

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

Mestrado em Engenharia Química

Ramo de Tecnologias de Protecção Ambiental

Dissertação

Determinação dos Impactes Ambientais e Análise do Ciclo de Vida da Produção de Biodiesel

Dissertação realizada por:

Marta Varanda

N. ° 1030730

Porto 12/11/2009

Projecto realizado sob a orientação de

Engenheira Florinda Martins

2009

Instituto Superior de Engenharia do Porto

“A melhor recompensa do nosso trabalho não é o que pagam por ele, mas aquilo em que ele nos transforma.” (John Ruskin)

Agradecimentos

A realização de esta dissertação não seria possível sem o apoio e ajuda de algumas pessoas, gostaria por isso deixar os meus sinceros agradecimentos.

Pelos seus conselhos e apoio na elaboração de esta dissertação, o meu agradecimento à Engenheira Florinda Martins.

Um agradecimento especial para todos os docentes do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto pelos conhecimentos, ajuda e compreensão que me transmitiram, não só no desenvolvimento de esta dissertação mas também ao longo de toda a vida académica.

Queria também agradecer à minha família, amigos e entes mais queridos pelo apoio moral, paciência e compreensão.

Sumário

O consumo de energia tem vindo a crescer de uma forma contínua e directamente proporcional ao aumento da população e da industrialização. A maior parte da energia consumida no Mundo é, ainda, proveniente dos combustíveis fósseis. Contudo, a diminuição da reserva e a poluição atmosférica produzida pela sua utilização, estimulam e aumentam a necessidade de fontes alternativas de energia.

O biodiesel tem atraído considerável atenção como combustível renovável, biodegradável e não tóxico, e pode contribuir para a resolução do problema energético, reduzindo significativamente a emissão dos gases causadores do aquecimento global.

A primeira etapa deste trabalho consistiu na simulação de diferentes alternativas de processos de produção de biodiesel. O método usado para a produção do biodiesel foi a transesterificação entre os óleos vegetais e um álcool, na presença de um catalisador. Entre as matérias-primas figuram os óleos de palma e os óleos alimentares usados que foram objecto de estudo nesta dissertação.

Na segunda etapa realizou-se uma análise do ciclo de vida para todas as alternativas em estudo seguida de uma análise económica para as alternativas que apresentassem menores impactos e que fossem mais promissoras do ponto de vista económico. Por fim, procedeu-se à comparação das diferentes alternativas sob o ponto de vista da análise do ciclo de vida e sob o ponto de vista da análise económica.

Comprovou-se a viabilidade de todos os processos e o biodiesel obtido apresentou boas especificações. Do ponto de vista da análise do ciclo de vida a melhor alternativa foi o processo de catálise alcalina com pré-tratamento ácido para óleos alimentares usados. O processo que usa como matérias-primas os óleos virgens, o metanol e o hidróxido de sódio apresenta, no entanto, menores custos de investimento. Contudo, o processo de catálise alcalina com pré-tratamento ácido cuja matéria-prima principal são os óleos usados é muito mais rentável e apresenta menores impactes ambientais.

Palavras-chave: Óleos alimentares usados, óleo vegetal virgem, biodiesel, transesterificação, ACV.

Abstract

The consumption of energy is increasing in a continuous way directly related with the increase of population and industrialization. Most of the energy in the world is obtained from fossil fuels. However, the decreasing of the the quantity of fossil fuels and the pollution due to its use stimulates and increases the need for alternative energy sources.

Biodiesel is biodegradable, no toxic and can contribute to solving the energetic problems, reducing significantly the emission of gases responsible for global warming.

The first step of this project was to simulate different alternative processes to produce biodiesel. The method used to produce biodiesel was transesterification between vegetable oils and an alcohol in the presence of a catalyst. Waste cooking and vegetable oils were used in this project to produce biodiesel.

The second step was to perform a life cycle analysis of all the alternatives studied followed by an economic analysis of the alternatives that presented less environmental impacts and were more promising from an economic point of view. Finally a comparison between different alternatives based in life cycle analysis and economic analysis was made.

Viability of all process was proved and biodiesel obtained presented good specifications. The best alternative from life cycle analysis point of view was the process of alkaline catalysis with acid pretreatment for waste cooking oils. The process that uses virgin oils, methanol and sodium hydroxide presents lower costs of investment when compared with the process of alkaline catalysis with acid pretreatment, but this last one is much more profitable and presented less environmental impacts.

Keywords: food oils, vegetable virgin oils, biodiesel, transesterification, LCA

Índice

1. Introdução	1
1.1. Crise Energética	1
1.2. Biocombustíveis	3
1.3. História dos biodiesel	8
1.4. Biodiesel	9
1.4.1. Obtenção de biodiesel	9
1.4.2. Parâmetros que afectam a reacção	9
1.4.3. Tipos de catálise	12
1.4.4. Matérias-primas	13
1.4.5. Vantagens e desvantagens do uso de biodiesel	23
1.4.6. Misturas de biodiesel	24
1.4.7. Produção do biodiesel	25
1.4.8. Características físicas do biodiesel	27
1.4.9. Características químicas do biodiesel	29
1.4.10. Especificações do Biodiesel	31
1.4.11. Legislação nacional	33
1.5. Análise do ciclo de vida do biodiesel	34
1.6. Objectivos do trabalho	38
2. Processo de simulação	41
2.1. Simulação Caso-base para a produção de biodiesel	41
2.1.1. Transesterificação	44
2.1.2. Recuperação do álcool	44
2.1.3. Lavagem com água	45
2.1.4. Purificação do biodiesel	45
2.1.5. Remoção do catalisador	45
2.1.6. Purificação do glicerol	45
2.1.7. Tratamento de resíduos	46
2.1.8. Modelos termodinâmicos	46
2.1.9. Resultados	46
2.2. Desenvolvimento de alternativas para a produção de biodiesel	48
2.2.1. Desenvolvimento de alternativas usando óleo virgem	48
2.2.1.1. Transesterificação	50
2.2.1.2. Remoção do catalisador	50

2.2.1.3. Resultados	50
2.2.2. Desenvolvimento de alternativas usando óleos alimentares usados	54
2.2.2.1. Processo de catalise alcalina usando óleo de cozinha usado	54
2.2.2.1.1. Esterificação	56
2.2.2.1.2. Lavagem com glicerol	56
2.2.2.1.3. Recuperação do metanol	56
2.2.2.1.4. Processos seguintes	57
2.2.2.1.5. Resultados.	57
2.2.2.2. Processo de catalise ácida usando óleo de cozinha usado	60
2.2.2.2.1. Transesterificação	62
2.2.2.2.2. Recuperação de metanol	62
2.2.2.2.3. Remoção do catalisador	62
2.2.2.2.4. Processos seguintes	63
2.2.2.2.4. Resultados	63
3. Análise do ciclo de vida	65
3.1. Definições do Objectivo e Âmbito de Estudo	65
3.2. Inventário	66
3.3. Avaliação dos impactes ambientais	67
4. Dimensionamento dos equipamentos	73
5. Análise Económica	77
6. Conclusão e trabalho futuro	85
7. Bibliografia	87
7.1. Referências Bibliográficas	87
7.2. Sites da Internet	92
A. Dimensionamento e Estimativa de custos	96
A.1. Exemplo de cálculo: Processo I	96
A.1.1. Dimensionamento dos Tanques	96
A.1.1.1. Tanque de armazenamento do NaOH sólido	96
A.1.1.2. Tanque de armazenamento do CH ₃ OH	98
A.1.1.3. Tanque de armazenamento de óleo	99
A.1.1.4. Tanque de armazenamento do biodiesel	100
A.1.1.5. Tanque de armazenamento do glicerol	101
A.1.1.6. Tanque de armazenamento H ₃ PO ₄	102
A.1.1.7. Tanque de armazenamento Na ₃ PO ₄	103
A.1.1.8. Dimensionamento do tanque da água de lavagem	104
A.1.1.9. Dimensionamento do tanque misturador das matérias-primas “M1”	105
A.1.1.10. Dimensionamento do tanque misturador “M7”	109

A.1.1.11. Dimensionamento do tanque de metanol + água (das duas correntes)	112
A.1.2. Dimensionamento do Equipamento de reacção	113
A.1.2.1. Dimensionamento do Reactor de transesterificação	113
A.1.2.2. Dimensionamento da serpentina do reactor de transesterificação	116
A.1.2.3. Dimensionamento do agitador do reactor de transesterificação	120
A.1.2.4. Dimensionamento do Reactor de Neutralização	122
A.1.2.5. Dimensionamento do agitador do reactor de neutralização	124
A.1.3. Dimensionamento das colunas de destilação	126
A.1.3.1. Dimensionamento da coluna de destilação da recuperação do metanol	126
A.1.3.2. Dimensionamento da coluna de destilação de purificação do biodiesel	128
A.1.3.3. Dimensionamento da coluna de destilação de purificação do glicerol	130
A.1.4. Dimensionamento dos permutadores	133
A.1.4.1. Dimensionamento do permutador “P2”	133
A.1.4.2. Dimensionamento do permutador “P5”	135
A.1.4.3. Dimensionamento do permutador “P8”	137
A.1.4.4. Dimensionamento do permutador “P13”	138
A.1.5. Dimensionamento do extractor	140
A.1.6. Dimensionamento do separador	143
A.2. Exemplo de cálculo: Processo de produção de biodiesel utilizando óleos usados e catálise alcalina	145
A.2.1. Dimensionamento do equipamento de decantação	146
A.2.1.1. Dimensionamento do decantador “B7”	146
A.2.1.2. Dimensionamento do decantador “B6”	148
A.3. Custo das bombas	150
A.4. Custo das matérias-primas	151
A.5. Custo da água, luz e utilidades	153
A.6. Tratamento de resíduos	154
A.7. Inventário	155
A.8. Análise da viabilidade e prazo de recuperação do investimento	156

Índice de Figuras

Figura 1 - Energia consumida (%), de 1990 a 2004, por sector de actividade.	2
Figura 2 - Consumo de combustíveis em Portugal	2
Figura 3 – Reacção de transesterificação	9
Figura 4 – Principais matérias-primas para a produção de biodiesel.	14
Figura 5 – Produção mundial dos óleos vegetais.	15
Figura 6 – Teor de óleo nas sementes dos óleos alimentares	15
Figura 7 – Colheita do cacho de palma	16
Figura 8 – Transporte para as indústrias de extracção	16
Figura 9 – Esquema do processo de produção do óleo de palma.	19
Figura 10 – Cadeia de produção do biodiesel a partir de oleaginosas.	25
Figura 11 – Produção de biodiesel dos países pertencentes à União Europeia.	25
Figura 12 - Produção de biodiesel na União Europeia % em 2004.	26
Figura 13 – Fluxograma do ACV	36
Figura 14 – Ciclo de vida do biodiesel.	38
Figura 15 – Fluxograma do Processo I.	43
Figura 16 – Fluxograma dos Processos alternativos de produção do biodiesel utilizando como matéria-prima óleo vegetal virgem	49
Figura 17 - Fluxograma utilizando como matéria-prima óleo vegetal usado e catálise alcalina com pré – tratamento ácido.	55
Figura 18 - Fluxograma utilizando como matéria-prima óleo vegetal usado e catálise ácida.	61
Figura 19 – Impactes da produção de biodiesel do Processo I por categorias de danos.	70
Figura 20 - Impactes da produção de biodiesel do Processo II por categorias de danos.	70
Figura 21 - Impactes da produção de biodiesel do Processo III por categorias de danos.	70
Figura 22 - Impactes da produção de biodiesel do Processo IV por categorias de danos.	71
Figura 23 – Impactes da produção de biodiesel do Processo de óleos usados com catálise ácida por categorias de danos.	71
Figura 24 – Impactes da produção de biodiesel do Processo de óleos usados com catálise alcalina e pré-tratamento ácido por categorias de danos.	71
Figura 25 - Esquema ilustrativo de um agitador standard.	106
Figura 26 - Gráfico da correlação para vários impulsores e deflectores.	108
Figura 27 – Imagem representativa do reactor.	115
Figura 28 - Esquema da ascensão da fase dispersa e da descensão da fase contínua numa coluna de extracção.	141

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Principais vantagens e desvantagens consoante o tipo de álcool utilizado no processo de produção de biodiesel	11
Tabela 2 – Quantidades anuais estimadas, por sectores de actividades, dos óleos alimentares usados.	21
Tabela 3 - Fábricas produtoras de biodiesel em Portugal.	26
Tabela 4 – Especificações aplicáveis ao biodiesel.	32
Tabela 5 – Principais operações no processo de produção de biodiesel	42
Tabela 6 – Descrição das correntes do processo I	47
Tabela 7 – Resumo dos processos alternativos usando óleo virgem	48
Tabela 8 – Descrição das correntes do processo II	51
Tabela 9 - Descrição das correntes do processo III	52
Tabela 10 - Descrição das correntes do processo IV	53
Tabela 11 – Descrição das correntes do processo com óleos usados e catálise alcalina com pré – tratamento ácido (Processo V).	58
Tabela 12 – Continuação da descrição das correntes do processo com óleos usados e catálise alcalina com pré – tratamento ácido.	59
Tabela 13 - Descrição das correntes do processo utilizando óleos usados e catálise ácida (Processo VI).	64
Tabela 14 – Inventário do Processo I.	66
Tabela 15 – Inventário do Processo II.	66
Tabela 16 – Inventário do Processo III.	67
Tabela 17 – Inventário do Processo IV.	67
Tabela 18 - Inventário do Processo de catálise alcalina com óleos usados e pré-tratamento ácido.	67
Tabela 19 - Inventário do Processo de catálise ácida.	67
Tabela 20 – Inclusões na avaliação dos impactes.	68
Tabela 21 – Impactes ambientais do ciclo de vida do biodiesel.	69
Tabela 22 - Impactes ambientais do ciclo de vida do glicerol.	72
Tabela 23 – Dimensionamento dos equipamentos do Processo I.	75
Tabela 24 - Dimensionamento dos equipamentos do Processo de catálise básica com pré-tratamento nos óleos usados.	76
Tabela 25 – Custo das matérias-primas do Processo I.	77
Tabela 26 – Custo das matérias-primas do Processo de catálise básica com pré-tratamento nos óleos usados.	77
Tabela 27 – Custo de utilidades Processo I.	78
Tabela 28 – Custo de utilidades Processo com óleos usados.	78
Tabela 29 – Custos do tratamento dos resíduos do Processo I.	78

Tabela 30 – Custos do tratameto dos resíduos do Processo de catálise alcalina usando óleos usados.	78
Tabela 31 – Receita proveniente das vendas para o Processo I.	79
Tabela 32 – Receita proveniente das vendas para o Processo com óleos usados.	79
Tabela 33 – Custos dos equipamentos do Processo I.	80
Tabela 34 - Custos dos equipamentos do Processo de óleos usados com catálise alcalina e pré-tratamento ácido.	81
Tabela 35 – Estimativa do custo das bombas para o Processo I	82
Tabela 36 – Estimativa do custo das bombas para o uso de óleo usado e catálise básica com pré-tratamento ácido	82
Tabela 37 – Investimento do capital fixo do Processo I.	83
Tabela 38 – Investimento do capital fixo do óleo usado com catálise básica e pré-tratamento ácido.	83
Tabela 39 – Custos de Mão-de-Obra.	84
Tabela 40 – Custo das bombas para o Processo I.	151
Tabela 41 – Custo das bombas para o Processo de óleo usado com catálise básica e pré-tratamento ácido.	151
Tabela 42 – Custo das matérias-primas do Processo I.	151
Tabela 43 – Custo das matérias-primas usando óleo usado e catálise alcalina com pré-tratamento ácido.	152
Tabela 44 – Receita proveniente da venda dos produtos – Processo I.	152
Tabela 45 – Receita proveniente da venda dos produtos – Processo com óleos usados e catálise alcalina com pré-tratamento ácido.	152
Tabela 46 – Exemplo do custo de electricidade – Processo I.	153
Tabela 47 - Exemplo do custo da água – Processo I.	153
Tabela 48 - Exemplo do custo do vapor – Processo I.	154
Tabela 49 – Tratamento dos resíduos do Processo I.	154
Tabela 50 – Inventário do Processo I (caudais).	155
Tabela 51 – Inventário do Processo II (caudais).	155
Tabela 52 – Inventário do Processo III (caudais).	155
Tabela 53 – Inventário do Processo IV (caudais).	155
Tabela 54 - Inventário do Processo de catálise alcalina com óleos usados e pré-tratamento ácido (caudais).	156
Tabela 55 - Inventário do Processo de catálise ácida (caudais).	156
Tabela 56 – Mapa de amortizações do Processo I.	157
Tabela 57 – Mapa de amortizações do Processo de catálise alcalina com óleos usados.	157
Tabela 58 – Cash-flow do Processo I.	158
Tabela 59 – Cash-flow do Processo com óleos usados e catálise alcalina	159
Tabela 60 – Pay back period do Processo I.	160
Tabela 61 – Pay back period do Processo com óleos usados e catálise alcalina.	160

Nomenclatura

ACV	Avaliação do ciclo de vida
CBO	Carência bioquímica de oxigénio
CQO	Carência química de oxigénio
DGGE	Direcção Geral de Geologia e Energia
ETAR'S	Estações de tratamento de águas residuais
GEE	Gases com efeito estufa
GPL	Gás de petróleo liquefeito
Horeca	Hotelaria e restauração
INR	Instituto nacional de Resíduos
SST	Sólidos Suspensos Totais
EU	União Europeia

1. Introdução

1.1. Crise Energética

O surgimento da crise energética levou à procura de alternativas para os combustíveis fósseis, entre os quais o diesel.

A crise energética surgiu com a utilização crescente de matérias-primas cuja transformação permite obter energia. Inicialmente, ninguém se preocupava pelo facto dos combustíveis fósseis terem reservas limitadas. De facto, estes materiais fósseis são renováveis, mas o tempo de formação é de milhões de anos e o seu consumo é cada vez maior, razão por que se consideram não renováveis, pois a capacidade natural de os repor pode tornar-se insuficiente.

A sociedade industrial mundial contemporânea, ainda opera em grande escala, com recursos energéticos não renováveis, uma vez que, as principais fontes energéticas derivam de combustíveis fósseis, como o petróleo, carvão mineral e o gás natural. Contudo, a subida do preço dos combustíveis fósseis e os argumentos ambientais justificam cada vez mais a opção pelas energias renováveis.

A elaboração e a revisão da legislação, e a procura de novas alternativas de reciclagem surgem em socorro de um Ambiente que se pretende preservar, mas que geralmente é descurado (Silva, 2003).

O sector dos transportes é um dos maiores consumidores de energia e é totalmente dependente da energia proveniente do petróleo. Neste contexto, o biodiesel surge como uma alternativa para este sector que tem sofrido um aumento acentuado. De acordo com a Direcção Geral de Geologia e Energia (DGGE), em 2003, o sector dos transportes representava em Portugal, tal como na União Europeia (UE), aproximadamente 35% do consumo total de energia (Figura 1), ultrapassando claramente o consumo da energia no sector industrial.

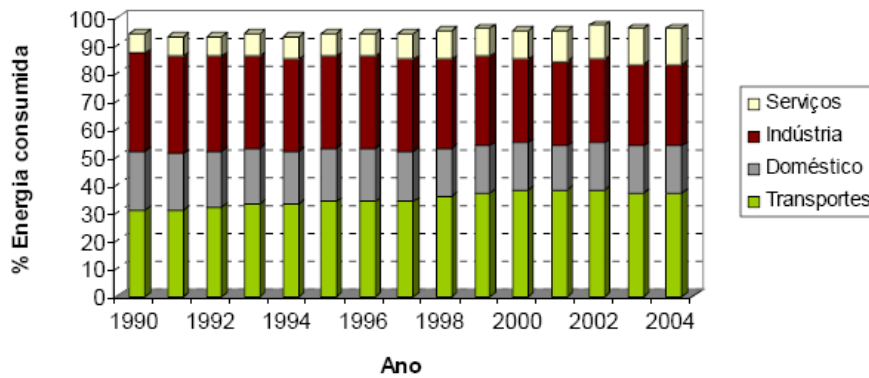


Figura 1 - Energia consumida (%), de 1990 a 2004, por sector de actividade.

[Fonte: DGGE, 2006]

Os combustíveis utilizados nos transportes nacionais representam uma forte dependência externa relativamente ao abastecimento energético. De acordo com dados da DGGE, o petróleo representa 98% do consumo energético do sector dos transportes. Como se pode verificar pela figura seguinte, o combustível mais utilizado é o gasóleo, o que reflecte uma maior circulação de veículos a diesel, face aos veículos a gasolina.

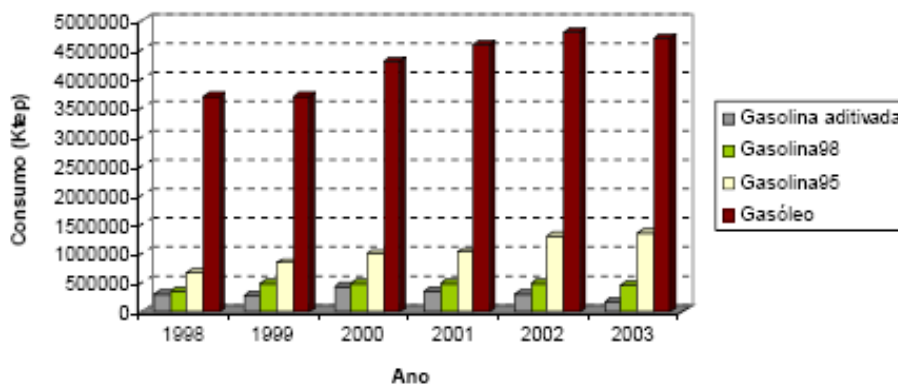


Figura 2 - Consumo de combustíveis em Portugal

[Fonte: DGGE, 2006]

No transporte rodoviário o consumo de GPL (Gás de petróleo liquefeito) e de gás natural comprimido em Portugal é ainda bastante limitado. Contudo, nos últimos anos tem-se assistido a um aumento dos veículos movidos a GPL e a gás natural, este em especial nos transportes públicos rodoviários.

De facto, a consciencialização de algumas organizações e da sociedade em geral para a problemática energética tem sido cada vez mais crescente. A promoção e utilização de fontes renováveis para a produção de energia surgem cada vez mais como uma necessidade de garantir um desenvolvimento sustentável para a sociedade actual e futura. Os biocombustíveis, nomeadamente o biodiesel, apresentam-se como uma verdadeira alternativa ecológica e económica.

1.2. Biocombustíveis

Os óleos vegetais não devem ser utilizados directamente como combustível nos motores a diesel porque apresentam alta viscosidade, que interfere no processo de injeção, menor capacidade calorífica, menor número de cetano e favorecem a formação de depósitos de carbono. A utilização dos dos óleos vegetais provoca a longo prazo a formação de resinas, coque nos injectores e a colagem dos anéis. Paralelamente são incompatíveis para mistura com o diesel de petróleo. Atendendo a estes factores, são necessárias alterações químicas ou físicas a fim de amenizar estes problemas (Encinar, 1999 e Agarwal, 2001). Os principais processos que alteram estas características são a diluição, o craqueamento, a micro emulsão, e a transesterificação, que dão origem ao biocombustível (Ferrari, 2005). Entre estas alternativas a transesterificação apresenta-se como a melhor opção (Noureddini, 1998).

Define-se como biocombustível qualquer combustível obtido a partir da biomassa. A biomassa é a matéria orgânica, de origem vegetal ou animal, que pode ser utilizada como fonte de energia, é a única energia renovável que pode ser convertida em combustíveis gasosos, líquidos ou sólidos.

As fontes de biomassa, de acordo com a sua origem, podem dividir-se em quatro categorias (Malças, 2005):

- Culturas para fins energéticos;

Colheitas cultivadas principalmente para a produção de energia, como por exemplo as plantas oleaginosas, os cereais e os produtos agrícolas ricos em açúcar (cana de açúcar, beterraba, etc.).

- Resíduos agrícolas e florestais;

Resíduos gerados na colheita de cereais e no corte de árvores. Este grupo de “subprodutos” é adequado para a reciclagem energética, porque reduz os custos de produção dos produtos principais e proporciona um aumento do rendimento da cadeia de cultivo.

- Subprodutos orgânicos;

O processamento da biomassa origina um grupo adicional de subprodutos, que incluem os resíduos orgânicos, os efluentes da agro-pecuária e os resíduos do processamento industrial da madeira e das fibras vegetais. Estes subprodutos podem ser sujeitos a uma reciclagem energética, conduzindo a um aumento da sua utilidade e assegurando a sustentabilidade ambiental do processo produtivo.

- Resíduos orgânicos.

Estes incluem os resíduos domésticos e as lamas dos efluentes domésticos e industriais.

A utilização de biocombustíveis tem como finalidade o aproveitamento da energia libertada no decorrer da sua utilização, sob três formas distintas: energia calorífica, energia mecânica e energia eléctrica. No presente trabalho refere-se apenas a energia mecânica, uma vez que se trata do tipo de energia aplicável ao sector dos transportes. A energia mecânica é produzida através de geradores de calor e o combustível líquido/gasoso é inflamado nos cilindros de um motor de combustão. A expansão da mistura combustível/ar, é convertida em energia e o calor produzido é dissipado para o ambiente por meio de um sistema de arrefecimento (Bioenergia, 2004).

No sector dos transportes podem distinguir-se dois tipos motores: os motores de explosão, alimentados a gasolina, e os motores de ignição por compressão, alimentados a gasóleo. Em ambos, podem-se usar os biocombustíveis em substituição dos combustíveis fósseis ou em mistura, desde que respeitem as especificações de qualidade em vigor no país e os requisitos dos motores.

As diferentes matérias-primas usadas para a produção de biocombustíveis podem dar origem a duas gerações. Os biocombustíveis de primeira geração utilizam matérias-primas destinadas ao consumo humano (óleo de palma, soja, girassol, etc.). Ao utilizar matérias-primas destinadas à alimentação, as reservas de alimentos disponíveis estão a diminuir. Apesar do aumento das culturas agrícolas, existe uma maior procura e a oferta não é suficiente, o que contribui para o aumento dos preços dos produtos alimentares (Davis, 2006). A segunda geração recorre ao uso de matérias-primas que não se destinam à alimentação, como por exemplo a biomassa residual linhocelulósica (palhas, caules e material de poda) (Davis, 2006).

No âmbito do Decreto-Lei nº 62/2006 são considerados biocombustíveis os seguintes produtos:

➤ Bioetanol;

O bioetanol é obtido por fermentação de biomassa, ou seja, por um processo biológico anaeróbio que converte os açúcares em álcool. Maioritariamente este processo é realizado por leveduras.

Na produção de bioetanol podem ser usados os seguintes substratos:

- Plantas com elevado teor de açúcar (cana de açúcar, etc);
- Plantas com elevado teor de amido (milho, batatas, cereal);
- Plantas celulósicas (madeira, palha).

Há uma especial relevância nas plantas com elevado teor em açúcar, porque a solução inicial pode ser gerada directamente através de esmagamento mecânico. A solução açucarada é fermentada e a seguir a água e o álcool são separados pelo processo de destilação. O álcool extraído pode ser utilizado em mistura com a gasolina em motores de ciclo Otto.

➤ Biodiesel;

Éster metílico ou etílico, produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel.

➤ Biogás;

O biogás é um gás combustível produzido a partir de biomassa e/ou da fracção biodegradável de resíduos, que pode ser purificado até à qualidade do gás natural. Este resulta da degradação biológica da matéria orgânica, por diversas espécies microbianas em condições sintrópicas e simbióticas em anaerobiose.

O biogás é constituído pela seguinte mistura de componentes:

- Metano (50 – 75 %);
- Dióxido de carbono (20 - 45 %);
- Ácido sulfídrico, cujo teor varia com o teor em sulfato do substrato;
- Outros componentes vestigiais.

➤ Biometanol;

Metanol produzido a partir da biomassa.

➤ Bioéter dimetílico;

Éter dimetílico produzido a partir de biomassa.

➤ Bio-ETBE (bioéter etil-terc-butílico);

Composto oxigenado obtido a partir do bioetanol. A síntese é feita por aquecimento, na presença de um catalisador.

➤ Bio-MTBE (bioéter metil-terc-butílico);

Composto derivado do biometanol. O MTBE é produzido pela reacção química do metanol e do isobutileno na presença de um catalisador.

➤ Biocombustíveis sintéticos;

Hidrocarbonetos sintéticos ou misturas de hidrocarbonetos sintéticos produzidos a partir de biomassa.

➤ Biohidrogénio;

Hidrogénio produzido a partir de biomassa ou da fracção biodegradável dos resíduos.

- Óleo vegetal puro produzido a partir de plantas oleaginosas.

Óleo produzido por pressão, extracção ou processos comparáveis, a partir das plantas oleaginosas, em bruto ou refinado, mas quimicamente inalterado, quando a sua utilização for compatível com o tipo de motores e os respectivos requisitos relativos a emissões.

Os biocombustíveis são apresentados como alternativas aos combustíveis fósseis, visto que são energias renováveis. Os mais utilizados são o biodiesel, o bioetanol e o bio-ETBE (Galp Energia, 2004).

De uma forma geral, as culturas ricas em óleos são utilizados para produzir biodiesel (substituto ou complementar do gasóleo) e as culturas ricas em açúcares para produzir bioetanol (substituto ou complementar da gasolina).

O biodiesel é adicionado ao gasóleo nos centros de distribuição, passando para os postos de abastecimento. Enquanto que o processo de adição do bioetanol implica a adaptação de todos os postos do país, pelo que os distribuidores teriam de construir armazenagens dedicadas, o que implica investimentos elevados.

Este estudo focar-se-á na produção de biodiesel, um dos mais importantes biocombustíveis.

A utilização destes combustíveis tem vindo a ser promovida porque face a outras formas de energia alternativa apresentam as seguintes vantagens:

- No aspecto político-económico os biocombustíveis permitem que os países sejam mais independentes dos fornecedores de petróleo, não ficando sujeitos às variações de mercado, cujos preços se prevê que subam cada vez mais;
- No plano ambiental, a utilização de biocombustíveis leva à redução da emissão de GEE (Gases com Efeito de Estufa), responsáveis pelo aquecimento global;
- A nível social permite a criação de empregos, fixação das populações e o combate à desertificação.

1.3. História dos biodiesel



Segundo registos históricos, ao final do século XIX, a partir da invenção do motor a diesel, pelo Engenheiro Rudolph Christian Carl Diesel (1858-1913), que se vislumbrou pela primeira vez a possibilidade de usar óleos vegetais como combustível. O Engenheiro Rudolph Diesel em certa ocasião afirmou que *"o motor diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo tornar-se-á importante, tanto quanto o petróleo e o carvão são actualmente"*.

O Engenheiro Rudolph já previa o ganho ambiental que o Planeta teria se utilizasse esse combustível, uma vez que é biodegradável, não-tóxico e praticamente livre de enxofre e aditivos aromáticos, sendo considerado um combustível 100% ecológico.

Contudo, naquela época, os aspectos ambientais que hoje privilegiam os combustíveis renováveis, não foram considerados importantes, atendendo apenas a factores económicos e técnicos. O uso de óleos vegetais como combustível foi rapidamente superado pelo uso de óleo diesel derivado de petróleo.

O petróleo foi então adquirindo com o aumento do uso de motores a diesel, grande importância. A dimensão da sua importância elevou muito os preços, porque os países do Oriente Médio descobriram que o petróleo é um bem não renovável.

Em meados do século XX, motivados pelas necessidades da II Guerra Mundial, da crise do petróleo, da fragilidade do mundo frente à necessidade deste combustível e da alta poluição e destruição causadas pela exploração e utilização do petróleo, governos de diferentes países, em parceria com a iniciativa privada, desenvolveram e testaram os biocombustíveis.

Posteriormente, os países europeus começaram a implantar programas de uso de biodiesel.

Hoje já existem leis que dispõem sobre a introdução do biodiesel na matriz energética.

- O efeito da relação molar dos reagentes.

A reacção de transesterificação de triglicéridos com álcool, para ser completa necessita de ter como razão molar 3:1, no mínimo, entre o álcool e os triglicéridos, obtendo-se 3 moles de biodiesel e 1 mol de glicerol (Merve Çetinkaya, 2004). Contudo, nos processos industriais é sempre utilizado um excesso de álcool (6 moles de álcool por cada mole de triglicérido), para aumentar o rendimento em ésteres, ou seja, é necessário deslocar a reacção no sentido da formação dos produtos (Alcântara, 2000).

- Concentração de ácidos gordos livres nos óleos

A concentração de ácidos gordos livres nos óleos é um factor importante na reacção quando se utiliza como catalisador o NaOH (Hidróxido de sódio), porque precisa de uma certa quantidade deste para a neutralização.

- O efeito da temperatura.

O efeito da temperatura varia em função dos tipos de óleo e do catalisador utilizados.

- O efeito do tempo de reacção.

O grau de esterificação aumenta com o tempo de reacção desde que ocorra uma boa dispersão.

- Os tipos de álcoois possíveis.

É possível utilizar diversos álcoois. Atendendo ao custo e as propriedades físico-químicas (menor cadeia carbónica e baixo peso molecular) os álcoois mais utilizados são o metanol (CH_3OH) e o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Como se pode verificar pela tabela seguinte a transesterificação metílica apresenta inúmeras vantagens relativamente à etílica, sendo por isso preferível, excepto quando a elevada disponibilidade de etanol o justifique.

Tabela 1 – Principais vantagens e desvantagens consoante o tipo de álcool utilizado no processo de produção de biodiesel

[Fonte: Lima, 2004]

USO DO METANOL	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que o do etanol anidro • O preço do metanol é quase metade do preço do etanol • É mais reactivo • Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reacção utilizando metanol é menos de metade do tempo quando se usa o etanol • Considerando a mesma produção de biodiesel o consumo de vapor na rota metilica é cerca de 20% do consumo na rota etilica, e o consumo de electricidade é menos de metade • Os equipamentos de processo da planta com rota metilica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etilica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade 	<ul style="list-style-type: none"> • Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil • É bastante tóxico • Maior risco de incêndios (mais volátil) . Chama invisível • Transporte tem que ser controlado, porque se trata de matéria-prima para extracção de drogas
USO DO ETANOL	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado ao biodiesel metilico • Se for feito a partir da biomassa, produz um combustível 100% renovável • Não é tóxico como o metanol • Menor risco de incêndios 	<ul style="list-style-type: none"> • Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação • Possui azeotropia, quando misturado com água. Com isto, a desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos em equipamentos • Os equipamentos do processo com rota etilica é cerca de quatro vezes o volume dos equipamentos para a rota metilica, para uma mesma produtividade e qualidade • Dependendo do preço da matéria-prima, os custos de produção do biodiesel etílico podem ser até 100% maiores que o metilico

- Os tipos de catalisadores possíveis.

Podem ser alcalinos (KOH (Hidróxido de potássio), NaOH, NaOCH₃ (Métoxido de sódio)), ácidos (H₂SO₄ (Ácido sulfúrico), HCl (Ácido Clorídrico), derivados de H₃PO₄ (Ácido fosfórico)) ou enzimas (lipases).

1.4.3. Tipos de catálise

A reacção pode ser catalisada na presença de bases, ácidos ou enzimas, tal como já foi mencionado. Cada um dos processos corresponde a um tipo de catálise, nomeadamente:

- Catálise enzimática

Consiste na utilização de enzimas (lipases), cuja função biológica é catalisar as reacções de transesterificação, as gorduras e os óleos vegetais. Estas enzimas são denominadas de biocatalisadores.

Comparativamente com os catalisadores tradicionais este tipo de catálise apresenta como vantagens, a fácil recuperação dos produtos e o facto de não ser afectada pela presença de água nos reagentes (óleos de fritura). (Guieysse, 2003; Vallikilvi, 2003). Em contrapartida o seu elevado custo e tempo de reacção constituem elevadas limitações tecnológicas (Zimmermann, 2005).

- Catálise alcalina

Na catálise alcalina são usados catalisadores alcalinos (KOH, NaOH, NaOCH₃). Este tipo de catálise é a mais utilizada na indústria, uma vez que apresenta uma temperatura de operação mais baixa e um tempo de reacção mais curto. Quando comparada com a catálise ácida, é 4000 vezes mais rápida e necessita de uma menor razão molar entre reagentes (Mangesh, 2006). Os catalisadores mais utilizados são: KOH e NaOH. O catalisador NaOH, é mais barato e mais fácil de se obter, logo é utilizado mais vezes, embora a reacção catalisada pelo KOH seja mais rápida.

Este processo é bastante sensível à pureza dos reagentes, quanto ao teor de ácidos gordos livres e água, porque a sua presença favorece a formação de sabões.

➤ **Catálise ácida**

Na catálise ácida são utilizados catalisadores ácidos (H_2SO_4 , HCl, derivados de H_3PO_4) e é mais eficiente para efectuar a catálise de óleos vegetais usados, com teor de ácidos gordos livres superior a 1%. Logo, na presença de água, não se corre o risco da geração de sabões. No entanto, em comparação com catálise alcalina, requer uma concentração de catalisador e uma razão molar álcool/triglicéridos mais elevada, e precisa de uma temperatura superior, dando origem a um maior tempo de reacção (Mangesh, 2006). Outra desvantagem é a possibilidade dos catalisadores ácidos residuais corroerem as peças metálicas do motor logo, devem ser eliminados completamente do produto final, o que implica um maior número de etapas de purificação (Mark Morgenstern, 2006).

➤ **Catálise heterogénea**

A catálise heterogénea ocorre em dois passos, uma catálise ácida seguida de uma alcalina. Como desvantagem salienta-se o facto de requerer um maior número de etapas, o que conduz a uma produção de biodiesel mais dispendiosa (Mangesh, 2006).

➤ **Reacção sem catalisador**

A reacção pode ocorrer sem o uso de catalisador, tendo como vantagem o facto de não ser necessário adicionar nem remover o catalisador. Isto pode ocorrer em alguns casos quando se usa metanol super crítico.

A reacção sem uso de catalisador apresenta como desvantagens requerimento de temperaturas, pressões e razões molares elevadas (Felizardo, 2003), o que torna difícil implementar este processo à escala industrial (Mangesh, 2006).

1.4.4. Matérias-primas

As principais matérias-primas para a produção de biodiesel são:

- Óleos vegetais - bagaço, semente de girassol, caroço de algodão, grão de amendoim, soja, colza, milho, palma, etc.;
- Gordura animal - sebo de bovino, suíno e aves, óleos de peixes;
- Óleos e gorduras residuais - óleos alimentares usados, esgotos municipais (a nata sobrenadante é rica em matéria gorda), águas residuais de processos industriais alimentares.

Existe uma elevada variedade de considerações que se devem ter em conta aquando a escolha das fontes de óleos vegetais, nomeadamente:

- O teor de óleo por área;
- O período de cultivo;
- Se a cultura apresenta um balanço energético favorável;
- O preço da matéria-prima, deve ser compatível com a necessidade de fornecer biodiesel com preços equivalentes ao diesel;
- O subproduto de extracção do óleo deve ser aproveitado, sempre que possível, na alimentação humana ou animal;
- O biodiesel produzido deve atender as especificações dos motores.



Figura 4 – Principais matérias-primas para a produção de biodiesel.

Como se pode verificar pela figura seguinte a maior produção mundial de óleos vegetais é a produção de soja. O primeiro ponto positivo da utilização da soja como matéria-prima para a produção de biodiesel é que a sua produção já está bem estruturada e consegue atender uma certa necessidade. Assim, como a produção de soja é em larga escala, o óleo dessa planta é o mais barato, viabilizando a produção de biodiesel a partir dela.

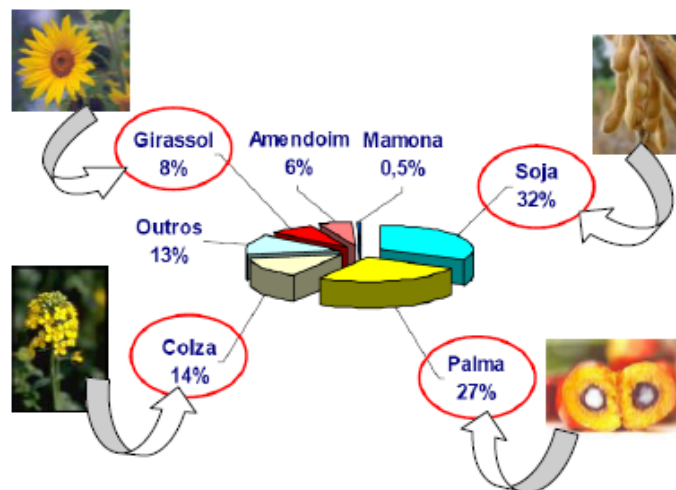


Figura 5 – Produção mundial dos óleos vegetais.

[Fonte: 11]

Actualmente o óleo de soja é utilizado em 80% da produção mundial de biodiesel contudo, é importante referir que entre as oleaginosas a soja é das plantas menos produtivas, apresenta um teor de óleo de aproximadamente 20%, como se pode observar pela figura seguinte. Sendo a semente de palma que apresenta maior teor em óleo, torna-se uma alternativa rentável para a produção de biodiesel.

Sementes	Teor óleo (%)
Girassol	38 - 48
Soja	~20
Colza	37 - 50
Palma	~50

Figura 6 – Teor de óleo nas sementes dos óleos alimentares

[Fonte: 12]

Anualmente, cada hectare de palma pode render de três a seis toneladas de óleo enquanto que os rendimentos do óleo de soja são de 389 kg/hectare (Furlan e Grosso 2003).

As condições climáticas para o desenvolvimento da cultura da palma devem ser de um clima tropical (com temperaturas que variam de 24 a 32°C) e com um regime de chuvas bem distribuídas ao longo do ano. Nas estufas, as sementes devem ser cuidadosamente seleccionadas e germinadas sob condições controladas.

A colheita só deve ser realizada quando os frutos atingem um óptimo estado de maturação (Figura 7). É importante salientar que o óleo só se forma na polpa do fruto no último mês de maturação, e após esse período, inicia-se o processo de degradação.



Figura 7 – Colheita do cacho de palma

Os frutos colhidos no campo são transportados em camiões e pesados na entrada da fábrica (Figura 8). As indústrias de extracção dos óleos devem ser instaladas próximas do local da cultura uma vez que o processamento da palma não deve exceder 48 horas.



Figura 8 – Transporte para as indústrias de extracção

Após serem esterilizados e cozidos, passam pelo debulhador, onde ocorre a separação dos cachos dos frutos, os frutos são transferidos para o digestor e os cachos vazios para a área de acondicionamento. No digestor são macerados e prensados mecanicamente por uma prensa contínua para a remoção do óleo do mesocarpo. O óleo cru é transferido para um desarenador, onde são retiradas as partículas pesadas e seguidamente é clarificado e purificado (remoção da humidade e impurezas). As fibras e as impurezas retidas na peneira voltam para a prensagem e o óleo bruto é transferido para o tanque de decantação. Neste tanque ocorre a separação do óleo da borra. O óleo é transferido para o tanque de armazenagem e a borra é processada na centrífuga e transferida para o decantador secundário onde, após separação do óleo, é transferida para lagoas. O óleo separado da borra volta para o tanque de decantação e a torta resultante do processo de prensagem é processada no transportador, onde ocorre a secagem da fibra. A fibra seca pode ser usada como combustível na caldeira a vapor ou como nutriente no campo. As cascas após polimento são transferidas para o moinho onde ocorre a sua quebra, proporcionando uma separação das cascas da amêndoa. As cascas podem ser utilizadas como combustível ou matéria-prima para carvão activado e as amêndoas são armazenadas.

O processamento de refinação é constituído pelas seguintes etapas:

➤ Pré-tratamento ácido

Após aquecimento do óleo bruto é adicionado ácido fosfórico e à posteriori passa por um misturador num tanque de reacção. Seguidamente, a mistura é bombeada para um desarenador, onde ocorre a secagem do óleo. A temperatura é controlada para posterior branqueamento.

➤ Branqueamento

O tanque branqueador é dimensionado para proporcionar um adequado tempo de residência e uma adequada agitação, de modo a promover o contacto ideal do óleo no silo de terra de branqueamento. Seguidamente, a mistura é bombeada para um filtro hermético de folhas filtrantes verticais e finalmente, o óleo branqueado passa por um filtro de polimento e é descarregado num tanque pulmão.

➤ Destilação

O óleo a ser destilado é aquecido e pulverizado numa câmara de desarenação, sendo, em seguida, bombeado através de um permutador regenerativo de calor e através de outro permutador de arrefecimento. Após arrefecimento, recebe uma dosagem de antioxidante e é homogeneizado num misturador. Depois, passa por um filtro de polimento final.

➤ Fraccionamento

O óleo de palma pela sua versátil composição em ácidos gordos e triglicéridos aquando o processamento produz uma grande variedade de produtos. O processo de fraccionamento desenvolve-se de modo descontínuo, por bateladas e a quantidade de óleo a ser fraccionada é pré-determinada no medidor. O óleo é transferido para tanques de arrefecimento equipados com agitadores de baixa rotação de forma a obter um melhor rendimento térmico. Seguidamente, é transferido para o filtro, onde os cristais de estearina são retidos, libertando a oleína filtrada. A oleína é bombeada para tanques de armazenamento enquanto que a estearina primeiro é aquecida e só depois é que é bombeada para outros tanques de armazenamento.

➤ Armazenamento e manuseamento

O manuseamento e a armazenagem do óleo de palma e palmiste deve ser adequada para não haver alteração na sua qualidade e propriedades, porque são utilizados principalmente para a indústria alimentar.

O actual sistema de armazenagem é composto por múltiplos tanques cilíndricos verticais e equipados com um sistema de aquecimento para facilitar e permitir o manuseamento adequado do produto.

A capacidade máxima recomendada para armazenagem do óleo bruto, do óleo refinado, e da oleína é de 3000 toneladas e para a estearina é de 1000 toneladas. (Viegas e Muller, 2000)

A imagem seguinte apresenta um esquema do processo de extracção do óleo vegetal.

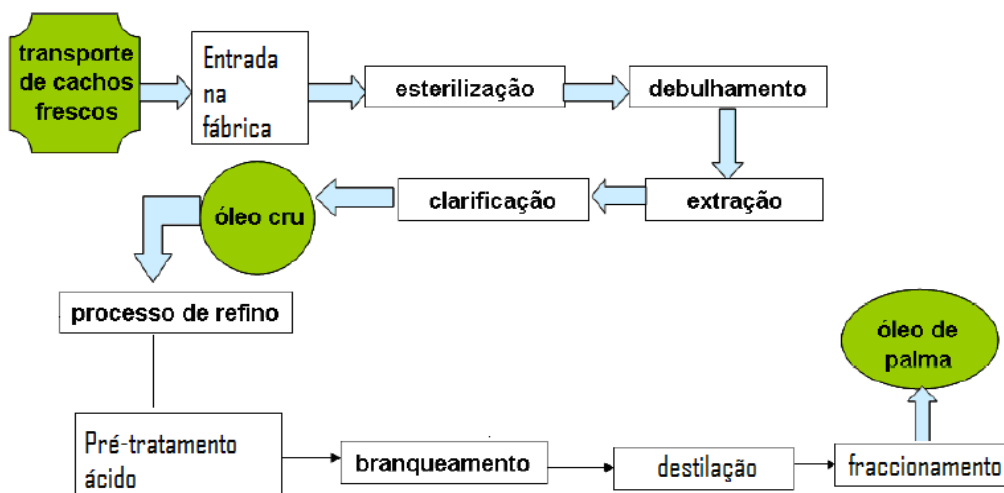


Figura 9 – Esquema do processo de produção do óleo de palma.

[Fonte: Adaptado de Viegas e Muller, 2000]

Ou seja, os produtos provenientes da plantação da palma são aproveitados praticamente na totalidade. Os óleos de palma, de polpa e o de palmiste, retirados do fruto, podem ser utilizados em produtos alimentícios, cosméticos, lubrificantes de máquinas, biocombustíveis, etc. As fibras das folhas e os cachos vazios podem ser utilizados para tampas de lareiras, o tronco da palmeira pode ser usado na confecção de móveis, e a torta de palmiste resultante da extracção do óleo pode ser aproveitada como adubo orgânico ou como ração para animais. A fibra seca e a casca do fruto podem ser usadas como combustível na caldeira, sendo que as cascas podem também ser aproveitadas como matéria-prima para carvão activado.

O balanço de massa da extracção do óleo de palma resume-se aos seguintes produtos (Viegas e Muller, 2000):

- Óleo de palma bruto: 20%
- Óleo de palmiste: 1,5%
- Torta de palmiste: 3,5%
- Cachos vazios: 20%
- Fibras: 10%
- Cascas: 5%
- Efluentes líquidos: 40%.

Outra alternativa promissora para a produção de biodiesel é a utilização de óleos alimentares usados.

A necessidade de utilizar óleos vegetais para fritar alimentos é indiscutível. Em estabelecimentos comerciais (restaurantes), utilizam-se fritadeiras eléctricas descontínuas com capacidades que variam de 15 a 350 litros. Já em indústrias de produção de empanados, salgadinhos e congéneres, o processo de fritura é normalmente contínuo e a capacidade das fritadeiras pode ultrapassar os 1000 litros.

Os óleos vegetais usados representam uma categoria de resíduos provenientes de diversas actividades, mas, na sua maioria, derivados da actividade de fritura de alimentos de (Martines, 2007):

- Actividades domésticas (óleos de cozinha usados na confecção dos alimentos);
- Actividades industriais, destacando-se as de preparação e conservação de alimentos prontos para consumo (por exemplo, batatas fritas em pacote);
- Estabelecimentos do sector de serviços que abrangem os hotéis, restaurantes, cafés, cantinas, refeitórios, entre outros.

O facto de serem provenientes de diversas actividades coloca o problema das práticas inadequadas de destino final.

Não se conhecem dados precisos sobre as quantidades produzidas dos óleos alimentares usados, uma vez que não há um modelo de gestão deste resíduo e o tempo de utilização do óleo varia de um estabelecimento para outro, principalmente pela falta de legislação que determine a troca do óleo usado.

Segundo a estimativa do INR (Instituto Nacional de Resíduos) a produção de óleos usados é de, aproximadamente, 88336 toneladas por ano em Portugal. É possível constatar, como se pode verificar na tabela seguinte, que o maior produtor é o sector doméstico, sector que apresenta uma maior dificuldade na recolha, seguido pelo sector HORECA (hotelaria e restauração) e, por fim, pelo sector industrial.

Tabela 2 – Quantidades anuais estimadas, por sectores de actividades, dos óleos alimentares usados.

[Fonte: INR, 2004]

Estimativa realizada pela IPA	Doméstico	HORECA	Doméstico+ HORECA	Industrial	Total
ton/ano	48288	39508	87796	540	88336
%	54	45	-	1	100

Os óleos alimentares usados possuem produtos de degradação e matérias externas, que alteram as suas características, tais como (Quercus, 2003):

- Partículas em suspensão (pão ralado, ovo, peles, restos de batatas, etc.);
- Compostos polisaturados formados pela alteração da composição química devido ao aquecimento acima dos 180°C. Se o aquecimento for efectuado a elevadas temperaturas e por um longo período de tempo, os produtos fritos com esse óleo podem ser prejudiciais à saúde. Quando o aquecimento é intenso o óleo começa a queimar, apresentando fumos e cinzas em suspensão que lhe conferem uma cor escura e um cheiro diferente. (Cvengros, Cvengrosová, 2004).

Apesar das diferentes características químicas e físicas entre o óleo original e o óleo usado as diferenças não são grandes e, normalmente, o aquecimento e a filtração são suficientes para remover partículas em suspensão, obtendo uma matéria-prima que pode ser utilizada em processos de produção de sabão ou como fonte de energia, nomeadamente na produção de biodiesel (Quercus, 2003).

O óleo, depois de usado, é um resíduo indesejável e a sua reciclagem como biocombustível alternativo não só retiraria do meio ambiente um poluente como concomitantemente permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia.

Actualmente, a reciclagem de resíduos tem ganho cada vez um maior espaço, não só porque os resíduos representam "matérias-primas" de baixo custo, mas, principalmente, porque os efeitos da degradação ambiental decorrente de actividades industriais e urbanas estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes.

Existe a percepção que em Portugal a maioria da produção dos óleos alimentares usados tem como destino final os sistemas de esgotos, solução que não é adequada ao nível ambiental (Felizardo, 2003).

A falta de fiscalização conduz somente a uma detecção das descargas de óleo para a rede de esgoto pela contaminação dos filtros de gorduras das ETAR's (Estações de tratamento de águas residuais). O que se traduz num aumento dos níveis de CBO (carência bioquímica de oxigénio), de CQO (carência química de oxigénio) e de SST (sólidos suspensos totais) nas águas residuais a tratar. O aumento destes parâmetros dificulta o desempenho eficiente das ETAR's, porque leva a um considerável consumo de energia e implica manutenções e limpezas mais frequentes nos equipamentos de separação de óleos e gorduras.

A rede de esgotos é também afectada, uma vez que parte do óleo adere às paredes e absorve outras substâncias, reduzindo o diâmetro das tubagens e prejudicando o transporte, aumentando a pressão e provocando o entupimento. Além disso, provoca um ambiente desagradável com graves problemas ambientais de higiene e mau cheiro, provocando impactes negativos na fauna e flora (Martines, 2007).

No caso deste resíduo ser descarregado nos rios, pode levar à impermeabilização dos leitos e dos terrenos, e em situações extremas, contribuir para enchentes.

Outro destino dos óleos alimentares usados é a inclusão nas rações dos animais. Contudo, é importante salientar que os óleos usados possuem moléculas tóxicas, pelo que a sua integração nas rações animais acarretam graves riscos para a saúde pública. A nível europeu já existe a proibição da incorporação destes óleos em rações animais (Martines, 2007).

Por outro lado, a colocação dos óleos usados em contentores, leva, maioritariamente, ao seu enterro com os demais resíduos. O que pode levar á contaminação do lençol freático, sendo neste caso, os danos ao meio ambiente incalculáveis. Para se ter uma ideia, um litro de óleo contamina cerca de um milhão de litros de água. Isso acontece porque, apesar do óleo vegetal se dispersar numa camada muito fina sobre a água, é suficiente para prejudicar a transferência do oxigénio na interface ar-água (Martines, 2007).

Devido aos vários impactes ambientais associados é importante definir uma estratégia de valorização para este tipo de resíduos. Uma das possíveis valorizações é, após um processo de tratamento, a produção de biodiesel. O aproveitamento do óleo usado das cozinhas para a produção de biodiesel como alternativa ao diesel tem menores emissões de poluentes (hidrocarbonetos, monóxido de carbono e materiais particulados).

A produção de biodiesel a partir de óleo vegetal usado além de gerar benefícios ao meio ambiente, pode também ser convertida em vantagens económicas.

É importante também referir que o aproveitamento das algas para a indústria dos biocombustíveis oferece uma alternativa de matéria-prima que não concorre com as culturas alimentares.

Os óleos encontrados nas microalgas possuem características físico-químicas e químicas similares aos de óleos vegetais, logo são uma fonte promissora para a produção de biodiesel, principalmente pelo seu elevado rendimento.

Relativamente à viabilidade de cada matéria-prima depende da sua competitividade técnica, económica, sócio-ambiental e ambiental.

1.4.5. Vantagens e desvantagens do uso de biodiesel

O biodiesel apresenta as seguintes vantagens:

- é renovável, não tóxico, e biodegradável;
- substitui o combustível diesel, e a maioria dos equipamentos não necessitam de ser modificados;
- reduz o consumo dos combustíveis fósseis;
- apresenta baixo risco de explosão (ponto de auto ignição 176°C), o que permite fácil transporte e armazenamento;
- quando queimado emite a mesma quantidade de CO₂ que as plantas absorvem no seu crescimento;
- evita ou reduz o pagamento de taxas de emissão de CO₂;
- diminui as emissões SO₂, pois praticamente não contém enxofre (S<0,001%);
- não contém benzóis ou outros componentes poliaromáticos carcinogénicos;
- permite a produção própria de combustível diminuindo a importação do gasóleo;
- é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor;
- cria postos de trabalho no sector primário;
- permite utilizar fontes alternativas de energia.

E as seguintes desvantagens:

- incompatibilidade com alguns metais e plásticos, o que implica a sua substituição por outros de maior resistência;
- poder calorífico ligeiramente inferior ao diesel;
- os grandes volumes de glicerol (subproduto) só poderão ter mercado a preços muito inferiores aos actuais;
- o custo de armazenamento de sementes;
- as dimensões das plantações de plantas oleaginosas.

É importante salientar que as vantagens do biodiesel se sobrepõem às suas desvantagens. O biodiesel comparativamente com o diesel apresenta reduções globais em praticamente todos poluentes, no entanto as diferenças entre as emissões produzidas por queima de combustível, podem depender de outros factores como as características dos motores e das condições do teste.

1.4.6. Misturas de biodiesel

Mundialmente passou-se a adoptar uma nomenclatura para identificar a concentração do biodiesel na mistura com o diesel mineral. Como convenção, a mistura é chamada de 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. Ou seja, o biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo nos motores a ciclo diesel, e pode ser usado puro (B100) ou misturado com diesel em diversas proporções (B50, B20, etc) (Lay Myint, 2008).

Na seguinte figura podemos observar um esquema da cadeia de produção do biodiesel a partir de oleaginosas.

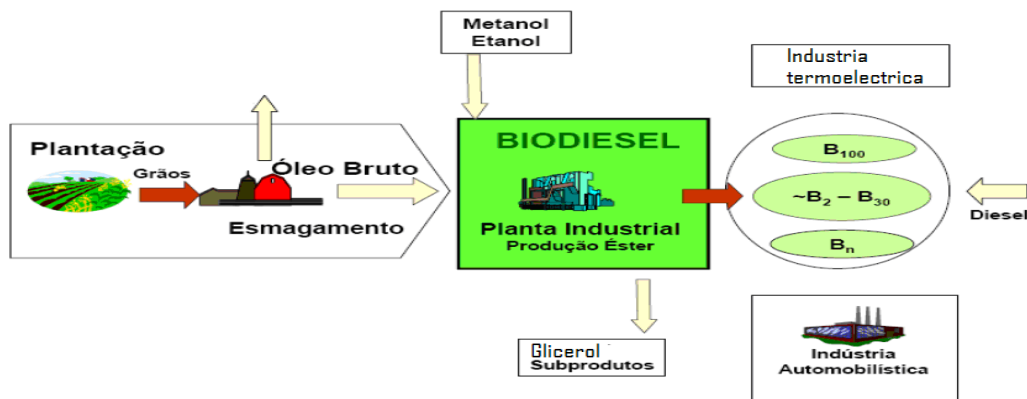


Figura 10 – Cadeia de produção do biodiesel a partir de oleaginosas.

[Fonte: Adaptado do Ministério das Minas e Energia, 2005]

1.4.7. Produção do biodiesel

Tal como se verifica na Figura 11, houve um aumento significativo na produção de biodiesel por parte dos países pertencentes à União Europeia.

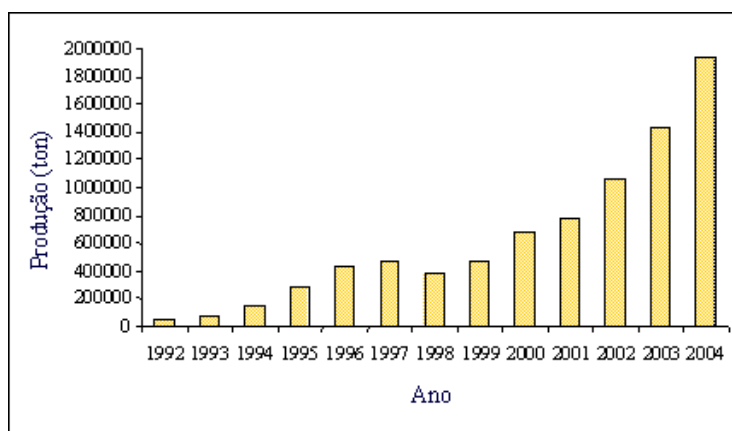


Figura 11 – Produção de biodiesel dos países pertencentes à União Europeia.

[Fonte: Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, 2006]

A maior produção de biodiesel é na Alemanha com 53% da produção total da União Europeia, como se observa na seguinte figura. Portugal produz menos de 1% da produção total da União Europeia.

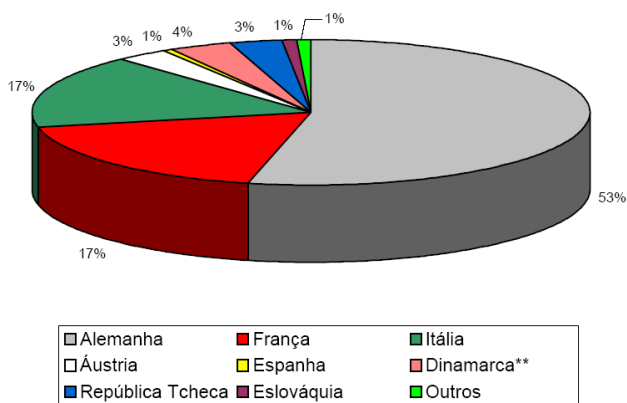


Figura 12 - Produção de biodiesel na União Europeia % em 2004.

[Fonte: [14]]

Na Tabela 3 pode observar-se algumas fábricas produtoras de biodiesel em Portugal.

Tabela 3 - Fábricas produtoras de biodiesel em Portugal.

[Fonte: Portaria n.º 353-E/2009]

Empresa	Capacidade de Produção	Localidade
Sunergy	5x10 ³ ton/ano	Lisboa
Amalga	5x10 ² L/dia	Alentejo
Dieselbase	12x10 ³ L/dia	Setúbal
Fabrica Torrejana de biocombustíveis	49x10 ³ ton/ano	Riachos
Motaengil	1x10 ⁵ ton/ano	Aveiro
Biovegetal	1x10 ⁵ ton/ano	Vila Franca De Xira
Iberol	1x10 ⁸ L/ano	Alhandra

1.4.8. Características físicas do biodiesel

Para um combustível ser tecnicamente viável deve atender aos seguintes factores:

➤ Combustibilidade

Entende-se por combustibilidade a facilidade em efectuar a combustão no equipamento de forma a produzir-se a energia mecânica desejada.

Nos motores diesel a combustibilidade relaciona as seguintes propriedades: poder calorífico e o índice de cetano. A viscosidade cinemática e a tensão superficial são também factores de qualidade na combustão, uma vez que definem a qualidade de pulverização na injeção do combustível.

➤ Aspecto visual

O aspecto visual é uma indicação da qualidade e de possível contaminação do produto. O combustível deve apresentar-se límpido e isento de materiais em suspensão que, quando presentes, podem reduzir a vida útil dos filtros (Gerpen, 2004).

➤ Densidade e Viscosidade

A viscosidade e a densidade são propriedades fluidodinâmicas do combustível que influenciam a sua circulação e injeção nos motores diesel. Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível (Parente, 2003).

A massa específica é definida como a relação entre a massa de uma substância e o volume que esta ocupa, expressa em kg/m^3 .

A viscosidade dinâmica define-se como a resistência que um fluido apresenta ao escoamento, sendo expressa em Pa.s (Felizardo, 2003). Torna-se importante referir que se um combustível apresentar valores de viscosidade inferiores ao limite permitido, pode ocorrer desgaste excessivo nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível e danos no pistão. Ao contrário, se os valores de viscosidade forem superiores, implica um aumento de trabalho forçado pela bomba de combustível, o que leva a um maior desgaste e a uma má atomização do combustível, com consequente combustão incompleta e aumento da libertação de fumos e partículas (Bowman, 2006).

➤ Ponto de fulgor

O ponto de fulgor corresponde à temperatura para a qual o líquido se torna inflamável na presença de uma faísca ou chama.

Esta propriedade assume importância no que diz respeito à segurança no transporte, manuseamento e armazenamento do combustível. O ponto de fulgor do biodiesel, quando isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, o que significa que o combustível não é inflamável nas condições normais onde é transportado, manuseado e armazenado (Parente, 2003).

➤ Número de cetano

Mede a qualidade de ignição de um combustível num motor do ciclo diesel. O número de cetano relaciona-se directamente com o atraso de ignição do combustível no motor. A combustão do combustível no motor diesel será tanto melhor, quanto maior for o índice de cetano presente nesse combustível (Gerpen, 2004).

➤ Poder calorífico

Define-se como poder calorífico a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível, quando queimado, por unidade de massa.

A potência máxima a ser atingida pelo motor em operação é dependente do poder calorífico do combustível. Deste modo, um combustível com maior poder calorífico permite uma maior potência máxima atingida pelo motor. O poder calorífico do biodiesel é ligeiramente inferior ao do gasóleo.

➤ Lubricidade

O poder de lubrificação de uma substância depende de várias propriedades entre elas: tensão superficial e viscosidade.

Contrariamente aos motores a gasolina, os motores a diesel requerem que o combustível tenha propriedades de lubrificação. Em consequência do funcionamento da bomba de injeção do combustível, é exigido que o líquido, ao escoar, lubrifique adequadamente as peças em movimento (Parente, 2003).

➤ Ponto de fluidez

Corresponde à temperatura à qual o líquido deixa de escoar livremente.

O ponto de fluidez é uma propriedade importante no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deve ser armazenado e utilizado e varia com a matéria-prima utilizada e com o álcool usado na reacção de produção do biodiesel.

➤ Ponto névoa

É a temperatura à qual o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo. O ponto de névoa influencia de forma negativa o sistema de alimentação do motor, bem como o filtro de combustível, quando o motor é accionado a baixas temperaturas.

É uma propriedade importante no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deve ser armazenado e utilizado e varia com a matéria-prima utilizada e com o álcool usado na reacção de produção do biodiesel.

Esta é uma propriedade que desfavorece os óleos vegetais in natura, porque independentemente da matéria-prima, apresentam um ponto de névoa superior ao do gasóleo.

1.4.9. Características químicas do biodiesel

As propriedades químicas do biodiesel são:

➤ Teor de enxofre

O biodiesel não contém enxofre. Os derivados de enxofre são muito perigosos para o motor e para o meio ambiente. Porém, quando a matéria-prima usada na produção do biodiesel é um subproduto residual, o teor de enxofre poderá não ser nulo permanecendo contudo, a níveis muito baixos (Parente, 2003).

➤ Cinzas sulfatadas

As cinzas sulfatadas são constituídas por sais inorgânicos (óxidos metálicos de sódio ou potássio) que se formam após a combustão do produto. Muitos destes sais apresentarem pontos de fusão baixos, podendo causar danos nos motores, sobretudo nas câmaras de combustão. Teores de cinzas acima dos limites legislados podem também danificar pistões, anéis, bombas injectoras e injectores (Gerpen, 2004).

➤ Poder de solvência

O biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres de ácidos carboxílicos que provocam a solubilização de uma grande variedade de substâncias orgânicas, entre as quais, as resinas que fazem parte da composição das tintas. Por essa razão, é necessário ter muito cuidado na utilização do biodiesel de modo a evitar danos na pintura do veículo.

➤ Corrosividade ao cobre

Permite avaliar o carácter corrosivo do combustível, que se encontra associado à presença de enxofre elementar e gás sulfídrico. A presença destes elementos induz a corrosão das peças de cobre, ligas de cobre e outros metais (Gerpen, 2004).

➤ Água e sedimentos

A determinação do teor de água e de sedimentos tem como finalidade controlar a presença de contaminantes sólidos e de água. Os sedimentos são extremamente inconvenientes, porque podem acelerar a degradação do biodiesel, reduzir a vida útil dos filtros dos veículos e contribuir para um inadequado funcionamento dos motores (Gerpen, 2004 e Martines, 2007).

A presença de água no combustível pode contribuir para um aumento da sua acidez, proporcionando a formação de resíduos e concomitantemente suportar o crescimento microbiano nos tanques de armazenamento ou reagir com os ácidos gordos livres ainda presentes no biodiesel (mesmo em proporções vestígias), dando origem a sabão e a glicerina. A presença de sabão no combustível provoca a formação de resíduos no sistema de injeção do combustível e no motor e pode colmatar o filtro do combustível (Gerpen, 2004).

➤ Índice de iodo

Indica o grau de insaturação dos óleos em determinadas condições e é determinado analisando o número de ligações duplas existentes na mistura, decorrentes dos ácidos gordos do combustível.

Um índice de iodo elevado traduz-se numa quantia elevada de ligações triplas e duplas na amostra, reflectindo o grau de instauração dos triglicéridos. O biodiesel quando é rico em compostos insaturados possui um potencial elevado para polimerizar e uma instabilidade à oxidação, o que provoca o seu envelhecimento e a formação de depósitos (Felizardo, 2003).

➤ Índice de acidez

Corresponde à percentagem de ácidos gordos livres presentes na amostra de combustível. O seu valor é dado pela massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos gordos livres (Gerpen, 2004).

O biodiesel produzido por catálise básica usualmente apresenta valores de acidez baixos, porque os resíduos do catalisador tendem a reagir com os ácidos gordos livres, neutralizando-os. No entanto, ao longo do tempo o índice de acidez tende a aumentar, por efeito da degradação do biocombustível, por acção do ar e da humidade. Este parâmetro reflecte o estado de conservação do biodiesel, assim, a obtenção de valores elevados para este factor indica o seu envelhecimento, conduz a um aumento de partículas depositadas no sistema de distribuição, reduzindo o tempo de vida das bombas e dos filtros e provoca a corrosão dos componentes metálicos do motor (Gerpen, 2004).

Apesar das propriedades do biodiesel dependerem da matéria-prima e do processo de fabrico, se este for usado e produzido de forma adequada, as suas variações não são significativas pelo que não interferem na qualidade da combustão. Os efeitos da origem da matéria-prima reflectem-se essencialmente na composição e na natureza dos ácidos gordos presentes nos triglicerídeos.

1.4.10. Especificações do Biodiesel

Uma vez que a qualidade do biodiesel produzido é um factor fundamental, que define o modo de funcionamento e o tempo de vida de um motor, é essencial garantir um produto de qualidade. A Norma Europeia, EN14214, estabelece os limites impostos para as propriedades do biodiesel.

Para ser aceite como combustível, o biodiesel deve estar em conformidade com as especificações impostas na Norma anteriormente referida, sendo independente do processo de fabrico e/ou do tipo de matéria-prima utilizada na produção.

A pureza do biodiesel deve ser alta e de acordo com as especificações. De acordo com a Norma da União Europeia, o teor de ácidos gordos livres, álcool, glicerina e água devem ser mínimos de modo que a pureza do biodiesel seja maior que 96,5%.

Os valores das propriedades especificadas são apresentados na seguinte tabela.

Tabela 4 – Especificações aplicáveis ao biodiesel.

[Fonte: Norma Europeia 14214]

Propriedade	Unidades	Limites	
		Mínimo	Máximo
Ésteres	% (m/m)	96.5	-
Densidade a 15°C	g/ml	0,860	0,900
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	3,50	5,00
Ponto de Inflamação	°C	120	-
Enxofre	mg/kg	-	10
Resíduo carbonoso	% (m/m)		0,30
Número de cetano		51,0	-
Cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02
Água	% (m/m)	-	0,05
Contaminação Total	mg/kg	-	24
Corrosão do Cobre (3h a 50°C)	Classificação	Classe 1*	
Estabilidade de oxidação	Horas	6,0	-
Número de acidez	mg KOH/g	-	0,50
Índice de iodo		-	120
Metiléster do ácido linoleico	% (m/m)	-	12,0
Metilésteres polinsaturados (>= 4 ligações dupla)	% (m/m)	-	1
Metanol	% (m/m)	-	0,20
Monoglicéridos	% (m/m)	-	0,80
Diglicéridos	% (m/m)	-	0,20
Triglicéridos	% (m/m)	-	0,20
Glicerina livre	% (m/m)	-	0,02
Glicerina total	% (m/m)	-	0,25
Metais alcalinos (Na, K)	mg/kg	-	5,0
Fósforo	mg/kg	-	10

1.4.11. Legislação nacional

Relativamente à legislação nacional, é importante referir três Decretos-lei, dos quais, um promove a divulgação do biodiesel, outro visa as alterações do código dos impostos especiais de consumo e o outro estabelece cotas mínimas de incorporação de biodiesel no gasóleo.

Decreto-Lei nº 62/2006 de 21 de Março de 2006

“O presente decreto-lei transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2003/30/CE e cria mecanismos para promover a colocação no mercado de quotas mínimas de biocombustíveis, em substituição dos combustíveis fósseis, com o objectivo de contribuir para a segurança do abastecimento e para o cumprimento dos compromissos nacionais em matéria de alterações climáticas.”

Decreto-Lei nº 66/2006 de 22 de Março de 2006

“Altera o Código dos Impostos Especiais de Consumo, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 566/99, de 22 de Dezembro, consagrando isenção parcial ou total do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP) aos biocombustíveis, quando incorporados na gasolina e no gasóleo, utilizados nos transportes.”

Decreto-Lei nº 49/2009 de 26 de Fevereiro de 2009

“Estabelece a obrigatoriedade da incorporação de biodiesel no gasóleo nos transportes rodoviários em Portugal nas percentagens, em volume, de 6% em 2009 e de 10% em 2010.”

1.5. Análise do ciclo de vida do biodiesel

A Análise do Ciclo de Vida (ACV) constitui uma das principais metodologias de análise e auxílio à decisão para a “Ecologia Industrial”. A ACV é a investigação e a avaliação dos impactes ambientais causados por um determinado produto ou serviço no decorrer da sua existência. Analisa o fluxo de materiais e o fluxo de energia envolvidos em todas as etapas de produção, uso e eliminação.

O conhecimento do ciclo de vida de um produto consiste em analisar de forma sistemática os impactes ambientais dos produtos em cada uma das fases do ciclo, até chegar ao destino final, identificando problemas como o desperdício e extracção de matérias-primas e uso de matérias-primas ambientalmente pouco vantajosas, produção excessiva de resíduos, consumo excessivo de energia, entre muitos outros.

A análise do ciclo de vida deve ser encarada como um instrumento de gestão ambiental que permite às empresas/organizações compreender as incidências ambientais dos materiais, dos processos e dos produtos, podendo a informação obtida conduzir ao desenvolvimento de novos produtos e à detecção de áreas de investigação e desenvolvimento. Esta abordagem permite e ajuda a definir direcções, ao nível do design do produto, encorajando medidas aplicáveis em determinada(s) fase(s) do seu ciclo de vida que resultem em benefícios a nível ambiental e também para a empresa em causa, numa perspectiva de negócio.

A Análise do Ciclo de Vida é realizada em quatro etapas (Figura 13):

➤ Objectivo e âmbito

Na primeira etapa há uma definição do objectivo e do âmbito do estudo em relação à aplicação pretendida. O objectivo do estudo é descrito em termos de uma unidade funcional e deve estabelecer os limites do sistema. O limite do sistema determina quais os processos unitários que estão incluídos no ACV.

Esta etapa inclui uma descrição do método aplicado para a avaliação de potenciais impactos ambientais e concomitantemente as categorias que estão incluídas.

➤ Inventário

Esta segunda fase envolve a recolha dos dados e a modelização do sistema, bem como a sua descrição. Inclui as quantidades de entradas e saídas dos materiais, da energia, dos produtos químicos, da emissão de gases, das emissões de água ou de resíduos sólidos. O inventário deve fornecer informações sobre todas as entradas e saídas na forma de fluxo elementar.

Normalmente, a Avaliação do Ciclo de Vida e de modelagem são realizados utilizando pacotes de software adequados.

➤ Avaliação dos Impactes

Avaliação dos impactes ambientais associados aos resíduos, emissões e à utilização de matérias-primas e energia.

Os potenciais de impacte são calculados com base nos resultados do Inventário.

Nesta fase há as seguintes etapas (das quais as primeiras três são obrigatórias e as seguintes são opcionais):

- Selecção

Consiste na selecção das categorias de impacto.

- Classificação

As diferentes substâncias/compostos são colocados em cada categoria, por exemplo, aquecimento global, acidificação, etc.

- Normalização

Calcula a magnitude em relação a um valor de referência.

- Agregação

Consiste em juntar as diferentes categorias tendo em conta o tipo de dano causado.

- Ponderação

Atribuição de um determinado peso a cada categoria/grupo mediante a importância de cada uma delas.

➤ Análise e melhoria

A interpretação desta fase é de extrema importância. Há uma análise da possibilidade de redução dos impactes e do custo envolvido. Gera conclusões e recomendações.

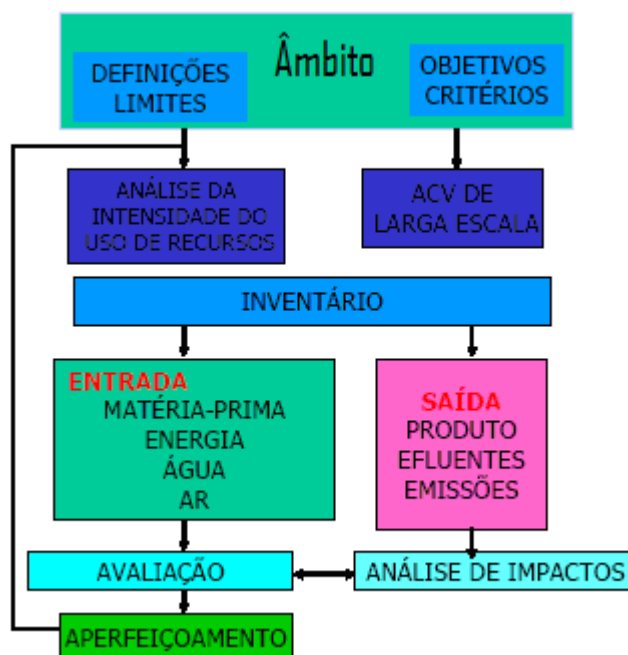


Figura 13 – Fluxograma do ACV

Os dados nos modelos de ACV possuem incertezas, que podem vir dos dados recolhidos, da subjectividade do modelo adoptado ou pela imprecisão do modelo.

A análise dos impactes do ciclo de vida do biodiesel usando óleos virgens divide-se em quatro etapas: na produção agrícola da oleaginosa, no processamento industrial para a extracção dos óleos, na produção de biodiesel e na utilização do biodiesel. Enquanto que a análise dos impactes do ciclo de vida do biodiesel usando óleos alimentares usados divide-se em três etapas: recolha e tratamento dos óleos alimentares usados, produção de biodiesel e utilização do biodiesel.

A etapa inicial de uma cultura de palma consiste na germinação das sementes, no pré-viveiro e na muda. Nesta etapa não há impactes ambientais significativos (Muller, 1994). Seguidamente, é a implantação definitiva da cultura, para tal, é necessária uma prévia eliminação de toda a cobertura vegetal, o que leva a um impacte ambiental.

As dosagens de adubo, aplicadas durante a implantação, são relativamente pequenas e solubilizadas no solo, para posterior aproveitamento pelas plantas no seu processo nutricional. Logo, não promove a contaminação do lençol freático ou dos cursos de água.

Na manutenção da plantação ocorrem maiores prejuízos ambientais porque os resíduos resultantes formam uma massa vegetal que forra parcialmente o solo, o que proporcionará uma protecção contra a precipitação e conseqüentemente, contra a erosão, além de, após a sua decomposição, incorporar matéria orgânica e nutrientes (Anzules, 1990).

Na colheita dos cachos dos frutos o potencial impacte é a emissão de poluentes pelo uso de combustíveis fósseis no transporte.

Na etapa de processamento do óleo vegetal há produção de resíduos (líquidos, sólidos e gasosos) e subprodutos. No entanto, o sistema de extracção do óleo de palma é pouco poluidor, porque apenas há processos físicos e apenas é adicionada água ao processo.

A primeira produção de resíduos ou subprodutos ocorre na recepção dos cachos. Os cachos são compostos por restos de fruto, areia, terra e insectos. Na fase de esterilização, os cachos de frutos perdem até 10% do seu peso na forma de água e azeite e outra parte por evaporação. Os cachos vazios, tradicionalmente, são incinerados para reduzir o seu volume e servir de fonte de energia para as caldeiras, porque o seu poder calórico é significativo (Solano, 1986). Contudo, essa prática leva à emissão de “fumaça branca” formada por vapor de água contaminado com alguma quantidade de cinzas flutuantes (Ngan, 1997).

Na etapa da clarificação do óleo de palma é adicionada água que junto com a água do mesocarpo, formam um efluente (Solano, 1986). As fibras do mesocarpo juntamente com uma parcela das cascas resultantes da quebra e separação das amêndoas são aproveitadas como combustível nas caldeiras da própria indústria. A outra parcela é comercializada nas indústrias de carvão activo e de cerâmicas (Cepel, 1999). O principal impacte gerado nesta actividade é a formação da “fumaça negra”, quando a combustão não é completa, que ao ser lançada no ambiente, pode causar problemas respiratórios na população (Ngan, 1993).

A escória resultante pode ser utilizado como fonte de nutrientes na adubação das plantações e o subproduto (torta) é direccionado para as agro-indústrias e para o sector de produção de rações para animais (Gomes 1984).

Além dos efluentes sólidos, há a produção de uma grande quantidade de efluentes líquidos, que apresentam uma composição volumétrica percentual de 95% de água, 4 a 4,5% de sólidos orgânicos e 0,5 a 1% de óleo de palma. Esta suspensão coloidal é altamente poluidora devido à sua CBO. Uma indústria com capacidade de processar dez toneladas de cachos de frutos frescos por hora requer um tratamento de efluente equivalente a uma cidade de 500000 habitantes (Brezing, 1986). O tratamento desta água residual deve reduzir a CBO, decompor os sólidos e o azeite e eliminar o nitrogénio.

Quando se usam óleos alimentares usados os impactes ambientais estão presentes no transporte na recolha dos óleos usados, no tratamento das impurezas e da água presentes, no acondicionamento e no tratamento dos efluentes gerados.

Na produção do biodiesel devem ter-se em consideração os impactes ambientais provenientes da obtenção das matérias-primas envolvidas no processo de transesterificação nomeadamente: o catalisador, o álcool utilizado e o óleo. E os impactes ambientais do tratamento dos resíduos obtidos no processo e da obtenção da energia necessária.

O maior impacte de emissões na cadeia do biodiesel provém da cadeia de produção do álcool, uma vez que o catalisador é utilizado em pequenas quantidades.

A seguinte figura representa as principais etapas do ciclo de vida do biodiesel.

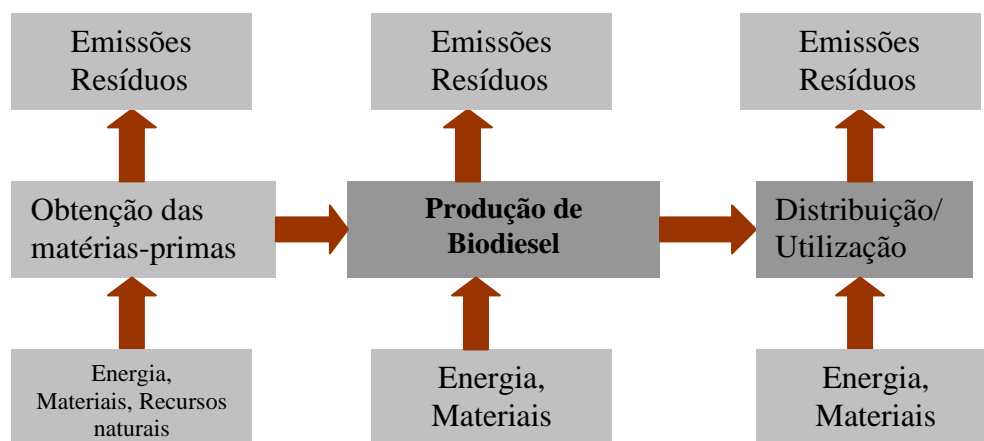


Figura 14 – Ciclo de vida do biodiesel.

1.6. Objectivos do trabalho

O crescimento do consumo energético aliado a uma diminuição das reservas dos combustíveis fósseis e da poluição causada pela sua utilização tem fomentado a procura de alternativas com menores impactos negativos, economicamente viáveis e mais sustentáveis. Neste contexto surge a produção de biodiesel como uma alternativa a avaliar quer do ponto de vista económico quer da análise do ciclo de vida.

Os objectivos desta tese foram:

- Simulação de diferentes alternativas de processos de produção de biodiesel.
O método usado para a produção do biodiesel foi a transesterificação entre os óleos vegetais e um álcool, na presença de um catalisador. Entre as matérias-primas figuram os óleos de palma e os óleos alimentares usados que foram objecto de estudo nesta dissertação.
- Efectuar uma análise do ciclo de vida para todas as alternativas.
- Efectuar uma análise económica das alternativas que apresentam menores impactos ambientais e que se revelam economicamente mais promissoras.
- Por fim comparar as diferentes alternativas sob o ponto de vista da análise do ciclo de vida e sob o ponto de vista da análise económica.

2. Processo de simulação

A simulação é uma das ferramentas utilizadas pelos Engenheiros Químicos para interpretar diagramas de fluxograma, identificar problemas e prever o desempenho de um processo.

Apesar de algumas diferenças serem esperadas entre os resultados do processo da simulação e da operação do processo real, a maioria dos softwares de simulação actuais podem fornecer informação fiável, porque tem abrangentes modelos termodinâmicos e técnicas de cálculo avançado.

O processo da produção do biodiesel utilizando o simulador Aspen Plus 2006 requer a definição dos componentes químicos, seleccionando um modelo termodinâmico, escolha adequada das unidades operacionais e das condições de entrada (caudal, temperatura, pressão). As informações relativas à maioria dos componentes, estão disponíveis na biblioteca do Aspen Plus.

2.1. Simulação Caso-base para a produção de biodiesel

Na simulação Caso-base (Processo I) usou-se óleo virgem vegetal na presença de NaOH e de metanol porque, como já foi referido anteriormente, o uso de metanol apresenta menores custos (Lima, 2004) e o uso de catalisador NaOH, é mais barato e mais fácil de se obter (Agudelo, 2004).

A matéria-prima (óleo vegetal) utilizada no processo foi o óleo de palma porque, como já foi mencionado anteriormente, é uma alternativa promissora ao óleo de soja. O óleo vegetal é uma mistura de vários óleos e gorduras, contudo não há necessidade de encontrar os dados de todos os elementos constitutivos, ao utilizar um único componente há apenas uma única reacção transesterificação. Os triglicérides são o principal componente dos óleos vegetais e a Trioleína ($C_{57}H_{104}O_6$) pode ser usada para representar a forma triglicérido do ácido oléico num processo que se recorre ao simulador (Zhang, 2003).

O processo de produção de biodiesel inclui as seguintes etapas:

- Transesterificação

O óleo reage com álcool na presença de um catalisador (NaOH ou KOH) produzindo biodiesel e glicerina.

- Recuperação do metanol

Recuperação do excesso de metanol.

- Água de lavagem

Separação do biodiesel do glicerol.

- Purificação do biodiesel

Purificação do biodiesel e recuperação do óleo.

- Remoção do catalisador

Remoção do excesso do catalisador.

- Purificação do glicerol

Purificação do glicerol.

A seguinte tabela apresenta um resumo das operações envolvidas no processo de produção de biodiesel

Tabela 5 – Principais operações no processo de produção de biodiesel

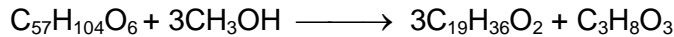
Unidades	ASPEN-PLUS "Block"	Especificações
Transesterificação	RStoic	Reactor estequiométrico.
Recuperação do metanol	RadFrac	Rigorosa etapa de destilação.
Água de lavagem	Liquid-Liquid Extractor	Rigorous extractor líquido-líquido.
Purificação do biodiesel	RadFrac	Rigorosa etapa de destilação.
Remoção do catalisador	RStoic Sep	Reactor estequiométrico. Remoção de sólidos.
Purificação do glicerol	RadFrac	Rigorosa etapa de destilação.

O Fluxograma do processo é apresentado na figura seguinte.

2.1.1. Transesterificação

Como as informações detalhadas sobre a cinética da reacção de transesterificação alcalina não estavam disponíveis, usou-se um reactor de conversão simples com 95% de conversão do óleo (Zhang, 2003).

A reacção modelada foi:



Sendo o biodiesel representado pelo $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (oleato-metílico).

A reacção de transesterificação foi concebida com uma relação molar de 6:1 de álcool:óleo e de 1% de catalisador a 60 °C e 400KPa (Zhang, 2003).

2.1.2. Recuperação do álcool

Para a recuperação do metanol foi utilizada uma coluna de destilação multi-etapas. Apesar do ponto de ebulição do metanol ser muito menor que o do biodiesel e do glicerol, as simulações sugerem que não se conseguem alcançar as purezas desejadas do biodiesel e do glicerol por unidades de flash simples.

É importante referir que a grande diferença nos pontos de ebulição dos componentes facilita a destilação (Zhang, 2003), apenas quatro estágios são suficientes para produzir biodiesel e glicerol de alta qualidade.

Obteve-se uma boa separação do metanol dos outros componentes com apenas quatro estágios e com uma razão de refluxo de 2.

O metanol é reciclado para o reactor de transesterificação.

É importante salientar que o biodiesel e o glicerol são susceptíveis de decomposição térmica acima de 250 e 150°C, respectivamente (Newman, 1968; Goodrum, 2002).

Para manter a temperatura inferior aos níveis de decomposição operou-se a vácuo.

2.1.3. Lavagem com água

Para separar o biodiesel do glicerol ($C_3H_8O_3$), do metanol e do catalisador foi utilizado uma extracção líquido-líquido (Connemann e Fischer, 1998) com quatro estágios teóricos. A separação ocorreu com a adição de água (H_2O) a $21^\circ C$.

2.1.4. Purificação do biodiesel

Para obter um produto final de acordo com as especificações (pureza do biodiesel $> 99,6\%$) usou-se uma coluna de destilação multi-etapas com quatro estágios teóricos e uma razão de refluxo igual a 2.

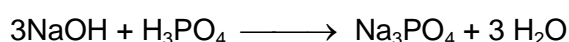
Operou-se com a pressão a vácuo de forma a impedir a degradação do biodiesel.

Utilizou-se um condensador parcial para fornecer uma fácil separação do biodiesel da água e do metanol pela cabeça da coluna. A água e o metanol foram removidos no respiradouro dos gases e o óleo foi reciclado para o reactor de transesterificação.

2.1.5. Remoção do catalisador

Para a remoção do catalisador usou-se um reactor estequiométrico e admitiu-se que a conversão do catalisador era completa (100%).

A reacção modelada foi:



2.1.6. Purificação do glicerol

O objectivo desta etapa é obter glicerol com alta qualidade de subproduto. A sua purificação foi projectada com quatro estágios teóricos e uma razão de refluxo de 2.

Operou-se com a pressão a vácuo de forma a impedir a degradação do glicerol.

2.1.7. Tratamento de resíduos

O pequeno caudal da corrente 23 (Figura 15) permite que a corrente seja tratada como resíduo. Contudo, é importante referir que para processos a maior escala a sua reutilização pode ser vantajosa. Por exemplo, pode ser reciclada à coluna de lavagem como um solvente de lavagem, em vez de água fresca.

A recuperação do fluxo do resíduo sólido na corrente 17 pode ser viável, como já foi mencionado, para o uso como fertilizante.

2.1.8. Modelos termodinâmicos

Devido à presença de compostos polares no processo, como o metanol e o glicerol, O modelo termodinâmico utilizado foi o UNIQUAC (universal quasi-chemical) para a simulação do desempenho das colunas de destilação (Hyprotech Ltd, 2000). Contudo, a sua aplicação é limitada às condições de baixa pressão, porque o modelo Uniquac não pode ser utilizado para a concepção dos equipamentos que operam sob alta pressão. Logo, o comportamento termodinâmico em altas pressões e temperaturas foi correlacionado utilizando RK Soave (Redlich-Kwong-Soave) (Lay Myint, 2008). Relativamente à neutralização do catalisador e à separação dos sais formados nesta etapa aplicou-se o modelo Electrolyte NRTL (Electrolyte Non-random two liquids) (Sandra Glisic e Dejan Skala, 2008).

2.1.9. Resultados

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 6. Podem-se consultar valores de caudais, temperatura, pressão e a fracção mássica de cada componente.

A simulação da produção de biodiesel foi realizada para uma produção de cerca 8000ton/ano, valor próximo da produção das bibliografias consultadas.

Tabela 6 – Descrição das correntes do processo I

Correntes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
Temperatura (K)	294,15	294,15	294,15	310,86	331,15	333,15	335,03	414,27	298,15	294,15	311,08	311,17	294,15	305,94	333,15	333,15	333,15	333,15	420,47	295,79	463,89	343,15	290,18	463,89	1021,35	
Pressão (atm)	1,00	1,00	1,00	0,90	1,00	3,95	0,90	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,10	0,10	0,90	1,00	1,00	0,90	0,90	
Caudal molar (kmol/h)	1,00	4,00	0,07	7,62	7,62	7,62	2,50	5,12	5,12	0,70	3,37	2,46	0,02	2,48	2,48	2,48	0,02	2,46	1,05	1,41	0,01	0,01	1,42	3,30	0,05	
Caudal mássico (kg/h)	885,45	128,17	2,80	1143,23	1143,23	1143,23	80,11	1063,13	1063,13	12,61	945,26	130,48	2,29	132,77	132,77	132,77	3,83	128,94	92,93	36,01	0,42	0,42	36,43	898,13	46,71	
Caudal volumétrico (L/min)	16,24	2,68	0,02	35,15	35,67	22,99	1,79	22,90	20,75	0,21	19,00	1,85	0,03	1,88	1,91	1,96	0,05	1,91	1,32	0,71	9,35	2,63	0,71	19,98	1,20	
Fracção mássica																										
Trioleína	1,000	0,000	0,000	0,815	0,815	0,041	0,000	0,044	0,044	0,000	0,049	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,998
Metanol	0,000	1,000	0,000	0,182	0,182	0,098	1,000	0,030	0,030	0,000	0,008	0,186	0,000	0,183	0,183	0,183	0,000	0,188	0,000	0,673	0,837	0,837	0,675	0,008	0,000	
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,081	0,000	0,087	0,087	0,000	0,000	0,706	0,000	0,694	0,694	0,694	0,000	0,714	0,991	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Biodiesel	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,778	0,000	0,837	0,837	0,000	0,941	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,070	0,070	0,001	0,990	0,002
Água	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,001	0,087	0,000	0,085	0,085	0,095	0,000	0,098	0,009	0,327	0,093	0,093	0,324	0,001	0,000	
Ácido fosfórico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,017	0,017	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Hidróxido de sódio	0,000	0,000	1,000	0,002	0,002	0,002	0,000	0,003	0,003	0,000	0,000	0,021	0,000	0,021	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fosfato de sódio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,029	0,998	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

2.2. Desenvolvimento de alternativas para a produção de biodiesel

2.2.1. Desenvolvimento de alternativas usando óleo virgem

Foram simulados três diferentes processos contínuos para comparar os impactos ambientais e o investimento necessário (tabela 10). Dois deles foram concebidos usando etanol (Processo III e IV) e o outro (Processo II) usando metanol, porque são os álcoois mais utilizados na indústria.

Nos processos desenvolvidos neste estudo escolheu-se a catálise alcalina, sendo que os catalisadores foram o KOH e o NaOH, pelas vantagens que já foram mencionadas anteriormente. No Processo IV o catalisador utilizado foi o NaOH e no Processo II e III o catalisador foi o KOH.

Tabela 7 – Resumo dos processos alternativos usando óleo virgem

Processo	Álcool	Catalisador
Processo II	Metanol	KOH
Processo III	Etanol	KOH
Processo IV	Etanol	NAOH

O Fluxograma dos processos é apresentado na figura seguinte.

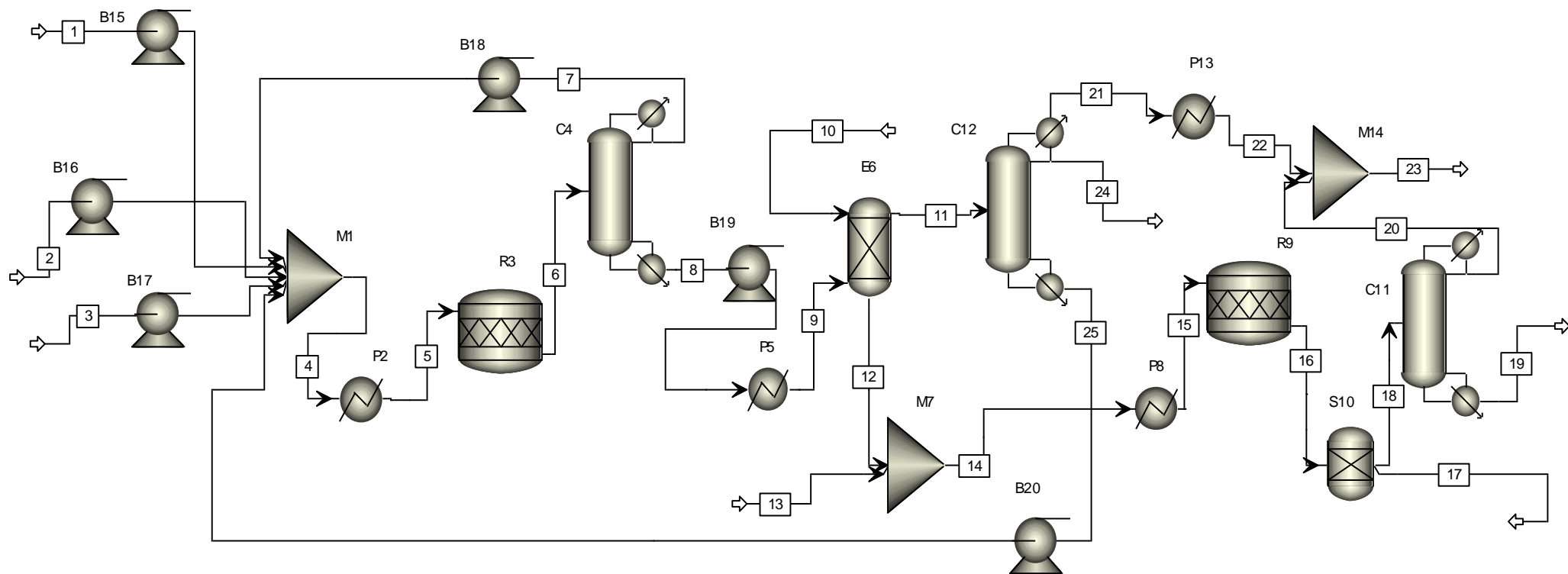


Figura 16 – Fluxograma dos Processos alternativos de produção do biodiesel utilizando como matéria-prima óleo vegetal virgem

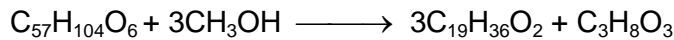
- Onde:**
- B15,B16,B17,B18,B19,B20 – Bombas
 - C4 – Coluna de destilação de recuperação do metanol
 - C11 – Coluna de purificação do glicerol
 - C12 – Coluna de purificação do biodiesel
 - E6 – Extractor
 - M1, M7, M14 – Tanques de mistura
 - P2, P5, P8, P13 – Permutadores
 - R3 – Reactor de transesterificação
 - R9 – Reactor de neutralização
 - S10 – Separador

A descrição dos processos assenta somente nas diferenças do Processo I.

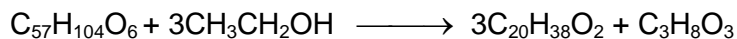
2.2.1.1. Transesterificação

As reacções modeladas na transesterificação foram:

Processo II



Processo III e IV

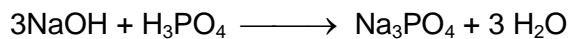


Sendo o biodiesel representado pelo $C_{19}H_{36}O_2$ (oleato-metílico) ou pelo $C_{20}H_{38}O_2$ (oleato-etílico) conforme o tipo de álcool envolvido na reacção.

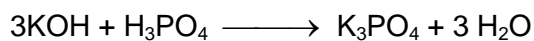
2.2.1.2. Remoção do catalisador

As reacções modeladas foram:

Processo IV



Processo II e III



Quando se utiliza hidróxido de potássio como catalisador alcalino, o fosfato de potássio (K_3PO_4) resultante pode ser utilizado como um subproduto valioso (por exemplo, como fertilizante). Enquanto que na neutralização do hidróxido de sódio o fosfato de sódio (Na_3PO_4) obtido é tratado como resíduo.

2.2.1.3. Resultados

Os resultados obtidos dos diferentes processos de obtenção de biodiesel utilizando óleo virgem são apresentados nas tabelas seguintes.

Tabela 8 – Descrição das correntes do processo II

Correntes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
Temperatura (K)	294,15	294,15	294,15	317,34	331,15	333,15	335,03	414,82	298,15	294,15	307,84	296,73	294,15	296,03	333,15	333,15	333,15	333,15	421,65	298,63	467,55	333,15	322,50	467,55	1017,44	
Pressão (atm)	1,00	1,00	1,00	0,90	1,00	3,95	0,90	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,10	0,10	0,90	1,00	1,00	0,90	0,90	
Caudal molar (kmol/h)	1,00	4,00	0,07	7,74	7,74	7,74	2,50	5,24	5,24	1,00	3,57	2,66	0,02	2,69	2,69	2,69	0,02	2,66	1,03	1,63	0,13	0,13	1,76	3,28	0,17	
Caudal mássico (kg/h)	885,45	128,17	3,93	1150,94	1150,94	1150,94	80,11	1070,83	1070,83	18,02	956,08	132,76	2,29	135,05	135,05	135,05	4,96	130,10	91,67	38,43	4,22	4,22	42,65	898,58	53,29	
Caudal volumétrico (L/min)	16,24	2,68	0,37	36,16	2764,12	24,02	1,79	24,07	21,87	0,30	19,64	2,18	0,03	2,21	2,27	1,97	0,05	1,93	1,31	0,74	89,76	0,09	1,23	20,06	2,34	
Fracção mássica																										
Trioleína	1,000	0,000	0,000	0,810	0,810	0,040	0,000	0,044	0,044	0,000	0,049	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,875
Metanol	0,000	1,000	0,000	0,181	0,181	0,097	1,000	0,030	0,030	0,000	0,012	0,156	0,000	0,153	0,153	0,153	0,000	0,159	0,000	0,537	0,883	0,883	0,571	0,009	0,000	
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,080	0,000	0,086	0,086	0,000	0,001	0,684	0,000	0,672	0,672	0,672	0,000	0,698	0,991	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	
Biodiesel	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,773	0,000	0,831	0,831	0,000	0,931	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,079	0,079	0,008	0,990	0,005	
Água	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,001	0,131	0,000	0,129	0,129	0,138	0,000	0,143	0,009	0,463	0,038	0,038	0,421	0,001	0,000	
Hidróxido de potássio	0,000	0,000	1,000	0,009	0,009	0,009	0,000	0,010	0,010	0,000	0,007	0,030	0,000	0,029	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,121	
Ácido fosfórico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,017	0,017	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Fosfato de potássio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,037	0,999	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	

Tabela 9 - Descrição das correntes do processo III

Correntes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
Temperatura (K)	298,15	294,15	294,15	324,34	331,15	333,15	348,81	419,82	298,15	294,15	308,17	283,71	294,15	283,25	333,15	333,15	333,15	333,15	421,15	492,30	492,30	333,15	296,98	492,30	964,44	
Pressão (atm)	1,00	1,00	1,00	0,90	1,00	3,95	0,90	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,10	0,10	0,90	1,00	1,00	0,90	0,90	
Caudal molar (kmol/h)	1,00	4,00	0,07	7,79	7,79	7,79	2,50	5,29	5,29	1,00	3,83	2,46	0,02	2,49	2,49	2,49	0,02	2,46	1,03	1,44	0,42	0,42	1,86	3,18	0,22	
Caudal mássico (kg/h)	885,45	184,28	3,93	1245,62	1245,62	1245,62	115,17	1130,44	1130,44	18,02	1017,15	131,31	2,29	133,60	133,60	133,60	4,96	128,64	91,08	37,56	21,46	21,46	59,03	938,89	56,79	
Caudal volumétrico (L/min)	16,26	3,82	0,37	41,28	2504,63	27,09	2,60	26,11	23,73	0,30	21,33	2,14	0,03	2,18	2,25	1,97	0,05	1,92	1,30	0,71	315,63	0,47	1,16	21,43	2,71	
Fracção mássica																										
Trioleína	1,000	0,000	0,000	0,748	0,748	0,037	0,000	0,041	0,041	0,000	0,046	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,821
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,074	0,000	0,081	0,081	0,000	0,002	0,687	0,000	0,675	0,675	0,675	0,000	0,701	0,990	0,000	0,001	0,001	0,000	0,002	0,000	
Água	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,137	0,000	0,134	0,134	0,144	0,000	0,149	0,009	0,489	0,002	0,002	0,312	0,000	0,000	
Hidróxido de potássio	0,000	0,000	1,000	0,011	0,011	0,011	0,000	0,012	0,012	0,000	0,009	0,030	0,000	0,029	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,166
Ácido fosfórico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,017	0,017	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Fosfato de potássio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,037	0,999	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Etanol	0,000	1,000	0,000	0,240	0,240	0,129	1,000	0,041	0,041	0,000	0,026	0,146	0,000	0,144	0,144	0,144	0,000	0,149	0,000	0,511	0,884	0,884	0,647	0,008	0,000	
Biodiesel	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,748	0,000	0,825	0,825	0,000	0,917	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,113	0,113	0,041	0,990	0,014

Tabela 10 - Descrição das correntes do processo IV

Correntes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
Temperatura (K)	294,15	298,15	294,15	318,87	331,15	333,15	348,81	419,03	298,15	294,15	307,98	308,78	294,15	307,55	333,15	333,15	333,15	333,15	422,27	305,33	480,38	343,15	306,81	480,38	1043,08	
Pressão (atm)	1,00	1,00	1,00	0,90	1,00	3,95	0,90	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,10	0,10	0,90	1,00	1,00	0,90	0,90	
Caudal molar (kmol/h)	1,00	4,00	0,07	7,62	7,62	7,62	2,50	5,12	5,12	0,80	3,81	2,12	0,02	2,14	2,14	2,14	0,02	2,12	1,05	1,07	0,53	0,53	1,60	3,22	0,05	
Caudal mássico (kg/h)	885,45	184,28	2,80	1234,41	1234,41	1234,41	115,17	1119,24	1119,24	14,41	1010,90	122,75	2,29	125,04	125,04	125,04	3,83	121,21	92,80	28,41	24,88	24,88	53,29	939,31	46,71	
Caudal volumétrico (L/min)	16,24	3,85	0,02	40,09	2600,30	25,74	2,60	24,60	22,29	0,24	20,54	1,69	0,03	1,73	1,76	1,82	0,05	1,77	1,32	0,54	389,04	0,55	1,07	21,20	1,22	
Fracção mássica																										
Trioleína	1,000	0,000	0,000	0,755	0,755	0,038	0,000	0,042	0,042	0,000	0,046	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,998
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,075	0,000	0,082	0,082	0,000	0,000	0,749	0,000	0,735	0,735	0,735	0,000	0,758	0,991	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,001	0,106	0,000	0,104	0,104	0,114	0,000	0,118	0,009	0,473	0,035	0,035	0,268	0,001	0,000	0,000
Ácido fosfórico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,018	0,018	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Hidróxido de sodio	0,000	0,000	1,000	0,002	0,002	0,002	0,000	0,003	0,003	0,000	0,000	0,023	0,000	0,022	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fosfato de sódio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,031	0,998	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Biodiesel	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,755	0,000	0,832	0,832	0,000	0,922	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,079	0,079	0,037	0,990	0,002
Etanol	0,000	1,000	0,000	0,243	0,243	0,131	1,000	0,041	0,041	0,000	0,031	0,122	0,000	0,120	0,120	0,120	0,000	0,124	0,000	0,527	0,886	0,886	0,695	0,010	0,000	0,000

2.2.2. Desenvolvimento de alternativas usando óleos alimentares usados

Na produção de biodiesel a utilização de óleo de cozinha usado em vez de óleo virgem é uma forma eficaz de reduzir ao custo da matéria-prima, que é estimado em cerca de metade do preço do óleo virgem (Supple, 1999). Paralelamente, ao usar óleo de cozinha usado também se pode ajudar a resolver o problema da eliminação de resíduos (Wiltsee, 1998).

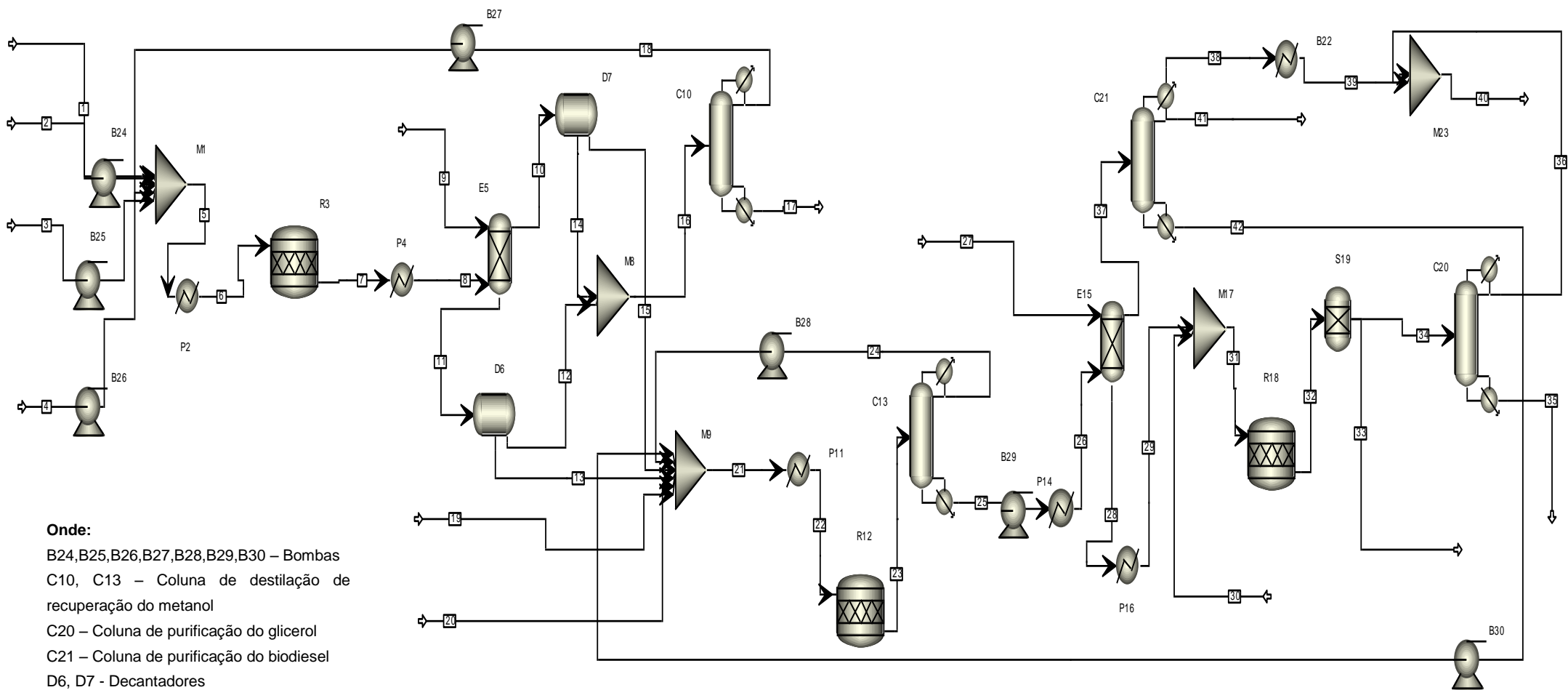
2.2.2.1. Processo de catalise alcalina usando óleo de cozinha usado

Para diminuir o custo do biodiesel foi desenvolvido um processo de catálise alcalina a partir do óleo de cozinha usado.

O processo de catálise alcalina tem como limitação a sensibilidade à pureza dos reagentes, o sistema é muito sensível à água e aos ácidos gordos livres. A presença de água pode causar saponificação (Liu, 1994), assim como os ácidos gordos livres podem reagir com o catalisador levando à produção de sabões. A saponificação consome o catalisador e pode causar a formação de emulsões, que criam dificuldades a jusante na purificação do biodiesel (Zhang, 2003).

Num óleo vegetal com menos de 0,5% ácidos gordos livres é viável o uso de um catalisador alcalino (Freedman, 1984, Jeromin, 1987). Contudo, normalmente, num óleo de cozinha usado o nível de ácidos gordos livres de resíduos é maior que 2% (Lepper e Friesenhagen, 1986, Watanabe, 2001). Para reduzir o teor de ácidos gordos livres é viável uma etapa de pré-tratamento, ou seja, uma reacção de esterificação com metanol na presença do catalisador ácido sulfúrico (Lepper e Friesenhagen, 1986). Usa-se glicerol para purificar o óleo refinado e após tratamento o óleo com um baixo nível de ácidos gordos livres (menos de 0,5%) é submetido à catálise alcalina (Zhang, 2003).

O Fluxograma do processo é apresentado na figura seguinte.



Onde:

- B24,B25,B26,B27,B28,B29,B30 – Bombas
- C10, C13 – Coluna de destilação de recuperação do metanol
- C20 – Coluna de purificação do glicerol
- C21 – Coluna de purificação do biodiesel
- D6, D7 - Decantadores
- E5, E15 – Extractores
- M1,M8,M9,M17,M23 – Tanques de mistura
- P2,P4,P11,P14,P16,P22 – Permutadores
- R3 – Reactor de esterificação
- R12 – Reactor de transesterificação
- R18 – Reactor de neutralização
- S19 – Separador

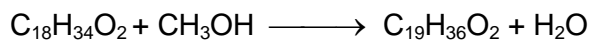
Figura 17 - Fluxograma utilizando como matéria-prima óleo vegetal usado e catálise alcalina com pré – tratamento ácido.

2.2.2.1.1. Esterificação

A reacção de esterificação foi realizada a 70 ° C e 400 kPa e com uma relação molar de 6:1 de metanol:óleo (Lepper e Friesenhagen, 1986). O metanol fresco juntamente com o fluxo de metanol reciclado e o fluxo do catalisador ácido foram misturadas antes de ser bombeados para dentro do reactor de esterificação (R3). O óleo de cozinha usado, contendo 6% de ácidos gordos livres, foi aquecido para 70°C antes de entrar no reactor.

Todos os ácidos gordos livres foram convertidos a ésteres metílicos. Seguidamente, e após arrefecimento para 40°C, o fluxo sofreu uma lavagem com glicerol.

A reacção modelada na esterificação foi:



2.2.2.1.2. Lavagem com glicerol

A água resultante e o H_2SO_4 devem ser removidos antes de se proceder á transesterificação com catálise alcalina. Para tal adiciona-se glicerol a 21°C e 1atm (E5). Após três etapas de lavagem as correntes passam por decantadores (D6 e D7) para uma melhor separação e seguem para o reactor de transesterificação.

2.2.2.1.3. Recuperação do metanol

Uma vez que o fluxo da corrente 16 (Figura 17) continha uma enorme percentagem de metanol, este foi recuperado numa coluna de destilação (C10) a 1atm com cinco andares e uma razão de refluxo igual a 5. Após a recuperação da maior parte do metanol, este foi reutilizado no reactor de esterificação.

A outra corrente obtida não foi reutilizada, foi tratada como resíduo, porque continha ácido sulfúrico.

Contudo, para fluxos maiores e para minimizar o desperdício, é viável a neutralização do ácido sulfúrico seguida de uma recuperação do glicerol.

2.2.2.1.4. Processos seguintes

Uma vez obtido o óleo refinado sem ácidos gordos livres, as unidades a jusante são idênticas aos processos que foram usados no óleo vegetal virgem.

2.2.2.1.5. Resultados.

Os resultados do processo de catálise alcalina com pré-tratamento ácido usando óleos alimentares usados, estão patentes nas seguintes tabelas. Podem-se consultar valores de caudais, temperaturas, pressão e facção mássica de cada componente em todas as correntes do processo.

Comparando os processos, apesar da necessidade de se adicionar uma unidade de pré-tratamento para reduzir o teor de ácidos gordos livres nos óleos usados é de esperar que a diminuição do custo de matéria-prima compense os custos.

Tabela 11 – Descrição das correntes do processo com óleos usados e catálise alcalina com pré – tratamento ácido (Processo V).

Correntes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Temperatura (K)	294,15	294,15	294,15	294,15	307,32	343,15	343,15	313,15	298,15	323,17	457,34	433,15	433,15	433,15	433,15	340,74	339,77	335,04	294,15	294,15
Pressão (atm)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	3,95	1,97	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,90	0,90	1,00	1,00
Caudal molar (kmol/h)	0,94	0,06	4,00	0,08	7,08	7,08	7,08	7,08	0,20	0,24	7,04	3,42	3,62	0,24	0,00	3,66	1,66	2,00	1,50	0,07
Caudal mássico (kg/h)	832,32	16,95	128,17	7,85	1049,34	1049,34	1049,34	1049,34	18,42	19,97	1047,79	117,35	930,45	19,96	0,01	137,31	73,25	64,06	48,06	2,80
Caudal volumétrico (L/min)	15,26	0,32	2,68	0,07	32,32	33,24	33,27	948,54	0,24	0,27	36,80	3,07	29,45	0,29	0,00	523,73	1,34	1,43	1,00	0,02
Fracção mássica																				
Metanol	0,000	0,000	1,000	0,000	0,183	0,183	0,181	0,181	0,000	0,060	0,180	0,898	0,090	0,060	0,028	0,776	0,581	0,999	1,000	0,000
Ácido sulfúrico	0,000	0,000	0,000	1,000	0,007	0,007	0,007	0,007	0,000	0,027	0,007	0,061	0,000	0,027	0,001	0,056	0,105	0,000	0,000	0,000
Ácido oleico	0,000	1,000	0,000	0,000	0,016	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Trioleína	1,000	0,000	0,000	0,000	0,793	0,793	0,793	0,793	0,000	0,000	0,794	0,000	0,895	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Biodiesel	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,017	0,000	0,000	0,017	0,032	0,015	0,000	0,943	0,028	0,052	0,000	0,000	0,000
Água	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,007	0,000	0,001	0,000	0,006	0,011	0,001	0,000	0,000
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,912	0,000	0,002	0,000	0,912	0,029	0,134	0,251	0,000	0,000	0,000
Hidróxido de sódio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
Ácido fosfórico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fosfato de sódio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 12 – Continuação da descrição das correntes do processo com óleos usados e catálise alcalina com pré – tratamento ácido.

Correntes	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
Temperatura (K)	293,40	331,15	333,15	335,06	403,22	298,15	294,15	307,45	333,15	294,15	345,34	333,15	333,15	333,15	421,62	292,15	307,71	460,43	338,15	322,66	460,43	968,12
Pressão (atm)	0,90	1,00	3,95	0,90	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,10	0,10	1,00	0,90	1,00	1,00	0,90	0,90
Caudal molar (kmol/h)	7,74	7,74	7,74	2,50	5,24	5,24	0,30	2,19	2,19	0,02	2,22	2,22	0,03	2,19	0,98	1,22	3,34	0,13	0,13	1,34	3,17	0,05
Caudal mássico (kg/h)	1105,32	1105,32	1105,32	80,04	1025,28	1025,28	5,40	123,83	123,83	2,29	126,12	126,12	4,00	122,12	87,24	34,88	906,85	4,03	4,03	38,91	858,86	43,96
Caudal volumétrico (L/min)	33,55	34,51	22,23	1,78	21,85	19,99	0,09	1,76	1,80	0,03	1,85	1,89	0,05	1,84	1,24	0,71	18,17	87,54	0,09	0,83	19,04	1,10
Fracção mássica																						
Metanol	0,192	0,192	0,110	0,999	0,040	0,040	0,000	0,240	0,240	0,000	0,235	0,235	0,000	0,243	0,001	0,850	0,013	0,881	0,881	0,853	0,009	0,000
Ácido sulfúrico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,042	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido oleico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Trioleína	0,793	0,793	0,040	0,000	0,043	0,043	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,048	0,000	0,000	0,000	0,000	0,997
Biodiesel	0,013	0,013	0,769	0,000	0,829	0,829	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,938	0,058	0,058	0,006	0,990	0,003
Água	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	1,000	0,037	0,037	0,000	0,036	0,046	0,000	0,048	0,007	0,150	0,001	0,061	0,061	0,141	0,001	0,000
Glicerol	0,000	0,000	0,078	0,000	0,084	0,084	0,000	0,699	0,699	0,000	0,686	0,686	0,000	0,709	0,992	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Hidróxido de sódio	0,003	0,003	0,003	0,000	0,003	0,003	0,000	0,023	0,023	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido fosfórico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,018	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fosfato de sódio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,030	0,957	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

2.2.2.2. Processo de catalise ácida usando óleo de cozinha usado

O sistema de catálise ácida é insensível aos ácidos gordos presentes no óleo usado. O que permite à partida dizer que o processo de catálise ácida parece ser uma alternativa promissora para o uso de óleos usados. Contudo, é importante referir que a transesterificação catalisada com um ácido apresenta uma velocidade lenta de reacção.

Freedman (1984) investigou a transesterificação do óleo de soja com metanol usando 1% de ácido sulfúrico concentrado, e constatou que a 65 ° C e uma razão molar de 30:1 de metanol:óleo levou 69 horas para obter mais de 90% de conversão de óleo.

Canakci e Gerpen (1999) estudaram os efeitos da razão molar do álcool para o óleo, a temperatura da reacção, a quantidade de catalisador ácido e o tempo de reacção da conversão (cada efeito foi estudado independentemente dos outros efeitos). Concluíram que a conversão pode aumentar para uma maior razão molar, para um aumento da temperatura de reacção e para concentrações de ácido sulfúrico mais elevadas. No entanto, a interacção possível dessas variáveis não foi analisada nem optimizada o que não levou à recomendação da catálise ácida.

McBride (1999) conduziu reacções por transesterificação ácida à escala piloto com óleo de cozinha usado e um excesso de metanol na presença do ácido sulfúrico a 70 °C e 170-180Kpa. Usou uma razão molar mínima de 50:1 de metanol:óleo e concentrações de ácido entre 1,5-3,5% (com base na mistura de reacção). Com esta percentagem tão elevada de metanol obteve uma conversão de 97% do óleo em biodiesel em 4horas.

O Fluxograma do processo é apresentado na figura seguinte.

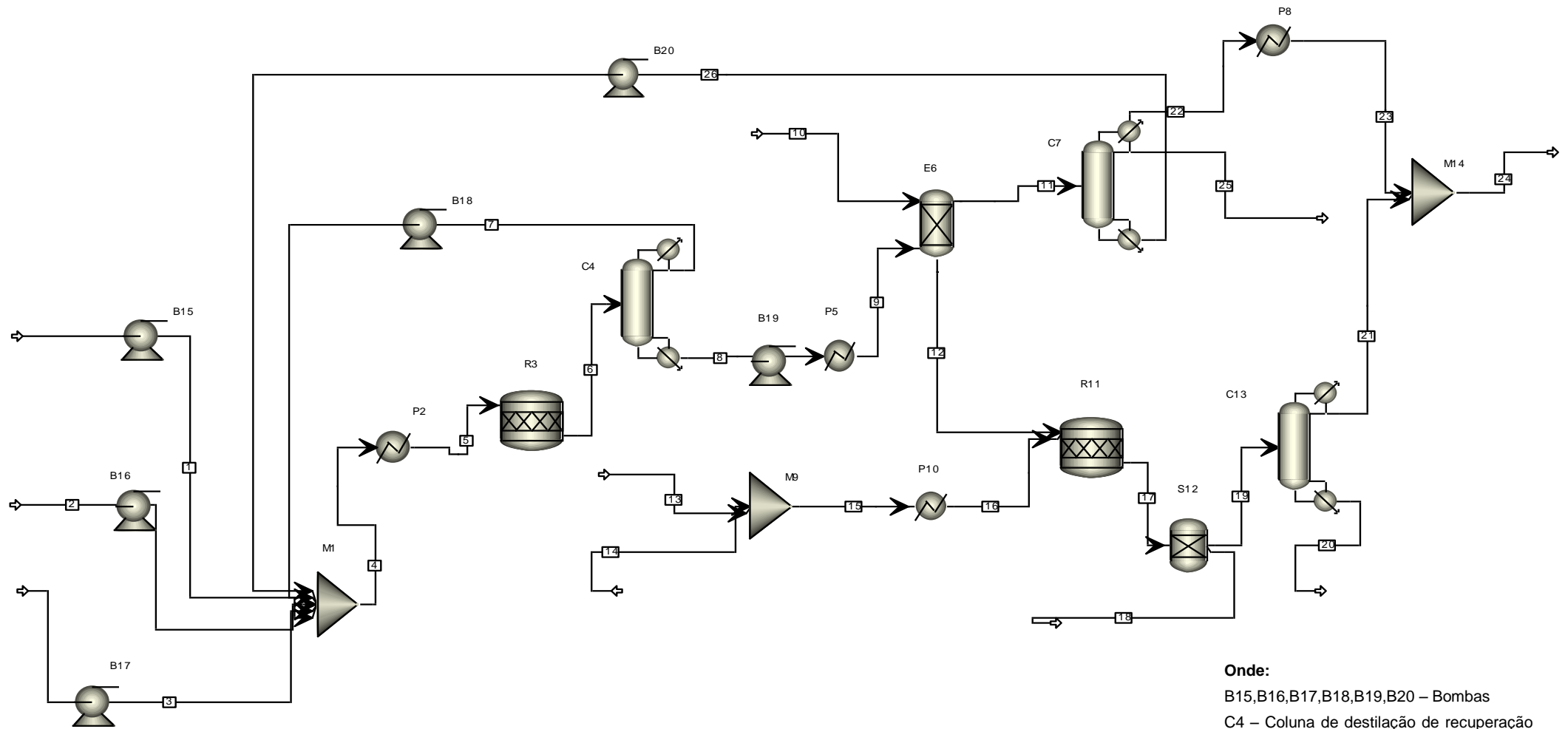


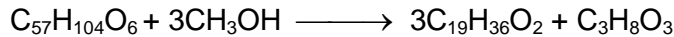
Figura 18 - Fluxograma utilizando como matéria-prima óleo vegetal usado e catálise ácida.

- Onde:**
- B15,B16,B17,B18,B19,B20 – Bombas
 - C4 – Coluna de destilação de recuperação do metanol
 - C7 – Coluna de purificação do biodiesel
 - C13 – Coluna de purificação do glicerol
 - E6 – Extractor
 - M1, M9, M14 – Tanques de mistura
 - P2, P5, P8, P10 – Permutadores
 - R3 – Reactor de transesterificação
 - R11 – Reactor de neutralização
 - S12 – Separador

2.2.2.2.1. Transesterificação

No reactor estequiométrico operou-se com uma relação molar de 50:1 de metanol para óleo e 1,5% de ácido sulfúrico (McBride, 1999). Foi assumida uma temperatura de reacção de 60 °C, uma pressão de 400 KPa e uma conversão de 97% do óleo em biodiesel (Zhang, 2003).

A reacção modelada foi:



2.2.2.2.2. Recuperação de metanol

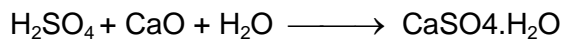
Para recuperar o metanol usou-se uma coluna de destilação com cinco andares e uma razão de refluxo igual a 2. Operou-se a vácuo.

2.2.2.2.3. Remoção do catalisador

O princípio para a remoção do ácido é o mesmo que para a remoção de um catalisador alcalino. O ácido sulfúrico é completamente removido numa reacção de neutralização por adição de óxido de cálcio (CaO) e água, produzindo sulfato de cálcio hidratado (CaSO₄.H₂O) (Zhang, 2003).

Foi utilizado um separador para remover o CaSO₄.H₂O que foi considerado um resíduo sólido.

A reacção modelada foi:



2.2.2.2.4. Processos seguintes

Seguidamente há a purificação do biodiesel e do glicerol. Em termos de dimensionamento de equipamento e condições de funcionamento, a coluna de lavagem e as unidades de purificação são semelhantes às utilizadas anteriormente.

2.2.2.2.4. Resultados

Na tabela seguinte apresentam-se os resultados obtidos.

É importante salientar que apesar de se obter um produto final (biodiesel) de acordo com as especificações, o enorme excesso de metanol implica um aumento muito grande no sistema. Ou seja, um aumento muito grande no tamanho do reactor, na coluna de destilação de metanol e das outras unidades de separação. Por conseguinte, o seu impacto económico é significativo o que põe em causa a viabilidade do processo (Zhang, 2003).

Tabela 13 - Descrição das correntes do processo utilizando óleos usados e catálise ácida (Processo VI).

Correntes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
Temperatura (K)	294,1 5	294,1 5	294,1 5	329,68	331,15	333,15	335,03	380,26	333,15	294,1 5	335,5 5	336,2 2	294,1 5	294,1 5	189,5 7	333,1 5	333,1 5	333,1 5	333,1 5	421,8 5	289,6 2	459,3 2	338,1 5	324,8 3	459,3 2	950,54	
Pressão (atm)	1,00	1,00	1,00	0,90	1,00	3,95	0,90	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,10	0,10	0,90	1,00	1,00	0,90	0,90	
Caudal molar (kmol/h)	1,00	6,00	0,80	51,83	51,83	51,83	44,00	7,83	7,83	0,30	4,01	4,13	0,80	0,80	1,60	1,60	4,13	0,80	3,33	1,02	2,30	0,65	0,65	2,96	3,32	0,03	
Caudal mássico (kg/h)	885,4 5	192,2 5	78,46	2593,5 1	2593,5 1	2593,5 1	1409,8 5	1183,6 5	1183,6 5	5,40	946,2 0	242,8 6	44,86	14,41	59,27	59,27	302,1 3	137,7 0	164,4 4	92,54	71,90	20,74	20,74	92,64	897,9 7	27,49	
Caudal volumétrico (L/min)	16,24	4,02	0,72	72,11	72,25	150,06	31,44	23,41	22,41	0,09	19,15	3,54	9,35	0,24	8,86	8,97	4,41	1,85	2,69	1,32	1,48	454,8 9	0,46	2,02	19,88	0,68	
Fracção mássica																											
Triolina	1,000	0,000	0,000	0,352	0,352	0,011	0,000	0,023	0,023	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,996
Metanol	0,000	1,000	0,000	0,618	0,618	0,581	1,000	0,081	0,081	0,000	0,028	0,286	0,000	0,000	0,000	0,000	0,230	0,000	0,423	0,001	0,966	0,872	0,872	0,945	0,009	0,000	
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,036	0,000	0,078	0,078	0,000	0,000	0,379	0,000	0,000	0,000	0,000	0,305	0,000	0,560	0,995	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Biodiesel	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,343	0,000	0,752	0,752	0,000	0,940	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,056	0,056	0,012	0,989	0,004	
Ácido sulfúrico	0,000	0,000	1,000	0,030	0,030	0,030	0,000	0,066	0,066	0,000	0,000	0,323	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Oxido de cálcio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,757	0,757	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Sulfato de cálcio dihidratado	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,456	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Água	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,003	0,012	0,000	1,000	0,243	0,243	0,009	0,000	0,017	0,004	0,034	0,073	0,073	0,043	0,001	0,000	

3. Análise do ciclo de vida

3.1. Definições do Objectivo e Âmbito de Estudo

O objectivo deste capítulo é efectuar uma análise do ciclo de vida para todas as alternativas referidas anteriormente (Processos I, II, III, IV, V e VI).

Para a realização deste estudo recorreu-se a bases de dados disponíveis no Ecoinvent. Este banco de dados permite reduzir o tempo e custo das análises. A metodologia de avaliação dos impactes utilizada foi o “IMPACTO 2002”.

A metodologia de avaliação de impactes “IMPACTO 2002” propõe uma aplicação viável de um ponto médio combinado numa abordagem de danos, ligando todos os tipos de resultados do inventário do ciclo de vida (fluxos elementares e outras intervenções), através de doze categorias nível médio para quatro categorias de danos. A normalização pode ser realizada para nível médio ou para danos.

Todas categorias são expressas em unidades de uma substância de referência e relacionadas com as quatro categorias de danos:

- Saúde humana;

O factor de normalização é calculado de acordo com o Eco-indicador 99 à excepção da toxicidade humana ser calculada como a soma dos efeitos cancerígenos e dos efeitos não-cancerígenos e dos impactos à saúde humana, causados pelas alterações climáticas, não serem considerados.

- Qualidade dos ecossistemas;

Este factor de normalização é determinado à semelhança do Eco-indicador 99, com duas modificações: os danos à qualidade dos ecossistemas, causados pela conversão das terras e pela oxidação fotoquímica, não foram tidos em conta e os danos ao ecossistema, causados pelas emissões ecotoxicológicas, foram divididos em danos aos ecossistemas aquáticos e terrestres.

- Alterações climáticas;

O factor de normalização para as Alterações climáticas baseia-se no total das emissões de gases lançados na Europa multiplicado por ano com o potencial de aquecimento global para um Horizonte de 500 anos.

- Recursos.

O factor de normalização para os Recursos é calculado atendendo ao total do não-consumo de energias renováveis na Europa.

Optou-se por este tipo de metodologia para a análise dos impactes ambientais para a análise de ciclo de vida da produção de biodiesel, uma vez que tem como vantagem o facto de ser por pontos o que facilita os cálculos.

A ACV inclui todas as matérias-primas e a produção de biodiesel (exceptuando emissões fugitivas), não inclui a construção, a distribuição e a utilização. Assumiu-se que a água de arrefecimento tinha baixos impactes, logo não também foi considerada.

Quando se utiliza o KOH como catalisador obtém-se K_3PO_4 que pode ser utilizado como fertilizante, logo não foi considerado um resíduo.

Uma vez que se obteve glicerol de elevada qualidade (subproduto) fez-se uma alocação dos impactes baseados na razão das massas dos dois produtos obtidos.

Os dados recolhidos caracterizam os fluxos de matéria e energia em toda a cadeia de produção do biodiesel.

3.2. Inventário

Nas tabelas seguintes apresentam-se os materiais/energia considerados para realizar os inventários relativamente à produção de biodiesel dos diferentes processos (Anexo A.7.).

Tabela 14 – Inventário do Processo I.

Alimentação	Produtos	Resíduos
Óleo de palma Metanol NaOH H_3PO_4 Vapor de água Electricidade	Biodiesel Glicerol	Água + Metanol Na_3PO_4

Tabela 15 – Inventário do Processo II.

Alimentação	Produtos	Resíduos
Óleo de palma Metanol KOH H_3PO_4 Vapor de água Electricidade	Biodiesel Glicerol K_3PO_4	Água + Metanol

Tabela 16 – Inventário do Processo III.

Alimentação	Produtos	Resíduos
Óleo de palma Etanol KOH H ₃ PO ₄ Vapor de água Electricidade	Biodiesel Glicerol K ₃ PO ₄	Água + etanol

Tabela 17 – Inventário do Processo IV.

Alimentação	Produtos	Resíduos
Óleo de palma Etanol NaOH H ₃ PO ₄ Vapor de água Electricidade	Biodiesel Glicerol	Água + etanol Na ₃ PO ₄

Tabela 18 - Inventário do Processo de catálise alcalina com óleos usados e pré-tratamento ácido.

Alimentação	Produtos	Resíduos
Óleo usado Metanol H ₂ SO ₄ Glicerol NaOH H ₃ PO ₄ Vapor de água Electricidade	Biodiesel Glicerol	Água + Metanol Na ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄ +glicerol+metanol

Tabela 19 - Inventário do Processo de catálise ácida.

Alimentação	Produtos	Resíduos
Óleo usado Metanol H ₂ SO ₄ CaO Vapor de água Electricidade	Biodiesel Glicerol	Água + Metanol CaSO ₄ .2H ₂ O

3.3. Avaliação dos impactes ambientais

Na seguinte tabela apresenta-se uma sucinta explicação das inclusões na avaliação dos impactes ambientais.

Tabela 20 – Inclusões na avaliação dos impactes.

Metanol	O processo descreve a produção de metanol a partir do gás natural. Inclui matérias-primas, transformação de energia, emissões para a atmosfera e para a água.
Etanol	Processo de obtenção de etanol a partir do etileno.
KOH	Fabricado por hidrólise de salmoura de cloreto de potássio em células electrolíticas.
H ₂ SO ₄	Inclui a obtenção de SO ₂ por oxidação de enxofre elementar e a conversão de SO ₂ a SO ₃ .
NaOH	Processo que estabelece uma média Europeia a partir de três tecnologias diferentes de células de electrólise (mercúrio, diafragma e membrana).
CÃO	Inclui o processo de calcinação e o consumo de electricidade para pré-aquecimento do óleo de combustível e para a energia de produção.
H ₃ PO ₄	Produção obtida pelo processo hidratado a partir de rocha fosfática.
Óleo de palma	Inclui a extracção do óleo da palma, o fornecimento de energia e o tratamento de efluentes.
Óleo de cozinha usado	Inclui a recolha dos resíduos do óleo vegetal, a entrega na estação de tratamento, o tratamento das impurezas e da água, o acondicionamento e o armazenamento do óleo. Também se tem em conta o tratamento dos efluentes.
Glicerol	Inclui o processo de esterificação do óleo de palma e o tratamento de efluentes.
Vapor de água	Foi considerado o calor proveniente de uma caldeira a gás natural. Inclui o consumo de combustível, a infra-estrutura (caldeira) e as emissões de energia.
Electricidade	Impactes da produção de electricidade em Portugal.
Resíduo do álcool com água Resíduo com H ₂ SO ₄	Foi considerado como destino a incineração.
Na ₃ PO ₄	Foi considerado um resíduo inorgânico.
CaSO ₄ .2H ₂ O	Foi considerado um resíduo inorgânico.

Seguidamente, apresenta-se o valor dos impactes ambientais, por categorias e por categorias de danos, para cada processo na produção de biodiesel.

Tabela 21 – Impactes ambientais do ciclo de vida do biodiesel.

	Processo I	Processo II	Processo III	Processo IV	Óleos usados Catálise alcalina	Óleos usados Catálise ácida
Toxicidade humana	1,67E-05	1,68E-05	1,67E-05	1,67E-05	1,22E-06	3,50E-06
Doenças respiratórias	4,48E-04	4,48E-04	4,25E-04	4,24E-04	3,06E-05	2,96E-05
Radiações Ionizantes	6,40E-07	6,47E-07	6,21E-07	6,18E-07	2,92E-07	3,29E-07
Camada de Ozono	1,13E-08	1,15E-08	9,27E-09	9,25E-09	1,17E-08	1,35E-08
Oxidação fotoquímica	1,01E-06	1,01E-06	1,05E-06	1,05E-06	7,77E-08	5,79E-08
Total (Saude Humana)	4,66E-04	4,67E-04	4,43E-04	4,42E-04	3,22E-05	3,35E-05
Ecotoxicidade aquática	3,16E-07	3,81E-07	4,06E-07	3,17E-07	1,58E-07	2,87E-07
Ecotoxicidade do solo	-5,73E-05	-5,69E-05	-5,20E-05	-5,24E-05	-4,71E-07	3,91E-06
Acidificação do solo e eutrofização	4,18E-06	4,22E-06	4,06E-06	4,01E-06	4,49E-07	5,35E-07
Uso do solo	1,28E-04	1,28E-04	1,19E-04	1,18E-04	4,54E-06	2,40E-07
Total (Qualidade do ecossistema)	7,50E-05	7,55E-05	7,12E-05	7,04E-05	4,67E-06	4,97E-06
Alterações climáticas	1,52E-04	1,60E-04	1,65E-04	1,54E-04	5,17E-05	6,53E-05
Total (Alterações climáticas)	1,52E-04	1,60E-04	1,65E-04	1,54E-04	5,17E-05	6,53E-05
Petróleo	1,66E-07	1,71E-07	1,88E-07	1,80E-07	3,54E-08	5,15E-08
Energia não-renovável	9,00E-05	9,46E-05	1,17E-04	1,11E-04	9,90E-05	1,09E-04
Total (Recursos)	9,02E-05	9,48E-05	1,17E-04	1,11E-04	9,90E-05	1,09E-04
Impactes Totais	7,83E-04	7,97E-04	7,96E-04	7,78E-04	1,88E-04	2,13E-04

É importante referir, que tal como era de esperar, os impactes ambientais são muito menores quando se utilizam óleos usados. Fazendo uma análise, o processo da catálise alcalina com óleos usados é o que apresenta menores impactes comparativamente com os restantes processos em estudo. Relativamente aos óleos virgens, o processo que apresenta menores impactes ambientais é o Processo IV, seguido do Processo I, depois do Processo III e por fim do Processo II.

Seguidamente apresenta-se os impactes ambientais por categorias de danos.

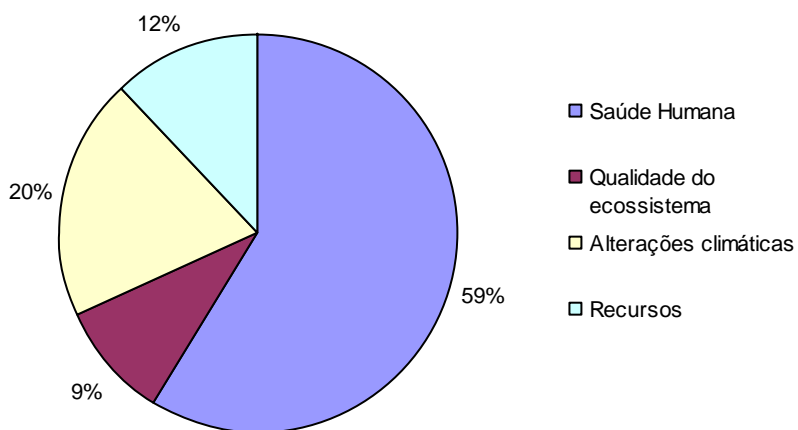


Figura 19 – Impactes da produção de biodiesel do Processo I por categorias de danos.

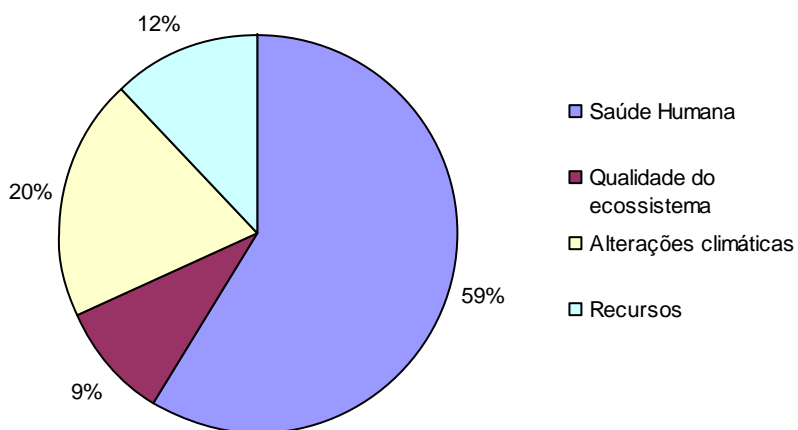


Figura 20 - Impactes da produção de biodiesel do Processo II por categorias de danos.

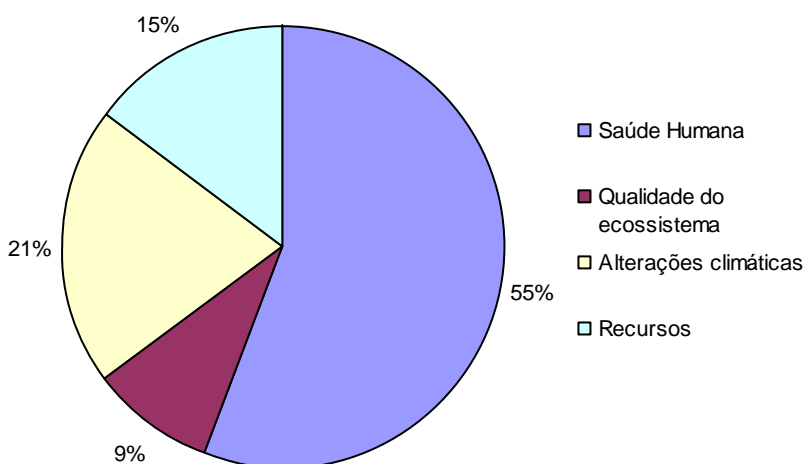


Figura 21 - Impactes da produção de biodiesel do Processo III por categorias de danos.

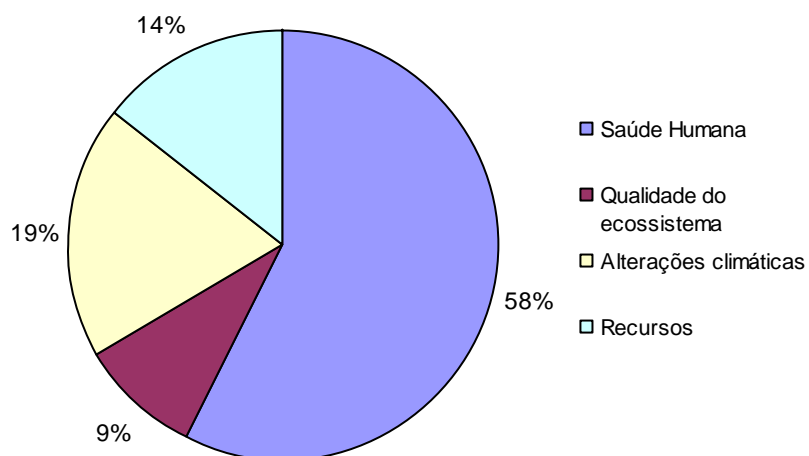


Figura 22 - Impactes da produção de biodiesel do Processo IV por categorias de danos.

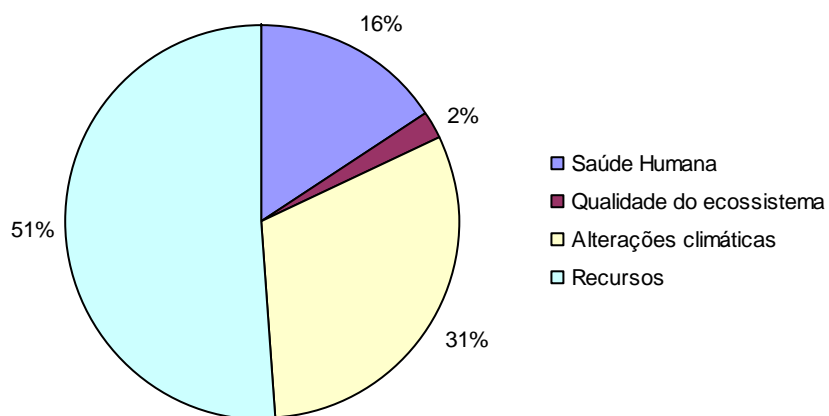


Figura 23 – Impactes da produção de biodiesel do Processo de óleos usados com catálise ácida por categorias de danos.

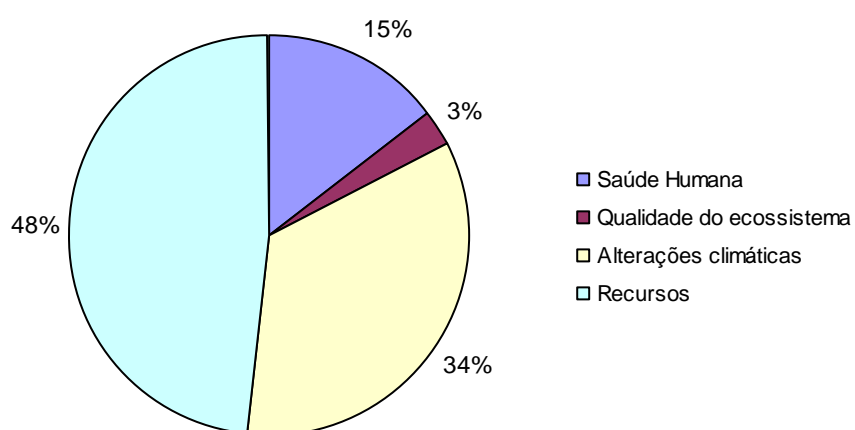


Figura 24 – Impactes da produção de biodiesel do Processo de óleos usados com catálise alcalina e pré-tratamento ácido por categorias de danos.

Como se pode verificar pelos gráficos anteriores, os maiores impactes são na saúde humana quando se usa óleos virgens e nos recursos quando se utiliza óleos usados.

Seguidamente, apresenta-se o valor dos impactes ambientais, por categorias e por categorias de danos, para cada processo na produção de glicerol.

Tabela 22 - Impactes ambientais do ciclo de vida do glicerol.

	Processo I	Processo II	Processo III	Processo IV	Óleos usados Catálise alcalina	Óleos usados Catálise ácida
Toxicidade humana	1,67E-05	1,68E-05	1,67E-05	1,67E-05	1,22E-06	3,50E-06
Doenças respiratórias	4,48E-04	4,48E-04	4,48E-04	4,48E-04	3,06E-05	2,96E-05
Radiações Ionizantes	6,40E-07	6,47E-07	6,40E-07	6,40E-07	2,92E-07	3,29E-07
Camada de Ozono	1,13E-08	1,15E-08	1,13E-08	1,13E-08	1,17E-08	1,35E-08
Oxidação fotoquímica	1,01E-06	1,01E-06	1,01E-06	1,01E-06	7,77E-08	5,79E-08
Total (Saude Humana)	4,66E-04	4,67E-04	4,66E-04	4,66E-04	3,22E-05	3,35E-05
Ecotoxicidade aquática	3,69E-07	3,81E-07	3,69E-07	3,69E-07	1,58E-07	2,87E-07
Ecotoxicidade do solo	-5,70E-05	-5,69E-05	-5,70E-05	-5,70E-05	-4,71E-07	3,91E-06
Acidificação do solo e eutrofização	4,21E-06	4,22E-06	4,21E-06	4,21E-06	4,49E-07	5,35E-07
Uso do solo	1,28E-04	1,28E-04	1,28E-04	1,28E-04	4,54E-06	2,40E-07
Total (Qualidade do ecossistema)	7,54E-05	7,55E-05	7,54E-05	7,54E-05	4,67E-06	4,97E-06
Alterações climáticas	1,58E-04	1,60E-04	1,58E-04	1,58E-04	5,17E-05	6,53E-05
Total (Alterações climáticas)	1,58E-04	1,60E-04	1,58E-04	1,58E-04	5,17E-05	6,53E-05
Petróleo	1,70E-07	1,71E-07	1,70E-07	1,70E-07	3,54E-08	5,15E-08
Energia não-renovável	9,30E-05	9,46E-05	9,30E-05	9,30E-05	9,90E-05	1,09E-04
Total (Recursos)	9,32E-05	9,48E-05	9,32E-05	9,32E-05	9,90E-05	1,09E-04
Impactes Totais	7,93E-04	7,97E-04	7,93E-04	7,93E-04	1,88E-04	2,13E-04

Tal como esperado, os impactes ambientais são muito menores quando se utiliza óleos usados, sendo o processo com menores impactes o processo com catálise alcalina. Relativamente aos óleos virgens o Processo I e o Processo IV são os que apresentam menores impactes.

4. Dimensionamento dos equipamentos

É de extrema importância uma análise económica para verificar qual dos processos é mais rentável (óleo usado ou óleo virgem).

O passo prévio à avaliação económica é o dimensionamento dos equipamentos.

Quando se usam óleos usados e catálise ácida é necessário um enorme excesso de metanol, o que implica um aumento muito grande no tamanho do reactor, nas colunas de destilação e nas outras unidades de separação. Logo, o seu impacto económico é significativo o que põe em causa a viabilidade do processo (Zhang, 2003).

Na catálise básica de óleos usados há necessidade de se adicionar uma unidade de pré-tratamento para reduzir o teor de ácidos gordos livres, o que comparativamente com os restantes processos conduz a um aumento do investimento inicial. No entanto, é de esperar que a diminuição do custo de matéria-prima compense os custos (Zhang, 2003).

Atendendo a estas constatações e aos menores impactes ambientais da catálise básica com óleos usados optou-se por dimensionar este processo uma vez que é mais vantajoso face à catálise ácida.

Quando se utiliza óleo virgem, o processo I é mais vantajoso que os restantes processos, porque como já foi referido, o uso de metanol apresenta menores custos (Lima, 2004) e o uso de catalisador NaOH, é mais barato e mais fácil de se obter (Agudelo, 2004). Contudo, após a análise dos impactes ambientais verificou-se que o processo IV é o que apresenta menores impactes. No entanto, a diferença do valor dos impactes nestes dois processos não é muito significativa, e atendendo aos elevados preços do etanol face ao metanol (quase o dobro) optou-se por dimensionar o Processo I.

Nas tabelas seguintes, apresenta-se o dimensionamento dos vários equipamentos. Poderão ser consultados valores como diâmetros, alturas, volumes, entre outros e o material seleccionado consoante o equipamento.

Os cálculos adjacentes ao dimensionamento dos equipamentos e as bibliografias consultadas encontram-se em anexo (Anexo A.1. e Anexo A.2.).

Na maioria dos equipamentos considerou-se como material o aço carbono porque requer um menor investimento que o aço inoxidável. Este material pode ser usado quando a concentração de hidróxido de sódio é inferior a 50% (m/m) e para temperaturas inferiores a 95°C (Davis, 2000). No pré-tratamento ácido o material usado nos equipamentos foi o aço inoxidável (Zhang, 2003).

Tabela 23 – Dimensionamento dos equipamentos do Processo I.

Equipamento	Diametro (m)	Altura (m)	Volume(m ³)	Área (m ²)	Comprimento (m)	Material
Tanque NaOH	0,36	0,4	0,04			Aço carbono
Tanque CH ₃ OH	1,7	1,87	4,24			Aço carbono
Tanque oleo	3,12	3,43	26,22			Aço carbono
Tanque biodiesel	3,32	3,65	31,6			Aço inoxidável
Tanque glicerol	1,34	1,47	2,07			Aço carbono
Tanque H ₃ PO ₄	0,39	0,43	0,05			Aço inoxidável
Tanque Na ₃ PO ₄	0,47	0,52	0,09			Aço carbono
Tanque água lavagem	0,73	0,8	0,33			Aço carbono
Tanque mistura M1	3,43	3,77	34,83			Aço inoxidável
Agitador tanque mistura M1	1,37	3,43				
Tanque mistura M7	1,51	1,66	2,97			Aço carbono
Agitador tanque M7	0,60	1,51				
Tanque methanol+água	1,83	2,01	5,29			Aço carbono
Reactor transesterificação	1,16	1,91	1,55			Aço inoxidável
Serpentina rector transesterificação		0,06	0,0005	0,03	7	Aço inoxidável
Agitador rector transesterificação	1,52	3,82				
Reactor neutralização	0,28	0,46	0,02			Aço carbono
Agitador rector neutralização	0,58	1,44				
Coluna de destilação recuperação metanol	0,49	2,8		0,19		Aço inoxidável
Coluna destilação purificação biodiesel	0,55	2,8		0,24		Aço inoxidável
Coluna destilação purificação glicerol	0,27	2,8		0,06		Aço inoxidável
Permutador P2				0,02		Aço carbono
Permutador P5				7,3		Aço inoxidável
Permutador P8				0,009		Aço carbono
Permutador P13				0,004		Aço carbono
Extractor	0,25	2,3		0,05		Aço carbono
Separador	1,38	1,73		0,24		Aço carbono

Tabela 24 - Dimensionamento dos equipamentos do Processo de catálise básica com pré-tratamento nos óleos usados.

Equipamento	Diametro (m)	Altura (m)	Volume(m ³)	Área (m ²)	comprimento (m)	Material
Tanque NaOH	0,36	0,40	0,04			Aço carbono
Tanque CH ₃ OH	1,89	2,08	5,83			Aço carbono
Tanque oleo	3,06	3,36	24,68			Aço carbono
Tanque glicerol matéria-prima	0,69	0,76	0,29			Aço carbono
Tanque biodiesel	3,27	3,6	30			Aço inoxidável
Tanque glicerol subproduto	1,31	1,45	1,97			Aço carbono
Tanque H ₃ PO ₄	0,39	0,43	0,05			Aço inoxidável
Na ₃ PO ₄	0,47	0,52	0,09			Aço carbono
Tanque água lavagem	0,55	0,6	0,14			Aço carbono
Tanque H ₂ SO ₄	0,51	0,56	0,11			Aço inoxidável
Tanque corrente 17	1,37	1,50	2,24			Aço inoxidável
Tanque mistura M1	3,31	31,3	3,64			Aço inoxidável
Agitador tanque mistura M1	1,32	3,31				
Tanque mistura M8	1,83	2,01	5,27			Aço inoxidável
Agitador tanque mistura M8	0,73	1,83				
Tanque mistura M9	3,92	4,31	52			Aço inoxidável
Agitador tanque M9	1,57	3,92				
Tanque mistura M17	1,47	1,62	2,74			Aço carbono
Agitador tanque mistura M17	0,59	1,47				
Tanque metanol+água	1,06	1,16	1,02			Aço carbono
Reactor esterificação	1,12	1,85	1,40			
Agitador reactor esterificação	1,5	3,74				Aço inoxidável
Reactor transesterificação	1,14	1,88	1,47			Aço inoxidável
Serpentina reactor transesterificação		0,06	0,0005	0,03	7	Aço inoxidável
Agitador reactor transesterificação	0,48	1,19				
Reactor neutralização	0,26	0,43	0,033			Aço carbono
Agitador reactor neutralização	0,56	1,4				
Primeira coluna de destilação recuperação metanol	0,19	3,5		0,03		Aço inoxidável
Segunda coluna de destilação recuperação metanol	0,49	2,8		0,19		Aço inoxidável
Coluna destilação purificação biodiesel	0,55	2,8		0,24		Aço inoxidável
Coluna destilação purificação glicerol	0,23	2,8		0,04		Aço inoxidável
Permutador P2				0,03		Aço inoxidável
Permutador P4				0,28		Aço inoxidável
Permutador P11				0,04		Aço inoxidável
Pemutador P14				4,69		Aço inoxidável
Permutador P16				0,01		Aço carbono
Permutador P22				0,05		Aço inoxidável
Primeiro extractor (solvente glicerol)	0,27	1,7		0,06		Aço inoxidável
Segundo extractor (solvente água)	0,24	2,3		0,05		Aço carbono
Separador	1,67	0,4		0,24		Aço carbono
Decantador D7	3,4	0,7				Aço inoxidável
Decantador D6	0,3	1,0				Aço inoxidável

5. Análise Económica

Fez-se a análise económica para os dois cenários evidenciados no dimensionamento. Os cálculos auxiliares encontram-se em anexo (Anexo A.3., Anexo A.4., Anexo A.5. e Anexo A.6.). É importante salientar que os custos aqui mencionados são uma estimativa usando correlações presentes em bibliografias.

Nas tabelas seguintes apresentam-se os custos relativamente às matérias-primas (Alex West, 2007 e Carlos Zapata, 2006).

Tabela 25 – Custo das matérias-primas do Processo I.

Matéria-prima	Custo (Euros/tonelada)	Quantidade diária (tonelada/dia)	Custo diário (Euros/dia)
NaOH	149,02	0,07	10,01
CH ₃ OH	134,12	3,08	412,56
Óleo de palma	331,97	21,25	7.054,69
H ₃ PO ₄	253,34	0,06	13,94
		Custo total (Euros)	7.491,21

Tabela 26 – Custo das matérias-primas do Processo de catálise básica com pré-tratamento nos óleos usados.

Matéria-prima	Custo (Euros/tonelada)	Quantidade diária (tonelada/dia)	Custo diário (Euros/dia)
NaOH	149,02	0,07	10,01
CH ₃ OH	134,12	4,23	567,27
Óleo usado	149,02	20,38	3.037,45
H ₃ PO ₄	253,34	0,06	13,94
H ₂ SO ₄	44,71	0,19	8,42
Glicerol	558,83	0,33	185,27
		Custo total (Euros)	3.822,37

O custo da água, da electricidade e do vapor estão patentes na tabela 27 e 28, para o Processo I e para o Processo de óleos usados com catálise básica e pré-tratamento ácido, respectivamente.

Tabela 27 – Custo de utilidades Processo I.

	Custo (€/dia)
Electricidade	6
Água	740
Vapor	771
Total	1517

Tabela 28 – Custo de utilidades Processo com óleos usados.

	Custo (€/dia)
Electricidade	7
Água	664
Vapor	768
Total	1439

Os custos relativos ao tratamento de resíduos estão evidenciados nas tabelas seguintes.

Tabela 29 – Custos do tratamento dos resíduos do Processo I.

	Quantidade (Kg/h)	Custo (Euros/dia)
Metanol + água	36,433	533
Na ₃ PO ₄	3,832	390
Total		923

Tabela 30 – Custos do tratameto dos resíduos do Processo de catálise alcalina usando óleos usados.

	Quantidade (Kg/h)	Custo (Euros/dia)
Metanol + água	32,873	481
Na ₃ PO ₄	3,832	390
H ₂ SO ₄ + glicerol + metanol	73,783	1080
Total		1951

A receita proveniente da venda dos produtos para cada processo está patente na tabela 31 e tabela 32.

Tabela 31 – Receita proveniente das vendas para o Processo I.

Produtos	Preço de venda (Euros/tonelada)	Quantidade diária (tonelada/dia)	Ganho diário (Euros/dia)
Biodiesel	447,44	21,56	9647
Glicerol (92%)	894,20	2,21	1976
Ganho total (Euros)			11623

Tabela 32 – Receita proveniente das vendas para o Processo com óleos usados.

Produtos	Preço de venda (Euros/tonelada)	Quantidade diária (tonelada/dia)	Ganho diário (Euros/dia)
Biodiesel	447,44	20,63	9231
Glicerol (92%)	894,20	2,10	1878
Ganho total (Euros)			11109

Seguidamente, apresenta-se os custos relativos aos equipamentos (tabela 30 e tabela 31). As correlações para o cálculo dos custos do equipamento seguiram a bibliografia de James M. Douglas e o índice de preços foi retirado do *Chemical Engineering* (2º trimestre 2009). Não se encontraram valores dos custos dos agitadores com as características calculadas, deste modo usaram-se os seguintes:

- Hélice de 130mm;
- Haste de 600mm;
- Velocidade de rotação de 1500rpm;
- Potência 746W.

Tabela 33 – Custos dos equipamentos do Processo I.

Equipamento	Custo (Euros)
Tanque NaOH	551
Tanque CH ₃ OH	9978
Tanque óleo	30943
Tanque biodiesel	127663
Tanque glicerina	6363
Tanque H ₃ PO ₄	2342
Tanque Na ₃ PO ₄	907
Tanque água lavagem	2050
Tanque mistura M1	7980
Agitador tanque mistura M1	920
Tanque mistura M7	7980
Agitador tanque M7	920
Tanque methanol+água	8703
Reactor transesterificação	6936
Serpentina rector transesterificação	668
Agitador rector transesterificação	920
Reactor neutralização	352
Agitador rector neutralização	920
Coluna de destilação recuperação metanol	13373
Coluna destilação purificação biodiesel	22254
Coluna destilação purificação glicerol	4700
Permutador P2	206
Permutador P5	35157
Permutador P8	124
Permutador P13	68
Extractor	1525
Separador	2346
Custo Total (Euros)	296849

Tabela 34 - Custos dos equipamentos do Processo de óleos usados com catálise alcalina e pré-tratamento ácido.

Equipamento	Custo (Euros)
Tanque NaOH	551
Tanque CH ₃ OH	12144
Tanque oleo	29834
Tanque glycerol matéria-prima	1862
Tanque biodiesel	33809
Tanque glicerina	6179
Tanque H ₃ PO ₄	2342
Tanque Na ₃ PO ₄	907
Tanque água lavagem	1205
Tanque H ₂ SO ₄	3848
Tanque corrente 17	24368
Tanque mistura M1	126956
Agitador tanque mistura M1	920
Tanque mistura M8	41881
Agitador tanque M8	920
Tanque mistura M9	174382
Agitador tanque M9	920
Tanque mistura M17	7589
Agitador tanque mistura M17	920
Tanque metanol+água	4115
Reactor esterificação	24351
Agitador reactor esterificação	920
Reactor transesterificação	25174
Serpentina reactor transesterificação	668
Agitador reactor transesterificação	920
Reactor neutralização	413
Agitador reactor neutralização	920
Primeira coluna de destilação recuperação metanol	2685
Segunda coluna de destilação recuperação metanol	16964
Coluna destilação purificação biodiesel	22714
Coluna destilação purificação glicerol	3459
Permutador P2	982
Permutador P4	4217
Permutador P11	1190
Permutador P14	26364
Permutador P22	131
Permutador P13	1381
Primeiro extractor (solvente glicerol)	4792
Segundo extractor (solvente água)	1485
Separador	1959
Decantador D7	34348
Decantador D6	3228
Custo Total (Euros)	654917

Foram consideradas seis bombas de aço fundido no processo I e sete bombas de aço fundido no processo de obtenção de biodiesel usando óleos usados e catálise básica com pré-tratamento ácido, como se pode verificar na Figura 15 e 16, respectivamente. A estimativa do custo das bombas é apresentada nas tabelas seguintes (Carlos Zapata, 2006). Os cálculos adjacentes encontram-se em anexo.

Tabela 35 – Estimativa do custo das bombas para o Processo I

Referencia da bomba	Tipo	Potencia (kw)	Preço (Euros)
Bomba - B30	Rotatória	0,02	5153
Bomba - B31	Rotatória	0,02	5153
Bomba - B32	Centrifuga	1,48	13756
Bomba - B33	Centrifuga	0,12	6505
Bomba - B34	Centrifuga	0,37	8924
Bomba - B35	Centrifuga	0,12	6505
Custo total (Euros)			45996

Tabela 36 – Estimativa do custo das bombas para o uso de óleo usado e catálise básica com pré-tratamento ácido

Referencia da bomba	Tipo	Potencia (kw)	Preço (Euros)
Bomba - B24	centrifuga	1,48	13756
Bomba - B25	Rotatória	0,02	5153
Bomba - B26	Rotatória	0,02	5153
Bomba - B27	Centrifuga	0,12	6505
Bomba - B28	Centrifuga	0,12	6505
Bomba - B29	Centrifuga	0,37	8924
Bomba - B30	Centrifuga	0,12	6505
Custo total (Euros)			52501

Seguidamente, apresenta-se o total do investimento do capital fixo (Klaus D. Timmerhous).

Tabela 37 – Investimento do capital fixo do Processo I.

Despesa total dos equipamentos	296849
Despesa total das bombas	45996
Total dos Equipamentos adquiridos = E	342845
Instalação dos equipamentos adquiridos (39%E)	133710
Instrumentação (instalada) (28%E)	95997
Tubagens (instaladas) (31%E)	106282
Electricidade (instalada) (10%E)	34285
Edifícios (incluindo serviços) (22%E)	75426
Melhorias do terreno (10%E)	34285
Facilidades de serviço (instaladas) (55%E)	188565
Terreno (6%E)	20571
Engenharia e supervisão (32%E)	109710
Despesas de construção (34%E)	116567
Taxa do empreiteiro (5%E)	17142
Contigência (10%E)	34285
Investimento em capital fixo	1309668

Tabela 38 – Investimento do capital fixo do óleo usado com catálise básica e pré-tratamento ácido.

Despesa total dos equipamentos	654917
Despesa total das bombas	52501
Total dos Equipamentos adquiridos = E	707418
Instalação dos equipamentos adquiridos (39%E)	275893
Instrumentação (instalada) (28%E)	198077
Tubagens (instaladas) (31%E)	219300
Electricidade (instalada) (10%E)	70742
Edifícios (incluindo serviços) (22%E)	155632
Melhorias do terreno (10%E)	70742
Facilidades de serviço (instaladas) (55%E)	389080
Terreno (6%E)	42445
Engenharia e supervisão (32%E)	226374
Despesas de construção (34%E)	240522
Taxa do empreiteiro (5%E)	35371
Contigência (10%E)	70742
Investimento em capital fixo	2702337

Nestas instalações são necessários cinco funcionários distribuídos por diferentes postos de trabalho: um engenheiro químico, um técnico de operação e três operadores. Na tabela seguinte estão mencionados os encargos de mão-de-obra mensais e anuais.

Tabela 39 – Custos de Mão-de-Obra.

	Nº de funcionários	Custo mensal(€)	Custo anual (€)
Engenheiro Químico	1	1.300,00	18.200,00
Técnico de Operação	1	800,00	11.200,00
Operadores*	3	650,00×3=1950,00	27.300,00
Total	5	4050,0	56.700,00

Em ambos os processos fixou-se um ano de construção e dezasseis anos de operação, sendo o valor residual final de todo o equipamento igual a 10% do investimento total inicial. Considerou-se 340 dias de operação por ano (os restantes dias são paragens para limpeza e manutenção), uma taxa de impostos de 30% e um factor de actualização de 20%.

Verificou-se que os dois processos são viáveis e que o período de retorno do investimento é de doze anos para o Processo I e de dez anos para o Processo de catálise alcalina com pré-tratamento ácido usando óleos usados. Logo o processo mais rentável é o Processo de catálise alcalina utilizando óleos usados. Os cálculos adjacentes estão patentes em Anexo (Anexo A.8.).

6. Conclusão e trabalho futuro

A utilização de biodiesel como combustível tem apresentado um potencial promissor no mundo inteiro. Em primeiro lugar, pela sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, e, em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo.

Neste estudo, simularam-se quatro processos de produção de biodiesel com óleos virgens e dois processos de produção de biodiesel com óleos usados. Em todos os processos foi comprovada a sua viabilidade e o biodiesel obtido apresentou boas especificações.

Relativamente aos impactes ambientais, os processos com óleos usados apresentam menores impactes que os processos com óleos virgens. Sendo o processo de catálise alcalina com pré-tratamento ácido o que apresenta menores impactes. Agrupando em categorias de danos os maiores impactes são nos recursos quando se usa óleos usados, e na saúde humana quando se usa óleos virgens.

Relativamente à análise económica efectuada verificou-se que os dois processos estudados (catálise alcalina – óleos virgens, metanol e NaOH e catálise alcalina com pré-tratamento ácido usando óleos usados) são viáveis e que o período de retorno do investimento é de doze anos para o Processo I e de dez anos para o Processo de catálise alcalina com pré-tratamento ácido. Logo o processo mais rentável é o processo de catálise alcalina utilizando óleos usados. O processo de catálise alcalina usando óleos virgens com metanol e hidróxido de sódio requer um investimento de 1.309.668 Euros enquanto que o processo de catálise alcalina com pré-tratamento ácido usando óleos usados requer um investimento de 2.702.337 Euros.

Em suma, o aproveitamento dos óleos usados para a produção de biodiesel é de extrema importância, porque como se verificou que apesar do investimento inicial ser superior, o reembolso de capital é efectuado num pequeno espaço de tempo e apresenta menores impactes ambientais.

Como trabalho futuro pode sugerir-se a análise de outros processos de produção de biodiesel como aquele que usa o metanol supercrítico ou de outros biocombustíveis.

7. Bibliografia

7.1. Referências Bibliográficas

AGARWAL, A. K.; DAS, L. M.; *Biodiesel Development and Characterization for Use as a Fuel in Compression Ignition Engines. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* - T. ASME, v. 123, n. 2, 2001.

AGUDELO, JOHN; BENJUMEA, PEDRO. Biodiesel de aceite crudo de palma colombiano: aspectos de su obtención y utilización. Medellín: Universidad de Antioquia, 2004.

Alcantara R., J. Amores, L. Canoira, E. Fidalgo, M.J. Franco and A. Navarro, Catalytic Production of Biodiesel from Soy-bean Oil, Used Frying Oil and Tallow, Biomass and Bioenergy. 18, 2000.

Alex H. West, *Assessment of four biodiesel production processes using Hysys Plant*, 2007

ANZULES, V. *Manejo agronômico de plantações de palma africana*. In: PRIMER TALLER NACIONAL SOBRE PALMA ACEITERA. Memórias. Santo Domingo de los Colorados, Equador: ANCUPA / FAO, 1990.

Bioenergia – *Manual sobre tecnologias, projecto e instalação (2004)*. Projecto GREENPRO. Janeiro de 2004.

Bowman, M., Hilligoss, D., Rasmussen, S., Thomas, R. (2006). *Biodiesel: a renewable and biodegradable fuel*. BONUSREPORT.

Carlos David Zapata, *Producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma*, 2006.

Connemann, J., Fischer, J., 1998. Biodiesel in Europe 1998: *Biodiesel processing technologies*. Paper presented at the International Liquid Biofuels Congress, Brazil.

Coulson, J.M., Richardson, J.F., *Tecnologia Química - Uma Introdução ao Projecto em Tecnologia Química* -Vol. VI, Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

Cvengros, J., Cvengrosova, Z. (2004). *Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids*. *Bioresource Technology* 27.

Davis, J.R. et al., 2000. *Corrosion: Understanding the Basics*. ASM International, Materials Park, OH (Chapters 2–5).

Davis, U.C. (2006), *Neste Oil-Chemistry and Emissions of NEXBTL*; CARB & CEC; Dezembro de 2006.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J.; *Ind. Eng. Chemistry Res.*, v. 38.

Ernest J. Henley, *Separation Process Principles*, Wiley.

Exedito Parente: “*Biodiesel: Uma aventura Tecnológica num país engraçado*”, 2003.

Felizardo, P. M. G., Berkemeier, R., Bordado, J. C., Correia, M. J. N. (2003). *Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura*. Relatório de Estágio para obtenção do grau de Licenciatura em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa. Outubro de 2003.

FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SEABIO, A.; *Biodiesel de soja — Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia*. *Química Nova*, v. 28, n. 1.

Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., 1984. *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable-oils*. *Journal of the American Oil Chemists Society* 61.

FURLAN, L.; GROSSO, F, et al . *Potencialidades Regionais Estudo de Viabilidade Econômica Dendê Sumário Executivo*, 2003.

Galp Energia (2004). *Relatório de Ambiente, Saúde e Segurança*.

Geankoplis, *Transport Processes and Unit Operations*, Prentice-Hall International, Inc., 1993.

Gerpen, J. V., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G. (2004). *Biodiesel production technology*.

Goodrum J.W., Volatility and Boiling Points of Biodiesel from Vegetable Oils and Tallow, *Biomass & Bioenergy* 22, 2002.

Guieysse, D., Salagnad, C., Monsana, P., Remaud-Simeona, M.,. *Lipase-Catalyzed Enantioselective Transesterification Toward Esters Of 2-Bromo-Tolylacetic Acids*. *Tetrahedron: Asymmetry* 14 (2003).

Hyprotech Ltd., 2000. *HYSYS.PLANT 2.2* documentation.

INR – Instituto Nacional de Resíduos (2004). *Linhas de definição estratégica do sistema de gestão dos óleos alimentares usados*. Inovação e Projectos em Ambiente, Ltda. (IPA). Fevereiro de 2004.

James M. Douglas, *Conceptual Design of Chemical Processes*, Mc Graw-Hill, International Editions.

Jeromin, L., Peukert, E., Wollmann, G., 1987. *Process for the pre-esterification of free fatty acids in fats and oils*. US Patent.

Klaus D. Timmerhaus, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, Mc Graw-Hill, International Editions.

Lay L. Myint, *Process analysis and optimization of biodiesel production from soybean oil*, 2008.

Lepper, H., Friesenhagen, L., 1986. *Process for the production of fatty acid esters of short-chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids*. US Patent 4608202.

Lima, P. C. R. (2004). *O biodiesel e a inclusão social*. Consultoria Legislativa Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos. Brasília. Março de 2004.

Liu, K.S., 1994. *Preparation of fatty acid methyl esters for gaschromatographic analysis of lipids in biological materials*. J. Am. Oil Soc. Chem. 71 (11), 1179–1187.

Malças, J. (2005). *Utilização de biodiesel no sector dos transportes: principais motivações e implicações técnicas*. ENGENHOCAS. P.16. Coimbra, Abril de 2005.

Mangesh G. Kulkarni and Ajay K. Dalai, "Waste Coking Oil – An Economical Source for Biodiesel: A Review", Ind.Eng.Chem.Res.2006, 45, 2901-2913

Maria Rosa Fernanda, Apresentação, *Biodiesel - Um combustível Alternativo - Contributo do Biodiesel para o cumprimento em Portugal da Directiva Europeia de Biocombustíveis*, Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação - Departamento de Energias Renováveis, apresentada em Oeiras a 19/04/06.

Mark Morgenstern, Jessica Cline, Sally Meyer, and Simon Cataldo, "Determination of the Kinetics of Biodiesel production using Proton Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (H NMR)", Energy & Fuels 2006, 20, 1350-1353

Martines, E. (2007). *Óleo Vegetal Usado*. Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR. Julho de 2007.

McBride, N., 1999. *Modeling the production of biodiesel from waste frying oil*. B.A.Sc. thesis, Department of Chemical Engineering, University of Ottawa.

M. Canakci, J.H. VanGerpen, *Biodiesel production via acid catalysis*, Trans. ASAE 42 (5) (1999).

Merve Çetinkaya and Filiz Karaosmanoglu, "Optimization of Base-Catalyzed Transesterification Reaction of Used Cooking Oil", Energy & Fuels 2004, 18, 1888-1895.

Metcalf & Eddy, *Waste water Engineering Treatment disposal Reuse*, McGraw-Hill International Editions.

Newman, A.A., 1968. *Glycerol*. CRC Press, Cleveland.

NGAN, M. A., *A environmental management for the palm Development* 30, Kuala Lumpur, Malaysian: 1997.

NOUREDDINI, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V. A.; *Journal of the American Oil Chemists society*, 1998.

Perry, Robert H. and Green, Dan W., *Perry' S Chemical Engineers' Handbook*, Seventh edition, Mc Graw-Hill, International Editions 1998.

Peterson, C.L., 1993. *Commercial process feasibility analysis and bench scale process system design*. University of Idaho, Departments of Agricultural Engineering and Chemical Engineering, US Department of Energy Agreement, Springfield, VA.

Quercus – Associação Nacional de Conservação da Natureza (2003). *1ªas Jornadas técnicas sobre biodiesel – Principais conclusões e notas dos grupos de discussão*. Câmara Municipal da Moita. Moita. Maio de 2003.

Quercus – Associação Nacional de Conservação da Natureza (2003). *1º Encontro sobre óleos alimentares usados e biodiesel – Óleos de fritar usados podem substituir gasóleo*. Lisboa. Janeiro de 2003.

Sablowski, A. R. R., Encinas, J. I. Pires, A.C.; Vales. A. T.; Gonçalves, J. C. e Martins, I.S. *Análise conceitual do balanço de materiais na gestão de recursos naturais no sector florestal*, 2007

Sandra Glisic, Dejan Skala, *The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions*, 2008.

Silva, S. (2003). *Como se processa a eliminação dos resíduos de óleos alimentares*. Gabinete Técnico Alimentar da ARESP – Apoio à Restauração – Segurança Alimentar. Junho de 2003.

SOLANO, R. G. *Principales subproductos de las plantas extractoras de aceite*. In: *Mesa Redonda Latino Americana sobre Palma Aceitera*, 4, 1986, Valledupar, Colômbia. Memórias. Valledupar: FEDEPALMA / FAO, 1986.

Supple, B., Howard-Hildige, R., Gonzalez-Gomez, E., Leahy, J.J., 1999. *The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester*. J. Am. Oil Soc. Chem. 79 (2).

UPME. Unidad de Planeación Minero Energética, 2006. *Los Biocombustibles en Colombia*. Documento do Ministério de Minas e Energia, Colômbia, 2006.

VALLIKIVI, L., LILLE, U., LOOKENE, A., METSALA, A., SIKK, P., TÕUGU, V., VIJA, H., VILLO, L., PARVE, O., *Lipase Action on Some Non-Triglyceride Substrates*. Journal Of Molecular Catalysis B: Enzymatic 22 (2003).

VIÉGAS, I,J; MÜLLER, A A. *A Cultura do Dendezeiro na Amazônica Brasileira. Belém Embrapa Amazônica Oriental/Manaus: Embrapa Amazônica Ocidental*. 2000.

Warren D. Seider, *Product & Process Design Principles*.

Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Tominaga, Y., 2001. *Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixedbed bioreactor*. J. Am. Oil Soc. Chem. 78 (2).

Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D. e Kates, M. (2003). *Biodiesel from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*. Bioresource Technology 4.

Zimmermann, A. *“Aplicação de resolução na síntese estereosseletiva de feromônios de agregação de insetos de palmáceas palmáceas”*, Dissertação de Mestrado. Curitiba, 2005.

7.2. Sites da Internet

[1] <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>

(consultado 7-02-09)

[2] <http://jus2.uol.com.br/doutrina/texto.asp?id=6702> (consultado 7-02-09)

[3] <http://www.dgge.pt> (consultado 15-02-09)

[4] <http://brasilbio.blogspot.com/2007/02/vantagens-e-desvantagens-no-uso-do.html>

(consultado 15-02-09)

[5] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Biodiesel> (consultado 15-02-09)

[6] <http://www.sciencedirect.com> (consultado 22-02-09)

[7] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Biocombustiveis> (consultado 28-02-09)

[8] <http://www.biodieselbr.com/destaques/2005/combustivel-renovavel.htm>

(consultado 28-03-09)

[9] http://www.bionauta.com/biodisel_p.html (28-03-09)

[10] <http://www.lamtec-id.com/energias/biocombustiveis.php> (consultado em 22-04-09)

[11] <http://www.embrapa.br/imprensa/palestras/PalestraDiretoPresidenteProducaoBiodiesel.pdf> (consultado em 22-04-09)

[12] <http://www.ordemengenheiros.pt/oe/especializacoes/Fernanda%20Rosa.pdf>

(consultado 23-05-09)

[13] <http://www.biofuels-platform.ch/en/infos/biodiesel.php> (consultado em 1-09-09)

[14] www.ebb-eu.org/ (consultado em 4-09-09)

[15] www.che.com (consultado 7-9-09)

ANEXOS

A. Dimensionamento e Estimativa de custos

Para determinar a viabilidade dos processos de produção de biodiesel é de interesse a análise económica. O valor dos caudais, viscosidades, massas volúmicas, número de pratos e necessidades caloríficas foram retirados do Simulador Aspen Plus. Seguidamente apresenta-se um exemplo de cálculo do dimensionamento dos equipamentos e da estimativa dos custos.

A.1. Exemplo de cálculo: Processo I

A.1.1. Dimensionamento dos Tanques

Considerações para o dimensionamento dos tanques:

- Para o cálculo das dimensões dos tanques admitiu-se que a altura de cada tanque é aproximadamente igual ao seu diâmetro, ou seja, $D/h = 1$ (Geankoplis, 1993).
- Considerou-se que para um determinado caudal de uma solução, à altura do tanque obtida, se acrescenta 10% como factor de segurança (Coulson, Volume VI).
- Na maioria dos tanques considerou-se como material o aço carbono porque requer um menor investimento que o aço inoxidável. Este material pode ser usado quando a concentração de hidróxido de sódio é inferior a 50% (m/m) e para temperaturas inferiores a 95°C (Davis, 2000). Ou seja, no tanque de mistura das matérias-primas e no tanque do produto principal (biodiesel) foi considerado como material o aço inoxidável, devido às elevadas temperaturas, e nos demais tanques considerou-se a utilização de aço carbono.

A.1.1.1. Tanque de armazenamento do NaOH sólido

Para o armazenamento de $0,036\text{m}^3$ de NaOH, correspondente ao consumo de um dia, utilizou-se um tanque em aço inox. Seguidamente, apresenta-se os cálculos efectuados para o dimensionamento do tanque e uma estimativa dos custos.

$$Q_{\text{NaOH gasto}} = 0,025 \text{ L/min}$$

Base de cálculo: 1 dia

$$V_{\text{NaOH}} = 0,025 * 60 * 24 = 36 \text{ L} = 0,036 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

Como $\frac{D}{h} = 1$, temos que $D = h$.

Sendo assim, obtém-se:

$$0,036 = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

$$D_{\text{Tanque}} = 0,36\text{m}$$

$$D_{\text{tanque}} = 0,36\text{m} \times \frac{1\text{ft}}{0,3048\text{m}} = 1,18\text{ft}$$

$$h_{\text{Tanque}} = 0,36 \times \text{factor segurança (10\%)} = 0,36 \times 1,10 = 0,40\text{m}$$

$$h_{\text{tanque}} = 1,31\text{ft}$$

$$V_{\text{tanque NaOH}} = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4} = \frac{\pi \times 0,36^2 \times 0,40}{4} = 0,04\text{m}^3$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

$$\text{Custo(dólares)} = \frac{M \& S}{280} \times (101,9 \times D^{1,066} \times H^{0,802} \times Fc)$$

M&S = 1504,8 (2º trimestre de 2009) = Índice de preços

D = Diâmetro (ft)

H = Altura (ft)

Fc = Fm × Fp

Como a pressão no tanque é de 1 atm o Fp = 1.

Uma vez que se utiliza como material o aço carbono o Fm = 1.

$$F_c = 1 \times 1 = 1$$

$$Custo = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 1,18^{1,066} \times 1,31^{0,802} \times 1) = 811 \text{ dólares}$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do tanque será:

$$811 \times 0,68 = 551 \text{ Euros}$$

A.1.1.2. Tanque de armazenamento do CH₃OH

$$Q_{\text{CH}_3\text{OH gasto}} = 2,68 \text{ L/min}$$

Base de cálculo: 1 dia

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,68 \times 60 \times 24 \times 1 \times 10^{-3} = 3,86 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4} \quad \text{Com } \frac{D}{h} = 1, \text{ temos que } D = h.$$

Sendo assim, obtém-se:

$$3,86 = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

$$D_{\text{Tanque}} = 1,70 \text{ m} = 5,58 \text{ ft}$$

$$h_{\text{Tanque}} = 1,70 \times \text{factor segurança (10\%)} = 1,70 \times 1,10 = 1,87 \text{ m} = 6,14 \text{ ft}$$

$$V_{\text{tanque CH}_3\text{OH}} = 4,24 \text{ m}^3$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

Tal como no tanque de armazenamento do NaOH, o custo do tanque para o CH₃OH será:

$$Custo = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 5,58^{1,066} \times 6,14^{0,802} \times 1) = 14673 \text{ dólares}$$

$$14673 \times 0,68 = 9978 \text{ Euros}$$

A.1.1.3. Tanque de armazenamento de óleo

$$Q_{\text{óleo gasto}} = 16,24 \text{ L/min}$$

Base de cálculo: 1 dia

$$V_{\text{óleo}} = 16,24 \times 60 \times 24 \times 1 \times 10^{-3} = 23,39 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4} \quad \text{Com } \frac{D}{h} = 1, \text{ temos que } D = h.$$

Sendo assim, obtém-se:

$$23,39 = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

$$D_{\text{Tanque}} = 3,12 \text{ m} = 10,23 \text{ ft}$$

$$h_{\text{Tanque}} = 3,12 \times \text{factor segurança (10\%)} = 3,12 \times 1,10 = 3,43 \text{ m} = 11,25 \text{ ft}$$

$$V_{\text{tanque óleo}} = 26,22 \text{ m}^3$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

Tal como nos tanques anteriores o custo do tanque para o óleo será:

$$\text{Custo} = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 10,23^{1,066} \times 11,25^{0,802} \times 1) = 45504 \text{ dólares}$$

$$45504 \times 0,68 = 30943 \text{ Euros}$$

A.1.1.4. Tanque de armazenamento do biodiesel

$$Q_{biodiesel} = 19,98L / \text{min}$$

Base de calculo: 1 dia

$$V_{biodiesel} = 19,98 \times 60 \times 24 \times 1 \times 10^{-3} = 28,77m^3$$

$$V_{cilindro} = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

Com $\frac{D}{h} = 1$, temos que $D = h$.

Sendo assim, obtém-se:

$$28,77 = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

$$D_{Tanque} = 3,32m = 10,89ft$$

$$h_{Tanque} = 3,32 \times \text{factor segurança (10\%)} = 3,32 \times 1,10 = 3,65m = 11,98ft$$

$$\text{Volume total do tanque do Biodiesel} = \frac{\pi \times 3,32^2 \times 3,65}{4} = 31,60m^3$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

$$\text{Custo(dólares)} = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times D^{1,066} \times H^{0,802} \times Fc)$$

D = Diâmetro (ft)

H= Altura (ft)

Fc = Fm × Fp

Como a pressão no tanque é de 1 atm o $F_p = 1$.

Uma vez que se utiliza como material o aço inoxidável o $F_m = 3,67$.

$$F_c = 3,67 \times 1 = 3,67$$

$$Custo = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 10,89^{1,066} \times 11,98^{0,802} \times 3,67) = 187739 \text{ dólares}$$

$$187739 \times 0,68 = 127663 \text{ Euros}$$

A.1.1.5. Tanque de armazenamento do glicerol

$$Q_{\text{glicerol}} = 1,32 \text{ L/min}$$

Base de cálculo: 1 dia

$$V_{\text{glicerol}} = 1,3 \times 60 \times 24 \times 1 \times 10^{-3} = 1,90 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

Com $\frac{D}{h} = 1$, temos que $D = h$.

Sendo assim, obtém-se:

$$1,90 = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

$$D_{\text{Tanque}} = 1,34 \text{ m} = 4,39 \text{ ft}$$

$$h_{\text{Tanque}} = 1,34 \times \text{factor segurança (10\%)} = 1,34 \times 1,10 = 1,47 \text{ m} = 4,82 \text{ ft}$$

$$\text{Volume total do tanque de glicerina} = \frac{\pi \times 1,34^2 \times 1,47}{4} = 2,07 \text{ m}^3$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

O custo do tanque será:

$$Custo = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 4,39^{1,066} \times 4,82^{0,802} \times 1) = 9358 \text{ dólares}$$

$$9358 \times 0,68 = 6363 \text{ Euros}$$

A.1.1.6. Tanque de armazenamento H₃PO₄

$$Q_{H_3PO_4} = 0,031 L / \text{min}$$

Base de cálculo: 1 dia

$$V_{H_3PO_4} = 0,031 \times 60 \times 24 \times 1 \times 10^{-3} = 0,045 m^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

Com $\frac{D}{h} = 1$, temos que $D = h$.

Sendo assim, obtém-se:

$$0,045 = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

$$D_{\text{Tanque}} = 0,39 m = 1,28 ft$$

$$h_{\text{Tanque}} = 0,39 \times \text{factor segurança (10\%)} = 0,39 \times 1,10 = 0,43 m = 1,41 ft$$

$$\text{Volume total do tanque} = 0,05 m^3$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

Tal como nos tanques anteriores o custo será:

$$Custo = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 1,28^{1,066} \times 1,41^{0,802} \times 3,67) = 3444 \text{ dólares}$$

$$3444 \times 0,68 = 2342 \text{ Euros}$$

A.1.1.7. Tanque de armazenamento Na_3PO_4

$$Q_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,054 \text{ L/min}$$

Base de cálculo: 1 dia

$$V_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,054 \times 60 \times 24 \times 1 \times 10^{-3} = 0,08 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

Com $\frac{D}{h} = 1$, temos que $D = h$.

Sendo assim, obtém-se:

$$0,08 = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

$$D_{\text{Tanque}} = 0,47 \text{ m} = 1,54 \text{ ft}$$

$$h_{\text{Tanque}} = 0,47 \times \text{factor segurança (10\%)} = 0,47 \times 1,10 = 0,52 \text{ m} = 1,71 \text{ ft}$$

$$\text{Volume total do tanque de } \text{Na}_3\text{PO}_4 = \frac{\pi \times 0,47^2 \times 0,52}{4} = 0,09 \text{ m}^3$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

Tal como anteriores o custo do tanque será:

$$Custo = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 1,54^{1,066} \times 1,71^{0,802} \times 1) = 1334 \text{ dólares}$$

$$1334 \times 0,68 = 907 \text{ Euros}$$

A.1.1.8. Dimensionamento do tanque da água de lavagem

$$Q_{H_2O} = 0,21 L / \text{min}$$

Base de cálculo: 1 dia

$$V_{H_2O} = 0,21 \times 60 \times 24 \times 1 \times 10^{-3} = 0,30 m^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

Com $\frac{D}{h} = 1$, temos que $D = h$.

Sendo assim, obtém-se:

$$0,30 = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

$$D_{\text{Tanque}} = 0,73 m = 2,40 ft$$

$$h_{\text{Tanque}} = 0,73 \times \text{factor segurança (10\%)} = 0,73 \times 1,10 = 0,80 m = 2,62 ft$$

$$\text{Volume total do tanque do } H_2O = \frac{\pi \times 0,73^2 \times 0,80}{4} = 0,33 m^3$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

Tal como nos tanques anteriores o custo do tanque do biodiesel será:

$$\text{Custo} = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 2,40^{1,066} \times 2,62^{0,802} \times 1) = 3015 \text{ dólares}$$

$$3015 \times 0,68 = 2050 \text{ Euros}$$

A.1.1.9. Dimensionamento do tanque misturador das matérias-primas – “M1”

As quantidades em jogo são:

$$\begin{aligned} Q_{\text{matérias-primas}} &= Q_{\text{CH}_3\text{OH}} + Q_{\text{CH}_3\text{OH recuperado}} + Q_{\text{óleo}} + Q_{\text{óleoreciclado}} + Q_{\text{NaOH}} \\ &= 2,68 + 1,79 + 16,24 + 1,20 + 0,025 \\ &= 21,94 \text{ L/min} \end{aligned}$$

Considerando um dia de trabalho o volume será:

$$V_{\text{total}} = 21,94 \times 60 \times 24 \times 1 \times 10^{-3} = 31,59 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

Com $\frac{D}{h} = 1$, temos que $D = h$.

Sendo assim, obtém-se:

$$31,59 = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

$$D_{\text{Tanque}} = 3,43 \text{ m} = 11,25 \text{ ft}$$

$$h_{\text{Tanque}} = 3,43 \times \text{factor segurança (10\%)} = 3,43 \times 1,10 = 3,77 \text{ m} = 12,37 \text{ ft}$$

$$\text{Volume total} = \frac{\pi \times 3,43^2 \times 3,77}{4} = 34,83\text{m}^3$$

Dimensionamento do agitador

De acordo com a literatura consultada (Geankoplis, 1993), escolheu-se o agitador do tipo turbina standardizado, porque é o mais utilizado nos processos industriais.

Com o auxílio da seguinte figura, pode-se determinar as seguintes relações:

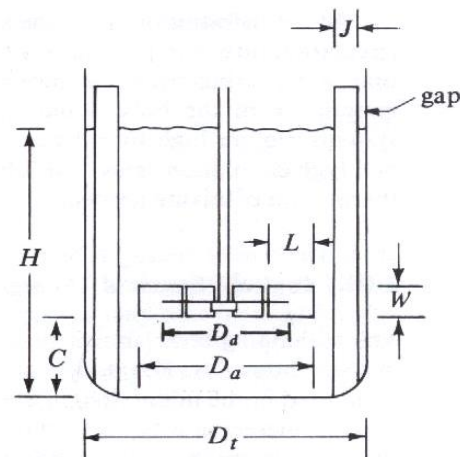


Figura 25 - Esquema ilustrativo de um agitador standard.

[Fonte: Geankoplis, 1993]

$$\frac{H}{D_t} = 1$$

$$H = 1 \times 3,43 = 3,43\text{m}$$

Considerando $\frac{D_a}{D_t} = 0,4$

Com o diâmetro do tanque ($D_t = 3,43\text{m}$), fica $D_a = 0,4 \times 3,8 = 1,37\text{m}$.

Com o valor do diâmetro do agitador ($D_a = 1,37$) calcula-se W .

$$\frac{W}{Da} = \frac{1}{5}$$

$$W = 0,27m$$

Segundo a mesma literatura pode-se considerar: $\frac{L}{D_a} = \frac{1}{4}; \frac{C}{D_t} = \frac{1}{3}; \frac{J}{D_t} = \frac{1}{12}$

O que permite determinar:

$$L=0,34m$$

$$C=1,14m$$

$$J=0,29m$$

Posteriormente, determinou-se a potência do agitador recorrendo á literatura (Geankoplis, 1993).

$$P_t = N_p \times \rho_{mistura} \times N^3 \times Da^5 \text{ onde } N \text{ é dado por:}$$

$$N = \frac{N_{Re} \times \mu_{mistura}}{D_a^2 \times \rho_{mistura}}$$

$\mu_{mistura}$ = Viscosidade da mistura

$\rho_{mistura}$ = Massa volúmica

N = Velocidade rotacional

N_{RE} = Numero de Reynolds

Projectando para a mistura presente no reactor, a velocidade rotacional foi determinada para um regime turbulento, $N_{Re}=1,0 \times 10^4$, para favorecer a mistura e por fim á reacção.

Os valores das propriedades físicas da mistura são:

$$\mu_{mistura} = 0,90 \text{ Cp} = 9,0 \times 10^{-4} \text{ Kg/ (m.s)}$$

$$\rho_{mistura} = 33,84 \text{ lb/ft}^3 = 542 \text{ Kg/m}^3$$

Assim calcula-se a velocidade rotacional:

$$N = \frac{1 \times 10^4 \times 9,0 \times 10^{-4}}{1,37^2 \times 542} = 0,009 \text{ rot/s}$$

Uma vez a curva 1 da seguinte figura é relativa ao caso em análise (seis turbinas de lâmina de disco $Da/W = 5$), conclui-se que o número de potência (N_p) é aproximadamente 5. Por conseguinte, determina-se a potência do agitador:

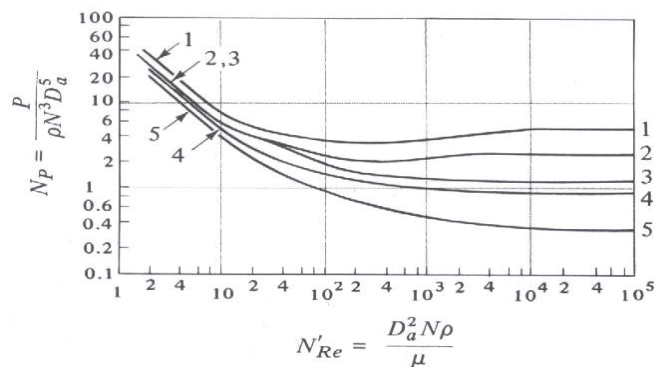


Figura 26 - Gráfico da correlação para vários impulsores e deflectores.

[Fonte: Geankoplis, 1993]

$$P_t = N_p \times \rho_{mistura} \times N^3 \times Da^5 = 5 \times 542 \times 0,009^3 \times 1,37^5 = 0,010 \text{ W}$$

Este valor não é aceitável, por isso usou-se um agitador de 746W.

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

Tal como nos tanques anteriores o custo do tanque misturador será:

$$\text{Custo} = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 11,25^{1,066} \times 12,37^{0,802} \times 3,67) = 199421 \text{ dólares}$$

$$199421 \times 0,68 = 135606 \text{ Euros}$$

A.1.1.10. Dimensionamento do tanque misturador do H₃PO₄ com o glicerol + metanol + água – “M7”

As quantidades em jogo são:

$$Q_{total} = Q_{H_3PO_4} + Q_{\text{glicerol+metanol+água}}$$

$$V_{total} = 0,031 + 1,85 = 1,88 \text{ L/min}$$

Considerando um dia de trabalho:

$$V_{total} = 1,88 \times 60 \times 24 \times 1 \times 10^{-3} = 2,71 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

Com $\frac{D}{h} = 1$, temos que $D = h$.

Sendo assim, obtém-se:

$$2,71 = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

$$D_{\text{Tanque}} = 1,51 \text{ m} = 4,95 \text{ ft}$$

$$h_{\text{Tanque}} = 1,51 \times \text{factor segurança (10\%)} = 1,51 \times 1,10 = 1,66 \text{ m} = 5,45 \text{ ft}$$

$$\text{Volume total do misturado} = \frac{\pi \times 1,51^2 \times 1,66}{4} = 2,97 \text{ m}^3$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

O custo do tanque misturador será:

$$\text{Custo} = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 4,95^{1,066} \times 5,45^{0,802} \times 1) = 11736 \text{ dólares}$$

$$11736 \times 0,68 = 7980 \text{ Euros}$$

Dimensionamento do agitador

No dimensionamento do agitador seguiu-se a mesma bibliografia que no dimensionamento do agitador do tanque das matérias-primas.

$$\frac{H}{D_t} = 1$$

Considerando $\frac{D_a}{D_t} = 0,4$

Com o diâmetro do tanque (D_t) = 1,51m, fica $D_a = 0,4 \times 1,51 = 0,60\text{m}$.

Com o valor do diâmetro do agitador ($D_a = 0,60$) calcula-se W .

$$\frac{W}{D_a} = \frac{1}{5}$$

$$W = 0,12\text{m}$$

Segundo a mesma literatura pode-se considerar: $\frac{L}{D_a} = \frac{1}{4}$; $\frac{C}{D_t} = \frac{1}{3}$; $\frac{J}{D_t} = \frac{1}{12}$

O que permite determinar:

$$L=0,15\text{m}$$

$$C=0,50\text{m}$$

$$J=1,13\text{m}$$

Posteriormente, determinou-se a potência do agitador:

$$P_t = N_p \times \rho_{mistura} \times N^3 \times Da^5 \quad \text{onde } N \text{ é dado por:}$$

$$N = \frac{N_{Re} \times \mu_{mistura}}{D_a^2 \times \rho_{mistura}}$$

$\mu_{mistura}$ = Viscosidade da mistura

$\rho_{mistura}$ = Massa volúmica

N = Velocidade rotacional

N_{RE} = Numero de Reynolds

Projectando para a mistura presente no reactor, a velocidade rotacional foi determinada para um regime turbulento, $N_{Re}=1,0 \times 10^4$, para favorecer a mistura e por fim á reacção.

Os valores das propriedades físicas da mistura são:

$$\mu_{mistura} = 11,04 \text{ Cp} = 0,01 \text{ Kg/ (m.s)}$$

$$\rho_{mistura} = 73,65 \text{ lb/ft}^3 = 1180 \text{ Kg/m}^3$$

Assim calcula-se a velocidade rotacional:

$$N = \frac{1 \times 10^4 \times 0,01}{0,6^2 \times 1180} = 0,24 \text{ rot / s}$$

Uma vez a curva 1 da figura anterior é relativa ao caso em análise, conclui-se que o número de potência é aproximadamente 5. Por conseguinte, determina-se a potência do agitador:

$$P_t = N_p \times \rho_{mistura} \times N^3 \times Da^5 = 5 \times 1180 \times 0,24^3 \times 0,6^5 = 6,34 \text{ W}$$

Este valor não é aceitável, por isso usou-se um agitador de 746W.

A.1.1.11. Dimensionamento do tanque de metanol + água (das duas correntes):

As quantidades em jogo são:

$$Q_{H_2O+CH_3OH} = 2,63 + 0,71 = 3,34L / \text{min}$$

Base de cálculo: 1 dia

$$V_{H_2O+CH_3OH} = 3,34 \times 60 \times 24 \times 1 \times 10^{-3} = 4,80m^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

Com $\frac{D}{h} = 1$, temos que $D = h$.

Sendo assim, obtém-se:

$$4,80 = \frac{\pi \times D^2 \times h}{4}$$

$$D_{\text{Tanque}} = 1,83m = 6,00ft$$

$$h_{\text{Tanque}} = 1,83 \times \text{factor segurança (10\%)} = 1,83 \times 1,10 = 2,01m = 6,60ft$$

$$\text{Volume total do tanque} = 5,29m^3$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

Tal como nos tanques anteriores o custo será:

$$\text{Custo} = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 6,00^{1,066} \times 6,60^{0,802} \times 1) = 16799 \text{dólares}$$

$$16799 \times 0,68 = 8703 \text{ Euros}$$

A.1.2. Dimensionamento do Equipamento de reacção

A.1.2.1. Dimensionamento do Reactor de transesterificação

Considerações para o dimensionamento do reactor de transesterificação:

- Para a determinação do volume do reactor considerou-se que a sua altura é superior em 10% da altura da solução (factor de segurança) (Coulson, Volume VI).
- O reactor dimensionado tem o fundo cónico com uma inclinação de 45° (figura), para permitir o escoamento do fluído na sua totalidade e facilitar a decantação (Geankoplis, 1993).
- No cálculo das dimensões do reactor admitiu-se que a altura da parte cilíndrica seria aproximadamente igual ao seu diâmetro (Geankoplis, 1993).
- O reactor contém uma serpentina para promover o aquecimento do fluído no interior do reactor até à temperatura de 60°C, mantendo esta durante o tempo de reacção, e um agitador para homogeneizar a mistura reagente quer a nível de concentração quer de temperatura (Zhang, 2003).
- No dimensionamento do reactor de transesterificação considerou-se como material o aço inoxidável (Peterson, 1993).

$$V_{\text{cilindro}} = \pi \times r^2 \times h_{\text{cilindro}}$$

$$V_{\text{cone}} = \frac{\pi}{3} \times r^2 \times h_{\text{cone}}, \quad \text{com } h_{\text{cone}} = r \times \text{tg} 45^\circ$$

Temos então que:

$$\text{Volume do reactor} = \pi \times r^2 \times h_{\text{cilindro}} + \frac{\pi}{3} \times r^3 \times \text{tg} 45^\circ$$

Considerando que $h = D$ e sabendo que: $r = \frac{D}{2} \Leftrightarrow D = 2 \times r$, ao substituir h na expressão anterior, fica:

$$\text{Volume do reactor} = 2 \times \pi \times r^3 + \frac{\pi}{3} \times r^3 \times \text{tg } 45^\circ = r^3 \times \left(2 \times \pi + \frac{\pi}{3} \times \text{tg } 45^\circ \right)$$

No reactor entra o seguinte caudal:

$$Q_{\text{entrada}} = 35,67 \text{ L/min}$$

Logo, assumindo um tempo de residência de 40min o volume será:

$$V = 35,67 \times 40 \times 1 \times 10^{-3} = 1,43 \text{ m}^3$$

A partir deste valor total, calcula-se o respectivo raio do reactor:

$$V_{\text{reactor}} = 1,43 = r^3 \times \left(2 \times \pi + \frac{\pi}{3} \times \text{tg } 45^\circ \right) \Leftrightarrow r = 0,58 \text{ m}$$

Sabendo o raio do reactor pode-se dimensionar o cilindro e o cone que constituem o reactor, como ilustra a figura seguinte:

Cilindro

$$D_{\text{cilindro}} = 2 \times r = 2 \times 0,58 = 1,16 \text{ m} = 3,81 \text{ ft}$$

$$h_{\text{cilindro}} = 2 \times r = 2 \times 0,58 = 1,16 \text{ m}$$

Cone

$$h_{\text{cone}} = \text{tg } 45^\circ \times r = \text{tg } 45^\circ \times 0,58 = 0,58 \text{ m}$$

Obtemos assim as seguintes dimensões do reactor:

Reactor

$$h_{\text{reactor}} = h_{\text{cilindro}} + h_{\text{cone}} = 1,16 + 0,58 = 1,74\text{m}$$

$$h_t = h_{\text{reactor}} \times \text{factor de segurança} = 1,74 \times 1,10 = 1,91\text{m} = 6,27\text{ft}$$

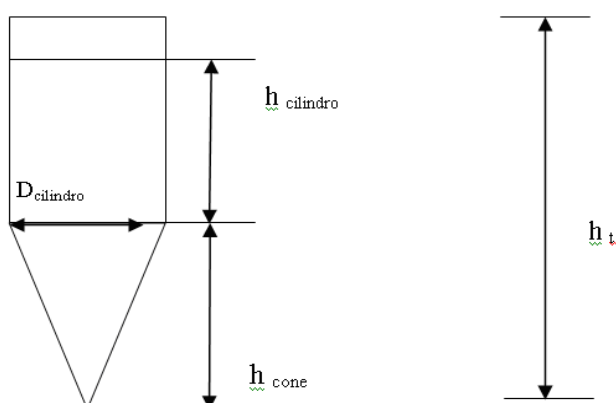


Figura 27 – Imagem representativa do reactor.

$$V_{\text{reactor}} = V_{\text{cilindro}} + V_{\text{cone}}$$

$$= \pi \times 0,58^2 \times (1,16 \times 1,10) + \frac{\pi}{3} \times 0,58^3 \times \text{tg } 45^\circ = 1,55\text{m}^3$$

$$V_{\text{segurança}} = 1,55 - 1,43 = 0,12\text{m}^3$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

$$\text{Custo(dólares)} = \frac{M \& S}{280} \times (101,9 \times D^{1,066} \times H^{0,802} \times Fc)$$

M&S = 1504,8 (2º trimestre de 2009) = Índice de preços

D = Diâmetro (ft)

H = Altura (ft)

Fc = Fm × Fp

Como a pressão no reactor é de 400 KPa o $F_p = 1,05$.

Como o material é o aço inox o $F_m = 3,67$.

$$F_c = 3,67 \times 1,05 = 3,85$$

$$Custo = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 3,81^{1,066} \times 6,27^{0,802} \times 3,85) = 10199 \text{ dólares}$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

$$10199 \times 0,68 = 6936 \text{ Euros}$$

A.1.2.2. Dimensionamento da serpentina do reactor de transesterificação

Dados:

$$C_{p_{oleo}} = 0,60 \frac{J}{gK}$$

$$C_{p_{CH_3OH}} = 2,55 \frac{J}{gK}$$

$$C_{p_{NaOH}} = 2,18 \frac{J}{gK}$$

Para o cálculo $\overline{C_p}$:

$$m_{entradareactor} = 1143 \text{ kg/h}$$

De acordo com a literatura (Perry, 1998), no interior da serpentina encontra-se vapor de água e no exterior encontra-se óleo nas seguintes condições:

$$300 < U_{global} < 900 \text{ W/m}^2 \text{ K}$$

$$X_m = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

$$X_{m(oleo)} = 0,815$$

$$X_{m(CH_3OH)} = 0,182$$

$$X_{m(NaHO)} = 0,003$$

$$\overline{Cp} = Cp_{oleo} \times X_{m(oleo)} + Cp_{CH_3OH} \times X_{m(CH_3OH)} + Cp_{NaHO} \times X_{m(NaHO)}$$

$$\overline{Cp} = 0,60 \times 0,815 + 2,55 \times 0,182 + 2,18 \times 0,003 = 0,96 \text{ KJ} / (\text{KgK})$$

A quantidade de vapor necessário para manter a temperatura no reactor a 333K será:

Supondo:

- Aquecimento de 331K a 333K;
- A situação mais desfavorável para o coeficiente global de transferência de calor, ou seja $U = 300 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ ($1080 \text{ KJ}/(\text{hm}^2 \text{ K})$);
- \overline{Cp} constante;
- Vapor fornecido por outra secção da instalação fabril;

$$T_{vapor_{entrada}} = 393 \text{ K} (120^\circ \text{ C}) \xrightarrow{\text{tabelas vaporsaturado}} P = 199 \text{ KPa}$$

➤

$$\lambda = 2202 \text{ KJ} / \text{Kg}$$

Considera-se que o vapor entra como saturado e sai como líquido saturado.

Fazendo um balanço de energia à serpentina, vem:

Calor recebido pela mistura reagente igual calor cedido pelo vapor.

$$\dot{Q} = m_{alimентация} \times C_{p_{alimентация}} \times (333 - 331) = \dot{m}_{vapor} \times \lambda_{latente}$$

$$\Leftrightarrow 1143 \times 0,96 \times (333 - 331) = \dot{m}_{vapor} \times 2202$$

$$\Leftrightarrow \dot{m}_{vapor} = 1Kg / h = 24Kg / dia$$

$$\dot{Q} = m_{alimентация} \times C_{p_{alimентация}} \times (333 - 331) = 1143 \times 0,96 \times (333 - 331) = 2195KJ / h$$

$$\dot{Q} = U \times A \times (T_{vap} - T_{reactor})$$

Com este balanço calcula-se uma área de $0,033m^2$.

$$2195 = 1080 * A * (393 - 333) \Leftrightarrow A = 0,03m^2$$

De acordo com bibliografia (Perry, 1998) é recomendado usar um factor de segurança de $\pm 10\%$ no dimensionamento da serpentina. Assim sendo:

$$A = 0,03 \times 1,10 = 0,033m^2 = 0,36ft^2$$

Para aquisição de serpentinas helicoidais standard, segundo a bibliografia mencionada anteriormente, é recomendado adoptar um diâmetro exterior para a serpentina entre 50,8 e 63,4mm. Perante este facto, escolheu-se o diâmetro exterior de 60mm ($r_{exterior}=30mm$). Seguidamente, calculou-se o comprimento através da expressão:

$$A = 2 \times \pi \times r \times l$$

$$0,033 = 2 \times \pi \times 30,00 \times 10^{-3} \times l$$

$$l = 0,18m$$

Para a determinação do raio da serpentina é necessário ter em consideração o diâmetro do tanque (Dt), diâmetro do agitador (Da) e espessura das chicanas (J), que se consideraram:

$$D_t = 1,97m$$

$$D_a = 0,78m$$

$$J = 0,16m$$

Assim sendo, a serpentina apenas poderá ser colocada entre o agitador e anteparos.

$$\text{Espaço livre} = \left(\frac{D_t}{2} - J\right) - \frac{D_a}{2} = \left(\frac{1,97}{2} - 0,16\right) - \frac{0,78}{2} = 0,44m$$

De acordo com bibliografia (Perry, 1998) a serpentina deve estar distanciada 152mm da parede do tanque (ou neste caso das chicanas). A partir deste dado pode-se calcular o raio da serpentina.

$$r_s = \left(\frac{D_t}{D_a} - J\right) - 0,152 = \left(\frac{1,97}{2} - 0,16\right) - 0,152 = 0,67m$$

Definiu-se um espaçamento entre tubos de 0,1m, porque de acordo com a bibliografia (Perry, 1998) o espaçamento recomendado é uma distância inferior a 0,6m.

Por fim, determinou-se o número de voltas da serpentina. Seja,

$$2 \times \pi \times r_s \times n^\circ \text{ de voltas} = l$$

$$2 \times \pi \times 0,67 \times n^\circ \text{ de voltas} = 0,18 \Leftrightarrow n^\circ \text{ de voltas} = 0,04 = 1 \text{ voltas}$$

$$h_{\text{serpentina}} = d_{\text{exterior}} \times n^\circ \text{ voltas} + \text{espaçamento} \times (n^\circ \text{ voltas} - 1)$$

$$h_{\text{serpentina}} = 60 \times 10^{-3} \times 1 + 0,1 \times (1 - 1) = 0,06m$$

$$V_{\text{serpentina}} = \pi \times r_e \times l = \pi \times 0,03^2 \times 0,18 = 0,0005m^3$$

Comparando a altura da serpentina com a altura do corpo cilíndrico do reactor, verifica-se que esta última é superior. Comprova-se deste modo, que em termos de altura, a serpentina cabe dentro do reactor.

Para a determinação do custo seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

$$\text{Custo(dólares)} = \frac{1504,8}{280} \times (101,3 \times A^{0,65} \times Fc)$$

$A = \text{Área (ft}^2\text{) e } 200 < A < 5000$

A área obtida não está no intervalo acima referido, logo esta expressão não se pode aplicar. No entanto, assumiu-se que apesar da área não estar dentro dos limites, a diferença de custo do equipamento não era muito significativa. Calculou-se os custos do equipamento pela mesma expressão e multiplicou-se por um factor de segurança de 10%.

$$F_c = (F_d + F_p) \times F_m$$

Como a pressão é de 400 KPa o $F_p = 0$.

Como o material é o aço inox o $F_m = 3,75$.

Considerando do mesmo tipo que o tubo em U o $F_d = 0,85$.

$$F_c = (0,85 + 0) \times 3,75 = 3,19$$

$$\text{Custo} = \frac{1504,8}{280} \times (101,3 \times 0,36^{0,65} \times 3,19) = 894 \text{dólares}$$

$$\text{Custo} = \text{Custo} \times \text{Factor de segurança} = 894 \times 1,10 = 983 \text{ dólares}$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

$$983 \times 0,68 = 668 \text{ Euros}$$

A.1.2.3. Dimensionamento do agitador do reactor de transesterificação

De acordo com a literatura consultada (Geankoplis, 1993), escolheu-se o agitador do tipo turbina standardizado, porque é o mais utilizado nos processos industriais.

Com o auxílio da Figura 25, pode-se determinar as seguintes relações:

$$\frac{H}{D_t} = 1$$

$$\text{Considerando } \frac{D_a}{D_t} = 0,4$$

Com o diâmetro do reactor (D_t) = 1,16m, fica $D_a = 0,4 \times 1,16 = 0,46m$.

Com o valor do diâmetro do agitador ($D_a = 0,46$) calcula-se W .

$$\frac{W}{Da} = \frac{1}{5}$$

$$W = 0,09m$$

Segundo a mesma literatura pode-se considerar: $\frac{L}{D_a} = \frac{1}{4}$; $\frac{C}{D_t} = \frac{1}{3}$; $\frac{J}{D_t} = \frac{1}{12}$

O que permite determinar:

$$L=0,12m$$

$$C=0,39m$$

$$J=0,10m$$

Posteriormente, determinou-se a potência do agitador recorrendo á literatura (Geankoplis, 1993).

$$P_t = N_p \times \rho_{mistura} \times N^3 \times Da^5 \quad \text{onde } N \text{ é dado por:}$$

$$N = \frac{N_{Re} \times \mu_{mistura}}{D_a^2 \times \rho_{mistura}}$$

$\mu_{mistura}$ = Viscosidade da mistura

$\rho_{mistura}$ = Massa volúmica

N = Velocidade rotacional

N_{RE} = Numero de Reynolds

Projectando para a mistura presente no reactor, a velocidade rotacional foi determinada para um regime turbulento, $N_{Re}=1,0 \times 10^4$, para favorecer a mistura e por fim á reacção.

Os valores das propriedades físicas da mistura são:

$$\mu_{mistura} = 0,67 \text{ Cp} = 6,7 \times 10^{-4} \text{ Kg/ (m.s)}$$

$$\rho_{mistura} = 33,35 \text{ lb/ft}^3 = 534 \text{ Kg/m}^3$$

Assim calcula-se a velocidade rotacional:

$$N = \frac{1 \times 10^4 \times 6,7 \times 10^{-4}}{0,46^2 \times 534} = 0,06 \text{ rot/s}$$

Uma vez a curva 1 da Figura 26 é relativa ao caso em análise (seis turbinas de lâmina de disco $Da/W = 5$), conclui-se que o número de potência (N_p) é aproximadamente 5. Por conseguinte, determina-se a potência do agitador:

$$P_t = N_p \times \rho_{mistura} \times N^3 \times Da^5 = 5 \times 534 \times 0,06^3 \times 0,46^5 = 1,19 \text{ W}$$

Este valor não é aceitável, por isso usou-se um agitador de 746W.

Comparando volume de segurança do reactor com o volume da serpentina assume-se que o espaço resultante da diferença entre os dois ($5,86 - 0,0005 = 5,8595 \text{ m}^3$) é suficiente para a colocação do agitador.

A.1.2.4. Dimensionamento do Reactor de Neutralização

No dimensionamento do reactor de neutralização tiveram-se em conta as mesmas considerações que no dimensionamento do reactor de transesterificação com a excepção do material escolhido no dimensionamento. No dimensionamento do reactor de neutralização optou-se por aço carbono uma vez que este material pode ser usado quando a concentração de hidróxido de sódio é inferior a 50% (m/m) e para temperaturas inferiores a 95°C (Davis, 2000).

No reactor entra o seguinte caudal:

$$Q = 1,91 \text{ L/min}$$

Assumindo um tempo de residência de 10min o volume será:

$$V = 1,91 \times 10 \times 1 \times 10^{-3} = 0,02m^3$$

A partir deste valor, calcula-se o respectivo raio do reactor:

$$V_{\text{reactor}} = 0,02 = r^3 \times \left(2 \times \pi + \frac{\pi}{3} \times \text{tg} 45^\circ \right) \Leftrightarrow r = 0,14m$$

Sabendo o raio do reactor pode-se dimensionar o cilindro e o cone que constituem o reactor:

Cilindro

$$D_{\text{cilindro}} = 2 \times r = 2 \times 0,14 = 0,28m = 0,92ft$$

$$h_{\text{cilindro}} = 2 \times r = 2 \times 0,14 = 0,28m$$

Cone

$$h_{\text{cone}} = \text{tg} 45^\circ \times r = \text{tg} 45^\circ \times 0,14 = 0,14m$$

Obtemos assim as seguintes dimensões do reactor:

Reactor

$$h_{\text{reactor}} = h_{\text{cilindro}} + h_{\text{cone}} = 0,28 + 0,14 = 0,42m$$

$$h_t = h_{\text{reactor}} \times \text{factor de segurança} = 0,42 \times 1,10 = 0,46m = 1,51ft$$

$$V_{\text{reactor}} = V_{\text{cilindro}} + V_{\text{cone}}$$

$$= \pi \times 0,14^2 \times (0,28 \times 1,10) + \frac{\pi}{3} \times 0,14^3 \times \text{tg} 45^\circ = 0,022m^3$$

$$V_{\text{segurança}} = 0,022 - 0,02 = 0,002m^3$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

Como a pressão no reactor é de 1atm o $F_p = 1$

Como optou-se por aço carbono o $F_m = 1$

$$F_c = 1 \times 1 = 1$$

$$Custo = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 0,92^{1,066} \times 1,51^{0,802} \times 1) = 518 \text{dólares}$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

$$518 \times 0,68 = 352 \text{ Euros}$$

A.1.2.5. Dimensionamento do agitador do reactor de neutralização

Para o dimensionamento do agitador do reactor de neutralização seguiram-se os mesmos princípios que para o agitador do reactor de transesterificação.

$$\frac{H}{D_t} = 1$$

Considerando $\frac{D_a}{D_t} = 0,4$

Com o diâmetro do reactor ($D_t = 0,28$) fica $D_a = 0,4 \times 0,28 = 0,11\text{m}$.

Com o valor do diâmetro do agitador ($D_a = 0,58$) calcula-se W .

$$\frac{W}{D_a} = \frac{1}{5}$$

$$W = 0,02\text{m}$$

Segundo a mesma literatura pode-se considerar: $\frac{L}{D_a} = \frac{1}{4}$; $\frac{C}{D_t} = \frac{1}{3}$; $\frac{J}{D_t} = \frac{1}{12}$

O que permite determinar:

$$L=0,03\text{m}$$

$$C=0,09\text{m}$$

$$J=0,02\text{m}$$

$$P_t = N_p \times \rho_{mistura} \times N^3 \times Da^5 \quad \text{onde } N \text{ é dado por:}$$

$$N = \frac{N_{Re} \times \mu_{mistura}}{D_a^2 \times \rho_{mistura}}$$

Projectando para a mistura presente no reactor, a velocidade rotacional foi determinada para um regime turbulento, $N_{Re}=1,0 \times 10^4$, para favorecer a mistura e por fim á reacção.

Os valores das propriedades físicas da mistura são:

$$\mu_{mistura} = 4,35 \text{ Cp} = 0,004 \text{ Kg/ (m.s)}$$

$$\rho_{mistura} = 72,19 \text{ lb/ft}^3 = 1156 \text{ Kg/m}^3$$

Assim calcula-se o número de rotações (N):

$$N = \frac{1 \times 10^4 \times 0,004}{0,11^2 \times 1156} = 2,86 \text{ rot / s}$$

Recorrendo á Figura 26, a curva 1 é relativa ao caso em análise, como já foi referido, logo o número de potência é aproximadamente 5. Por conseguinte, determina-se a potência do agitador:

$$P_t = N_p \times \rho_{mistura} \times N^3 \times Da^5 = 5 \times 1156 \times 2,86^3 \times 0,11^5 = 2,18 \text{ W}$$

Este valor não é aceitável, por isso usou-se um agitador de 746W.

Assume-se que o espaço do volume de segurança ($0,002\text{m}^3$) é suficiente para a colocação do agitador.

A.1.3. Dimensionamento das colunas de destilação

No dimensionamento das colunas de destilação considerou-se como material o aço inoxidável devido às temperaturas elevadas das correntes de saída.

A.1.3.1. Dimensionamento da coluna de destilação da recuperação do metanol

De acordo com a literatura (James Douglas) a área da secção reacta de uma coluna de destilação é dada por:

$$A = 2,124 \times 10^{-4} \times V \times \sqrt{M \times (Tb + 460)}$$

Onde:

A = Área (ft²)

M = Massa molar do biodiesel

Tb = Temperatura de ebulição do biodiesel (°F)

V = (R+1) × D onde D = Caudal de destilado (mol/h)

$$D = 2,5 \text{ Kmol/h} = 2,5 \times 10^3 \text{ mol/h}$$

$$Tb \text{ biodiesel} = 617,00 \text{ K} = 650,93 \text{ °F}$$

$$M \text{ biodiesel} = 296 \text{ g/mol}$$

$$V = (2 + 1) \times 2,5 \times 10^3 = 7500 \text{ mol/h} = 16,53 \text{ lbmol/h}$$

$$A = 2,124 \times 10^{-4} \times 16,53 \times \sqrt{296 \times (650,93 + 460)} = 2,124 \times 10^{-4} \times 16,53 \times \sqrt{296 \times 1110,93} = 2,124 \times 10^{-4} \times 16,53 \times 578,1 = 2,124 \times 10^{-4} \times 9554,1 = 0,203 \text{ ft}^2 = 0,19 \text{ m}^2$$

$$d = \left(\frac{4 \times A}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$d = \left(\frac{4 \times 2}{\pi} \right)^{1/2} = 1,60 \text{ ft} = 0,49 \text{ m}$$

Conforme a literatura (James Douglas) a altura é dada por:

$$H = 2 \times N + H_0$$

H = altura da coluna

N = Numero de pratos reais

H₀ = Espaço das extremidades

Como aproximação pode-se expressar o espaço adicional das extremidades da torre como uma percentagem da altura que contém os pratos (15%), ficando:

$$H = 2 \times 1,15 \times N$$

$$H = 2,3 \times N$$

$$H = 2,3 \times 4 = 9,20\text{ft} = 2,80\text{m}$$

Assumindo que a água de arrefecimento entra a 288K e sai a 330K, o caudal de água necessário é de:

$$Q = m \times CP \times \Delta T$$

$$CP_{\text{água}} = 1\text{cal} / (\text{g}^\circ\text{C})$$

$$\text{Calor} = -17580\text{cal/s}$$

$$-17580 \times 10^{-3} = m \times 1 \times (288-330)$$

$$m_{\text{água}} = 0,4\text{kg/s} = 1440\text{Kg/h}$$

Assumindo que o vapor de alta pressão (P = 4000KPa) entra no reebolidor a 450°C e sai saturado.

$$\text{Calor} = m \times \Delta H$$

$$27918 = m \times (795699 - 668887)$$

$$M_{\text{vapor}} = 0,2\text{kg/s} = 720\text{Kg/h}$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

$$\text{Custo(dólares)} = \frac{M \& S}{280} \times (101,9 \times D^{1,066} \times H^{0,802} \times Fc)$$

M&S = 1504,8 (2º trimestre de 2009) = Índice de preços

D = Diâmetro (ft)

H = Altura (ft)

Fc = Fm × Fp

Como a pressão na coluna é de 0,90atm o Fp = 1.

Como o material é o aço inoxidável o Fm = 3,67.

$$Fc = 3,67 \times 1 = 3,67$$

$$\text{Custo} = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 1,6^{1,066} \times 9,20^{0,802} \times 3,67) = 19666 \text{dólares}$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

$$19666 \times 0,68 = 13373 \text{ Euros}$$

A.1.3.2. Dimensionamento da coluna de destilação de purificação do biodiesel

O dimensionamento da coluna de destilação de purificação do biodiesel seguiu a mesma bibliografia (James Douglas) que o dimensionamento da coluna de recuperação do metanol.

$$A = 2,124 \times 10^{-4} \times V \times \sqrt{M \times (Tb + 460)}$$

D = Caudal molar do metanol+água + caudal molar do biodiesel

$$= 0,01 + 3,30 = 3,31 \text{Kmol/h} = 3,31 \times 10^3 \text{mol/h}$$

Tb biodiesel = 617,00 K = 650,93 °F

M biodiesel = 296g/mol

$$V = (2 + 1) \times 3,31 \times 10^3 = 9630 \text{mol/h} = 21,23 \text{lbmol/h}$$

$$A = 2,124 \times 10^{-4} \times 21,23 \times \sqrt{296 \times (650,93 + 460)} = 2,58 \text{ ft}^2 = 0,24 \text{ m}^2$$

$$d = \left(\frac{4 \times A}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$d = \left(\frac{4 \times 2,58}{\pi} \right)^{1/2} = 1,81 \text{ ft} = 0,55 \text{ m}$$

Conforme a literatura (James Douglas) a altura é dada por:

$$H = 2 \times N + H_0$$

H = altura da coluna

N = Numero de pratos reais

H₀ = Espaço das extremidades

Como aproximação pode-se expressar o espaço adicional das extremidades da torre como uma percentagem da altura que contém os pratos (15%), ficando:

$$H = 2 \times 1,15 \times N$$

$$H = 2,3 \times N$$

$$H = 2,3 \times 4 = 9,20 \text{ ft} = 2,80 \text{ m}$$

Assumindo que a água de arrefecimento entra a 288K e sai a 463K, o caudal de água necessário é de:

$$Q = m \times CP \times \Delta T$$

$$CP_{\text{água}} = 1 \text{ cal} / (\text{g}^\circ\text{C})$$

$$\text{Calor} = -112615 \text{ cal/s}$$

$$112615 \times 10^{-3} = m \times 1 \times (288-463)$$

$$m_{\text{água}} = 0,6 \text{ kg/s} = 2160 \text{ Kg/h}$$

Assumindo que o vapor entra no reebolidor a 450°C e sai saturado.

$$\text{Calor} = m \times \Delta H$$

$$133750 = m \times (795699 - 668887)$$

$$M_{\text{vapor}} = 1,0\text{kg//s} = 3600\text{Kg/h}$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

Como a pressão na coluna é de 0,90atm o $F_p = 1$.

Como o material é o aço inoxidável o $F_m = 3,67$.

$$F_c = 3,67 \times 1 = 3,67$$

$$\text{Custo(dólares)} = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 2,58^{1,066} \times 9,20^{0,802} \times 3,67) = 32727 \text{dólares}$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

$$32727 \times 0,68 = 22254 \text{Euros}$$

A.1.3.3. Dimensionamento da coluna de destilação de purificação do glicerol

O dimensionamento da coluna de destilação do glicerol seguiu a mesma bibliografia (James Douglas) que o dimensionamento das colunas anteriores.

$$A = 2,124 \times 10^{-4} \times V \times \sqrt{M \times (T_b + 460)}$$

Onde:

A = Área (ft²)

M = Massa molar do glicerol

T_b = Temperatura de ebulição do glicerol (°F)

V = (R+1) × D onde D = Caudal de destilado (mol/h)

$$T_b \text{ glicerol} = 561,00 \text{ K} = 550,13 \text{ }^\circ\text{F}$$

$$M \text{ glicerol} = 92 \text{ g/mol}$$

$$D = \text{caudal } \text{água+metanol} = 1,41 \text{ Kmol/h} = 1,41 \times 10^3 \text{ mol/h}$$

$$V = (2 + 1) \times 1,41 \times 10^3 = 4230 \text{ mol/h} = 9,33 \text{ lbmol/h}$$

$$A = 2,124 \times 10^{-4} \times 9,33 \times \sqrt{92 \times (550,13 + 460)} = 0,6 \text{ ft}^2 = 0,06 \text{ m}^2$$

$$d = \left(\frac{4 \times A}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$d = \left(\frac{4 \times 0,6}{\pi} \right)^{1/2} = 0,87 \text{ ft} = 0,27 \text{ m}$$

Conforme a literatura (James Douglas) a altura é dada por:

$$H = 2 \times N + H_0$$

H = altura da coluna

N = Numero de pratos reais

H₀ = Espaço das extremidades

Como aproximação pode-se expressar o espaço adicional das extremidades da torre como uma percentagem da altura que contém os pratos (15%), ficando:

$$H = 2 \times 1,15 \times N$$

$$H = 2,3 \times N$$

$$H = 2,3 \times 4 = 9,20 \text{ ft} = 2,8 \text{ m}$$

Assumindo que a água de arrefecimento entra a 288K e sai a 298K, o caudal de água necessário é de:

$$Q = m \times CP \times \Delta T$$

$$CP_{\text{água}} = 1 \text{ cal / (g}^\circ\text{C)}$$

$$\text{Calor} = -11747 \text{ cal/s}$$

$$11747 \times 10^{-3} = m \times 1 \times (288-298)$$

$$m_{\text{água}} = 1,2 \text{ kg/s} = 4320 \text{ Kg/h}$$

Assumindo que o vapor entra no reebolidor a 450°C e sai saturado.

$$12664 = m \times (795699 - 668887)$$

$$M_{\text{vapor}} = 0,1 \text{ kg/s} = 360 \text{ Kg/h}$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

Como a pressão na coluna é de 0,1atm o $F_p = 1$.

Como o material é o aço inoxidável o $F_m = 3,67$.

$$F_c = 3,67 \times 1 = 3,67$$

$$\text{Custo(dólares)} = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 0,6^{1,066} \times 9,20^{0,802} \times 3,67) = 6912 \text{ dólares}$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

$$6912 \times 0,68 = 4700 \text{ Euros}$$

A.1.4. Dimensionamento dos permutadores

A.1.4.1. Dimensionamento do primeiro permutador – “P2”

No dimensionamento deste permutador considerou-se como material o aço carbono, porque como já foi referido, requer um menor investimento que o aço inoxidável e pode ser usado quando a concentração de hidróxido de sódio é inferior a 50% (m/m) e as temperaturas são inferiores a 95°C (Davis, 2000).

De acordo com a literatura (James Douglas) a transferência de calor é dada por:

$$Q = U \times A \times \Delta T_{ml}$$

Q = Calor

U = Coeficiente de transferência de calor

ΔT_m = Diferença de temperatura logaritmica

Segundo a mesma literatura é possível fazer a seguinte aproximação:

$$U = 150 \frac{Btu}{hft^2 \circ F} = 0,02 \frac{cal}{scm^2 \circ C} \text{ para condensação de vapor para liquido}$$

Assumindo que o vapor de alta pressão (P = 4000KPa) entra a 450°C e sai saturado (250°C), o caudal de vapor de água necessário é de:

$$Q = m \times \Delta H$$

$$\text{Calor} = 966 \text{ cal/s}$$

$$\Delta H = 126812 \text{ cal/kg}$$

$$966 = m \times 126812$$

$$m_{\text{vapor}} = 0,008 \text{ Kg/s} = 28,8 \text{ Kg/h}$$

Uma vez que a corrente entra no permutador a 311K e sai a 331K a diferença de temperatura logaritmica é dada por:

$$\Delta T_I = 723 - 311 = 392K$$

$$\Delta T_{II} = 523 - 331 = 192K$$

$$\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_I - \Delta T_{II}}{\ln \frac{\Delta T_I}{\Delta T_{II}}}$$

$$\Delta T_{ml} = \frac{392 - 192}{\ln \frac{392}{192}} = 280K$$

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{ml}} = \frac{966}{0,02 \times 280} = 172cm^2 = 0,02m^2 = 0,22ft^2$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

$$Custo(dólares) = \frac{M \& S}{280} \times (101,3 \times A^{0,67} \times Fc)$$

M&S = 1504,8 (2º trimestre de 2009) = Índice de preços

A = Área (ft²) e 200 < A < 5000

A área obtida não está neste intervalo, logo esta expressão não se pode aplicar. No entanto, assumiu-se que apesar da área não estar dentro dos limites, a diferença de custo do equipamento não era muito significativa. Calculou-se os custos do equipamento pela mesma expressão e multiplicou-se por um factor de segurança de 10%.

$$Fc = Fm \times (Fd + Fp)$$

Como a pressão é de 1atm o Fp = 0.

Como o material é o aço carbono o Fm = 1.

Assumindo tipo chaleira, reebolidor o Fd = 1,35.

$$F_c = 1 \times (1,35 + 0) = 1,35$$

$$Custo = \frac{1504,8}{280} \times (101,3 \times 0,22^{0,65} \times 1,35) = 275 \text{ dólares}$$

$$275 \times 1,10 = 303 \text{ dólares}$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

$$303 \times 0,68 = 206 \text{ Euros}$$

A.1.4.2. Dimensionamento do segundo permutador (antes do extractor) – “P5”

Atendendo às elevadas temperaturas no dimensionamento deste permutador considerou-se como material o aço inoxidável.

Segundo a mesma bibliografia que o permutador anterior temos:

$$Q = m \times CP \times \Delta T$$

Assumindo que água de arrefecimento entra a 288K e sai a 296K, o caudal de água necessário é de:

$$CP_{\text{água}} = 1 \text{ cal} / (\text{g}^\circ\text{C})$$

$$\text{Calor} = -15929 \text{ cal/s}$$

$$-15929 \times 10^{-3} = m \times 1 \times (288 - 296)$$

$$m_{\text{água}} = 1,99 \text{ kg/s} = 7164 \text{ Kg/h}$$

Segundo a mesma literatura é possível fazer a seguinte aproximação:

$$U = 50 \frac{\text{Btu}}{\text{hft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}} = 0,007 \frac{\text{cal}}{\text{scm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}} \text{ para liquido-liquido.}$$

Uma vez que a corrente entra no permutador a 414K e sai a 298K a diferença de temperatura logaritmica é dada por:

$$\Delta T_I = 414 - 296 = 118K$$

$$\Delta T_{II} = 298 - 288 = 10K$$

$$\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_I - \Delta T_{II}}{\ln \frac{\Delta T_I}{\Delta T_{II}}} = \frac{118 - 10}{\ln \frac{118}{10}} = 43K$$

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{ml}} = \frac{15929}{0,007 \times 43} = 52920 cm^2 = 7,3 m^2 = 78,6 ft^2$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

Como a pressão é de 1atm o $F_p = 0$.

Como o material é o aço inoxidável o $F_m = 3,75$.

Assumindo tipo chaleira, reebolidor o $F_d = 1,35$.

$$F_c = F_m \times (F_d + F_p)$$

$$F_c = 3,75 \times (1,35 + 0) = 5,06$$

$$Custo(dólares) = \frac{1504,8}{280} \times (101,3 \times A^{0,65} \times F_c)$$

$A = \text{Área (ft}^2\text{) e } 200 < A < 5000$

A área obtida não está neste intervalo, logo esta expressão não se pode aplicar. No entanto, assumiu-se que apesar da área não estar dentro dos limites, a diferença de custo do equipamento não era muito significativa. Calculou-se os custos do equipamento pela mesma expressão e multiplicou-se por um factor de segurança de 10%.

$$Custo = \frac{1504,8}{280} \times (101,3 \times 78,6^{0,65} \times 5,06) = 47001 dólares$$

$$47001 \times 1,10 = 51701 \text{ dólares}$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

$$53060 \times 0,68 = 35157 \text{ Euros}$$

A.1.4.3. Dimensionamento do terceiro permutador (antes do reactor de neutralização) – “P8”

No dimensionamento deste permutador considerou-se como material o aço carbono ($T < 95^\circ\text{C}$).

Tal como no permutador anterior: $Q = m \times \Delta H$

Assumindo que o vapor de aquecimento entra a 450°C e sai saturado, o caudal de vapor de água necessário é de:

$$\text{Calor} = 529 \text{ cal/s}$$

$$\Delta H = 126812 \text{ cal/kg}$$

$$529 = m \times 126812$$

$$m_{\text{água}} = 0,004 \text{ kg/s} = 14,4 \text{ Kg/h}$$

Uma vez que a corrente entra no permutador a 306K e sai a 333K a diferença de temperatura logaritmica é dada por:

$$\Delta T_I = 723 - 306 = 417\text{K}$$

$$\Delta T_{II} = 523 - 333 = 190\text{K}$$

$$\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_I - \Delta T_{II}}{\ln \frac{\Delta T_I}{\Delta T_{II}}} = \frac{417 - 190}{\ln \frac{417}{190}} = 289\text{K}$$

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{ml}} = \frac{529}{0,02 \times 289} = 92 \text{ cm}^2 = 0,009 \text{ m}^2 = 0,10 \text{ ft}^2$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

Como a pressão é de 1atm o $F_p = 0$.

Como o material é o aço carbono o $F_m = 1$.

Assumindo tipo chaleira, reebolidor o $F_d = 1,35$.

$$F_c = F_m \times (F_d + F_p)$$

$$F_c = 1 \times (1,35 + 0) = 1,35$$

$$\text{Custo}(dólares) = \frac{1504,8}{280} \times (101,3 \times A^{0,65} \times F_c)$$

$A = \text{Area (ft}^2\text{) e } 200 < A < 5000$

A área obtida não está neste intervalo, logo esta expressão não se pode aplicar. No entanto, assumiu-se que apesar da área não estar dentro dos limites, a diferença de custo do equipamento não era muito significativa. Calculou-se os custos do equipamento pela mesma expressão e multiplicou-se por um factor de segurança de 10%.

$$\text{Custo} = \frac{1504,8}{280} \times (101,3 \times 0,10^{0,65} \times 1,35) = 165dólares$$

$$165 \times 1,10 = 182dólares$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

$$182 \times 0,68 = 124 \text{ Euros}$$

A.1.4.4. Dimensionamento do ultimo permutador – “P13”

No dimensionamento deste permutador considerou-se como material o aço inoxidável ($T > 95^\circ\text{C}$).

Tal como no permutador anterior:

$$Q = m \times CP \times \Delta T$$

Assumindo que a água de arrefecimento entra a 288K e sai a 297K, o caudal de água necessário é de:

$$\text{Calor} = -24 \text{ cal/s}$$

$$-24 \times 10^{-3} = m \times 1 \times (288 - 297)$$

$$m_{\text{água}} = 0,003 \text{ kg/s} = 10,8 \text{ Kg/h}$$

Uma vez que a corrente entra no permutador a 464K e sai a 343K a diferença de temperatura logaritmica é dada por:

$$\Delta T_I = 464 - 297 = 167 \text{ K}$$

$$\Delta T_{II} = 343 - 288 = 55 \text{ K}$$

$$\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_I - \Delta T_{II}}{\ln \frac{\Delta T_I}{\Delta T_{II}}} = \frac{167 - 55}{\ln \frac{167}{55}} = 100 \text{ K}$$

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{ml}} = \frac{24}{0,007 \times 100} = 34 \text{ cm}^2 = 0,004 \text{ m}^2 = 0,04 \text{ ft}^2$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

Como a pressão é de 1atm o $F_p = 0$.

Como o material é o aço carbono o $F_m = 1$.

Assumindo tipo chaleira, reebolidor o $F_d = 1,35$.

$$F_c = F_m \times (F_d + F_p)$$

$$F_c = 1 \times (1,35 + 0) = 1,35$$

$$\text{Custo(dólares)} = \frac{1504,8}{280} \times (101,3 \times A^{0,65} \times Fc)$$

A = Area (ft²) e 200 < A < 5000

A área obtida não está neste intervalo, logo esta expressão não se pode aplicar. No entanto, assumiu-se que apesar da área não estar dentro dos limites, a diferença de custo do equipamento não era muito significativa. Calculou-se os custos do equipamento pela mesma expressão e multiplicou-se por um factor de segurança de 10%.

$$\text{Custo} = \frac{1504,8}{280} \times (101,3 \times 0,04^{0,65} \times 1,35) = 91 \text{dólares}$$

Custo = Custo × Factor de segurança = 91 × 1,10 = 100 dólares

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

100 × 0,68 = 68 Euros

A.1.5. Dimensionamento do extractor

O diâmetro da coluna de extracção tem de ser suficientemente elevado para deixar escoar as duas fases ao longo da coluna sem haver inundação. A estimativa do diâmetro de uma coluna de extracção é mais difícil e complexa do que no caso das colunas de destilação, devido ao maior número de variáveis que condicionam o diâmetro da coluna (caudais, diferença de densidades das fases, direcção da transferência de massa, viscosidade, entre outros).

O material seleccionado para o extractor foi o aço carbono uma vez que, como já foi mencionado, é mais barato que o aço inox e pode ser usado quando a concentração de hidróxido de sódio é inferior a 50% (m/m) e para temperaturas inferiores a 95°C (Davis, 2000).

Segundo a bibliografia (J. Seander e Ernest Henley) o desempenho do extractor de coluna RDC (extractor de discos rotativos) é tipicamente:

$$Ud + Uc = 15-30 \text{ m/h}$$

Onde U_d é a velocidade superficial da fase dispersa e U_c é a velocidade superficial da fase contínua.

Assumindo o valor intermédio o $U_d + U_c$ será 22,5 m/h (73,8ft/h).

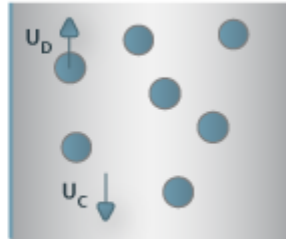


Figura 28 - Esquema da ascensão da fase dispersa e da descensão da fase contínua numa coluna de extração.

[Fonte: J. Seader e Ernest Henley]

Sabendo que:

$$\dot{m}_{dispersa} = 945 \text{ Kg/h} = 2083 \text{ lb/h}$$

$$\rho_{dispersa} = 53,8 \text{ lb/ft}^3$$

$$\dot{m}_{continua} = 13 \text{ Kg/h} = 29 \text{ lb/h}$$

$$\rho_{continua} = 62,3 \text{ lb/ft}^3$$

Temos que:

$$v_{total} = \frac{\dot{m}_D}{\rho_D} + \frac{\dot{m}_c}{\rho_c}$$

$$v_{total} = \frac{2083}{53,8} + \frac{29}{62,3} = 39 \frac{\text{ft}^3}{\text{h}}$$

$$A = \frac{\dot{v}_{total}}{(U_d + U_c)}$$

$$A = \frac{39}{73,8} = 0,53 \text{ ft}^2 = 0,05 \text{ m}^2$$

$$D = \left(\frac{4 \times A}{\pi} \right)^{0,5} = \left(\frac{4 \times 0,53}{\pi} \right)^{0,5} = 0,82 \text{ ft} = 0,25 \text{ m}$$

Segundo a bibliografia (Warren) a altura da coluna de extração, pode-se calcular a partir de:

$$H = N \times L_p \times H_{seg}$$

Onde:

H = Altura

L_p = Espaçamento entre os pratos, normalmente varia entre 0,15 e 0,6m.

N = Número de pratos

H_{seg} = alturas de segurança (topo e base) que normalmente são da ordem de 10 a 15% da altura da secção dos pratos.

Assumindo um L_p de 0,5m e um H_{seg} de 15% a altura da coluna de extração será:

$$H = 4 \times 0,5 \times 1,15 = 2,3 \text{ m} = 7,55 \text{ ft}$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

$$\text{Custo(dólares)} = \frac{M \& S}{280} \times (101,9 \times D^{1,066} \times H^{0,802} \times F_c)$$

M&S = 1504,8 (2º trimestre de 2009) = Índice de preços

D = Diâmetro (ft)

H = Altura (ft)

F_c = F_m × F_p

Como a pressão é de 1atm o F_p = 1.

Como o material é o aço carbono o F_m = 1.

$$F_c = 1 \times 1 = 1$$

$$Custo = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 0,82^{1,066} \times 7,55^{0,802} \times 1) = 2242 \text{ dólares}$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

$$2242 \times 0,68 = 1525 \text{ Euros}$$

A.1.6. Dimensionamento do separador

O material seleccionado para o dimensionamento do sedimentador foi o aço carbono uma vez que, como já foi dito, é mais barato que o aço inox e pode ser usado quando a concentração de hidróxido de sódio é inferior a 50% (m/m) e para temperaturas inferiores a 95°C (Davis, 2000).

$$Q = 1,96 \text{ L/min} = 117,6 \text{ L/h} = 2,82 \text{ m}^3/\text{dia}$$

Segundo a bibliografia (Metcalf & Eddy) o tempo de retenção (tr) é dado por:

$$tr = \frac{V}{Q}$$

Onde V = volume do sedimentador e Q = caudal de entrada

Como não se sabem as propriedades do sólido obtido, nomeadamente o tamanho da partícula, que é indispensável para o dimensionamento do extractor assumiu-se tr (tempo de retenção) igual a 2,0h e V_s (velocidade de sedimentação) igual a 20m/dia (valores típicos para águas residuais (Metcalf & Eddy). Então o volume será:

$$V = Q \times tr = 117,6 \times 2 = 235,2 \text{ L}^3 = 0,24 \text{ m}^3$$

E o volume do sedimentador é dado por:

$$V = \pi \times r^2 \times h \quad \text{Onde } h \text{ é a altura do sedimentador.}$$

O raio (r) será:

$$V_s = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\pi \times r^2}$$

Onde:

Q = Caudal de entrada

r = Raio

$$20 = \frac{2,82}{\pi \times r^2}$$

$$r = 0,21\text{m} = 0,69\text{ft}$$

$$d = 0,69 \times 2 = 1,38\text{m}$$

Então a altura será:

$$h = \frac{V}{\pi \times r^2} = \frac{0,24}{\pi \times 0,21^2} = 1,73\text{m} = 5,66\text{ft}$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

$$\text{Custo(dólares)} = \frac{M \& S}{280} \times (101,9 \times D^{1,066} \times H^{0,802} \times F_c)$$

M&S = 1504,8 (2º trimestre de 2009) = Índice de preços

D = Diâmetro (ft)

H = Altura (ft)

F_c = F_m × F_p

Como a pressão é de 1atm o $F_p = 1$.

Como o material é o aço carbono o $F_m = 1$.

$$F_c = 1 \times 1 = 1$$

$$Custo = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 1,38^{1,066} \times 5,66^{0,802} \times 1) = 3100 \text{dólares}$$

Uma vez que se assumiu os valores típicos (Metcalf & Eddy) para o tempo de retenção e para a velocidade de sedimentação de águas residuais, multiplicou-se os custos por um factor de segurança de 10%.

$$Custo = 3100 \times 1,10 = 3450 \text{ dólares}$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

$$3450 \times 0,68 = 2346 \text{ Euros}$$

A.2. Exemplo de cálculo: Processo de produção de biodiesel utilizando óleos usados e catálise alcalina

Seguidamente apresenta-se o dimensionamento de um dos decantadores presentes neste processo.

As restantes etapas foram dimensionadas conforme o exemplo de cálculo anterior.

A.2.1. Dimensionamento do equipamento de decantação

A.2.1.1. Dimensionamento do decantador “B7”

Considerações:

- $Ch = 0,60 \text{ m/h}$;
- $tr = 2\text{h}$;
- Margem de segurança de 30% para o caso de o tempo de retenção ser insuficiente;
- Decantador de geometria cilíndrica;
- 3% de inclinação da parte tronco-cónica;
- $d_i = 1,5\text{m}$;
- Cilindro localizado na parte inferior com 0,5m de altura.

$$Q = 36,02L / \text{min} = 2,16m^3 / h$$

$$A_{dec} = \frac{Q}{Ch} = \frac{2,16}{0,60} = 3m^2$$

$$V_{dec} = Q * tr$$

$$V_{dec} = 2,16 * 2 = 4,32m^3$$

O volume do decantador considerando a margem de segurança referida será:

$$V_{dec} = 4,32 * 1,30 = 5,6m^3$$

O diâmetro da parte mais larga do decantador será:

$$D_{dec} = \left[A_{dec} * \frac{4}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$D_{dec} = \left[3 * \frac{4}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} = 3,4m = 11ft$$

Cálculo da altura do cone com 3% de inclinação da parte tronco-cónica.

$$H_{tc} = \frac{1}{2} * D_{dec} * \%inclinação = \frac{1}{2} * 3,4 * \frac{3}{100} = 0,05m$$

Cálculo do volume da parte tronco-cónica.

$$V_{tc} = \frac{1}{3} * \pi * H_{tc} * \left[\frac{D_{dec}^2}{4} + \frac{di^2}{4} + \frac{D_{dec} * di}{4} \right]$$

$$V_{tc} = \frac{1}{3} * \pi * 0,05 * \left[\frac{3,4^2}{4} + \frac{1,5^2}{4} + \frac{3,4 * 1,5}{4} \right] = 0,2m^3$$

Cálculo do volume da parte cilíndrica.

$$V_c = V_{dec} - V_{tc} = 5,6 - 0,2 = 5,4m^3$$

Cálculo da altura da parte cilíndrica do decantador.

$$H_c = \frac{V_c}{A_{dec}} = \frac{V_c}{\pi * D_{dec}^2} = \frac{5,4}{\pi * 3,4^2} = 0,15m$$

Cálculo da altura total do decantador.

$$H_{dec} = H_{tc} + H_c + H_{ci} = 0,05 + 0,15 + 0,5 = 0,7m = 2,3ft$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

$$\text{Custo(dólares)} = \frac{M \& S}{280} \times (101,9 \times D^{1,066} \times H^{0,802} \times Fc)$$

M&S = 1504,8 (2º trimestre de 2009) = Índice de preços

D = Diâmetro (ft)

H = Altura (ft)

Fc = Fm × Fp

Como a pressão é de 1atm o Fp = 1.

Como o material é o aço inoxidável o Fm = 3,67.

$$Fc = 3,67 \times 1 = 3,67$$

$$\text{Custo} = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 11^{1,066} \times 2,3^{0,802} \times 3,67) = 50512 \text{dólares}$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

$$50512 \times 0,68 = 34348 \text{ Euros}$$

A.2.1.2. Dimensionamento do decantador “B6”

No dimensionamento do segundo permutador atenderam-se às mesmas considerações que no primeiro permutador.

$$Q = 0,86L / \text{min} = 0,05m^3 / h$$

$$A_{dec} = \frac{Q}{Ch} = \frac{0,05}{0,60} = 0,08m^2$$

$$V_{dec} = Q * tr$$

$$V_{dec} = 0,05 * 2 = 0,1m^3$$

O volume do decantador considerando a margem de segurança referida será:

$$V_{dec} = 0,1 * 1,30 = 0,13m^3$$

O diâmetro da parte mais larga do decantador será:

$$D_{dec} = \left[A_{dec} * \frac{4}{\pi} \right]^{1/2}$$

$$D_{dec} = \left[0,08 * \frac{4}{\pi} \right]^{1/2} = 0,3m = 0,98ft$$

Cálculo da altura do cone com 3% de inclinação da parte tronco-cónica.

$$H_{tc} = \frac{1}{2} * D_{dec} * \%inclinação = \frac{1}{2} * 0,3 * \frac{3}{100} = 0,0045m$$

Cálculo do volume da parte tronco-cónica.

$$V_{tc} = \frac{1}{3} * \pi * H_{tc} * \left[\frac{D_{dec}^2}{4} + \frac{di^2}{4} + \frac{D_{dec} * di}{4} \right]$$

$$V_{tc} = \frac{1}{3} * \pi * 0,0045 * \left[\frac{0,3^2}{4} + \frac{1,5^2}{4} + \frac{0,3 * 1,5}{4} \right] = 0,003m^3$$

Cálculo do volume da parte cilíndrica.

$$V_c = V_{dec} - V_{tc} = 0,13 - 0,003 = 0,127m^3$$

Cálculo da altura da parte cilíndrica do decantador.

$$H_c = \frac{V_c}{A_{dec}} = \frac{V_c}{\pi * D_{dec}^2} = \frac{0,127}{\pi * 0,3^2} = 0,5m$$

Cálculo da altura total do decantador.

$$H_{dec} = H_{tc} + H_c + H_{ci} = 0,0045 + 0,5 + 0,5 = 1,0m = 3ft$$

Para a determinação do custo do equipamento seguiu-se a bibliografia James M. Douglas:

$$Custo = \frac{1504,8}{280} \times (101,9 \times 0,98^{1,066} \times 3^{0,802} \times 3,67) = 4747 \text{ dólares}$$

Como 1 dólar americano é aproximadamente 0,68 Euros o custo do equipamento será:

$$4747 \times 0,68 = 3228 \text{ Euros}$$

A.3. Custo das bombas

O custo das bombas foi estimado (Carlos Zapata) e as correlações para o cálculo dos custos seguiram a bibliografia de Klaus D. Timmerhous e o índice de preços foi retirado do *Chemical Engineering* (2º trimestre 2009).

$$Custopresente = Custooriginal \frac{Valordoíndicenomomentopresente}{Valordoíndiceno tempodecustooriginal}$$

Valor do índice no momento presente = 1504,8

Valor do índice no tempo de custo original (2006) = 1302,9

Os cálculos apresentam-se nas tabelas seguintes.

Tabela 40 – Custo das bombas para o Processo I.

Referencia da bomba	Preço (2006) dólares	Preço (2009) dólares	Preço (Euros)
Bomba - B30	6858	7578	5153
Bomba - B31	6858	7578	5153
Bomba - B32	17508	20230	13756
Bomba - B33	8279	9566	6505
Bomba - B34	11357	13123	8924
Bomba - B35	8279	9566	6505
Custo total	59139	68335	45996

Tabela 41 – Custo das bombas para o Processo de óleo usado com catálise básica e pré-tratamento ácido.

Referencia da bomba	Preço (2006)	Preço (2009)	Preço (Euros)
Bomba - B24	17508	20230	13756
Bomba - B25	6858	7578	5153
Bomba - B26	6858	7578	5153
Bomba - B27	8279	9566	6505
Bomba - B28	8279	9566	6505
Bomba - B29	11357	13123	8924
Bomba - B30	8279	9566	6505
Custo total	67418	77901	52501

A.4. Custo das matérias-primas

Tabela 42 – Custo das matérias-primas do Processo I.

Matéria-prima	Custo (dólares/tonelada) 2006-2007	Custo (dólares/tonelada) 2009	Custo (Euros/tonelada)	Quantidade (Kg/h)	Quantidade diária (tonelada/dia)	Custo diário (Euros/dia)
NaOH	200,00	219,15	149,02	2,80	0,07	10,01
CH ₃ OH	180,00	197,24	134,12	128,17	3,08	412,56
Óleo de palma	452,50	488,20	331,97	885,45	21,25	7.054,69
H ₃ PO ₄	340,00	372,56	253,34	2,29	0,06	13,94
Custo total (Euros)						7.491,21

Tabela 43 – Custo das matérias-primas usando óleo usado e catálise alcalina com pré-tratamento ácido.

Matéria-prima	Custo (dólares/tonelada) 2007	Custo (dólares/tonelada) 2009	Custo (Euros/tonelada)	Quantidade (Kg/h)	Quantidade diária (tonelada/dia)	Custo diário (Euros/dia)
NaOH	200,00	219,15	149,02	2,80	0,07	10,01
CH ₃ OH	180,00	197,24	134,12	176,23	4,23	567,27
Óleo usado	200,00	219,15	149,02	849,27	20,38	3.037,45
H ₃ PO ₄	340,00	372,56	253,34	2,29	0,06	13,94
H ₂ SO ₄	60,00	68,25	44,71	7,85	0,19	8,42
Glicerol (85%)*	750,00	821,82	558,83	13,81	0,33	185,27
Custo total (Euros)						3.822,37

* - Preço do glicerol com uma pureza de 85%.

Os preços foram estimados (Alex H. West e Carlos Zapata) segundo as correlações presentes na bibliografia de Klaus D. Timmerhous. O índice de preços foi retirado do *Chemical Engineering* (2º trimestre 2009).

Valor do índice no momento presente = 1504,8

O Valor do índice no tempo de custo original (2007) = 1373,3 e o Valor do índice no tempo de custo original (2006) = 1302,3.

Tabela 44 – Receita proveniente da venda dos produtos – Processo I.

Produto	Preço de venda (dólares/tonelada) 2007	Preço de venda (dólares/tonelada) 2009	Preço (Euros/tonelada)	Quantidade (Kg/h)	Quantidade diária (tonelada/dia)	Ganho diário (Euros/dia)
Biodiesel	600	658	447,44	898,129	21,56	9647
Glicerol (92%)*	1200	1.315	894,20	92,087	2,21	1976

* - Preço de venda para o glicerol com uma pureza de 92%.

Tabela 45 – Receita proveniente da venda dos produtos – Processo com óleos usados e catálise alcalina com pré-tratamento ácido.

Produto	Preço de venda (dólares/tonelada) 2007	Preço de venda (dólares/tonelada) 2009	Preço (Euros/tonelada)	Quantidade (Kg/h)	Quantidade diária (tonelada/dia)	Ganho diário (Euros/dia)
Biodiesel	600	658	447,44	859,489	20,63	9231
Glicerol (92%)*	1200	1.315	894,20	87,400	2,10	1878

* - Preço de venda para o glicerol com uma pureza de 92%.

A.5. Custo da água, luz e utilidades

Seguidamente apresenta-se um exemplo de cálculo dos gastos de electricidade do Processo I (tabela 46). O custo da electricidade é de 0,1221€/kwh fornecida pela EDP.

Tabela 46 – Exemplo do custo de electricidade – Processo I.

Referencia	Potencia (kw)	Custo (Euros/h)
Bomba - B30	0,020000	0,002442
Bomba - B31	0,020000	0,002442
Bomba - B32	1,480000	0,180708
Bomba - B33	0,120000	0,014652
Bomba - B34	0,370000	0,045177
Bomba - B35	0,120000	0,014652
Agitador Tanque M1	0,000010	0,000001
Agitador Tanque M7	0,006340	0,000774
Agitador Reactor Transesterificação	0,000003	0,000000
Agitador Reactor Neutralização	0,000380	0,000046
Total		0,260895

Na seguinte tabela, apresenta-se um exemplo de cálculo do consumo de água no Processo I. O custo da água é de 2€0372 fornecida pelo SMAS.

Tabela 47 - Exemplo do custo da água – Processo I.

	Quantidade (Kg/h)	Quantidade (m ³ /h)	Custo (Euros/h)
Água de processo	12,611	0,013	0,026
Necessidades de Agua arrefecimento			
Coluna recuperação metanol	1440,000	1,440	2,934
Coluna purificação biodiesel	2160,000	2,160	4,400
Coluna purificação glicerol	4320,000	4,320	8,801
Permutador P5	7164,000	7,164	14,595
Permutador P8	36,000	0,036	0,073
Permutador P13	10,800	0,011	0,022
Total	15143,411	15,143	30,850

O custo do vapor de alta pressão (Carlos Zapata, 2006) foi estimado segundo a bibliografia de Klaus D. Timmerhous, e o índice de preços foi retirado do *Chemical Engineering* (2º trimestre 2009).

$$Custopresente = Custooriginal \frac{Valordoíndicenomomentopresente}{Valordoíndicenotempodecustooriginal}$$

Valor do índice no momento presente = 1504,8

Valor do índice no tempo de custo original (2006) = 1302,3

$$Custopresente = 0,01064 \frac{1504,8}{1302,3} = 0,01 \frac{dólares}{kg} = 0,0068 \frac{€}{kg}$$

Na tabela seguinte apresenta-se os consumos parciais e o consumo total de vapor para o Processo I.

Tabela 48 - Exemplo do custo do vapor – Processo I.

Necessidades de vapor	Quantidade (Kg/h)	Custo (€/h)
Serpentina	1	0,005
Permutadores	43	0,292
Colunas (reebulidor)	4680	31,824
Total	4724	32,121

A.6. Tratamento de resíduos

Na seguinte tabela apresenta-se os custos do tratamento dos resíduos do Processo I (fornecido pela Auto-Vila).

Tabela 49 – Tratamento dos resíduos do Processo I.

	Quantidade (Kg/h)	Preço (€/kg)	Custo (Euros/hora)
Metanol + água	36,433	0,61	22,22
Na ₃ PO ₄	3,832	4,24	16,25
Total			38,47

A.7. Inventário

Nas tabelas seguintes estão patentes os inventários relativamente à produção de biodiesel dos diferentes processos.

Tabela 50 – Inventário do Processo I (caudais).

Alimentação (Kg/h)	Produtos (Kg/h)	Resíduos (Kg/h)
Óleo de palma = 885,449 Metanol = 128,169 NaOH = 2,800 H ₃ PO ₄ = 2,293 Vapor de água = 787,360MJ Electricidade = 2,138KW	Biodiesel = 898,129 Glicerol = 92,926	Água + Metanol = 36,433 Na ₃ PO ₄ = 3,832

Tabela 51 – Inventário do Processo II (caudais).

Alimentação (Kg/h)	Produtos (Kg/h)	Resíduos (Kg/h)
Óleo de palma = 885,449 Metanol = 128,169 KOH = 3,927 H ₃ PO ₄ = 2,293 Vapor de água = 787,360MJ Electricidade = 2,138KW	Biodiesel = 898,576 Glicerol = 91,667 K ₃ PO ₄ = 4,959	Água + Metanol = 42,652

Tabela 52 – Inventário do Processo III (caudais).

Alimentação (Kg/h)	Produtos (Kg/h)	Resíduos (Kg/h)
Óleo de palma = 885,449 Etanol = 184,276 KOH = 3,927 H ₃ PO ₄ = 2,293 Vapor de água = 787,360MJ Electricidade = 2,138KW	Biodiesel = 938,893 Glicerol = 91,079 K ₃ PO ₄ = 4,959	Água + etanol = 59,029

Tabela 53 – Inventário do Processo IV (caudais).

Alimentação (Kg/h)	Produtos (Kg/h)	Resíduos (Kg/h)
Óleo de palma = 885,449 Etanol = 184,276 NaOH = 2,800 H ₃ PO ₄ = 2,293 Vapor de água = 787,360MJ Electricidade = 2,138KW	Biodiesel = 939,312 Glicerol = 92,796	Água + etanol = 61,700 Na ₃ PO ₄ = 3,832

Tabela 54 - Inventário do Processo de catálise alcalina com óleos usados e pré-tratamento ácido (caudais).

Alimentação (Kg/h)	Produtos (Kg/h)	Resíduos (Kg/h)
Óleo usado = 849,270 Metanol = 176,232 H_2SO_4 = 7,846 Glicerol = 13,881 NaOH = 2,800 H_3PO_4 = 2,293 Vapor de água = 1864,620 KJ Electricidade = 2,283 KW	Biodiesel = 859,489 Glicerol = 87,400	Água + Metanol = 32,873 Na_3PO_4 = 3,835 H_2SO_4 +glicerol+metanol = 73,783

Tabela 55 - Inventário do Processo de catálise ácida (caudais).

Alimentação (Kg/h)	Produtos (Kg/h)	Resíduos (Kg/h)
Óleo usado = 885,449 Metanol = 192,253 H_2SO_4 = 78,464 CÃO = 44,862 Vapor de água = 2105,620 KJ Electricidade = 2,138 KW	Biodiesel = 897,969 Glicerol = 92,200	Água + Metanol = 92,640 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ = 137,696

A.8. Análise da viabilidade e prazo de recuperação do investimento

Nas seguintes tabelas apresenta-se os mapas das amortizações e podem-se consultar os valores residuais dos equipamentos de cada processo em estudo.

Tabela 56 – Mapa de amortizações do Processo I.

anos	Amortização	Valor Contabilístico	valor residual (10%)	(+/-) valia	Imposto mais valias	Valor residual liquido
0		1309668			30%	
1	81854	1227814				
2	81854	1145960				
3	81854	1064105				
4	81854	982251				
5	81854	900397				
6	81854	818543				
7	81854	736688				
8	81854	654834				
9	81854	572980				
10	81854	491126				
11	81854	409271				
12	81854	327417				
13	81854	245563				
14	81854	163709				
15	81854	81854				
16	81854	0	130967	130967	39290	91677

Tabela 57 – Mapa de amortizações do Processo de catálise alcalina com óleos usados.

anos	Amortização	Valor Contabilístico	valor residual (10%)	(+/-) valia	Imposto mais valias	Valor residual liquido
0		2702337			30%	
1	168896	2533441				
2	168896	2364545				
3	168896	2195649				
4	168896	2026753				
5	168896	1857857				
6	168896	1688961				
7	168896	1520065				
8	168896	1351169				
9	168896	1182272				
10	168896	1013376				
11	168896	844480				
12	168896	675584				
13	168896	506688				
14	168896	337792				
15	168896	168896				
16	168896	0	270234	270234	81070	189164

Nas seguintes tabelas estão patentes os Cash-flows de cada processo e pode-se verificar que o VAL (valor actual liquido) é positivo em ambos, logo o projecto é rentável.

Tabela 58 – Cash-flow do Processo I.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Vendas		3951820	3951820	3951820	3951820	3951820	3951820	3951820	3951820	3951820	3951820	3951820	3951820	3951820	3951820	3951820	3951820
Custos variáveis (1%vendas)		39518,2	39518,2	39518,2	39518,2	39518,2	39518,2	39518,2	39518,2	39518,2	39518,2	39518,2	39518,2	39518,2	39518,2	39518,2	39518,2
Custos fixos		3433311	3433311	3433311	3433311	3433311	3433311	3433311	3433311	3433311	3433311	3433311	3433311	3433311	3433311	3433311	3433311
Raífa		478991	478991	478991	478991	478991	478991	478991	478991	478991	478991	478991	478991	478991	478991	478991	478991
Amortizações		81854	81854	81854	81854	81854	81854	81854	81854	81854	81854	81854	81854	81854	81854	81854	81854
Resultados antes impostos		397137	397137	397137	397137	397137	397137	397137	397137	397137	397137	397137	397137	397137	397137	397137	397137
Impostos sem lucros (30%)		119141	119141	119141	119141	119141	119141	119141	119141	119141	119141	119141	119141	119141	119141	119141	119141
Resultado líquido		277996	277996	277996	277996	277996	277996	277996	277996	277996	277996	277996	277996	277996	277996	277996	277996
Cash-flow Exploração		359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850
Cash-flow Investimento	-654834	-654834															91677
Cash-flow líquido	-654834	-294984	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	451527
Factor de actualização (20%)	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
VA (Cash-flow líquido)	-654834	-245820	249896	208246	173539	144616	120513	100427	83689,6	69741,3	58117,8	48431,5	40359,6	33633	28027,5	23356,2	24422,1
VAL	506361																

Tabela 59 – Cash-flow do Processo com óleos usados e catálise alcalina

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Vendas		3777060	3777060	3777060	3777060	3777060	3777060	3777060	3777060	3777060	3777060	3777060	3777060	3777060	3777060	3777060	3777060
Custos variáveis (1%vendas)		37770,6	37770,6	37770,6	37770,6	37770,6	37770,6	37770,6	37770,6	37770,6	37770,6	37770,6	37770,6	37770,6	37770,6	37770,6	37770,6
Custos fixos		2508906	2508906	2508906	2508906	2508906	2508906	2508906	2508906	2508906	2508906	2508906	2508906	2508906	2508906	2508906	2508906
Raífa		1230383	1230383	1230383	1230383	1230383	1230383	1230383	1230383	1230383	1230383	1230383	1230383	1230383	1230383	1230383	1230383
Amortizações		168896	168896	168896	168896	168896	168896	168896	168896	168896	168896	168896	168896	168896	168896	168896	168896
Resultados antes impostos		1061487	1061487	1061487	1061487	1061487	1061487	1061487	1061487	1061487	1061487	1061487	1061487	1061487	1061487	1061487	1061487
Impostos sem lucros (30%)		318446,2	318446,2	318446,2	318446,2	318446,2	318446,2	318446,2	318446,2	318446,2	318446,2	318446,2	318446,2	318446,2	318446,2	318446,2	318446,2
Resultado líquido		743041	743041	743041	743041	743041	743041	743041	743041	743041	743041	743041	743041	743041	743041	743041	743041
Cash-flow Exploração		911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937
Cash-flow Investimento	1351169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	189164
Cash-flow líquido	1351169	-439231	911937,2	911937,2	911937,2	911937,2	911937,2	911937,2	911937,2	911937,2	911937,2	911937,2	911937,2	911937,2	911937,2	911937,2	1101101
Factor de actualização (20%)	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
VA (Cash-flow líquido)	1351169	-366026	633289,7	527741,4	439784,5	366487,1	305405,9	254504,9	212087,4	176739,5	147282,9	122735,8	102279,8	85233,19	71027,66	59189,71	59556,22
VAL	1846151																

Nas seguintes tabelas podem-se consultar os valores dos Prazos de recuperação (Pay back period) de cada processo em estudo.

Tabela 60 – Pay back period do Processo I.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Cash-flow Exploração		359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850	359850
Cash-flow Investimento	654834	654834															
Factor de actualização (20%)	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
VA(cash flow de exploração)	0	299875	249896	208246	173539	144616	120513	100427	83690	69741	58118	48431	40360	33633	28027	23356	19464
	1701932																
VA(cash flow de investimento)	654834	545695	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1200529																
Período de vida útil	16																
Pay back period	11,3																

Tabela 61 – Pay back period do Processo com óleos usados e catálise alcalina.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Cash-flow Exploração		911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937	911937
Cash-flow Investimento	1351169	1351169															
Factor de actualização (20%)	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
VA(cash flow de exploração)	0	759947,7	633289,7	527741,4	439784,5	366487,1	305405,9	254504,9	212087,4	176739,5	147282,9	122735,8	102279,8	85233,19	71027,66	59189,71	49324,76
	4313062																
VA(cash flow de investimento)	1351169	1125974	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2477142																
Período de vida útil	16																
Pay back period	9,2																