})$$

Para exergia química do vapor da água foi utilizado um valor dado na literatura (KOTAS, 1995).

Para o OSR em 3:

$$e_3^{ch} = e_{OSR}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.125})$$

Como foi dito anteriormente, a composição em ácidos graxos do óleo neutralizado é igual a composição do óleo semi-refinado. Então, o percentual de carbono, hidrogênio e oxigênio é igual no óleo bruto e no óleo neutralizado. Assim, podemos dizer que:

$$e_{ON}^{ch} = e_{OSR}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.126})$$

#### d) Entalpias específicas

Para a mistura de óleo neutralizado + água<sub>(l)</sub> em 1:

$$h_1 = x_{ON} \cdot h_{ON,1} + x_{H_2O} \cdot h_{H_2O,1} \quad (\text{Eq. 6.127})$$

Sabendo que:

$$h_{ON,1} = h_{f,ON} + \Delta h_{ON,1} \quad (\text{Eq. 6.128})$$

Onde,

$$\Delta h_{ON,1} = Cp_{ON} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.129})$$

e

$$h_{H_2O,1} = h_{f,H_2O,l} + \Delta h_{H_2O,1} \quad (\text{Eq. 6.130})$$

Onde,

$$\Delta h_{H_2O,l} = Cp_{H_2O,l} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.131})$$

Enquanto o valor da entalpia de formação da água foi encontrado na literatura (VAN WYLEN, 1998), a entalpia de formação do óleo neutralizado, como foi dito anteriormente, foi calculada no item 6.3.1.

Para a água<sub>(vapor)</sub> em 2:

$$h_2 = h_{H_2O,2} \quad (\text{Eq. 6.132})$$

Sabendo que:

$$h_{H_2O,2} = h_{f,H_2O,v} + \Delta h_{H_2O,2} \quad (\text{Eq. 6.133})$$

Onde,

$$\Delta h_{H_2O,2} = Cp_{H_2O,v} \cdot (T_2 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.134})$$

Para o OSR em 3:

$$h_3 = h_{ON,3} \quad (\text{Eq. 6.135})$$

Sabendo que:

$$h_{ON,3} = h_{f,ON} + \Delta h_{ON,3} \quad (\text{Eq. 6.136})$$

Onde,

$$\Delta h_{ON,3} = Cp_{ON} \cdot (T_3 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.137})$$

e) Calor específico ( $Cp$ )

O calor específico da mistura foi dado como uma relação dos calores específicos de cada componente da mistura e suas frações.

$$Cp_1 = x_{ON} \cdot Cp_{ON} + x_{H_2O} \cdot Cp_{H_2O,l} \quad (\text{Eq. 6.138})$$

$$Cp_2 = Cp_{H_2O,v} \quad (\text{Eq. 6.139})$$

$$Cp_3 = Cp_{OSR} \quad (\text{Eq. 6.140})$$

Então, como a composição em ácidos graxos do óleo neutralizado é igual a do óleo semi-refinado, podemos considerar que:

$$Cp_{OSR} = Cp_{ON} \quad (\text{Eq. 6.141})$$

f) Perdas de calor pelas paredes

Nesta etapa, o calor perdido total será a soma do calor perdido pela parede do desumidificador 1 e pela parede da caldeira.

$$\{Q_j\} = \{Q_D\} + \{Q_C\} \quad (\text{Eq. 6.142})$$

Onde,

$$Q_D = Q_{conv,D} + Q_{rad,D} \quad (\text{Eq. 6.143})$$

Assim,

$$Q_{conv,D} = A_D h_D (T_D - T_0) \quad (\text{Eq. 6.144})$$

e

$$Q_{rad,D} = A_D \varepsilon \sigma (T_D^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.145})$$

O calor perdido pela parede da caldeira para o escoamento externo é calculado do mesmo modo que na etapa da neutralização do óleo visto no item anterior.

No cálculo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção natural foi utilizada a correlação para parede plana vertical no desumidificador.

$$h_D = \frac{Nu_{L,D} k}{L_D} \quad (\text{Eq. 6.146})$$

Onde,

$$Nu_{L,D} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,D}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.147})$$

Onde,

$$Ra_{L,D} = \frac{g \beta_D (T_D - T_0) L_D^3}{\nu \alpha} \quad (\text{Eq. 6.148})$$

Onde,

$$\beta_D = \frac{1}{\bar{T}_D} \quad (\text{Eq. 6.149})$$

e

$$\bar{T}_D = \frac{T_D + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.150})$$

g) Cálculo do trabalho ( $W$ )

Nesta etapa temos o trabalho da bomba a vácuo ( $BV$ ), da bomba da caldeira ( $BC$ ) e das resistências elétricas da caldeira ( $R$ ).

$$W = W_{BV} + W_{BC} + W_R \quad (\text{Eq. 6.151})$$

h) Eficiência energética (EEN)

$$EEN, \% = \frac{(\dot{Q}_{OM} - \dot{Q}_D)}{POT} \quad (\text{Eq. 6.152})$$

i) Eficiência exergética (EEX)

$$EEX, \% = \frac{(\dot{m}_1 e_1 + POT - \dot{e}_d)}{\dot{m}_1 e_1 + POT} \quad (\text{Eq. 6.153})$$

### 6.3.3 Tanque de mistura – Preparação da solução de catalisador

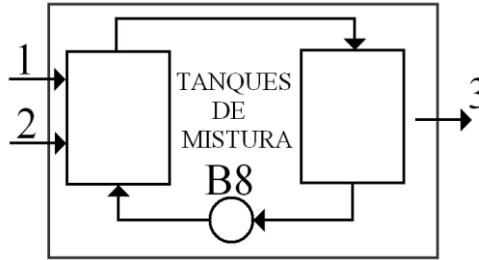


Figura 6.4 - Volume de controle no tanque de mistura de preparação do catalisador.

#### 6.3.3.1 Fluxos de entrada e saída

- 1- NaOH<sub>(s)</sub>
- 2- Álcool Anidro (OH)
- 3- Solução catalisadora (SC)

#### 6.3.3.2 Equações utilizadas

##### a) Balanço exergético

$$\dot{E}x_d = -\left(1 - \frac{T_0}{T_T}\right)\dot{Q}_T + \dot{W}_{elétrico} + \dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 - \dot{m}_3 e_3 \quad (\text{Eq. 6.154})$$

Onde,  $T_T$  é a temperatura na parede do tanque de preparação do catalisador e  $Q_T$  é o calor perdido pela parede do tanque.

##### b) Balanço energético

$$\dot{Q}_T - \dot{W}_{elétrico} = \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 - \dot{m}_3 h_3 \quad (\text{Eq. 6.155})$$

##### c) Exergias específicas

Para o NaOH<sub>(s)</sub> em 1:

$$e_1^{ch} = e_{NaOH}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.156})$$

Para o álcool Anidro em 2:

$$e_2^{ch} = e_{OH}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.157})$$

A exergia química do metanol foi calculada a partir de sua composição elementar.

$$e_{OH}^{ch} = \varphi_{OH} \cdot PCI_{OH} \quad (\text{Eq. 6.158})$$

Onde,

$$\varphi_{OH} = 1,0401 + 0,1728 \cdot \left(\frac{x_{OH}^H}{x_{OH}^C}\right) + 0,0432 \cdot \left(\frac{x_{OH}^O}{x_{OH}^C}\right) + \left(1 - 2,0628 \cdot \left(\frac{x_{OH}^H}{x_{OH}^C}\right)\right) \quad (\text{Eq. 6.159})$$

e

$$PCI_{OH} = 33900 \cdot x_{OH}^C + 141800 \cdot x_{OH}^H - 2440 \cdot (9x_{OH}^H) \quad (\text{Eq. 6.160})$$

Para a SC em 3:

$$e_3^{ch} = e_{SC}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.161})$$

Pela falta de dados na literatura com relação a exergia química do produto da reação do álcool e o hidróxido de sódio anidro, metóxido de sódio, foi considerado que a exergia química da solução catalisadora é aproximadamente a soma das frações das exergias químicas dos reagentes.

$$e_{SC}^{ch} = x_{OH} \cdot e_{OH}^{ch} + x_{NaOH} \cdot e_{NaOH}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.40})$$

d) Entalpias específicas

Para o NaOH<sub>(s)</sub> em 1:

$$h_1 = h_{NaOH,1} \quad (\text{Eq. 6.41})$$

Onde,

$$h_{NaOH,1} = h_{f,NaOH} + \Delta h_{NaOH,1} \quad (\text{Eq. 6.42})$$

e

$$\Delta h_{NaOH,1} = Cp_{NaOH} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.165})$$

O valor da entalpia de formação do NaOH<sub>(s)</sub> foi encontrado na literatura (VAN WYLEN, 1998).

Para o álcool Anidro em 2:

$$h_2 = h_{OH,2} \quad (\text{Eq. 6.166})$$

Onde,

$$\Delta h_{OH,2} = Cp_{OH} \cdot (T_2 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.167})$$

O valor da entalpia de formação do álcool metílico anidro foi encontrado na literatura (VAN WYLEN, 1998).

Para a SC em 3:

$$h_3 = h_{SC} = x_{OH} \cdot h_{OH,3} + x_{NaOH} \cdot h_{NaOH,3} \quad (\text{Eq. 6.168})$$

Sabendo que:

$$h_{OH,3} = h_{f,OH} + \Delta h_{OH,3} \quad (\text{Eq. 6.169})$$

Onde,

$$\Delta h_{OH,3} = Cp_{OH} \cdot (T_3 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.43})$$

e

$$h_{NaOH,3} = h_{f,NaOH} + \Delta h_{NaOH,3} \quad (\text{Eq. 6.171})$$

Onde,

$$\Delta h_{NaOH,3} = Cp_{OH} \cdot (T_3 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.44})$$

e) Calor específico (*Cp*)

Os valores do calor específico do hidróxido de sódio anidro e do metanol anidro foram encontrados na literatura (VAN WYLEN, 1998).

$$Cp_1 = Cp_{OH} \quad (\text{Eq. 6.173})$$

$$Cp_2 = Cp_{NaOH} \quad (\text{Eq. 6.174})$$

$$Cp_3 = Cp_{SC} \quad (\text{Eq. 6.175})$$

O valor do calor específico da solução catalisadora foi calculado a partir da soma das frações dos calores específicos dos reagentes da mistura.

$$Cp_{SC} = x_{OH} \cdot Cp_{OH} + x_{NaOH} \cdot Cp_{NaOH} \quad (\text{Eq. 6.176})$$

f) Perdas de calor pelas paredes

Nesta etapa, o calor perdido total será a soma do calor perdido pela parede do tanque de preparação da solução catalisadora.

$$Q_T = Q_{conv,T} + Q_{rad,T} \quad (\text{Eq. 6.177})$$

Onde,

$$Q_{conv,T} = A_T h_T (T_T - T_0) \quad (\text{Eq. 6.178})$$

e

$$Q_{rad,T} = A_T \varepsilon \sigma (T_T^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.179})$$

No cálculo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção natural foi utilizada a correlação para parede plana vertical no tanque.

$$h_T = \frac{Nu_{L,T} k}{L_T} \quad (\text{Eq. 6.180})$$

Onde,

$$Nu_{L,T} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,T}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.181})$$

Onde,

$$Ra_{L,T} = \frac{g \beta_T (T_T - T_0) L_T^3}{\nu \alpha} \quad (\text{Eq. 6.182})$$

Onde,

$$\beta_T = \frac{1}{\bar{T}_T} \quad (\text{Eq. 6.183})$$

e

$$\bar{T}_T = \frac{T_T + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.184})$$

g) Cálculo do trabalho ( $W$ )

Nesta etapa temos o trabalho da bomba circulação do tanque de mistura ( $B8$ ).

$$W = W_{B8} \quad (\text{Eq. 6.185})$$

h) Eficiência energética (EEN)

$$EEN, \% = \frac{(\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 + \dot{W}_{elétrico} - \dot{Q}_J)}{\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 + \dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.186})$$

i) Eficiência exergética (EEX)

$$EEX, \% = \frac{(\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + \dot{W}_{elétrico} - \dot{E}x_d)}{\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + \dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.187})$$

### 6.3.4. Transesterificação

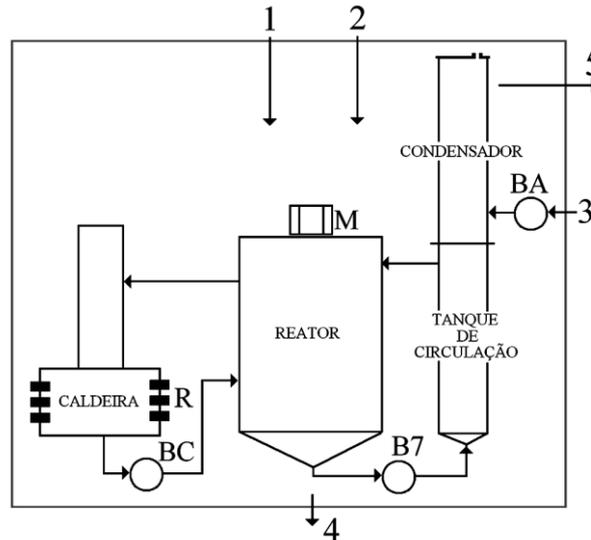


Figura 6.5 - Volume de controle no sistema para a reação de transesterificação.

#### 6.3.4.1 Fluxos de entrada e saída

- 1- Óleo Semi-refinado (OSR)
- 2- Solução catalisadora (SC)
- 3- Água<sub>(l)</sub>
- 4- FL + FP
- 5- Água<sub>(l)</sub>

#### 6.3.4.2 Equações utilizadas

a) Balanço exergético

$$\dot{E}x_d = -\left(1 - \frac{T_0}{T_R}\right)\dot{Q}_R - \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right)\dot{Q}_C - \left(1 - \frac{T_0}{T_{COND}}\right)\dot{Q}_{COND} - \left(1 - \frac{T_0}{T_{TC}}\right)\dot{Q}_{TC} + \dot{W}_{elétrico} + \dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + \dot{m}_3 e_3 - \dot{m}_4 e_4 - \dot{m}_5 e_5 \quad (\text{Eq. 6.188})$$

Onde,  $T_R$  é a temperatura na parede do reator,  $Q_R$  é o calor perdido pela parede do reator,  $T_{COND}$  é a temperatura na parede do reator,  $Q_{COND}$  é o calor perdido pela parede do reator.

b) Balanço energético

$$\dot{Q}_J - \dot{W}_{elétrico} = \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_3 h_3 - \dot{m}_4 h_4 - \dot{m}_5 h_5 \quad (\text{Eq. 6.189})$$

Onde,  $Q_J$  é a soma do calor perdido pelas paredes da etapa.

c) Exergias específicas

Para o OSR em 1:

$$e_1^{ch} = e_{OSR}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.190})$$

O valor da exergia química do OSR foi calculado metodologia no item 6.3.2.

Para a SC em 2:

$$e_2^{ch} = e_{SC}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.191})$$

A exergia química da SC foi calculada no item 6.3.3.

Para a água<sub>(l)</sub> em 3:

$$e_3^{ch} = e_{H_2O,l}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.192})$$

A exergia química da água líquida foi encontrada na literatura (KOTAS, 1995).

Para a mistura de FL + FP em 4:

$$e_4^{ch} = x_{FL} \cdot e_{FL}^{ch} + x_{FP} \cdot e_{FP}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.193})$$

Onde,

$$e_{FP}^{ch} = x_{GLICERINA} \cdot e_{GLICERINA}^{ch} + x_{OH} \cdot e_{OH}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.194})$$

E, conhecendo a composição em ácidos graxos do óleo utilizado para produção do biodiesel, podemos prever a composição elementar do biodiesel. Considerando que o percentual de carbono, hidrogênio e oxigênio é igual na fase leve e no biodiesel, calculamos a exergia química da fase leve. Assim, podemos dizer que:

$$e_{FL}^{ch} = \varphi_{FL} \cdot PCI_{FL} \quad (\text{Eq. 6.195})$$

Onde,

$$\varphi_{FL} = 1,0401 + 0,1728 \cdot \left( \frac{x_{FL}^H}{x_{FL}^C} \right) + 0,0432 \cdot \left( \frac{x_{FL}^O}{x_{FL}^C} \right) + \left( 1 - 2,0628 \cdot \left( \frac{x_{FL}^H}{x_{FL}^C} \right) \right) \quad (\text{Eq. 6.196})$$

e

$$PCI_{FL} = 33900 \cdot x_{FL}^C + 141800 \cdot x_{FL}^H - 2440 \cdot (9 x_{FL}^H) \quad (\text{Eq. 6.197})$$

Conhecendo a composição elementar da glicerina, foi calculada sua exergia química.

$$e_{FP}^{ch} = \varphi_{FP} \cdot PCI_{FP} \quad (\text{Eq. 6.198})$$

Onde,

$$\varphi_{FP} = 1,0401 + 0,1728 \cdot \left( \frac{x_{FP}^H}{x_{FP}^C} \right) + 0,0432 \cdot \left( \frac{x_{FP}^O}{x_{FP}^C} \right) + \left( 1 - 2,0628 \cdot \left( \frac{x_{FP}^H}{x_{FP}^C} \right) \right) \quad (\text{Eq. 6.199})$$

e

$$PCI_{FP} = 33900 \cdot x_{FP}^C + 141800 \cdot x_{FP}^H - 2440 \cdot (9 x_{FP}^H) \quad (\text{Eq. 6.200})$$

Para a água<sub>(l)</sub> em 5:

$$e_5^{ch} = e_{H_2O,l}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.201})$$

d) Entalpias específicas

Para o OSR em 1:

$$h_1 = h_{OSR} \quad (\text{Eq. 6.202})$$

Sabendo que,

$$h_{OSR} = h_{f,OSR} + \Delta h_{OSR} \quad (\text{Eq. 6.203})$$

e

$$\Delta h_{OSR} = Cp_{OSR} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.204})$$

Como consideramos a composição elementar do óleo semi-refinado igual a do óleo neutralizado,

$$h_{f,OSR} = h_{f,ON} \quad (\text{Eq. 6.205})$$

Para a SC em 2:

$$h_2 = h_{SC} = x_{OH} \cdot h_{OH} + x_{NaOH} \cdot h_{NaOH} \quad (\text{Eq. 6.206})$$

Sabendo que,

$$h_{OH} = h_{f,OH} + \Delta h_{OH} \quad (\text{Eq. 6.207})$$

Onde,

$$\Delta h_{OH} = Cp_{OH} \cdot (T_2 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.208})$$

e

$$h_{NaOH} = h_{f,NaOH} + \Delta h_{NaOH} \quad (\text{Eq. 6.209})$$

Onde,

$$\Delta h_{NaOH} = Cp_{NaOH} \cdot (T_2 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.210})$$

Para a água<sub>(l)</sub> em 3:

$$h_3 = h_{H_2O,3} \quad (\text{Eq. 6.211})$$

Onde,

$$h_{H_2O,3} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,3} \quad (\text{Eq. 6.212})$$

e

$$\Delta h_{H_2O,3} = Cp_{H_2O} \cdot (T_3 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.213})$$

Como foi dito anteriormente, a entalpia de formação da água no estado líquido foi encontrada na literatura.

Para a mistura de FL + FP em 4:

$$h_4 = x_{FL} \cdot h_{FL} + x_{FP} \cdot h_{FP} \quad (\text{Eq. 6.214})$$

Sabendo que,

$$h_{FL} = h_{f,FL} + \Delta h_{FL} \quad (\text{Eq. 6.215})$$

Onde,

$$\Delta h_{FL} = Cp_{FL} \cdot (T_4 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.216})$$

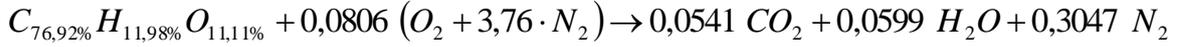
e

$$h_{FP} = h_{f,FP} + \Delta h_{FP} \quad (\text{Eq. 6.217})$$

Onde,

$$\Delta h_{FP} = Cp_{FP} \cdot (T_4 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.218})$$

Enquanto a entalpia da glicerina, considerando somente a glicerina da fase pesada, foi encontrada na literatura, a entalpia de formação da fase leve foi calculada da mesma forma que a entalpia de formação do ON, relacionando o valor do PCI, dada a reação química de combustão do AC com 100% ar teórico, apresentando a seguinte forma:



Assim,

$$PCI_{FL} = [0,0541(h_{f,CO_2} + \Delta h_{CO_2}) + 0,0599(h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O}) + 0,3047(h_{f,N_2} + \Delta h_{N_2})] - \\ - [(h_{f,AC} + \Delta h_{AC}) + 0,0806(h_{f,O_2} + \Delta h_{O_2}) + 3,76 \cdot 0,0806(h_{f,N_2} + \Delta h_{N_2})] \quad (\text{Eq. 6.219})$$

Reescrevendo,

$$PCI_{FL} = [0,0541(h_{f,CO_2}) + 0,0599(h_{f,H_2O})] - [(h_{f,AC})] \quad (\text{Eq. 6.220})$$

Para a água<sub>(l)</sub> em 5:

$$h_5 = h_{H_2O,5} \quad (\text{Eq. 6.221})$$

Sabendo que,

$$h_{H_2O,5} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,5} \quad (\text{Eq. 6.222})$$

e

$$\Delta h_{H_2O,5} = Cp_{H_2O} \cdot (T_5 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.223})$$

Como foi dito anteriormente, a entalpia de formação da água no estado líquido foi encontrada na literatura.

e) Calor específico ( $Cp$ )

O calor específico da mistura foi dado como uma relação dos calores específicos de cada componente da mistura e suas frações.

$$Cp_1 = Cp_{OSR} \quad (\text{Eq. 6.224})$$

$$Cp_2 = Cp_{SC} \quad (\text{Eq. 6.225})$$

$$Cp_3 = Cp_{H_2O(l)} \quad (\text{Eq. 6.226})$$

$$Cp_4 = x_{FL} \cdot Cp_{FL} + x_{FP} \cdot Cp_{FP} \quad (\text{Eq. 6.227})$$

$$Cp_5 = Cp_{H_2O,l} \quad (\text{Eq. 6.228})$$

O valor do calor específico do OSR foi calculado no item 6.3.2, e o da SC foi calculado no item 6.3.3. O valor do calor específico da fase leve foi calculado a partir da soma das frações dos calores específicos dos ésteres em sua composição. Considerando que a composição em ésteres do biodiesel é aproximadamente igual ao do óleo, podemos afirmar que:

$$Cp_{OSR} = Cp_{FL} \quad (\text{Eq. 6.229})$$

O valor do calor específico da glicerina foi encontrado na literatura.

$$Cp_{FP} = x_{OH} Cp_{OH} + x_{glicerina} Cp_{glicerina}$$

f) Perdas de calor pelas paredes

Nesta etapa, o calor perdido total será a soma do calor perdido pela parede do neutralizador e pela parede da caldeira.

$$\{Q_j\} = \{Q_R\} + \{Q_C\} + \{Q_{COND}\} + \{Q_{TC}\} \quad (\text{Eq. 6.230})$$

Assim,

$$Q_R = Q_{conv,R} + Q_{rad,R} \quad (\text{Eq. 6.231})$$

Onde,

$$Q_{conv,R} = A_R h_R (T_R - T_0) \quad (\text{Eq. 6.232})$$

e

$$Q_{rad,R} = A_R \varepsilon \sigma (T_R^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.233})$$

A metodologia do calor perdido pela parede da caldeira para o escoamento externo é mostrado no item 6.3.1.

Para o condensador,

$$Q_{COND1} = Q_{conv,COND1} + Q_{rad,COND1} \quad (\text{Eq. 6.234})$$

Onde,

$$Q_{conv,COND1} = A_{COND1} h_{COND1} (T_{COND1} - T_0) \quad (\text{Eq. 6.235})$$

e

$$Q_{rad,COND1} = A_{COND1} \varepsilon \sigma (T_{COND1}^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.236})$$

No cálculo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção natural no reator ( $h_R$ ) foi utilizada a correlação para parede plana vertical.

$$h_R = \frac{Nu_{L,R} k}{L_R} \quad (\text{Eq. 6.237})$$

Onde,

$$Nu_{L,R} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,R}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.238})$$

Onde,

$$Ra_{L,R} = \frac{g \beta_R (T_R - T_0) L_R^3}{\nu \alpha} \quad (\text{Eq. 6.239})$$

Onde,

$$\beta_R = \frac{1}{T_R} \quad (\text{Eq. 6.240})$$

e

$$\bar{T}_R = \frac{T_R + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.241})$$

No cálculo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção natural no condensador ( $h_{COND}$ ) foi utilizada a correlação para parede plana vertical.

$$h_{COND1} = \frac{Nu_{L,COND1} k}{L_{COND1}} \quad (\text{Eq. 6.242})$$

Onde,

$$Nu_{L,COND1} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,COND1}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.243})$$

Onde,

$$Ra_{L,COND1} = \frac{g\beta_{COND1}(T_{COND1} - T_0)L_{COND1}^3}{\nu\alpha} \quad (\text{Eq. 6.244})$$

Onde,

$$\beta_{COND1} = \frac{1}{\bar{T}_{COND1}} \quad (\text{Eq. 6.245})$$

e

$$\bar{T}_{COND1} = \frac{T_{COND1} + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.246})$$

No cálculo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção natural no tanque de circulação ( $h_{TC}$ ) foi utilizada a correlação para parede plana vertical.

$$h_{TC} = \frac{Nu_{L,TC} k}{L_{TC}} \quad (\text{Eq. 6.247})$$

Onde,

$$Nu_{L,TC} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,TC}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.248})$$

Onde,

$$Ra_{L,TC} = \frac{g\beta_{TC}(T_{TC} - T_0)L_{TC}^3}{\nu\alpha} \quad (\text{Eq. 6.249})$$

Onde,

$$\beta_{TC} = \frac{1}{\bar{T}_{TC}} \quad (\text{Eq. 6.250})$$

e

$$\bar{T}_{TC} = \frac{T_{TC} + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.251})$$

g) Cálculo do trabalho ( $W$ )

Nesta etapa temos o trabalho do motor de agitação do reator ( $M$ ), da bomba da caldeira ( $BC$ ), das resistências elétricas da caldeira ( $R$ ), da bomba circulação entre o reator e o tanque de circulação ( $B7$ ), e da bomba d'água ( $BA$ ).

$$W = W_M + W_{BC} + W_{B7} + W_R + W_{BA} \quad (\text{Eq. 6.252})$$

h) Eficiência energética (EEN)

$$EEN, \% = \frac{(\dot{Q}_{OM} - \dot{Q}_R)}{\dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.253})$$

i) Eficiência exergética (EEX)

$$EEX, \% = \frac{(\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + \dot{m}_3 e_3 + \dot{W}_{elétrico} - \dot{E}x_d)}{\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + \dot{m}_3 e_3 + \dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.254})$$

### 6.3.6 Recuperação do álcool a partir da fase pesada

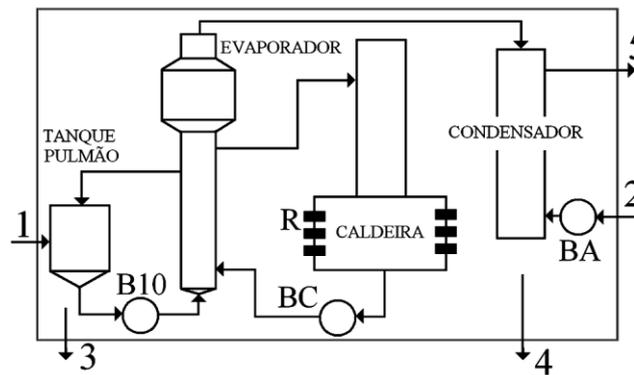


Figura 6.6 - Volume de controle no sistema de evaporação do álcool da fase pesada.

#### 6.3.6.1 Fluxos de entrada e saída

- 1- FP + Álcool Hidratado<sub>(l)</sub>
- 2- Água<sub>(l)</sub>
- 3- FP
- 4- Álcool Hidratado<sub>(l)</sub>
- 5- Água<sub>(l)</sub>

#### 6.3.6.2 Equações utilizadas

a) Balanço exergético

$$\begin{aligned} \dot{E}x_d = & -\left(1 - \frac{T_0}{T_{TP}}\right)\dot{Q}_{TP} - \left(1 - \frac{T_0}{T_E}\right)\dot{Q}_E - \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right)\dot{Q}_C - \left(1 - \frac{T_0}{T_{COND2}}\right)\dot{Q}_{COND2} + \dot{W}_{elétrico} + \dot{m}_1 e_1 + \\ & + \dot{m}_2 e_2 - \dot{m}_3 e_3 - \dot{m}_4 e_4 - \dot{m}_5 e_5 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 6.255})$$

Onde,  $T_{TP}$  é a temperatura na parede do tanque pulmão,  $Q_{TP}$  é o calor perdido pela parede do tanque pulmão,  $T_E$  é a temperatura na parede do evaporador,  $Q_E$  é o calor

perdido pela parede do evaporador,  $T_{COND2}$  é a temperatura na parede do condensador,  $Q_{COND2}$  é o calor perdido pela parede do condensador.

b) Balanço energético

$$Q_J - \dot{W}_{elétrico} = \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 - \dot{m}_3 h_3 - \dot{m}_4 h_4 - \dot{m}_5 h_5 \quad (\text{Eq. 6.256})$$

Onde,  $Q_J$  é a soma do calor perdido pelas paredes da etapa.

c) Exergias específicas

Para a mistura de FP + Álcool Hidratado<sub>(1)</sub> em 1:

$$e_1^{ch} = x_{OH} \cdot e_{OH}^{ch} + x_{FP} \cdot e_{FP}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.257})$$

A metodologia do cálculo da exergia química do OH foi mostrado no item 6.3.3., e a exergia química da FP foi calculado no item 6.3.5.

Para a água<sub>(1)</sub> em 2:

$$e_2^{ch} = e_{H_2O,l}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.258})$$

Para a FP em 3:

$$e_3^{ch} = e_{FP}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.259})$$

Para o álcool hidratado em 4:

$$e_4^{ch} = e_{OH,l}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.260})$$

Para a água<sub>(1)</sub> em 5:

$$e_5^{ch} = e_{H_2O,l}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.261})$$

d) Entalpias específicas

Para a mistura de FP + Álcool Hidratado<sub>(1)</sub> em 1:

$$h_1 = X_{FP} \cdot h_{FP,1} + X_{OH} \cdot h_{OH,1} \quad (\text{Eq. 6.262})$$

Sabendo que,

$$h_{FP,1} = h_{f,FP} + \Delta h_{FP,1} \quad (\text{Eq. 6.263})$$

Onde,

$$\Delta h_{FP,1} = C p_{FP} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.264})$$

$$e h_{OH,1} = h_{f,OH} + \Delta h_{OH,1} \quad (\text{Eq. 6.265})$$

Onde,

$$\Delta h_{OH,1} = C p_{OH} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.266})$$

Os valores das entalpias de formação da glicerina e do álcool metílico foram encontrados na literatura.

Para a água<sub>(1)</sub> em 2:

$$h_2 = h_{H_2O,2} \quad (\text{Eq. 6.270})$$

Sabendo que,

$$h_{H_2O,2} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,2} \quad (\text{Eq. 6.271})$$

Onde,

$$\Delta h_{H_2O,2} = Cp_{H_2O} \cdot (T_2 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.272})$$

Para a FP em 3:

$$h_3 = h_{FP} \quad (\text{Eq. 6.273})$$

$$h_{FP,3} = h_{f,FP} + \Delta h_{FP,3} \quad (\text{Eq. 6.274})$$

Onde,

$$\Delta h_{FP,3} = Cp_{FP} \cdot (T_3 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.275})$$

Para o álcool hidratado em 4:

$$h_4 = h_{OH,4} \quad (\text{Eq. 6.276})$$

Sabendo que,

$$h_{OH,4} = h_{f,OH} + \Delta h_{OH,4} \quad (\text{Eq. 6.277})$$

Onde,

$$\Delta h_{OH,4} = Cp_{OH} \cdot (T_4 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.278})$$

Para a água<sub>(l)</sub> em 5:

$$h_5 = h_{H_2O,5} \quad (\text{Eq. 6.279})$$

Sabendo que,

$$h_{H_2O,5} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,5} \quad (\text{Eq. 6.280})$$

Onde,

$$\Delta h_{H_2O,5} = Cp_{H_2O} \cdot (T_5 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.281})$$

e) Calor específico ( $Cp$ )

O calor específico da mistura foi dado como uma relação dos calores específicos de cada componente da mistura e suas frações.

$$Cp_1 = X_{OH} \cdot Cp_{OH,l} + X_{FP} \cdot Cp_{FP} \quad (\text{Eq. 6.282})$$

$$Cp_2 = Cp_{H_2O,l} \quad (\text{Eq. 6.283})$$

$$Cp_3 = Cp_{FP} \quad (\text{Eq. 6.284})$$

$$Cp_4 = Cp_{OH,l} \quad (\text{Eq. 6.285})$$

$$Cp_5 = Cp_{H_2O,l} \quad (\text{Eq. 6.286})$$

Os valores dos calores específicos da  $FP$ ,  $H_2O_{(l)}$  e  $OH_{(l)}$  foram encontrados na literatura.

f) Perdas de calor pelas paredes

Nesta etapa, o calor perdido total será a soma do calor perdido pela parede do neutralizador e pela parede da caldeira.

$$\{Q_j\} = \{Q_{TP}\} + \{Q_E\} + \{Q_C\} + \{Q_{COND2}\} \quad (\text{Eq. 6.287})$$

Assim,

$$Q_{TP} = Q_{conv,TP} + Q_{rad,TP} \quad (\text{Eq. 6.288})$$

Onde,

$$Q_{conv,TP} = A_{TP} h_{TP} (T_{TP} - T_0) \quad (\text{Eq. 6.289})$$

e

$$Q_{rad,TP} = A_{TP} \varepsilon \sigma (T_{TP}^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.290})$$

O calor perdido pela parede da caldeira para o escoamento externo é calculado no item 6.3.1.

$$Q_E = Q_{conv,E} + Q_{rad,E} \quad (\text{Eq. 6.291})$$

Onde,

$$Q_{conv,E} = A_E h_E (T_E - T_0) \quad (\text{Eq. 6.292})$$

e

$$Q_{rad,E} = A_E \varepsilon \sigma (T_E^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.293})$$

Da mesma forma para o condensador,

$$Q_{COND2} = Q_{conv,COND2} + Q_{rad,COND2} \quad (\text{Eq. 6.294})$$

Onde,

$$Q_{conv,COND2} = A_{COND2} h_{COND2} (T_{COND2} - T_0) \quad (\text{Eq. 6.295})$$

e

$$Q_{rad,COND2} = A_{COND2} \varepsilon \sigma (T_{COND2}^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.296})$$

No cálculo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção natural no tanque pulmão ( $h_{TP}$ ), no evaporador ( $h_E$ ), e no condensador ( $h_{COND2}$ ), foi utilizada a correlação para parede plana vertical.

$$h_{TP} = \frac{Nu_{L,TP} k}{L_{TP}} \quad (\text{Eq. 6.297})$$

Onde,

$$Nu_{L,TP} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,TP}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.298})$$

Onde,

$$Ra_{L,TP} = \frac{g \beta_{TP} (T_{TP} - T_0) L_{TP}^3}{\nu \alpha} \quad (\text{Eq. 6.299})$$

Onde,

$$\beta_R = \frac{1}{\bar{T}_{TP}} \quad (\text{Eq. 6.300})$$

e

$$\bar{T}_{TP} = \frac{T_{TP} + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.294})$$

Da mesma forma,

$$h_E = \frac{Nu_{L,E} k}{L_E} \quad (\text{Eq. 6.295})$$

Onde,

$$Nu_{L,E} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,E}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.296})$$

Onde,

$$Ra_{L,E} = \frac{g\beta_E(T_E - T_0)L_E^3}{\nu\alpha} \quad (\text{Eq. 6.297})$$

Onde,

$$\beta_R = \frac{1}{\bar{T}_E} \quad (\text{Eq. 6.298})$$

e

$$\bar{T}_E = \frac{T_E + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.299})$$

Da mesma forma para o condensador,

$$h_{COND1} = \frac{Nu_{L,COND1} k}{L_{COND1}} \quad (\text{Eq. 6.300})$$

Onde,

$$Nu_{L,COND2} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,COND2}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.301})$$

Onde,

$$Ra_{L,COND2} = \frac{g\beta_{COND2}(T_{COND2} - T_0)L_{COND2}^3}{\nu\alpha} \quad (\text{Eq. 6.302})$$

Onde,

$$\beta_{COND2} = \frac{1}{\bar{T}_{COND2}} \quad (\text{Eq. 6.303})$$

e

$$\bar{T}_{COND2} = \frac{T_{COND2} + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.304})$$

g) Cálculo do trabalho ( $W$ )

Nesta etapa temos o trabalho da bomba da caldeira ( $BC$ ), das resistências elétricas da caldeira ( $R$ ) e da bomba circulação entre o tanque pulmão e o evaporador ( $B7$ ), e o trabalho da bomba d'água ( $BA$ ).

$$W = W_{BC} + W_{B10} + W_R + W_{BA} \quad (\text{Eq. 6.305})$$

h) Eficiência energética (EEN)

$$EEN, \% = \frac{(\dot{Q}_{OM} - \dot{Q}_E - \dot{Q}_{TP})}{\dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.306})$$

i) Eficiência exergética (EEX)

$$EEX, \% = \frac{(\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + \dot{W}_{elétrico} - \dot{E}x_d)}{\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + \dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.307})$$

### 6.3.7 Destilação do álcool recuperado

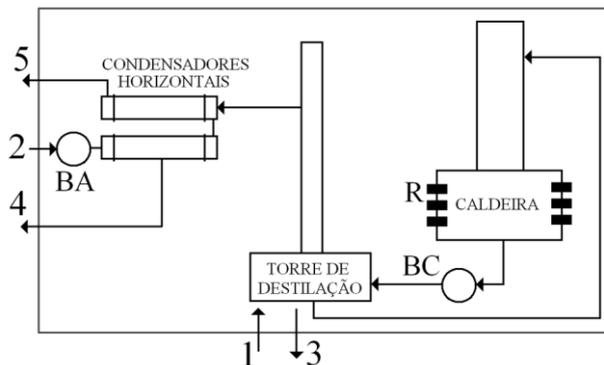


Figura 6.7 - Volume de controle no processo de destilação do álcool.

#### 6.3.7.1 Fluxos de entrada e saída

- 1- Álcool Hidratado<sub>(l)</sub>
- 2- Água<sub>(l)</sub>
- 3- Água<sub>(l)</sub>
- 4- Álcool Recuperado<sub>(l)</sub>
- 5- Água<sub>(l)</sub>

#### 6.3.7.2 Equações utilizadas

a) Balanço exergético

$$\dot{E}x_d = -\left(1 - \frac{T_0}{T_{TD}}\right)\dot{Q}_{TD} - \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right)\dot{Q}_C - \left(1 - \frac{T_0}{T_{CH}}\right)\dot{Q}_{CH} + \dot{W}_{elétrico} + \dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 - \dot{m}_3 e_3 - \dot{m}_4 e_4 - \dot{m}_5 e_5 \quad (\text{Eq. 6.308})$$

Onde,  $T_{TD}$  é a temperatura na parede da torre de destilação,  $Q_{TD}$  é o calor perdido pela parede da torre de destilação,  $T_{CH}$  é a temperatura na parede dos condensadores horizontais,  $Q_{CH}$  é o calor perdido pela parede nos condensadores horizontais.

A temperatura da parede da torre de destilação foi assumida como uma média das temperaturas com tempo. Assim, consideramos a  $T_{TD}$  uniforme em qualquer ponto na parede.

b) Balanço energético

$$\dot{Q}_J - \dot{W}_{elétrico} = \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 - \dot{m}_3 h_3 - \dot{m}_4 h_4 - \dot{m}_5 h_5 \quad (\text{Eq. 6.309})$$

Onde,  $Q_J$  é a soma do calor perdido pelas paredes da etapa.

c) Exergias específicas

Para o álcool hidratado em 1:

$$e_1^{ch} = X_{OH} \cdot e_{OH}^{ch} + X_{H_2O} \cdot e_{H_2O}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.310})$$

A metodologia do cálculo da exergia química do OH foi mostrado no item 6.3.3., e a exergia química da água foi encontrada na literatura (KOTAS, 1995).

Para a água<sub>(l)</sub> em 2:

$$e_2^{ch} = e_{H_2O,l}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.311})$$

Para a água<sub>(l)</sub> em 3:

$$e_3^{ch} = e_{H_2O,l}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.312})$$

Para o álcool recuperado em 4:

$$e_4^{ch} = e_{OH,l}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.313})$$

Para a água<sub>(l)</sub> em 5:

$$e_5^{ch} = e_{H_2O,l}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.314})$$

d) Entalpias específicas

Para o álcool hidratado em 1:

$$h_1 = X_{H_2O} \cdot h_{H_2O,1} + X_{OH} \cdot h_{OH,1} \quad (\text{Eq. 6.315})$$

$$h_{OH,1} = h_{f,OH} + \Delta h_{OH,1} \quad (\text{Eq. 6.316})$$

Onde,

$$\Delta h_{OH,1} = C_{p_{OH}} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.317})$$

e

$$h_{H_2O,1} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,1} \quad (\text{Eq. 6.318})$$

Onde,

$$\Delta h_{H_2O,1} = C_{p_{H_2O}} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.319})$$

Como foi dito anteriormente, os valores das entalpias de formação da água e do álcool metílico foram encontrados na literatura.

Para a água<sub>(l)</sub> em 2:

$$h_2 = h_{H_2O,2} \quad (\text{Eq. 6.320})$$

$$h_{H_2O,2} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,2} \quad (\text{Eq. 6.321})$$

Onde,

$$\Delta h_{H_2O,2} = C_{p_{H_2O}} \cdot (T_2 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.322})$$

Para a água<sub>(l)</sub> em 3:

$$h_3 = h_{H_2O,3} \quad (\text{Eq. 6.323})$$

Sabendo que:

$$h_{H_2O,3} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,3} \quad (\text{Eq. 6.324})$$

Onde,

$$\Delta h_{H_2O,3} = Cp_{H_2O} \cdot (T_3 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.325})$$

Para o álcool recuperado em 4:

$$h_4 = h_{OH,4} \quad (\text{Eq. 6.326})$$

Sabendo que:

$$h_{OH,4} = h_{f,OH} + \Delta h_{OH,4} \quad (\text{Eq. 6.327})$$

Onde,

$$\Delta h_{OH,4} = Cp_{OH} \cdot (T_4 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.328})$$

Para a água<sub>(l)</sub> em 5:

$$h_5 = h_{H_2O,5} \quad (\text{Eq. 6.329})$$

Sabendo que:

$$h_{H_2O,5} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,5} \quad (\text{Eq. 6.330})$$

Onde,

$$\Delta h_{H_2O,5} = Cp_{H_2O} \cdot (T_5 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.331})$$

e) Calor específico ( $Cp$ )

O calor específico da mistura foi dado como uma relação dos calores específicos de cada componente da mistura e suas frações.

$$Cp_1 = x_{OH} \cdot Cp_{OH,l} + x_{H_2O} \cdot Cp_{H_2O,l} \quad (\text{Eq. 6.332})$$

$$Cp_2 = Cp_{H_2O,l} \quad (\text{Eq. 6.333})$$

$$Cp_3 = Cp_{H_2O,l} \quad (\text{Eq. 6.334})$$

$$Cp_4 = Cp_{OH,l} \quad (\text{Eq. 6.335})$$

$$Cp_5 = Cp_{H_2O,l} \quad (\text{Eq. 6.336})$$

Os valores dos calores específicos da  $H_2O_{(l)}$  e  $OH_{(l)}$  foram encontrados na literatura.

f) Perdas de calor pelas paredes

Nesta etapa, o calor perdido total será a soma do calor perdido pela parede do neutralizador e pela parede da caldeira.

$$\{Q_j\} = \{Q_{TD}\} + \{Q_C\} + \{Q_{CH}\} \quad (\text{Eq. 6.337})$$

Assim,

$$Q_{TD} = Q_{conv,TD} + Q_{rad,TD} \quad (\text{Eq. 6.338})$$

Onde,

$$Q_{conv,TD} = Q_{conv,TD,cil} + Q_{conv,TD,vert1} + Q_{conv,TD,vert2} \quad (\text{Eq. 6.339})$$

e

$$Q_{rad,TD} = Q_{rad,TD,cil} + Q_{rad,TD,vert1} + Q_{rad,TD,vert2} \quad (\text{Eq. 6.340})$$

Assim,

$$Q_{conv,TD,cil} = A_{TD,cil} h_{TD,cil} (T_{TD} - T_0) \quad (\text{Eq. 6.341})$$

e

$$Q_{rad,TD,cil} = A_{TD,cil} \varepsilon \sigma (T_{TD}^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.342})$$

Do mesmo modo,

$$Q_{conv,TD,vert1} = A_{TD,vert1} h_{TD,vert1} (T_{TD} - T_0) \quad (\text{Eq. 6.343})$$

e

$$Q_{rad,TD,vert1} = A_{TD,vert1} \varepsilon \sigma (T_{TD}^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.344})$$

Do mesmo modo,

$$Q_{conv,TD,vert2} = A_{TD,vert2} h_{TD,vert2} (T_{TD} - T_0) \quad (\text{Eq. 6.345})$$

e

$$Q_{rad,TD,vert2} = A_{TD,vert2} \varepsilon \sigma (T_{TD}^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.346})$$

A metodologia para o cálculo do calor perdido pela parede da caldeira para o escoamento externo é mostrado no item 6.3.1.

O calor perdido pelos condensadores horizontais será dado pela equação abaixo:

$$\{Q_{CH}\} = 2 \cdot \{Q_{CH,CIL}\} + 4 \cdot \{Q_{CH,FACE}\} \quad (\text{Eq. 6.347})$$

Sendo,

$$Q_{CH,CIL} = Q_{conv,CH,CIL} + Q_{rad,CH,CIL} \quad (\text{Eq. 6.348})$$

e

$$Q_{CH,FACE} = Q_{conv,CH,FACE} + Q_{rad,CH,FACE} \quad (\text{Eq. 6.349})$$

Onde,

$$Q_{conv,CH,CIL} = A_{CH,CIL} h_{CH,CIL} (T_{CH} - T_0) \quad (\text{Eq. 6.350})$$

e

$$Q_{rad,CH,CIL} = A_{CH,CIL} \varepsilon \sigma (T_{CH}^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.351})$$

Sabendo que:

$$A_{CH,CIL} = \pi L_{CH} D_{CH} \quad (\text{Eq. 6.352})$$

Do mesmo modo,

$$Q_{conv,CH,FACE} = A_{CH,FACE} h_{CH,FACE} (T_{CH} - T_0) \quad (\text{Eq. 6.353})$$

e

$$Q_{rad,CH,FACE} = A_{CH,FACE} \varepsilon \sigma (T_{CH}^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.354})$$

Sabendo que:

$$A_{CH,FACE} = \pi \frac{D_{CH}^2}{4} \quad (\text{Eq. 6.355})$$

No cálculo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção natural foi utilizada a correlação para cilindro horizontal nos condensadores, e parede plana vertical nas faces verticais dos cilindros.

Para o cilindro horizontal,

$$h_{CH,CIL} = \frac{Nu_{D_{CH}} k}{D_{CH}} \quad (\text{Eq. 6.356})$$

Onde,

$$Nu_{D_{CH}} = \left\{ 0,60 + \frac{0,387 Ra_{D_{CH}}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,559 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.357})$$

Onde,

$$Ra_{D_{CH}} = \frac{g \beta_{CH} (T_{CH} - T_0) D_{CH}^3}{\nu \alpha} \quad (\text{Eq. 6.358})$$

Onde,

$$\beta_{CH} = \frac{1}{\bar{T}_{CH}} \quad (\text{Eq. 6.359})$$

e

$$\bar{T}_{CH} = \frac{T_{CH} + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.360})$$

Para a face vertical do condensador horizontal,

$$h_{CH,FACE} = \frac{Nu_{L,CH,FACE} k}{D_{CH}} \quad (\text{Eq. 6.361})$$

Onde,

$$Nu_{L,CH,FACE} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,CH,FACE}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.362})$$

Onde,

$$Ra_{L,CH,FACE} = \frac{g \beta_{CH} (T_{CH} - T_0) D_{CH}^3}{\nu \alpha} \quad (\text{Eq. 6.363})$$

No cálculo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção natural foi utilizada a correlação para parede plana vertical na torre de destilação para o cilindro horizontal, e cilindro horizontal.

Para o cilindro horizontal da torre de destilação:

$$h_{TD,cil} = \frac{Nu_{D_4} k}{D_4} \quad (\text{Eq. 6.364})$$

Onde,

$$Nu_{D_4} = \left\{ 0,60 + \frac{0,387 Ra_{D_4}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,559 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.365})$$

Onde,

$$Ra_{D_4} = \frac{g\beta_{TD}(T_{TD} - T_0)D_4^3}{\nu\alpha} \quad (\text{Eq. 6.366})$$

Onde,

$$\beta_{TD} = \frac{1}{\bar{T}_{TD}} \quad (\text{Eq. 6.367})$$

e

$$\bar{T}_{TD} = \frac{T_{TD} + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.368})$$

Para o cilindro vertical da torre de destilação:

$$h_{TD,vert1} = \frac{Nu_{L,TD,vert1} k}{L_3} \quad (\text{Eq. 6.369})$$

Onde,

$$Nu_{L,TD,vert1} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,TD,vert1}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.370})$$

Onde,

$$Ra_{L,TD,vert1} = \frac{g\beta_{TD}(T_{TD} - T_0)L_3^3}{\nu\alpha} \quad (\text{Eq. 6.371})$$

Para a face do cilindro horizontal da torre de destilação:

$$h_{TD,vert2} = \frac{Nu_{L,TD,vert2} k}{D_4} \quad (\text{Eq. 6.372})$$

Onde,

$$Nu_{L,TD,vert2} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,TD,vert2}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.373})$$

e

$$Ra_{L,TD,vert2} = \frac{g\beta_{TD}(T_{TD} - T_0)D_4^3}{\nu\alpha} \quad (\text{Eq. 6.374})$$

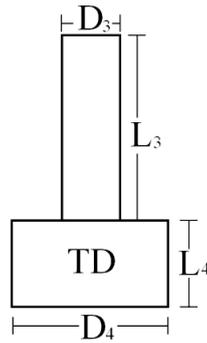


Figura 6.8 - Dimensões dos equipamentos da etapa de destilação do álcool recuperado.

Observando a figura 6.8, foram calculadas as áreas das paredes da torre de destilação imersas no fluxo de ar.

$$A_{TD,cil} = \pi L_4 D_4 - \pi \frac{D_3^2}{4} \quad (\text{Eq. 6.375})$$

$$A_{TD,vert1} = L_3 D_3 \quad (\text{Eq. 6.376})$$

e

$$A_{TD,vert2} = \pi \frac{D_4^2}{4} \quad (\text{Eq. 6.377})$$

Os valores de  $k$ ,  $Pr$ ,  $\nu$  e  $\alpha$  foram obtidos na literatura conhecendo a temperatura do fluxo de ar no ambiente.

g) Cálculo do trabalho ( $W$ )

Nesta etapa temos o trabalho da bomba da caldeira ( $BC$ ), das resistências elétricas da caldeira ( $R$ ) e bomba d'água ( $BA$ ).

$$W = W_{BC} + W_R + W_{BA} \quad (\text{Eq. 6.378})$$

h) Eficiência energética (EEN)

$$EEN, \% = \frac{(\dot{Q}_{OM} - \dot{Q}_{TD})}{\dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.379})$$

i) Eficiência exergetica (EEX)

$$EEX, \% = \frac{(\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + \dot{W}_{elétrico} - \dot{E}x_d)}{\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + \dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.380})$$

### 6.3.8 Lavagem do biodiesel

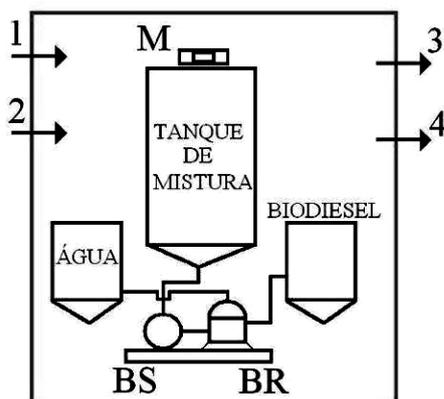


Figura 6.9 - Volume de controle no tanque de lavagem.

### 6.3.8.1 Fluxos de entrada e saída

- 1- FL<sub>(l)</sub> + NaOH<sub>(aq)</sub>
- 2- Ácido Cítrico<sub>(aq)</sub> (AC)
- 3- FL<sub>(l)</sub>
- 4- Água<sub>(l)</sub> + Citrato de sódio (CS)

### 6.3.8.2 Equações utilizadas

#### a) Balanço exergético

$$\dot{E}x_d = W_{elétrico} + \dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 - \dot{m}_3 e_3 - \dot{m}_4 e_4 \quad (\text{Eq. 6.381})$$

A transferência de calor do equipamento o ambiente foi desprezado, pois não foi detectado variação na temperatura medida nas paredes dos tanques durante a reação.

#### b) Balanço energético

$$-W_{elétrico} = \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 - \dot{m}_3 h_3 - \dot{m}_4 h_4 \quad (\text{Eq. 6.382})$$

#### c) Exergias específicas

Para a mistura de FL<sub>(l)</sub> + NaOH<sub>(aq)</sub> em 1:

$$e_1^{ch} = x_{FL} \cdot e_{FL}^{ch} + x_{NaOH} \cdot e_{NaOH}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.383})$$

A metodologia do cálculo da exergia química do FL foi mostrado no item 6.3.4.

Para o AC em 2:

$$e_2^{ch} = X_{H_2O} \cdot e_{H_2O}^{ch} + X_{AC} \cdot e_{AC}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.384})$$

A exergia química do ácido cítrico foi calculada através da relação:

$$e_{AC}^{ch} = \varphi_{AC} \cdot PCI_{AC} \quad (\text{Eq. 6.385})$$

Onde,

$$\varphi_{AC} = 1,0401 + 0,1728 \cdot \left( \frac{X_{AC}^H}{X_{AC}^C} \right) + 0,0432 \cdot \left( \frac{X_{AC}^O}{X_{AC}^C} \right) + \left( 1 - 2,0628 \cdot \left( \frac{X_{AC}^H}{X_{AC}^C} \right) \right) \quad (\text{Eq. 6.386})$$

e

$$PCI_{AC} = 33900 \cdot X_{AC}^C + 141800 \cdot X_{AC}^H - 2440 \cdot (9 X_{AC}^H) \quad (\text{Eq. 6.387})$$

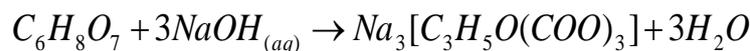
Para a FL<sub>(l)</sub> em 3:

$$e_3^{ch} = e_{FL}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.388})$$

Para a mistura Água<sub>(l)</sub> + Citrato de sódio em 4:

$$e_4^{ch} = X_{H_2O} \cdot e_{H_2O}^{ch} + X_{CS} \cdot e_{CS}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.389})$$

A reação entre o ácido cítrico e o resíduo de hidróxido de sódio presente na fase leve, tem como produto principal o citrato de sódio.



Como não foi encontrado na literatura dados referentes a exergia química do citrato de sódio, foi feita uma aproximação utilizando a relação:

$$e_{CS}^{ch} = \varphi_{CS} \cdot PCI_{CS} \quad (\text{Eq. 6.390})$$

Onde,

$$\varphi_{CS} = 1,0401 + 0,1728 \cdot \left( \frac{X_{CS}^H}{X_{CS}^C} \right) + 0,0432 \cdot \left( \frac{X_{CS}^O}{X_{CS}^C} \right) + \left( 1 - 2,0628 \cdot \left( \frac{X_{CS}^H}{X_{CS}^C} \right) \right) \quad (\text{Eq. 6.391})$$

e

$$PCI_{CS} = 33900 \cdot X_{CS}^C + 141800 \cdot X_{CS}^H - 2440 \cdot (9 X_{CS}^H) \quad (\text{Eq. 6.45})$$

d) Entalpias específicas

Para a mistura de FL<sub>(l)</sub> + NaOH<sub>(aq)</sub> em 1:

$$h_1 = x_{FL} \cdot h_{FL,1} + x_{NaOH} \cdot h_{NaOH} \quad (\text{Eq. 6.392})$$

Onde,

$$h_{FL,1} = h_{f,FL} + \Delta h_{FL,1} \quad (\text{Eq. 6.393})$$

e

$$\Delta h_{FL,1} = Cp_{FL} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.394})$$

Onde,

$$h_{NaOH} = h_{f,NaOH} + \Delta h_{NaOH} \quad (\text{Eq. 6.395})$$

e

$$\Delta h_{NaOH} = Cp_{NaOH} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.396})$$

A entalpia de formação da fase leve foi calculada no item x, e a entalpia de formação do hidróxido de sódio, como foi dito anteriormente, foi encontrada na literatura.

Para o AC em 2:

$$h_2 = h_{AC} = x_{H_2O,2} \cdot h_{H_2O,2} + x_{AC} \cdot h_{AC} \quad (\text{Eq. 6.397})$$

Onde,

$$h_{H_2O,2} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,2} \quad (\text{Eq. 6.398})$$

e

$$\Delta h_{H_2O,2} = Cp_{H_2O} \cdot (T_2 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.399})$$

Onde,

$$h_{AC} = h_{f,AC} + \Delta h_{AC} \quad (\text{Eq. 6.400})$$

e

$$\Delta h_{AC} = Cp_{AC} \cdot (T_2 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.401})$$

O valor da entalpia de formação do ácido cítrico foi encontrado na literatura (VAN WYLEN, 1998).

Para a FL<sub>(l)</sub> em 3:

$$h_3 = x_{FL} \cdot h_{FL,3} + x_{H_2O,3} \cdot h_{H_2O,3} \quad (\text{Eq. 6.402})$$

Sabendo que:

$$h_{FL,3} = h_{f,FL} + \Delta h_{FL,3} \quad (\text{Eq. 6.403})$$

e

$$\Delta h_{FL,3} = Cp_{FL} \cdot (T_3 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.404})$$

Onde,

$$h_{H_2O,3} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,3} \quad (\text{Eq. 6.405})$$

e

$$\Delta h_{H_2O,3} = Cp_{H_2O} \cdot (T_3 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.406})$$

Para a mistura Água<sub>(l)</sub> + Citrato de sódio em 4:

$$h_3 = x_{CS} \cdot h_{CS} + x_{H_2O,4} \cdot h_{H_2O,4} \quad (\text{Eq. 6.407})$$

Sabendo que:

$$h_{CS} = h_{f,CS} + \Delta h_{CS} \quad (\text{Eq. 6.408})$$

e

$$\Delta h_{CS} = Cp_{CS} \cdot (T_4 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.409})$$

Onde,

$$h_{H_2O,4} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,4} \quad (\text{Eq. 6.410})$$

e

$$\Delta h_{H_2O,4} = Cp_{H_2O} \cdot (T_4 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.411})$$

e) Calor específico ( $Cp$ )

O calor específico da mistura foi dado como uma relação dos calores específicos de cada componente da mistura e suas frações.

$$Cp_1 = X_{NaOH} \cdot Cp_{NaOH} + X_{FL} \cdot Cp_{FL} \quad (\text{Eq. 6.412})$$

$$Cp_2 = X_{H_2O} \cdot Cp_{H_2O(l)} + X_{AC} \cdot Cp_{AC} \quad (\text{Eq. 6.413})$$

$$Cp_3 = Cp_{FL} \quad (\text{Eq. 6.414})$$

$$Cp_4 = X_{H_2O} \cdot Cp_{H_2O(l)} + X_{CS} \cdot Cp_{CS} \quad (\text{Eq. 6.415})$$

Os valores dos calores específicos da  $H_2O_{(l)}$ , NaOH, e AC foram encontrados na literatura.

Como não foram encontrado dados referentes ao calor específico do citrato de sódio, e como a massa de água no estado 4 é bem maior que a massa de CS, foi considerado que:

$$Cp_4 = Cp_{H_2O,l} \quad (\text{Eq. 6.416})$$

f) Cálculo do trabalho ( $W$ )

Nesta etapa temos o trabalho do motor de agitação do tanque de mistura ( $M$ ), da bomba de sucção ( $BS$ ) e da bomba de rotação ( $BR$ ) da centrífuga.

$$W = W_{BS} + W_{BR} + W_M \quad (\text{Eq. 6.417})$$

h) Eficiência energética (EEN)

$$EEN, \% = \frac{\dot{m}_3 h_3 + \dot{m}_4 h_4}{\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + \dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.418})$$

i) Eficiência exergética (EEX)

$$EEX, \% = \frac{(\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + \dot{W}_{elétrico} - \dot{E}x_d)}{\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + \dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.419})$$

### 6.3.9 Relavagem do biodiesel

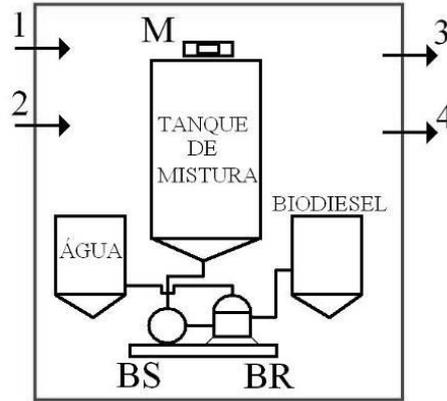


Figura 6.10 - Volume de controle no sistema de relavagem do biodiesel.

#### 6.3.9.1 Fluxos de entrada e saída

- 1- FL
- 2- Água<sub>(l)</sub>
- 3- FL
- 4- Água<sub>(l)</sub>

#### 6.3.9.2 Equações utilizadas

a) Balanço exergético

$$\dot{E}x_d = \dot{W}_{elétrico} + \dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 - \dot{m}_3 e_3 - \dot{m}_4 e_4 \quad (\text{Eq. 6.420})$$

Do mesmo modo que na lavagem, a transferência de calor do equipamento o ambiente foi desprezado, pois não foi detectado variação na temperatura medida nas paredes dos tanques durante a reação.

b) Balanço energético

$$-\dot{W}_{elétrico} = \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 - \dot{m}_3 h_3 - \dot{m}_4 h_4 \quad (\text{Eq. 6.421})$$

c) Exergias específicas

Para a FL<sub>(l)</sub> em 1:

$$e_1^{ch} = e_{FL}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.422})$$

A metodologia do cálculo da exergia química do FL foi mostrada no item 6.2.4.

Para a água<sub>(l)</sub> em 2:

$$e_2^{ch} = e_{H_2O}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.423})$$

Para a FL<sub>(l)</sub> em 3:

$$e_3^{ch} = e_{FL}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.424})$$

Para a água<sub>(l)</sub> em 4:

$$e_4^{ch} = e_{H_2O}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.425})$$

d) Entalpias específicas

Para a FL<sub>(l)</sub> em 1:

$$h_1 = x_{FL} \cdot h_{FL,1} + x_{H_2O,1} \cdot h_{H_2O,1} \quad (\text{Eq. 6.426})$$

Sabendo que,

$$h_{FL,1} = h_{f,FL} + \Delta h_{FL,1} \quad (\text{Eq. 6.427})$$

Onde,

$$\Delta h_{FL,1} = Cp_{FL} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.428})$$

e

$$h_{H_2O,1} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,1} \quad (\text{Eq. 6.429})$$

Onde,

$$\Delta h_{H_2O,1} = Cp_{H_2O} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.430})$$

Para a água<sub>(l)</sub> em 2:

$$h_2 = h_{H_2O,2} \quad (\text{Eq. 6.431})$$

Onde,

$$h_{H_2O,2} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,2} \quad (\text{Eq. 6.432})$$

e

$$\Delta h_{H_2O,2} = Cp_{H_2O} \cdot (T_2 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.433})$$

Para a FL<sub>(l)</sub> em 3:

$$h_3 = x_{FL} \cdot h_{FL,3} + x_{H_2O,3} \cdot h_{H_2O,3} \quad (\text{Eq. 6.434})$$

Sabendo que,

$$h_{FL,3} = h_{f,FL} + \Delta h_{FL,3} \quad (\text{Eq. 6.435})$$

Onde,

$$\Delta h_{FL,3} = Cp_{FL} \cdot (T_3 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.436})$$

e

$$h_{H_2O,3} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,3} \quad (\text{Eq. 6.437})$$

Onde,

$$\Delta h_{H_2O,3} = Cp_{H_2O} \cdot (T_3 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.438})$$

Para a água<sub>(l)</sub> em 4:

$$h_4 = h_{H_2O,4} \quad (\text{Eq. 6.439})$$

Onde,

$$h_{H_2O,4} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,4} \quad (\text{Eq. 6.440})$$

e

$$\Delta h_{H_2O,4} = Cp_{H_2O} \cdot (T_4 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.441})$$

e) Calor específico ( $Cp$ )

O calor específico da mistura foi dado como uma relação dos calores específicos de cada componente da mistura e suas frações.

$$Cp_1 = Cp_{FL} \quad (\text{Eq. 6.442})$$

$$Cp_2 = Cp_{H_2O(l)} \quad (\text{Eq. 6.443})$$

$$Cp_3 = Cp_{FL} \quad (\text{Eq. 6.444})$$

$$Cp_4 = Cp_{H_2O(l)} \quad (\text{Eq. 6.445})$$

O calor específico da  $H_2O(l)$  foi encontrado na literatura. O calor específico da fase leve foi calculado no item 6.3.4.

f) Cálculo do trabalho ( $W$ )

Do mesmo modo que na lavagem, temos o trabalho do motor de agitação do tanque de mistura ( $M$ ), da bomba de sucção ( $BS$ ) e da bomba de rotação ( $BR$ ) da centrífuga.

$$W = W_{BS} + W_{BR} + W_M \quad (\text{Eq. 6.446})$$

g) Eficiência energética (EEN)

$$EEN, \% = \frac{\dot{m}_3 h_3 + \dot{m}_4 h_4}{\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + \dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.447})$$

h) Eficiência exergetica (EEX)

$$EEX, \% = \frac{(\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + POT - \dot{e}_d)}{\dot{m}_1 e_1 + \dot{m}_2 e_2 + POT} \quad (\text{Eq. 6.448})$$

### 6.3.10 Desumidificação do biodiesel

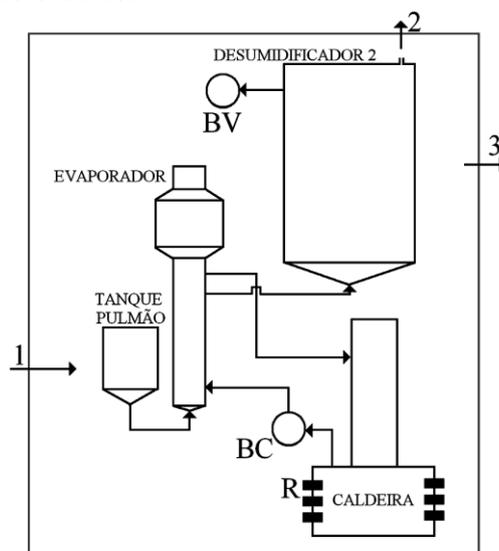


Figura 6.11 - Volume de controle no sistema de desumidificação do biodiesel.

### 6.3.10.1 Fluxos de entrada e saída

1- Fase leve + Água<sub>(l)</sub>

2- Água<sub>(vapor)</sub>

3- Fase leve

### 6.3.10.2 Equações utilizadas

a) Análise Exergética

$$\dot{E}x_d = -\left(1 - \frac{T_0}{T_{TP}}\right)\dot{Q}_{TP} - \left(1 - \frac{T_0}{T_E}\right)\dot{Q}_E - \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right)\dot{Q}_C - \left(1 - \frac{T_0}{T_D}\right)\dot{Q}_D + \dot{W}_{elétrico} + m_1e_1 - m_2e_2 - m_3e_3 \quad (\text{Eq. 6.449})$$

Onde,  $T_{TP}$  é a temperatura na parede do tanque pulmão,  $Q_{TP}$  é o calor perdido pela parede do tanque pulmão,  $T_E$  é a temperatura na parede do evaporador,  $Q_E$  é o calor perdido pela parede do evaporador,  $T_D$  é a temperatura na parede do desumidificador,  $Q_D$  é o calor perdido pela parede do desumidificador.

b) Análise Energética

$$\dot{Q}_J - \dot{W}_{elétrico} = \dot{m}_1h_1 - \dot{m}_2h_2 - \dot{m}_3h_3 \quad (\text{Eq. 6.450})$$

Onde,  $Q_J$  é a soma do calor perdido pelas paredes da etapa.

c) Exergias específicas

Para a mistura de Fase leve + Água<sub>(l)</sub> em 1:

$$e_1^{ch} = x_{H_2O} \cdot e_{H_2O,l}^{ch} + x_{FL} \cdot e_{FL}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.451})$$

A metodologia do cálculo da exergia química da FL foi mostrada no item 6.3.4., e a exergia química da água líquida foi encontrado na literatura (KOTAS, 1995).

Para a água<sub>(vapor)</sub> em 2:

$$e_2^{ch} = e_{H_2O,l}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.452})$$

A exergia química do vapor de água foi encontrada na literatura (KOTAS, 1995).

Para a FL<sub>(l)</sub> em 3:

$$e_3^{ch} = e_{FL}^{ch} \quad (\text{Eq. 6.453})$$

d) Entalpias específicas

Para a mistura de Fase leve + Água<sub>(l)</sub> em 1:

$$h_1 = x_{FL} \cdot h_{FL,1} + x_{H_2O,1} \cdot h_{H_2O,1} \quad (\text{Eq. 6.454})$$

Sabendo que:

$$h_{FL,1} = h_{f,FL} + \Delta h_{FL,1} \quad (\text{Eq. 6.455})$$

Onde,

$$\Delta h_{FL,1} = C_{p,FL} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.456})$$

e

$$h_{H_2O,1} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,1} \quad (\text{Eq. 6.457})$$

Onde,

$$\Delta h_{H_2O,1} = Cp_{H_2O} \cdot (T_1 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.458})$$

Para a água<sub>(vapor)</sub> em 2:

$$h_2 = h_{H_2O,2} \quad (\text{Eq. 6.459})$$

Sabendo que:

$$h_{H_2O,2} = h_{f,H_2O} + \Delta h_{H_2O,2} \quad (\text{Eq. 6.460})$$

Onde,

$$\Delta h_{H_2O,2} = Cp_{H_2O} \cdot (T_2 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.461})$$

Para a FL<sub>(1)</sub> em 3:

$$h_3 = h_{FL,3} \quad (\text{Eq. 6.462})$$

Sabendo que:

$$h_{FL,3} = h_{f,FL} + \Delta h_{FL,3} \quad (\text{Eq. 6.463})$$

Onde,

$$\Delta h_{FL,3} = Cp_{FL} \cdot (T_3 - T_0) \quad (\text{Eq. 6.464})$$

e) Calor específico ( $Cp$ )

O calor específico da mistura foi dado como uma relação dos calores específicos de cada componente da mistura e suas frações.

$$Cp_1 = X_{H_2O} \cdot Cp_{H_2O(l)} + X_{FL} \cdot Cp_{FL} \quad (\text{Eq. 6.465})$$

Onde,

$$Cp_2 = Cp_{H_2O(v)} \quad (\text{Eq. 6.466})$$

e

$$Cp_3 = Cp_{FL} \quad (\text{Eq. 6.467})$$

Os valores dos calores específicos da água líquida e em vapor foram encontrados na literatura.

f) Perdas de calor pelas paredes

Nesta etapa, o calor perdido total será a soma do calor perdido pela parede do neutralizador e pela parede da caldeira.

$$\{Q_j\} = \{Q_{TP}\} + \{Q_E\} + \{Q_C\} + \{Q_D\} \quad (\text{Eq. 6.468})$$

Assim,

$$Q_{TP} = Q_{conv,TP} + Q_{rad,TP} \quad (\text{Eq. 6.469})$$

Onde,

$$Q_{conv,TP} = A_{TP} h_{TP} (T_{TP} - T_0) \quad (\text{Eq. 6.470})$$

e

$$Q_{rad,TP} = A_{TP} \varepsilon \sigma (T_{TP}^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.471})$$

Também,

$$Q_E = Q_{conv,E} + Q_{rad,E} \quad (\text{Eq. 6.472})$$

Onde,

$$Q_{conv,E} = A_E h_E (T_E - T_0) \quad (\text{Eq. 6.473})$$

e

$$Q_{rad,E} = A_E \varepsilon \sigma (T_E^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.474})$$

Da mesma forma para o desumidificador,

$$Q_D = Q_{conv,D} + Q_{rad,D} \quad (\text{Eq. 6.475})$$

Onde,

$$Q_{conv,D} = A_D h_D (T_D - T_0) \quad (\text{Eq. 6.476})$$

e

$$Q_{rad,D} = A_D \varepsilon \sigma (T_D^4 - T_0^4) \quad (\text{Eq. 6.477})$$

O calor perdido pela parede da caldeira para o escoamento externo é calculado no item 6.3.1. No cálculo do valor do coeficiente de transferência de calor por convecção natural foi utilizada a correlação para parede plana vertical no tanque pulmão e no evaporador.

$$h_{TP} = \frac{Nu_{L,TP} k}{L_{TP}} \quad (\text{Eq. 6.478})$$

Sabendo que:

$$Nu_{L,TP} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,TP}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.479})$$

Onde,

$$Ra_{L,TP} = \frac{g \beta_{TP} (T_{TP} - T_0) L_{TP}^3}{\nu \alpha} \quad (\text{Eq. 6.480})$$

Onde,

$$\beta_R = \frac{1}{\bar{T}_{TP}} \quad (\text{Eq. 6.481})$$

e

$$\bar{T}_{TP} = \frac{T_{TP} + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.482})$$

Do mesmo modo,

$$h_E = \frac{Nu_{L,E} k}{L_E} \quad (\text{Eq. 6.483})$$

Onde,

$$Nu_{L,E} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,E}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.484})$$

Onde,

$$Ra_{L,E} = \frac{g\beta_E(T_E - T_0)L_E^3}{\nu\alpha} \quad (\text{Eq. 6.485})$$

Onde,

$$\beta_R = \frac{1}{\bar{T}_E} \quad (\text{Eq. 6.486})$$

e

$$\bar{T}_E = \frac{T_E + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.487})$$

Da mesma forma,

$$Nu_{L,D} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_{L,D}^{1/6}}{\left[ 1 + (0,429 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 6.488})$$

Onde,

$$Ra_{L,D} = \frac{g\beta_D(T_D - T_0)L_D^3}{\nu\alpha} \quad (\text{Eq. 6.489})$$

Onde,

$$\beta_D = \frac{1}{\bar{T}_D} \quad (\text{Eq. 6.490})$$

e

$$\bar{T}_D = \frac{T_D + T_0}{2} \quad (\text{Eq. 6.491})$$

g) Cálculo do trabalho ( $W$ )

Nesta etapa temos o trabalho do motor de agitação do reator ( $M$ ), da bomba da caldeira ( $BC$ ), das resistências elétricas da caldeira ( $R$ ) e da bomba circulação entre o reator e o tanque de circulação ( $B7$ ).

$$W = W_{BC} + W_{B7} + W_R + W_M \quad (\text{Eq. 6.492})$$

h) Eficiência energética (EEN)

$$EEN, \% = \frac{(\dot{Q}_{OM} - \dot{Q}_E - \dot{Q}_D)}{\dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.493})$$

i) Eficiência exergética (EEX)

$$EEX, \% = \frac{(\dot{m}_1 e_1 + \dot{W}_{elétrico} - \dot{E}x_d)}{\dot{m}_1 e_1 + \dot{W}_{elétrico}} \quad (\text{Eq. 6.494})$$

## CAPÍTULO 7

### Resultados e discussão

#### 7.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos pela aplicação das equações utilizadas na metodologia proposta de análise energética e exergetica em cada etapa, utilizando o software EES32 (*Engineering Equation Solver*). Serão apresentados, também, resultados do rendimento em massa do biodiesel, e sua pureza. As análises estão sendo apresentadas para uma produção de 1000 litros de óleo bruto.

#### 7.2 Trabalho consumido em cada etapa

A tabela 7.1 apresenta o trabalho elétrico consumido em cada etapa do processo de produção de biodiesel em kJ e kW. Apresenta, também, o percentual de trabalho elétrico consumido em cada etapa em relação ao total.

A partir da tabela 7.1, foi observado que a etapa onde houve o maior consumo de trabalho elétrico foi a etapa da destilação do álcool recuperado. Essa grande diferença do consumo é devido ao tempo de duração desta etapa, que é aproximadamente 12 horas.

A figura 7.1 mostra um gráfico de barras do percentual de trabalho elétrico consumido em cada etapa.

Tabela 7.1 – Trabalho elétrico ( $W$ ) e potência ( $POT$ ) consumido em cada etapa.

Etapa	$W$ [kJ]	$POT$ [kW]	$W$
Neutralização e filtragem do óleo bruto	4066	22,140	2,38%
Desumidificação do óleo neutralizado	145521	64,71	8,53%
Preparação do catalisador	4494	2,274	0,26%
Transesterificação	49674	69,45	2,91%
Recuperação do álcool da FP	171819	66,48	10,07%
Destilação do álcool recuperado	901007	20,860	52,80%
Lavagem do biodiesel	35430	12,774	2,08%
Relavagem do biodiesel	19062	12,648	1,12%
Desumidificação do biodiesel	338911,5	32,175	19,86%

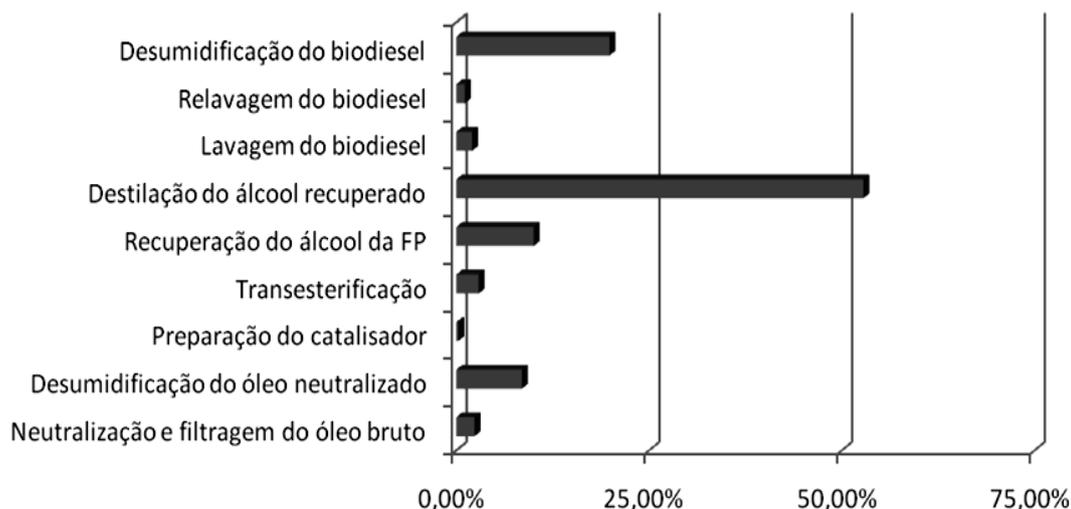


Figura 7.1 – Percentual do trabalho consumido no processo por cada etapa.

A etapa com o segundo maior consumo elétrico foi a desumidificação do biodiesel. Este alto consumo é devido ao grande número de acessórios elétricos utilizados na etapa.

Então, as etapas onde houve um maior consumo elétrico foram as com grande número de acessórios elétricos e as de maior tempo de duração.

Assim, para um processamento de 1000 litros de óleo bruto, o consumo total foi de, aproximadamente, **1.706,5 MJ**.

### 7.3 Calor perdido pelas paredes em cada etapa

A tabela 7.2 mostra os valores em kJ e kW da soma dos calores perdidos pelos equipamentos em cada etapa do processo da unidade experimental de biodiesel de Caetés.

Tabela 7.2 - Calor total perdido pelas paredes em cada etapa.

Equipamento	$Q_1 [kW]$	$Q_1 [kJ]$	$Q_1$
Neutralização e filtragem do óleo bruto	2,665	22729,78	7,45%
Desumidificação do óleo neutralizado	6,78	25262,28	8,27%
Preparação do catalisador	0,7986	1578,033	0,52%
Transesterificação	6,06	29603,1	9,70%
Recuperação do álcool da FP	7,908	37721,16	12,36%
Destilação do álcool recuperado	2,423	104673,60	34,29%
Lavagem do biodiesel	0	0	0,00%
Relavagem do biodiesel	0	0	0,00%
Desumidificação do biodiesel	7,758	83732,09	27,43%

A partir da tabela 7.2, foi observado que a etapa onde há a maior perda de energia pelas paredes é a etapa da destilação do álcool recuperado. Uns dos fatores responsáveis são: o tempo de duração da etapa; e, a elevada temperatura do fluxo de aquecimento do óleo mineral.

Já, a desumidificação do biodiesel é uma etapa com menor tempo de duração. Mas, a elevada perda de calor pela parede é devido à falta de revestimento externo no equipamento, onde está passando um fluxo de óleo mineral à elevada temperatura.

Houve uma grande perda de energia por perdas pelas paredes dos tanques, influenciando diretamente, entre outras, o aumento da necessidade de fornecimento de calor através de fluxo de óleo mineral. E, assim, trabalho elétrico consumido pelas resistências da caldeira.

Um dos fatores que acarretaram o valor elevado das perdas de calor, é que os tanques de mistura que possuem sistema de aquecimento, como por exemplo, os reatores e evaporadores, não possuem revestimento externo para redução das perdas de calor para o meio externo.

Assim, para um processamento de 1000 litros de óleo bruto, a perda de energia pelas paredes foi de, aproximadamente, **305,3 MJ**.

A figura 7.2 apresenta um gráfico em barras dos percentuais da energia perdida pelas paredes em cada etapa em relação ao total.

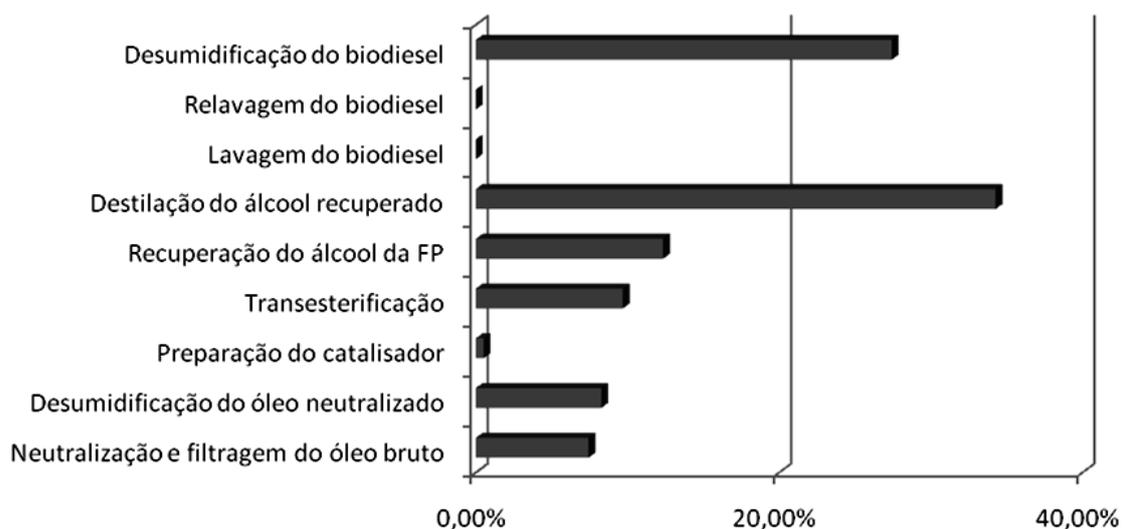


Figura 7.2 - Gráfico do percentual de perda de calor por etapa.

#### 7.4 Balanço energético do fluxo mássico

A tabela 7.3 mostra os fluxos energéticos de entrada e saída, em cada etapa, devido aos fluxos de massa. Os componentes em vermelho indicam os fluxos de saída.

Tabela 7.3 - Balanço de energias dos fluxos mássicos por etapa.

Equipamento	<i>i</i>	Componentes	$h_i$ [KJ/Kg]	$\dot{m}h_i$ [KW]	$\Delta \sum \dot{m}h_i$ [KW]
Neutralização e filtragem do óleo bruto	1	OB+NaOH(aq)	-37883,000	-4246,684	41,014
	2	BORRA	-24844,000	-275,272	
	3	ON	-39727,000	-4012,427	
Desumidificação do óleo neutralizado	1	ON+ H2O(l)	-39575,000	-2917,073	-20,559
	2	H2O(v)	-13389,290	-6,887	
	3	ON	-39475,770	-2889,626	
Preparação do catalisador	1	OH	-7,446	-0,202	-0,890
	2	NaOH(s)	-10,650	-0,011	
	3	SC	24,009	0,677	
Transesterificação	1	OSR	-39319,220	-2195,192	-216,299
	2	SC	23,409	0,267	
	3	H2O(l)	-15879,000	-25088,82	
	4	FL+FP	-30037,740	-2019,738	
	5	H2O(l)	-15852,980	-25047,71	
Recuperação do álcool da FP	1	FP+OH	-0,093	-0,002	-56,413
	2	H2O(l)	-15883,686	-25096,22	
	3	FP	7,259	0,106	
	4	OH	12,124	0,111	
	5	H2O(l)	-15848,120	-25040,03	
Destilação do álcool recuperado	1	OH+ H2O(l)	-134,400	-0,641	-75,792
	2	H2O(l)	-15884,439	-25097,41	
	3	H2O(l)	-15879,000	-1,810	
	4	OH	57,964	0,270	
	5	H2O(l)	-15835,900	-25020,72	
Lavagem do biodiesel	1	FL+NAOH	-39705,000	-3474,188	-63,137
	2	AC+ H2O(l)	-15619,000	-157,283	
	3	FL	-39752,000	-3362,224	
	4	H2O(l)+CS	-15879,000	-206,109	
Relavagem do biodiesel	1	FL	-39752,000	-8224,689	-7,512
	2	H2O(l)	-15879,000	-384,589	
	3	FL	-39752,000	-8188,912	
	4	H2O(l)	-15879,000	-412,854	
Desumidificação do biodiesel	1	FL+ H2O(l)	-38532,000	-1813,701	-5,697
	2	H2O(v)	-13428,799	-32,283	
	3	FL	-39752,000	-1775,722	

Onde,  $\Delta \sum \dot{m}h_i$  representa a soma das energias de entrada, menos a soma das energias de saída.

## 7.5 Balanço exerético do fluxo mássico

A tabela 7.4 mostra os fluxos exeréticos de entrada e saída, em cada etapa, devido aos fluxos de massa de entrada e saída nas etapas. Os componentes em vermelho indicam os fluxos de saída. Onde,  $\Delta \sum \dot{e}_i$  representa a soma das exeréias de entrada, menos a soma das exeréias de saída.

Tabela 7.4 - Balanço de exeréias dos fluxos mássicos por etapa.

Equipamento	<i>i</i>	Componentes	$e_i^{FIS}$ [kJ/kg]	$e_i^{ch}$ [kJ/kg]	$e_i$ [kJ/kg]	$\dot{e}_i$ [kW]	$\Delta \sum \dot{e}_i$ [kW]
Neutral. e filtragem do óleo bruto	1	OB+NaOH(aq)	0,000	39439	39439,0	4421,11	120,023
	2	BORRA	0,000	11887	11887,0	131,71	
	3	ON	0,000	41281	41281,0	4169,38	
Desumid. do óleo neutralizado	1	ON+ H2O(l)	0,000	41018	41018,0	3023,44	0,823
	2	H2O(v)	3,198	650,6	653,8	0,34	
	3	ON	6,942	41281	41287,9	3022,28	
Preparação do catalisador	1	OH	0,000	21770	21770,0	591,93	0,041
	2	NaOH(s)	0,000	2112	2112,0	2,14	
	3	SC	0,646	21064	21064,6	594,02	
Transesterificação	1	OSR	0,668	40835	40835,7	2279,86	41,255
	2	SC	0,619	21064	21064,6	240,35	
	3	H2O(l)	0,000	173,3	173,3	273,81	
	4	FL+FP	1,782	36859	36860,8	2478,52	
	5	H2O(l)	0,271	173,3	173,6	274,24	
Recuperação do álcool da FP	1	FP+OH	0,000	19075	19075,0	451,51	14,085
	2	H2O(l)	0,009	173,3	173,309	273,83	
	3	FP	0,000	16380	16380,0	238,33	
	4	OH	0,256	21770	21770,3	198,50	
	5	H2O(l)	0,382	173,3	173,7	274,42	
Destilação do álcool recuperado	1	OH+ H2O(l)	0,000	21597	21597,0	103,02	0,475
	2	H2O(l)	0,012	173,3	173,3	273,83	
	3	H2O(l)	0,000	173,3	173,3	0,02	
	4	OH	2,748	21770	21772,7	101,37	
	5	H2O(l)	0,739	173,3	174,0	274,98	
Lavagem do biodiesel	1	FL+NAOH	0,000	41235	41235,0	3608,06	116,373
	2	AC+ H2O(l)	0,000	306,3	306,3	3,08	
	3	FL	0,000	41281	41281,0	3491,55	
	4	H2O(l)+CS	0,000	248,6	248,6	3,23	
Relavagem do biodiesel	1	FL	0,000	41281	41281,0	8541,04	57,546
	2	H2O(l)	0,000	173,3	173,3	4,20	
	3	H2O(l)	0,000	173,3	173,3	4,45	
	4	FL	0,000	41281	41281,0	8483,25	
Desumidificação do biodiesel	1	FL+ H2O(l)	0,000	39180	39180,0	1844,20	-1,399
	2	H2O(v)	6,201	650,6	656,8	1,58	
	3	FL	0,000	41281	41281,0	1844,02	

## 7.6 Exergia destruída em cada etapa

A tabela 7.5 mostra o valor da exergia destruída, em kJ e kW, de cada etapa do processo da unidade experimental de biodiesel de Caetés.

Tabela 7.5 - Exergia destruída em cada etapa.

Etapa	$e_d [KW]$	$e_d [KJ]$	$e_d$
Neutralização e filtragem do óleo bruto	141,200	1204294,8	18,69%
Desumidificação do óleo neutralizado	67,230	250498,98	3,89%
Preparação do catalisador	2,186	4319,141	0,07%
Transesterificação	390,000	1905150	29,56%
Recuperação do álcool da FP	108,120	515732,4	8,00%
Destilação do álcool recuperado	21,150	913680	14,18%
Lavagem do biodiesel	361,500	1093176	16,96%
Relavagem do biodiesel	188,640	233159,04	3,62%
Desumidificação do biodiesel	30,045	324275,685	5,03%

A partir da tabela 7.5, foi observado que a etapa onde há a maior exergia destruída foi na etapa de transesterificação. Indicando a etapa onde há maior irreversibilidade de todo o processo. As etapas de neutralização, lavagem do biodiesel e destilação, seguem como as etapas onde há maior exergia destruída no processo, como pode ser visto, também, no gráfico em barra da figura 7.3.

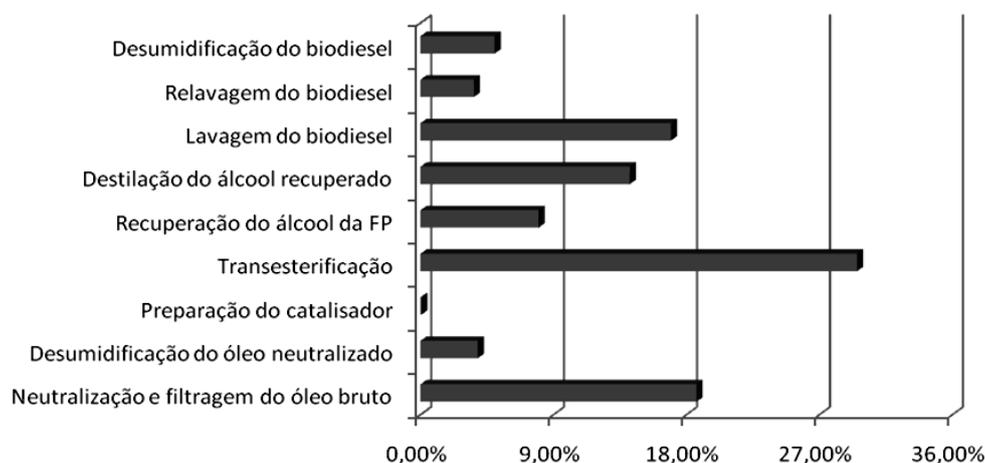


Figura 7.3 - Gráfico da exergia destruída por etapa.

Para saber a causa de uma etapa possuir alta irreversibilidade, devemos olhar a equação 6.4, verificar a parcela mais participativa no aumento da exergia destruída, ou irreversibilidade no processo. Se, é devido ao alto calor perdido pelas paredes, ao alto trabalho elétrico consumido, ou ao gradiente entre o fluxo de exergia que entra e sai devido ao fluxo mássico. Para o processo de produção de biodiesel da unidade de Caetés, verificamos que as etapas onde há maior exergia destruída foram as mesmas onde há maior trabalho elétrico consumido e maior perda de energia pelas paredes, com exceção

da transesterificação que, apesar de possuir um elevada perda de energia pelas paredes, o não reaproveitamento dos subprodutos da reação de transesterificação ocasiona um aumento na irreversibilidade do sistema.

Assim, para um processamento de 1000 litros de óleo bruto, a exergia destruída total no processo foi de, aproximadamente, **6.444,3 MJ**. Ou seja, o trabalho, ou energia, que deixou de ser utilizado de alguma maneira.

## 7.7 Eficiência energética

A tabela 7.6 mostra em percentual a eficiência energética de cada etapa do processo de produção da unidade experimental de biodiesel de Caetés.

Tabela 7.6 - Eficiência energética em cada etapa.

<b>Etapa</b>	<b>Eficiência energética</b>
Neutralização e filtragem do óleo bruto	68,83%
Desumidificação do óleo neutralizado	72,50%
Preparação do catalisador	51,16%
Transesterificação	68,61%
Recuperação do álcool da FP	69,24%
Destilação do álcool recuperado	74,56%
Lavagem do biodiesel	96,83%
Relavagem do biodiesel	99,32%
Desumidificação do biodiesel	59,35%

Pela tabela 7.6, é verificado que as etapas com menores eficiências energéticas foram as etapas de preparação do catalisador e desumidificação do biodiesel, e as etapas com maiores eficiências energéticas foram as etapas de lavagem e relavagem do biodiesel, como pode ser visto, também, no gráfico de barras da figura 7.4.

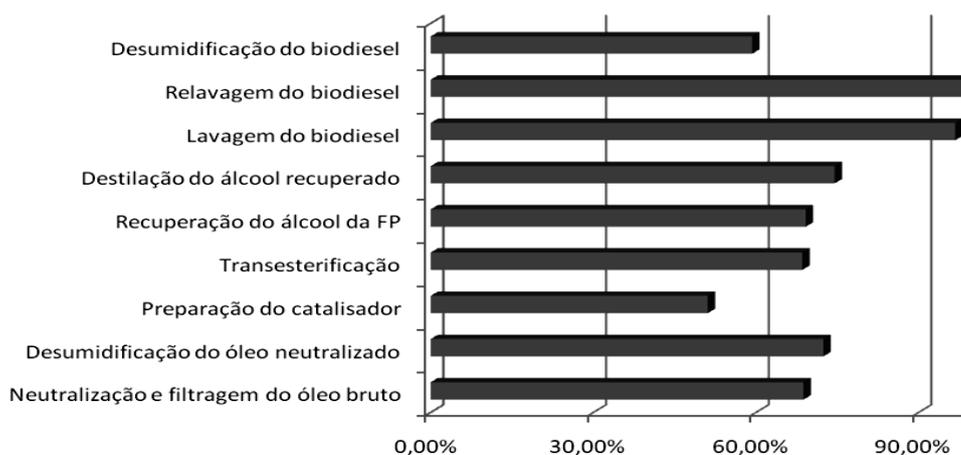


Figura 7.4 - Gráfico da eficiência energética por etapa.

## 7.8 Eficiência exergetica

A tabela 7.7 mostra em percentual a eficiência energética de cada etapa do processo de produção da unidade experimental de biodiesel de Caetés.

Pela tabela 7.7, é verificado que as etapas com menores eficiências exergeticas foram as etapas da transesterificação e recuperação do álcool a partir da FP, e as etapas com maiores eficiências exergeticas foram as etapas de preparação do catalisador, lavagem e relavagem do biodiesel, como pode ser visto, também, no gráfico de barras da figura 7.5.

Tabela 7.7 - Eficiência exergetica em cada etapa.

Etapa	Eficiência exergetica
Neutralização e filtragem do óleo bruto	96,24%
Desumidificação do óleo neutralizado	99,26%
Preparação do catalisador	99,88%
Transesterificação	95,39%
Recuperação do álcool da FP	95,18%
Destilação do álcool recuperado	94,68%
Lavagem do biodiesel	96,67%
Relavagem do biodiesel	99,26%
Desumidificação do biodiesel	98,93%

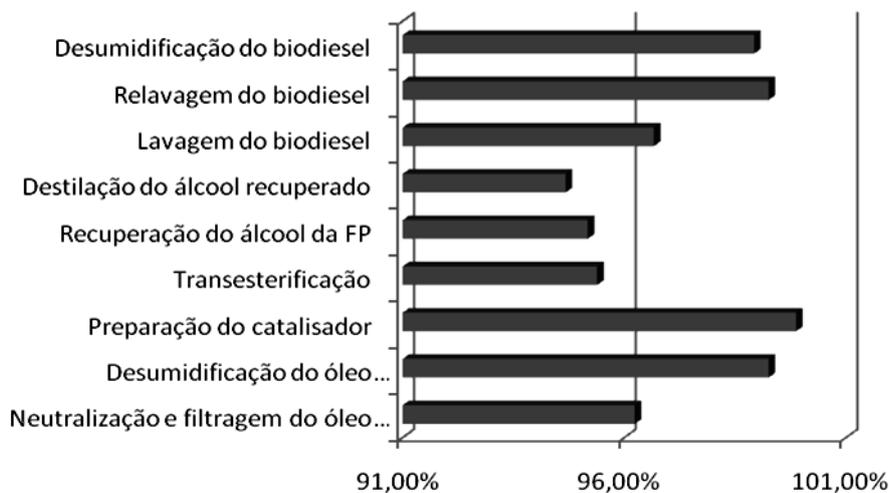


Figura 7.5 - Gráfico da eficiência exergetica por etapa.

## 7.9 Rendimento bruto do processo

O Rendimento bruto do processo foi definido como a razão entre a massa de combustível produzida e a quantidade de óleo utilizada no processo.

$$R_B, \% = \frac{m_{biodiesel}}{m_{\acute{o}leo}} \quad (\text{Eq. 7.46})$$

Onde,  $m_{biodiesel}$  é a massa produzida de biodiesel; e,  $m_{\acute{o}leo}$  é a massa de óleo utilizada para produzir o biodiesel.

O valor do rendimento bruto do processo de produção é de grande importância, uma vez que dá uma razão entre o produto final obtido, e a matéria prima utilizada. O objetivo é obter o maior valor possível, pois este significa um melhor aproveitamento da matéria prima.

Assim, o rendimento bruto para o processo de produção de biodiesel da unidade experimental de biodiesel de Caetés foi de, aproximadamente, **81,51%**.

### **7.10 Rendimento em éster da transesterificação**

No entanto, no rendimento bruto do processo não se encontra expresso a quantidade de ésteres produzidos. Havendo a necessidade de quantificar a quantidade de ésteres produzidos no processo, definimos o rendimento em ésteres do processo, que diz respeito à quantidade de triglicerídeos que são transformados em metil ésteres justificando assim as diferenças entre a massa de biodiesel obtida e a esperada.

$$R_E, \% = \frac{m_{EM}}{m_{\acute{o}leo}} \quad (\text{Eq. 7.2})$$

Onde,  $m_{EM}$  é a massa produzida de ésteres metílicos no biodiesel.

Assim, o rendimento em éster da transesterificação para o processo de produção de biodiesel da unidade experimental de biodiesel de Caetés foi de, aproximadamente, **80,85%**.

### **7.11 Pureza do biodiesel**

A pureza do biodiesel indica o percentual de ésteres metílicos no biodiesel. Sendo de grande importância para mostrar a qualidade do produto final da transesterificação.

$$Pureza, \% = \frac{m_{EM}}{m_{biodiesel}} \quad (\text{Eq. 7.3})$$

Onde,  $m_{biodiesel}$  é a massa produzida de biodiesel; e,  $m_{EM}$  é a massa produzida de ésteres metílicos no biodiesel.

Assim, a pureza do biodiesel do processo de produção de biodiesel da unidade experimental de biodiesel de Caetés foi de, aproximadamente, **99,19%**.

## **CAPÍTULO 8**

### **Conclusões e sugestões**

#### **8.1 Conclusões**

Os resultados das análises energéticas e exergéticas se mostraram condizentes com o esperado em relação às perdas de energia e trabalho elétrico, que foram os principais causadores das baixas eficiências nas etapas do processo.

A falta de revestimento externo, ou isolamento térmico, nos equipamentos acarretou grande perda de energia no processo, assim, os baixos valores das eficiências energéticas no processo são reflexos dessas perdas de energia pelas paredes.

Através das medições do tempo de funcionamento de cada acessório elétrico, foi verificado um elevado consumo elétrico da planta. A maior fonte de consumo elétrico da planta é o sistema de aquecimento, resistência da caldeira e bomba da caldeira, que durante todo o processo ficam ligados. A utilização do fluxo de aquecimento pelo óleo mineral associado às grandes perdas de energia pelas paredes dos equipamentos acarreta um maior consumo elétrico pelas resistências da caldeira, já que mais energia tem que ser fornecida ao óleo mineral para manter em equilíbrio as temperaturas internas dos equipamentos. Lembrando que, também, existe perda de energia pela parede da caldeira, aumentando a energia fornecida pelas resistências da caldeira, e assim, o consumo elétrico.

A utilização da energia elétrica como fonte nobre de energia primária para o aquecimento, contradiz o objetivo principal da usina produtora de biocombustíveis, podendo utilizar a própria queima do biocombustível como fonte de energia para o aquecimento do processo.

Os rendimentos das reações químicas do processo se mostraram bastantes satisfatórios. E, o reflexo dos bons rendimentos pode ser visto nos altos valores das eficiências exergéticas dos processos.

É importante para melhorar a eficiência exergética do processo, a reutilização dos subprodutos do processo. Como por exemplo, a glicerina, o álcool e, também, a borra de neutralização. Assim, a não utilização desses subprodutos foi um dos fatores que ocasionaram um aumento na exergia destruída.

Verificou-se a grande importância da composição química detalhada dos reagentes e produtos para a realização das análises, e sua influência nos valores dos resultados.

Do mesmo modo, os valores das temperaturas são essenciais para uma boa análise experimental. Como pequenas variações de temperaturas provocam grandes alterações nos resultados, é de grande importância fazer uma análise considerando os desvios padrões das medições.

## **8.2 Sugestões para trabalhos futuros**

- Estudo numérico da análise *energética* e *exergéticas*, testando diferentes ferramentas computacionais, e verificando a sensibilidade dos parâmetros.
- Otimização de plantas de biodiesel utilizando análise energética e exergética computacional.
- Estudo *emergético* do processo de produção de biodiesel com diferentes oleaginosas, avaliando a real sustentabilidade destes meios, utilizando a análise de ciclo de vida.
- Realizar uma análise econômico-financeira do processo de produção de biodiesel.

## Referências Bibliográficas

ALVES, C. T.; TORRES, E. A. Análise exergetica aplicada à produção de biodiesel na planta piloto da universidade federal da Bahia. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2008, Salvador. CONEM 2008. Salvador, 2008. v. 1.

ARAÚJO, A.M.M.; GOMES, A.F.; SANTOS, A.G.D.; SOUZA, A.S.A.L.D. Síntese e caracterização do biodiesel de algodão. In: III congresso da rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel, 2009, Brasília. III RBTB. Brasília, v.3, p. 251-252, 2009.

ARAÚJO, M.E.; TAKAKURA, A.K.; MANCIO, A.A.; MACHADO, N.T. Projeto de processo de produção e purificação de biodiesel de dendê via rota etífica empregando o simulador HYSYS. In: III congresso da rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel, 2009, Brasília. III RBTB. Brasília, v.3, p. 819-820, 2009.

ARROYO, P.A.; EGASHIRA, C.; BURAK, J.A.M.; RAMOS, F.S.; ARRUDA, B.; VISENTAINER, J.V. Influência da temperatura e razão molar óleo:álcool na transesterificação do óleo de pinhão manso. In: III congresso da rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel, 2009, Brasília. III RBTB. Brasília, v.3, p.753-754, 2009.

AZEVÊDO, B.C. de.; PERES, S. Emissões de Acroleína na utilização de Biodiesel em motores dieiseis – misturas B0 a B100. In: III congresso da rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel, 2009, Brasília. III RBTB. Brasília, p.963-964, v.3, 2009.

BEJAN, A., TSATSARONIS, G. e MORAN, M., 1996, “Thermal Design & Optimization”, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 54

BARROS, R.W.S.; CAMPOS, R.J.A.; HENRIQUEZ, J.R.; DUTRA, J.C.C. Estudo numérico da aplicação de equilíbrio químico na combustão de Biodiesel de Algodão e Pinhão-Manso. In: III congresso da rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel, 2009, Brasília. III RBTB. Brasília, p.967-968, v.3, 2009.

BOUCHARD, C.; BERTHIAUME, R.; ROSEN, M.A. Exergetic evaluation of the renewability of a biofuel. Exergy International Journal, v.1(4), p.256–268, 2001.

CAMPOS, R. J. A.; SCHULER, A. R. P. Estudo do rendimento da transesterificação para produção do biodiesel. Disponível em <http://www.deq.ufpe.br/monografia/ResultadoAno.aspx?Ano%20da%20Publica%C3%A7%C3%A3o=2006>, acessado em 7 de dezembro de 2009.

CARDOSO, D.; OLIVEIRA, A.C.; DE MOURA, L.F. Comparação entre a esterificação de ácidos graxos saturados e insaturados com diferentes alcoóis. In: III congresso da rede

Brasileira de Tecnologia de biodiesel, 2009, Brasília. III RBTB. Brasília, v.3, p.669-670, 2009.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura comercial. Dissertação de Mestrado, Instituto de engenharia do Paraná (IEP), UNIFAE. Curitiba-PR, 2006.

FRÉ, N.C. DA. Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação da borra de neutralização de óleo de soja. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2009.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *JAACS* 61, P. 1638– 1643, 1984.

FREITAS, J.C.R. de; SOBRAL, A.D.; SANTOS, K.P. dos; GONÇALVES, P.R.L.; PAIVA, A.F de. Aplicação de uma metodologia simplificada para obtenção de biodiesel através do óleo fúsel. In: XI Congresso Regional de Estudante de Engenharia Química N/NE, Natal/RN, Brasil, 2006.

GARCIA, R. Combustíveis e Combustão Industrial. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2002.

GONDIM, A.D.; MARTINS, A. de F.; ARAÚJO, A.S.; PEIXOTO, C.G.D.; DE CARVALHO, F.C.; SILVA, H.K.T. de A.; DA SILVA, J.B.; ALBUQUERQUE, M.H. de O.; DELGADO, R.C.O.B.; JÚNIOR, V.J.F. Síntese e caracterização físico-química de biodiesel metílico de óleo de algodão e de suas misturas com óleo diesel mineral. In: III congresso da rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel, 2009, Brasília. III RBTB. Brasília, v.3, p. 255-256, 2009.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl ester from lipids. *Londres: Lab. Pract.*, v. 22, p. 475-476, 1973.

HOLANDA, A. Biodiesel e Inclusão Social. Brasília: Câmara dos Deputados (Cadernos de Altos Estudos), p. 29-33, 2004.

INCROPERA F. P. & DE WITT, D. P., Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa, 4ª edição, Editora LTC, 1998.

KOTAS, T.J., 1995, “The Exergy Method of Thermal Plant Analysis”, Krieger Publishing Company, Florida, USA, 328.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRHAL, J.; RAMOS, L. P.; Manual do Biodiesel. Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo. Edgard Blücher, 2006.

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.

KREUTZER, U.R. Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils, *JAOCS*, 61 (2), p. 343–348, 1984.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel*, 80, p. 693–698, 2001.

LUCENA, I.L.; FERNANDES, F.A.N.; MACHADO, Y.L.; NASCIMENTO, R.A.; SILVA, G. Otimização da Produção de Biodiesel Aplicando Técnicas de Adsorção via Reação de Esterificação. In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2008, Recife. XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química: Energia e biocombustíveis, 2008.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification. *Renewable & sustainable energy reviews*, v.10, p. 246-268, 2004.

MEIRELLES, F. S.: Biodiesel; Federação da Agricultura do Estado de São Paulo, impresso em Brasília, Setembro, 2003.

MELO, J.C.; STRAGEVITCH, L. ; PACHECO FILHO, J.G.A.; BRANDER JR, W.; CAMPOS, R.J.A.; SCHULER, A.R.P. Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006. v. 2. p. 198-203.

MELO, J.C.; JUCA, J.F. . ; NEVES, A.M. ; BARBOSA, F.L.P. ; PACHECO, J.G.A. ; STRAGEVITCH, L. . Otimização da Produção de Biodiesel de Óleo de Algodão por Transesterificação. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007. v. 01. p. 148-148.

MELO, J.C.; PACHECO, J.G.A.; STRAGEVITCH, L.; BARBOSA, F.L.P.; JUCA, J.F. T.; NEVES, A.M. Cinética da Transesterificação do Óleo de Algodão para a Produção de Biodiesel. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007. v. 01. p. 135-135.

MELO, P.G.; PORTELA, F.M.; SANTOS, D.Q.; HERNÁNDEZ-TERRONES, M.G. Estudo da secagem de óleos visando a produção de biodiesel. In: III congresso da rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel, 2009, Brasília. III RBTB. Brasília, v.3, p.507-508, 2009.

MITTELBACH, M.; GANGL, S. Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. *Journal of the AOCS*, v.78, p.573-577, 2001.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J.H. *Biom. & Bioenergy*, 2001, 20.

NOGUEIRA, L.A.H. et al. *Dendroenergia: fundamentos e aplicações*. Brasília, DF: ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica, 2000. 144 p.

NIGRO, F.E.B.; TRIELLI, M.A.; COSTA, C.M.; SHIRAIWA, N.M.; LEAL, G. Emission Characteristics of a Diesel Engine Operating with Biodiesel and Blends, *SAE Technical Paper Series*, 2007-01-2635.

NIKULSHIN, V.; WU, C.; NIKULSHINA, V. Exergy efficiency calculation of energy systems. *Exergy, an international journal*, 2, p. 78-86, 2002.

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num país Engraçado*. Ceará: Fortaleza, 2003.

RAMOS, L. P. *Química Nova*, 23 (4): 120, (2000).

RINKE, G.; KERSCHBAUM, S. Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. *Fuel*, 83, p. 287-291, 2004.

ROSEN, M.A. Exergy conservation: An alternative to conserving the already conserved quantity energy. *Exergy, an international journal*, 2, p. 59-61, 2002.

SCABIO, A.; FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S. Biodiesel de Soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28, p. 19-23, 2005.

SEAMAN, V.; BENNETT, D.; CAHILL, T. M. Origin, Occurrence, and Source Emission Rate of Acrolein in Residential Indoor Air. *Environ. Sci. Technol.* v.41, 2007.

SILVA, A.S.; SILVA, J.D.S.; CARVALHO, M.W.N.C.; SILVA, F.L.H.; CONCEIÇÃO, M.M.; CAVALCANTI, E.H.S., SOUZA, A.G. Estabilidade oxidativa do éster metílico de óleo de algodão submetido à oxidação acelerada. In: III congresso da rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel, 2009, Brasília. III RBTB. Brasília, v.3, 2009.

SOUZA, A.G.; SILVA, F.C.; SANTOS, I.M.G. Análise comparativa do biodiesel derivado do óleo de soja obtido com diferentes álcoois. In: I congresso da rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel, disponível em [www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br), acessado em 2008.

SOUZA, A.C.C. de; SILVEIRA, J.L.; SOSA, M.I. Análise energética e exérgica da reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio. *Rev. ciênc. exatas*, Taubaté, v. 12, n. 2, p. 35-40, 2006.

SZARGUT, J. Sequence method of determination of partial exergy losses in thermal systems. *Exergy, an international journal*, 1(2), p.85-90, 2001.

TALENS, L.; VILLALBA, G.; GABARRELL, X. Exergy analysis applied to biodiesel production. *Resources, conservation and recycling* 51, p. 397-407, 2007.

TEIXEIRA, C. M. L. L.; TEIXEIRA, P. C. N. Microalga como matéria-prima para a produção de biodiesel. Aspectos tecnológicos e econômicos. *Inovação Energética*, Brasília, Brasília, 24 out. 2007.

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

VAN WYLEN G.J.; SONNTAG, R.E.; BORGNAKKE, C. *Fundamentos da Termodinâmica*, 5 ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1998.

WALL, G. Exergy flows in industrial processes, *Energy*, vol. 13, no. 2, p. 197-208, 1988.

WUST, E. Estudo da viabilidade técnico-científica Da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. Dissertação de mestrado, Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade Regional de Blumenau, FURB. Blumenau-SC, 2004.

ANEXO A – Especificação ANP nº 255 de 20 de março de 2008.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

**ANEXO B** – Propriedades utilizadas encontradas na literatura

Tabela B.1 - Calores específicos utilizados.

<b>Substância</b>	<b><math>C_p</math> [kJ/kg.K]</b>
Óleo mineral	2,468
NaOH(s)	4,063
Ácido Mirístico (C14:0)	2,260
Ácido Palmítico (C16:0)	2,730
Ácido Palmitoléico (C16:1)	2,500
Ácido Esteárico (C18:0)	2,300
Ácido Oléico (C18:1)	2,046
Ácido Linoléico (C18:2)	2,000
Ésteres Sódicos de Ácidos Graxos (Sabão)	2,343
Água – Líquido	4,184
Água – Gás	1,008
Álcool Metílico – Líquido	2,506
Glicerina	2,620

Tabela B.2 - Entalpias de formação utilizadas.

<b>Substância</b>	<b><math>h_f</math> [kJ/kg]</b>
NaOH(s)	-10.640,22
CO <sub>2</sub> – Gás	-8.941,65
Água – Líquida	-15.866,22
Água – Gás	-13.423,59
Álcool Metílico – Líquido	-7.458,12
Glicerina	7.259,00

Tabela B.3 - Exergias Químicas utilizadas.

<b>Substância</b>	<b><math>e^{Ch}</math> [kJ/kg]</b>
NaOH(s)	2112,25
Água – Líquido	173,33
Água – Gás	650,55

Tabela B.4 - Propriedades termofísicas do ar à  $P_{atm}$ .

<b>T</b> [K]	<b><math>\rho</math></b> [kg/m <sup>3</sup> ]	<b><math>C_p</math></b> [kJ/kg.K]	<b><math>\mu \cdot 10^7</math></b> [N.s/m <sup>2</sup> ]	<b><math>\nu \cdot 10^6</math></b> [m <sup>2</sup> /s]	<b><math>k \cdot 10^3</math></b> [W/m.K]	<b><math>\alpha \cdot 10^6</math></b> [m <sup>2</sup> /s]	<b>Pr</b>
300	1,1614	1,007	184,6	15,89	26,3	22,5	0,707