



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

MARINA MARQUES DA SILVA

ANÁLISE EXERGÉTICA DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL POR  
MISTURA BINÁRIA DE SEBO BOVINO E ÓLEO DE SOJA

BELO HORIZONTE  
2017

MARINA MARQUES DA SILVA

ANÁLISE EXERGÉTICA DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL POR  
MISTURA BINÁRIA DE SEBO BOVINO E ÓLEO DE SOJA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Técnicas Nucleares como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área de concentração: Engenharia Nuclear e da Energia

Orientadora: Dra. Antonella Lombardi Costa

BELO HORIZONTE  
2017

S586a

Silva, Marina Marques da.

Análise exergética da produção do biodiesel por mistura binária de sebo bovino e óleo de soja [manuscrito] / Marina Marques da Silva. - 2017. 92 f., enc.: il.

Orientadora: Antonella Lombardi Costa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 88-92.

1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Energia - Teses. 3. Soja - Teses. 4. Biodiesel - Teses. I. Costa, Antonella Lombardi. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621.039(043)



## FOLHA DE APROVAÇÃO

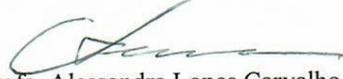
### **ANÁLISE EXERGÉTICA DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL POR MISTURA BINÁRIA DE SEBO BOVINO E ÓLEO DE SOJA**

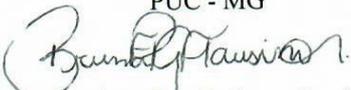
### **MARINA MARQUES DA SILVA**

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, área de concentração ENGENHARIA NUCLEAR E DA ENERGIA.

Aprovada em 30 de junho de 2017, pela banca constituída pelos membros:

  
Profa. Antonella Lombardi Costa - Orientadora  
Departamento de Engenharia Nuclear - UFMG

  
Profa. Alessandra Lopes Carvalho  
PUC - MG

  
Profa. Bruna de Fátima Pedrosa Guedes Flausino  
UFOP

Belo Horizonte, 30 de junho de 2017.

*Aos meus pais Antônio e Marinalva, que dignamente me apresentaram à importância da família e ao caminho da honestidade e persistência.*

*Biodiesel: a energia que se planta!*  
*Autor desconhecido*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, razão da minha existência e que me permite galgar voos até então inimagináveis para mim.

Aos meus pais, Marinalva Barbosa e Antônio Marques pelo apoio incondicional e aos meus irmãos Marisa, Marcos, Tânia e Orlando pela paciência e em especial a minha pequena e doce sobrinha Stephanie Gabriele pelo carinho inocente e puro que por muitas vezes me ajudou a encarar com ternura os momentos de tensão ao simplesmente declarar o amor que sente pela titia, te amo minha princesinha.

Aos amigos de longa data, Alexandra, Damião, Jovenice, Margarete, Angélica e Carmen por torcerem e acreditarem em mim.

À nobre colega e agora Doutora Sumaia, pela paciência e apoio incondicional no período em que dividimos o mesmo teto em Belo Horizonte.

Às amigas Valma e Michaela pelo carinho com que me acolheram e pelo apoio nos primeiros momentos de estadia em Belo Horizonte.

Aos colegas de profissão e também amigos queridos Liliane, Joab, Yuri, Jefferson, Franklin, Celso, enfim, a todos aqueles que dividiram os bons e maus momentos durante a graduação e que levarei para vida, vocês são muito especiais para mim.

Aos colegas de mestrado que de certa forma fazem parte da construção desse trabalho pela enorme paciência que tiveram durante nossa convivência nos últimos dois anos.

Aos mestres que plantaram a sementinha pesquisadora em mim, Pedro Cândido, Joaquim Rodrigues, Pablo Perón e Ramon Alves, serei eternamente grata pelos ensinamentos, conselhos e amizade a mim dispensados por vocês, estendo agradecimentos à instituição de ensino Pitágoras que tão bem me preparou para o mercado profissional e acadêmico.

Aos professores e funcionários do Dep. de Engenharia Nuclear da UFMG, em especial a professora Ângela Fortini pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço imensamente a minha orientadora Antonella Lombardi pelo apoio e compreensão em todos os momentos.

Aos funcionários da usina que gentilmente autorizaram a coleta de parte dos dados utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Enfim, a todos os amigos, colegas e familiares que, além de me apoiar, contribuíram para a realização de mais uma etapa da minha vida acadêmica e profissional.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Obrigada!

## RESUMO

A demanda energética está crescendo rapidamente, decorrente do aumento populacional e no nível de industrialização e inovações tecnológicas. A busca por novas tecnologias e o aperfeiçoamento das já existentes se torna cada vez mais importante para suprir as necessidades da população de forma mais eficiente e com menor uso dos recursos naturais. Paralelamente à importância da energia para o mundo que se configura, existe a preocupação com a preservação ambiental, que estrutura-se tanto nos esforços de otimização de eficiência energética e exergética como nos investimentos em pesquisa, desenvolvimento e aplicação de recursos renováveis e tecnologias mais limpas, como o biodiesel. Diante disso, neste trabalho, realizou-se a análise exergética do biodiesel de soja e sebo bovino por meio da investigação do processo da produção do biodiesel de soja e sebo bovino; quantificação dos fluxos de massa e energia; análise da matéria-prima e dos subprodutos de cada subsistema da produção do biodiesel de soja e sebo bovino; cálculo das irreversibilidades ou exergia destruída de cada subsistema; comparação da eficiência exergética da produção agrícola da soja, da extração do óleo de soja, do refino do óleo de soja e do biodiesel de soja e sebo bovino. A análise foi feita considerando desde o cultivo da soja até a obtenção do biodiesel, dividindo cada rota de produção em seus principais volumes de controle. Para o cultivo da soja e extração do óleo foram considerados dados da literatura científica para calcular a eficiência exergética de acordo com a segunda lei da termodinâmica. Dados referentes a produção do sebo bovino não foram encontrados na literatura e, portanto, não foi possível realizar a análise exergética da produção do sebo bovino. Por outro lado, os subsistemas de produção e refino do óleo e produção industrial do biodiesel foram analisados a partir de dados coletados em uma usina de biodiesel localizada no estado de Minas Gerais. Da análise, encontra-se que as maiores irreversibilidades são geradas nos processos onde acontecem reações termoquímicas irreversíveis, especialmente a reação de transesterificação e a necessidade de continuar pesquisando para reduzir o consumo dos insumos utilizados, calor e trabalho mecânico. O subsistema que apresentou menor eficiência exergética foi o de cultivo da soja (22%); por outro lado, o subsistema exergeticamente mais eficiente foi o de refino da soja (88%). Portanto, conclui-se que é necessário um estudo mais detalhado do cultivo da soja a fim de identificar os pontos em que a eficiência possa ser incrementada com o intuito de tornar o sistema de produção do biodiesel de soja mais eficiente e com menos irreversibilidades no processo.

**Palavras-chave:** Exergia, Energia, Soja, Biodiesel, Balanço Energético

## ABSTRACT

Energy demand is growing rapidly due to population growth and the level of industrialization and technological innovations. The search for new technologies and the improvement of existing ones is becoming increasingly important to meet the needs of the population more efficiently and with less use of natural resources. Parallel to the importance of energy for the world that is set up, there is concern for environmental preservation, which is structured both in energy efficiency and exergetic optimization efforts and in investments in research, development and application of renewable resources and cleaner technologies, such as biodiesel. Therefore, in this work, the exergy analysis of soybean and bovine tallow biodiesel was carried out by investigating the biodiesel production process of soybean and bovine tallow; Quantification of mass and energy flows; Analysis of the raw material and by-products of each subsystem of the biodiesel production of soybean and bovine tallow; Irreversibilities or destroyed exergy of each subsystem; Comparing the exergetic efficiency of soybean crop production, soybean oil extraction, soybean oil refining, and soybean and bovine tallow biodiesel. The analysis was made considering from the soybean cultivation to the biodiesel production, dividing each production route into its main control volumes. For soybean cultivation and oil extraction, data from the scientific literature were used to calculate the exergetic efficiency according to the second law of thermodynamics. Data on the production of bovine sebum were not found in the literature and, therefore, it was not possible to perform the Exergetic analysis of bovine tallow production. On the other hand, the subsystems of oil production and refining and industrial production of biodiesel were analyzed from data collected at a biodiesel plant located in the state of Minas Gerais. From the analysis, it is found that the greatest irreversibilities are generated in the processes where irreversible thermochemical reactions occur, especially the reaction of transesterification and the need to continue researching to reduce the consumption of the inputs used, heat and mechanical work. The subsystem that presented lower exergetic efficiency was the one of soybean cultivation (22%); On the other hand, the most efficient sub-system was soybean refining (88%). Therefore, it is concluded that a more detailed study of the soybean crop is necessary in order to identify the points in which the efficiency can be increased in order to make the system of production of soybean biodiesel more efficient and with less irreversibilities in the process.

**Keywords:** Exergy, Energy, Soybean, Biodiesel, Energy Balance

## LISTA DE SIGLAS

ABIOVE - Associação Brasileira de Indústrias de Óleos Vegetais

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

AGL - Ácido Graxo Livre

AGEITEC- Agência Embrapa de Informação Tecnológica

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BEN – Balanço Energético Nacional

CEN - *Comité Européen de Normalisation*

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EUA - Estados Unidos da América

ISO - *International Organization for Standardization*

MME - Ministério de Minas e Energia

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\beta$  = coeficiente (adimensional)

$c_p$  = calor específico à pressão constante (kJ/kg.K)

$e$  = exergia específica (J/kg)

$e^{ph}$  = exergia física específica (J/kg)

$e^{ch}$  = exergia química específica (J/kg)

$h$  = entalpia específica (J/kg)

$m$  = massa (kg)

$\dot{m}$  = fluxo mássico (kg/s)

$T$  = temperatura (K)

$T_0$  = temperatura de referência (K)

$T_1$  = temperatura do estado (K)

$P$  = pressão (Pa)

PCI = Poder Calorífico Inferior (J/kg)

PCS = Poder Calorífico Superior (J/kg)

$s$  = entropia específica (J/kg.K)

$W$  = trabalho (J)

$\dot{W}$  = taxa de trabalho (W)

$Z_{H_2}$  = Fração de hidrogênio

$Z_{O_2}$  = Fração de oxigênio

$Z_c$  = Fração de carbono

$Z_N$  = Fração de nitrogênio

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Componentes da exergia .....	23
Figura 2 - Etapas do método.....	39
Figura 3 - Princípio da conservação de massa.....	41
Figura 4 - Volume de controle do sistema de degomagem .....	50
Figura 5 - Volume de controle no sistema de neutralização do óleo de soja .....	51
Figura 6 - Volume de controle do sistema de separação da borra do óleo neutralizado .....	53
Figura 7 - Volume de controle do sistema de desumidificação.....	55
Figura 8 - Volume de controle do sistema de transesterificação.....	57
Figura 9 -Volume de controle no sistema de lavagem .....	60
Figura 10 - Volume de controle no sistema de purificação.....	61
Figura 11 - Volume de controle do sistema de recuperação do metanol.....	63
Figura 12 - Fluxograma da produção do biodiesel .....	66
Figura 13 - Reação de transesterificação - Adição do metanol e do catalisador ao óleo .....	67
Figura 14- Decantação.....	67
Figura 15 - Continuação decantação .....	68
Figura 16 – Neutralização.....	68
Figura 17 - Decantação da glicerina .....	69
Figura 18 - Lavagem do biodiesel .....	69
Figura 19 - Decantação do biodiesel lavado.....	70
Figura 20 - Stripper metanol do biodiesel .....	70
Figura 21 - Filtração do biodiesel.....	71
Figura 22 – Glicerina.....	71
Figura 23 - Stripper metanol da glicerina.....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo de matéria-prima por região .....	34
Tabela 2 - Trabalho consumido em cada etapa do processo de refino do óleo de soja .....	73
Tabela 3 - Trabalho consumido em cada etapa do processo de produção de 14.114,73 litros de biodiesel (W) .....	74
Tabela 4 - Balanço de massa do processo de refino da soja em kg .....	75
Tabela 5 - Valores exergéticos dos fluxos do processo de refino do óleo de soja .....	76
Tabela 6 - Balanço de massa da produção de biodiesel para um consumo energético de 1000 kWh. ....	76
Tabela 7 - Composição elementar .....	77
Tabela 8 - Valores de PCS, PCI e exergia química .....	77
Tabela 9 - Valores exergéticos dos fluxos analisados em kJ/kg.....	77
Tabela 10 - Exergia destruída específica em cada etapa do refino do óleo de soja.....	77
Tabela 11 - Exergia destruída no processo de produção do biodiesel.....	78
Tabela 12 - Balanço de massa e energia da produção agrícola da soja (kg/t de soja) para um consumo energético de 11,67 kWh/t. ....	81
Tabela 13 - Composição elementar da soja e da casca e poder calorífico.....	81
Tabela 14 - Valores exergéticos dos insumos da produção agrícola da soja.....	82
Tabela 15 - Balanço de massa e energia do processo de extração do óleo de soja em kg/t de soja para um consumo energético de 462 kWh/t .....	83
Tabela 16 - Dados termodinâmicos das substâncias utilizadas no processo de extração do óleo de soja.....	83

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Matérias-primas para a produção do biodiesel.....	29
Gráfico 2 - Percentual de trabalho consumido no refino da soja.....	73
Gráfico 3 - Percentual de trabalho consumido .....	74
Gráfico 4 - Trabalho consumido na usina de biodiesel .....	75
Gráfico 5 - Irreversibilidade da usina de biodiesel.....	79
Gráfico 6 - Eficiência exergética das etapas de refino do óleo de soja .....	80
Gráfico 7 - Eficiência exergética das etapas de produção do biodiesel.....	80
Gráfico 8 - Distribuição da exergia da produção agrícola da soja.....	82
Gráfico 9 - Distribuição percentual de exergia do processo de extração do óleo de soja .....	84
Gráfico 10 - Comparação das eficiências exergéticas .....	85

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Justificativa.....	17
1.2 Objetivos.....	19
1.2.1 Objetivo Geral .....	19
1.2.2 Objetivos específicos.....	19
1.3 Organização da dissertação .....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
2.1 Análise exergética de processos: conceito e aplicação.....	21
2.1.1 Conceito de exergia .....	21
2.1.2 Exergia Física .....	24
2.1.3 Exergia Química .....	25
2.1.4 Análise exergética.....	25
2.1.5 Aplicação da metodologia de análise exergética.....	27
2.2 Biodiesel: a energia que se planta.....	29
2.2.1 Produção agrícola da soja.....	29
2.2.2 Processo de extração do óleo de soja .....	30
2.2.3 Processo de refino do óleo de soja .....	32
2.2.4 Biodiesel.....	34
2.2.5 Processo de produção de biodiesel .....	35
3 METODOLOGIA.....	38
3.1 Coleta de dados.....	38
3.2 Metodologia de análise exergética .....	39
3.2.1 Trabalho consumido no processo de refino do óleo e produção do biodiesel.....	40
3.2.2 Balanço de massa e exergia .....	41
3.2.3 Cálculo das exergia.....	42
3.3 Metodologia de análise exergética da produção agrícola da soja.....	47

3.4 Considerações gerais .....	48
3.5 Aplicação da metodologia de cálculo em cada subsistema .....	49
3.5.1 Refino do óleo de soja .....	49
3.5.1.1 Degomagem.....	49
3.5.1.2 Neutralização .....	51
3.5.1.3 Separação.....	53
3.5.1.4 Desumidificação .....	55
3.5.2 Produção do biodiesel.....	57
3.5.2.1 Transesterificação .....	57
3.5.2.2 Lavagem .....	59
3.5.2.3 Purificação do biodiesel.....	61
3.5.2.4 Recuperação do metanol.....	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
4.1 Descrição do processo de produção da usina de biodiesel .....	65
4.1.1 Refino químico do óleo de soja .....	65
4.1.2 Processo de produção do biodiesel de óleo de soja e sebo bovino.....	66
4.2 Trabalho consumido em cada etapa.....	72
4.3 Balanço exergético .....	75
4.4 Exergia destruída ou irreversibilidade.....	77
4.5 Eficiência exergética.....	79
4.6 Análise exergética da produção agrícola da soja.....	81
4.7 Comparação da eficiência exergética da cadeia produtiva do biodiesel de soja .....	84
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	86
5.1 Sugestão para trabalhos futuros .....	87
REFERÊNCIAS .....	88

## 1 INTRODUÇÃO

A energia é um elemento fundamental para a complexa dinâmica dos dias atuais. A importância de seus efeitos, que permeiam todos os setores da sociedade, ficou evidenciada por importantes eventos políticos e socioeconômicos que mudaram definitivamente a percepção humana a respeito da importância da energia (HINRICHS *et al.*, 2010).

A demanda energética está crescendo rapidamente decorrente, principalmente, do aumento populacional. A busca por novas tecnologias para geração de energia e o aperfeiçoamento das já existentes se torna cada vez mais importante para suprir as necessidades da população de forma mais eficiente e com menor uso dos recursos naturais.

Paralelamente à importância da energia para o mundo que se configura existe a preocupação com a preservação ambiental, que estrutura-se tanto nos esforços de otimização de eficiência energética e exergética como nos investimentos em pesquisa, desenvolvimento e aplicação de recursos renováveis e tecnologias mais limpas.

Neste contexto, merecem destaque os biocombustíveis, em particular o biodiesel, que trata-se de um éster de ácido graxo obtido por meio de alguns processos específicos, entre os quais o mais tradicional é a transesterificação (reações químicas complexas, utilizando óleo vegetal ou sebo animal, adicionado com álcool – etanol ou metanol, em presença de catalisador, gerando biodiesel e glicerina). Pesquisas como as de Dermibas (2009) e Pereira *et al.*, (2012) têm apontado a importância dos biocombustíveis para a geração de energia.

A preocupação mundial para que seja estimulada e controlada a emissão de poluentes assim como a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis incentivam as políticas públicas para o incremento do biodiesel na matriz energética. Esse incremento vem gerando impactos positivos para o desenvolvimento do país; desse modo, as pesquisas envolvendo a estruturação da cadeia produtiva deste biocombustível são necessárias.

O Brasil, especificamente, encontra-se em local estratégico para o desenvolvimento de biocombustíveis, os quais auxiliam diretamente no desenvolvimento sustentável. O país possui oportunidades para resolver parte do problema com relação ao clima e à pobreza, podendo produzir os biocombustíveis utilizando internamente e exportando parte da produção assim como vendendo suas tecnologias ao mercado internacional.

O biodiesel pode ser produzido com diferentes matérias-primas, seja de origem vegetal ou animal. Dentre as matérias-primas, destaca-se a utilização do óleo de soja que consagra-se como a mais utilizada no país para a produção de biodiesel por transesterificação por via metílica (MME, 2016).

O índice de biodiesel no diesel passará dos atuais 7% para 8% até 2017; 9%, até 2018; e 10%, até 2019 (MME, 2016).

Para realização da análise exergética da produção do biodiesel por mistura binária de óleo de soja e sebo bovino, optou-se por separar a análise por etapas e, posteriormente, compará-las. Dessa forma, foram analisadas, na presente dissertação, as etapas de produção agrícola da soja, refino e produção industrial do biodiesel, sendo as duas últimas tomadas como base em dados cedidos por uma usina produtora de biodiesel localizada no estado de Minas Gerais.

A usina de biodiesel, usada como referencial para o trabalho, foi inaugurada em 6 de abril de 2009. Em 2012, a expansão da sua unidade representou um investimento de R\$ 28 milhões. A unidade tem capacidade instalada de 152 milhões de litros/ano, um acréscimo de 40% em sua capacidade de 108,6 milhões de litros/ano que inicialmente era 57 milhões de litros/ano. A usina está alinhada ao mercado potencial para o biodiesel em Minas Gerais, segundo maior estado consumidor do país.

A usina mineira tem autorização da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para produzir 152 milhões de litros/ano de biodiesel. Para isso, a usina consumirá, no máximo, 53,2 milhões de litros/ano do sebo bovino (35% do total).

Diante disto, a identificação das perdas da energia durante todas as etapas da cadeia produtiva do biodiesel de soja é uma maneira de identificar os gargalos da produção, pois através da análise exergética é possível localizar e quantificar as destruições de exergia nos vários processos da usina, o que permite então apreciar a redução do trabalho útil máximo disponível.

## **1.1 Justificativa**

A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel, gerando divisas para o País.

Além da diminuição da dependência do diesel importado, o biodiesel traz outros efeitos indiretos de sua produção e uso, como o incremento a economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Com a ampliação do mercado do biodiesel, milhares de famílias brasileiras serão beneficiadas, principalmente agricultores do semiárido brasileiro, com o aumento de renda proveniente do cultivo e comercialização das plantas oleaginosas utilizadas na sua produção. Isso se deve ao fato de o biodiesel ser o único

combustível no mundo a usar o selo social, apoiado no seu tripé de criação (ambiental, social e mercadológico).

O processo produtivo tem certa flexibilidade quanto à utilização de matéria-prima, já que o biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e até mesmo restos de óleos de fritura. No primeiro caso, destacam-se as oleaginosas, como soja, mamona, girassol, entre outros. O segundo caso traz uma grande perspectiva de geração de riqueza na pecuária, já que o sebo bovino é uma alternativa barata em relação às fontes vegetais.

Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN), em 2015, o percentual de B (100)<sup>1</sup> adicionado compulsoriamente ao diesel mineral manteve-se em 7%. A principal matéria-prima foi o óleo de soja (77,7%), seguido do sebo bovino (18,1%) (BEN, 2016).

Outro benefício para a sociedade, resultante da ampliação do uso do biodiesel, é o efeito positivo sobre o meio ambiente, acarretando a diminuição das principais emissões veiculares em comparação ao diesel derivado do petróleo (SQUISSATO, 2015).

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo apresenta um impacto significativo na qualidade do meio ambiente. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis. A poluição do ar das grandes cidades é, provavelmente, o mais visível impacto da queima dos derivados de petróleo. Há anos vêm sendo realizadas experiências com combustíveis alternativos, comprovando a preocupação de pesquisadores, governos e sociedade em geral com o eventual esgotamento das reservas petrolíferas e com a questão ambiental (PASQUALETTO; BARBOSA, 2008).

A análise exérgica objetiva identificar onde ocorrem destruição e perda de exergia e classificá-las em ordem de importância. Assim, as medidas de análise exérgica estimam quanto de exergia está sendo destruída e verificam quais componentes do sistema são responsáveis por perdas, a fim de minimizá-las.

Nesse contexto, a análise exérgica da cadeia produtiva do biodiesel de soja possibilitou encontrar os gargalos tecnológicos e apontar quais processos podem ser melhorados de forma consistente, a fim de alcançar como resultado um processo eficiente.

Com esse estudo podem-se quantificar perdas e também indicar melhorias para a eficiência produtiva e ambiental, além de ser um meio de comparação entre os processos de produção de energias renováveis.

---

<sup>1</sup> B (100) - usado para designar o biodiesel puro/sem mistura.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

O objetivo principal deste trabalho foi realizar análise exergética do processo de produção do biodiesel por mistura binária de óleo de soja e sebo bovino.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

Conhecer o processo produtivo da produção do biodiesel de soja e sebo bovino;

Quantificar os fluxos de massa e quantidades de energia que entram e que saem associadas aos fluxos;

Analisar a matéria-prima e os subprodutos de cada subsistema da produção do biodiesel de soja e sebo bovino;

Calcular as irreversibilidades ou exergia destruída de cada subsistema;

Comparar a eficiência exergética nos processos de produção agrícola da soja, extração do óleo de soja, refino do óleo de soja e produção do biodiesel de soja e sebo bovino.

## **1.3 Organização da dissertação**

A presente dissertação está organizada em 5 capítulos a saber:

O primeiro capítulo trata da introdução que possibilita uma visão geral do trabalho e seus desdobramentos bem como a justificativa e objetivos da dissertação tornando clara a razão de ser do mesmo e o que buscou-se na sua construção e, por fim, delinea a organização deste trabalho.

No segundo capítulo apresenta-se a revisão bibliográfica referente à parte técnica da pesquisa enfatizando os principais conceitos e aplicações da eficiência exergética, bem como, os subsistemas de produção do biodiesel de soja, com intuito de tornar claro este tema a quem possa interessar.

O terceiro capítulo, por sua vez, descreve a usina de biodiesel objeto deste estudo e seus processos de refino do óleo de soja e produção do biodiesel por mistura binária de óleo de soja e sebo bovino e apresenta o detalhamento dos materiais e métodos utilizados na elaboração da análise exergética dos subsistemas de produção do biodiesel de soja; nesse capítulo, a metodologia está subdividida conforme as etapas adotadas para análise.

Os resultados e a discussão são apresentados no quarto capítulo que também foi subdivido conforme as etapas adotadas para a análise dos subsistemas de produção do biodiesel de soja desde o cultivo da soja até a produção industrial do biodiesel por rota metílica.

Por fim, no quinto capítulo, apresentam-se as conclusões e recomendações a respeito do trabalho desenvolvido nesta dissertação.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo serão abordados os temas referentes ao desenvolvimento desta dissertação, particularmente tratando sobre a exergia, sua conceituação e aplicação e sobre o biodiesel e o seu processo de produção.

### **2.1 Análise exergética de processos: conceito e aplicação**

O presente tópico trata da análise exergética de processos no que concerne a sua conceituação e aplicação.

#### **2.1.1 Conceito de exergia**

O conceito de exergia começou a ser trabalhado em meados do século XIX pelo francês Nicolas L. Sadi Carnot e pelo americano Josiah Willard Gibbs. Em 1824, Carnot estudou a possibilidade de quantificar o trabalho máximo com o propósito de obter máquinas a vapor mais eficientes enquanto Gibbs, em 1876, chamou de “energia disponível do corpo” a quantidade máxima de trabalho mecânico que pode ser alcançada por um corpo, sem haver transferência de calor ou troca de volume (ROJAS, 2007).

Exergia é definida como a máxima quantidade de energia que um sistema possui para se transformar em energia útil, interagindo unicamente com o meio somente através de processos reversíveis, satisfazendo a primeira lei e submetida à limitação imposta pela segunda lei (OLIVEIRA, 2006).

Ortiz e Flórez-Orrego (2013) entendem que a “exergia ao contrário da energia pode ser destruída ou perdida de acordo com o grau de irreversibilidade do processo”.

Já Alves (2010) considera que o conceito de exergia surgiu como decorrência da segunda lei e serve para qualificar as diferentes formas de energia. O autor completa dizendo que trabalho é uma forma mais nobre de energia do que o calor, já que todo trabalho pode ser convertido integralmente em calor, mas o inverso não é possível.

Para Tsatsaronis e Park (2007), exergia de um sistema termodinâmico é o trabalho útil máximo teórico obtido desse sistema assim que este passa de um determinado estado para o equilíbrio com o ambiente de referência.

Çengel e Boles (2013), chamam atenção para o fato de a exergia não representar a quantidade de trabalho que um dispositivo fornecerá após sua instalação, mas, ao invés disso,

a exergia representa o limite superior da quantidade de trabalho que um dispositivo pode produzir sem violar nenhuma das leis da termodinâmica. Os autores concluem dizendo que sempre haverá uma diferença entre exergia e o trabalho real produzido por um sistema e é nessa diferença que se busca a otimização dos sistemas.

A exergia de um sistema em um estado específico depende tanto das condições do ambiente quanto das propriedades do sistema. Então, para aumentar a exergia de um sistema existem duas possibilidades: trabalhar nas propriedades do sistema ou alterar as condições do ambiente, que é uma alternativa mais complicada (FERREIRA, 2014).

Diferentemente das propriedades termodinâmicas como entalpia e entropia, as quais são definidas a partir das condições do sistema, a exergia é uma propriedade que depende da combinação sistema-meio ambiente. No caso particular de fixação das condições do ambiente, a exergia pode ser analisada como uma propriedade do sistema (MORAN; SHAPIRO, 2006).

Como consequência da definição de exergia, esta pode ser vista, de forma alternativa, como o valor teórico mínimo de fornecimento de trabalho necessário para levar o sistema do estado morto para um determinado estado (MORAN; SHAPIRO, 2006).

O conteúdo exergético de uma substância pode também servir como indicador de como ela reage com o meio ambiente, possivelmente causando dano aos seres humanos ou a outros organismos. Por exemplo, a produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha usado permite reciclar um resíduo industrial e doméstico com elevado conteúdo exergético. Mesmo que o biodiesel final possua uma elevada exergia em comparação com o óleo virgem, o reuso deste óleo minimiza o fluxo de resíduos e reduz o impacto ao meio ambiente nos percursos das águas e no solo (TALENS *et al.*, 2007).

Conforme Rojas (2007), as análises exergéticas e exergoeconômicas são ferramentas úteis para avaliar, de maneira técnica, a performance termodinâmica e econômica de processos, além de servirem, também, para orientar a otimização do processo e o uso eficiente dos recursos naturais.

Kotas (1995) considera que, na ausência de efeitos nucleares, magnéticos, elétricos e de tensão superficial, a exergia total de um sistema pode se dividir em quatro componentes.

Para Pellegrini (2009) cada componente representa um desvio relativamente ao estado de referência, conforme apresentados na Figura 1.

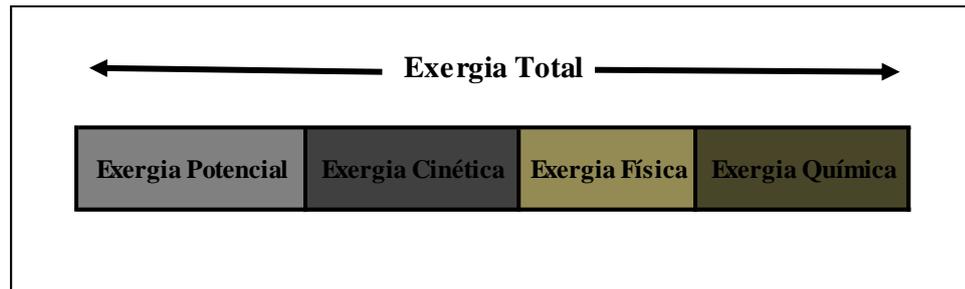


Figura 1 – Componentes da exergia  
 Fonte: Adaptado, Pellegrini (2009)

Para Oliveira (2015), a exergia por unidade de massa transportada por um fluxo de matéria cujo estado é especificado pelas suas propriedades termodinâmicas e mecânicas usuais denota-se e decompõe-se em partes física, cinética, potencial e química, conforme equação (1):

$$e = e^p + e^k + e^{ph} + e^{ch} \quad (1)$$

onde:

$e^p$  = exergia potencial específica

$e^k$  = exergia cinética específica

$e^{ph}$  = exergia física específica

$e^{ch}$  = exergia química específica

No âmbito teórico, pode-se dizer que a exergia cinética e potencial equivalem, respectivamente, à energia cinética potencial, já que podem ser completamente convertidas em trabalho. Geralmente estes valores são desprezados na maioria das análises dos sistemas térmicos (PELLEGRINI, 2009). A exergia cinética específica,  $e^k$ , diz respeito à velocidade do sistema em relação ao meio ambiente, e a exergia potencial específica,  $e^p$ , diz respeito à diferença de altura do sistema em relação ao ambiente (SOTOMONTE, 2009).

A exergia química específica,  $e^{ch}$ , é devida ao desequilíbrio da composição química entre o sistema e o meio ambiente. Por fim, a exergia física específica,  $e^{ph}$ , representa o desequilíbrio da temperatura e/ou pressão entre o sistema e o entorno. Esta, por sua vez, se divide em exergia mecânica (associada à pressão do sistema) e exergia térmica (relacionado com a temperatura do sistema) (KOTAS, 1995).

Segundo Szargut (1988), a exergia de um sistema pode ser dividida em duas componentes: exergia física e exergia química. A exergia física corresponde ao trabalho realizável pelo sistema passando por processos físicos irreversíveis (compressão, expansão e troca de calor) até que atinja a temperatura e pressão do ambiente (equilíbrio restrito). Exergia química é o trabalho que pode ser obtido ao trazer reversivelmente o sistema do estado de equilíbrio restrito ( $T_0$ ,  $P_0$ ) até a mesma composição química do ambiente sendo este estado

chamado “estado morto” ( $T_0, P_0, P_{0i}$ ), onde  $T_0$  corresponde à temperatura ambiente,  $P_0$  a pressão ambiente e  $P_{0i}$  é a pressão parcial das substâncias de referência existentes no ambiente.

Assim, conforme Bacellar (2010), analisando um processo termodinâmico em que há um fluxo mássico em um volume de controle, verifica-se que a exergia é associada não só à transferência de trabalho e calor, mas, pode ser também, relacionada à transferência de massa.

Neste trabalho, serão consideradas, para análise, a exergia física e química dos processos que envolvem a produção do biodiesel de soja e sebo bovino; dessa forma, os tópicos a seguir abordarão com mais detalhes estes conceitos.

### 2.1.2 Exergia Física

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

Para Oliveira (2015), exergia física é o trabalho máximo (capacidade de trabalho) que se consegue extrair quando um sistema passa de um estado qualquer para o estado ambiente, interagindo somente com o ambiente.

De acordo com Moran e Shapiro (2006), para um volume de controle com fluxo de massa, a exergia física específica para o escoamento único é dada pela equação (2):

$$e^{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (2)$$

onde:

$e^{ph}$  = exergia física específica

$h$  = entalpia específica

$T_0$  = temperatura no estado de referência

$s$  = entropia específica

Esta relação é também conhecida por exergia de fluxo, utilizada para o cálculo de exergia física para sistemas abertos. Na equação 2,  $T_0$  é a temperatura do estado de referência,  $h$  e  $s$  são a entalpia específica e a entropia específica do fluido, respectivamente. O índice subscrito “0” corresponde ao estado de referência. Quando a exergia física do sistema é zero pode-se dizer que o mesmo está em equilíbrio térmico e mecânico com o ambiente, ou ainda que a contribuição térmica e mecânica é nula (OLIVEIRA, 2015).

### 2.1.3 Exergia Química

Define-se como a exergia para processos, em que o máximo trabalho se dá por meio de processos que trazem um estado termodinâmico para o equilíbrio restrito com o meio. No entanto, há uma série de processos em que há transferência de calor e massa entre o volume de controle e o meio. A exergia envolvida em tais processos é a exergia química (SZARGUT,1988).

A definição de exergia química é, conforme Kotas (1995), a máxima quantidade de trabalho possível de se obter quando a substância em questão é trazida do equilíbrio restrito para o equilíbrio não restrito através de processos envolvendo transferência de calor e troca de massa apenas com o meio.

Oliveira (2015) define exergia química como o trabalho máximo quando o sistema passa do estado ambiente ( $T_0, P_0$ ), para o estado morto ( $T_0, P_0, P_{0i}$ ), onde  $T_0$  (temperatura ambiente),  $P_0$  (pressão ambiente) e  $P_{0i}$  (pressão parcial das substâncias de referência que existem no ambiente) interagindo com o ambiente.

Ainda, segundo Oliveira (2015), a exergia química é o trabalho máximo que resulta da combustão teórica, ao se misturar o composto em causa com elementos naturais (do ambiente) para voltarem a formar elementos naturais que existem no ambiente. Quando não há reações químicas, os materiais de saída e entrada do volume de controle são os mesmos, e o termo de exergia química irá anular-se no balanço exergético. No entanto, quando ocorre reação química, ou seja, quando as substâncias que entram no volume de controle (os reagentes) são diferentes das substâncias que saem do volume de controle (os produtos), a exergia química não é nula no balanço.

Para melhor compreensão do conceito de exergia química, faz-se necessário a definição do conceito de substâncias de referência que, segundo Oliveira (2015), são aquelas que existem de forma natural no ambiente e que, por isso, têm exergia mínima. Quando o ambiente é identificado como sendo a atmosfera terrestre, as substâncias de referência mais usuais, e com maior relevância são o nitrogênio e o oxigênio (ambos sob forma molecular), o dióxido de carbono e o vapor de água, além de outras que podem estar presentes em concentrações muito pequenas.

### 2.1.4 Análise exergética

A exergia é uma ferramenta que está sendo cada vez mais utilizada em análises de

sistemas térmicos, seja para reduzir suas fontes de ineficiências, seja para quantificação dos seus custos. Em linhas gerais, a análise exérgica busca maximizar o uso mais eficiente da energia (MORAN; SHAPIRO, 2006).

Segundo Ferreira (2014, p.82), “A análise exérgica mede o quanto de exergia está sendo destruída e verifica quais componentes do sistema são responsáveis pelas perdas com objetivo de minimizá-las”.

Ainda conforme Ferreira (2014, p.83-84):

Em uma análise exérgica o estado inicial é dado, portanto, não é uma variável. O trabalho máximo é alcançado quando o processo que o sistema passa entre dois estados especificados é executado de modo reversível e o sistema deve se encontrar no estado morto ao final do processo.

Um sistema está em estado morto quando se encontra em equilíbrio termodinâmico com o ambiente. No estado morto, o sistema está com a mesma temperatura e pressão que seu ambiente, não tem energia cinética e potencial com relação ao ambiente e não reage com o ambiente. As propriedades de um sistema no estado morto são indicadas pelo subscrito zero,  $P_0$ ,  $T_0$ ,  $h_0$ ,  $\mu_0$  e  $s_0$ . Por definição, um sistema tem exergia igual a zero no estado morto (ÇENGEL, BOLES, 2013; ORTIZ, FLÓREZ-ORREGO, 2013).

O conhecimento dos conceitos de vizinhança, vizinhança imediata e ambiente são importantes para determinação da propriedade exergia e para aplicação da análise exérgica. Vizinhança é tudo que está fora das fronteiras do sistema. Vizinhança imediata se refere à parte da vizinhança que é afetada pelo processo e, finalmente, ambiente refere-se à região além da vizinhança imediata cujas propriedades não são afetadas pelo processo em qualquer ponto (ÇENGEL, BOLES 2013).

Conforme Moran e Shapiro (2006) as eficiências exérgicas são úteis para distinguirmos os meios de utilização de combustíveis fósseis que são termodinamicamente eficazes daqueles que são menos eficazes. Também podemos utilizar as eficiências exérgicas para avaliar a eficácia das medidas de engenharia tomadas para melhorar o desempenho de um sistema térmico. Isso é feito através da comparação dos valores de eficiência determinados antes e após as modificações terem sido realizadas para mostrar quanto a melhora foi alcançada. Além disso, eficiências exérgicas podem ser utilizadas para medir o potencial de melhora de um determinado sistema térmico, por comparação da eficácia desse sistema com a eficiência de sistemas similares. Uma diferença significativa entre esses valores sugere que é possível melhorar o desempenho.

### 2.1.5 Aplicação da metodologia de análise exergética

A análise exergética é uma ferramenta com extensa aplicação que pode ser aplicada para equipamentos, sistemas e até mesmo na economia e na sociedade. Um estudo recente (ESTORTI; SEFERIN, 2012) realizou uma análise exergética da coleta do óleo de cocção utilizado para a produção do biodiesel em uma planta piloto. Neste trabalho, determinou-se a exergia total da etapa de coleta e sua eficiência exergética, avaliando-se as distâncias percorridas, o consumo de diesel, perdas sofridas e emissões. Os resultados mostraram um percentual de exergia destruída equivalente a 54,31% e eficiência do processo de 45,68%.

No campo da cogeração, muitos trabalhos foram desenvolvidos utilizando-se a análise exergética (QUEIROZ, 2012; KWON, 2001). Um estudo realizado em 2007 pelos autores Santos e Torres avaliou, por meio de uma análise exergética, o projeto básico de uma instalação de cogeração, que utiliza conjuntos motogeradores, os quais possuem como fonte de energia a queima de gás natural e misturas de diesel e biodiesel associados a *chillers* de absorção (produzindo energia elétrica e água gelada para o sistema central de condicionamento de ar). Chegou-se à conclusão que a instalação possui baixa qualidade energética em seus processos. Além disso, por meio da análise exergética, foi possível detectar que a maior fonte de destruição de exergia no sistema é decorrente do processo de água gelada no *chiller*, que utiliza como fonte de energia gases de exaustão dos conjuntos motogeradores.

A análise exergética também encontra aplicação no campo da refrigeração solar em estudo realizado por Ferrari (2005). Processos químicos foram analisados utilizando-se o conceito de exergia (DENBIGH, 1956). O desempenho de motores, utilizando diversos combustíveis, foi avaliado por análise exergética nos estudos de Caliskan (2010) e Khaliq *et al.* (2011). No estudo de Khaliq *et al.* (2011), chegou-se à conclusão que 90,09% da destruição de exergia ocorreu dentro do motor e que 4,39% da destruição de exergia estava relacionada aos processos de vaporização do combustível e troca térmica com o ambiente.

Biocombustíveis foram investigados utilizando-se os conceitos de exergia (TALENS *et al.*, 2007) e (ARREDONDO, 2012). Um estudo demonstrou um grande número de aplicações de exergia, desde setores da economia (industrial, transporte, residencial, comercial e geração de energia), até indústrias e processos específicos (indústria do petróleo), plantas individuais (plantas elétricas, de aquecimento, etc.) e os diversos componentes dessas plantas (caldeiras, motores, turbinas, etc.) (GAGGIOLI; WEPFER, 1983). Até mesmo a economia e a sociedade (países e regiões) podem ser modeladas por análise exergética (BLIGH; UGURSAL, 2012; DINCER *et al.*, 2007).

Oliveira *et al.* (2010) realizaram estudo da análise exergética da produção de biodiesel a partir de óleo de cocção, resultante do cozimento de alimentos, em escala laboratorial obtendo como resultado uma diferença de 2,15 MJ das exergias de entrada e saída do sistema, atribuída a perdas de calor e resíduos não reativos da reação. Através dos dados obtidos, os autores calcularam a eficiência exergética com percentual de 74,51%; no entanto, os autores concluíram que, embora tenham alcançado resultados satisfatórios, esta análise deve ser redimensionada e otimizada para aplicação na área industrial.

No estudo realizado por Macedo (2013) foi desenvolvida uma metodologia para avaliação exergética experimental de uma bomba acionada por um motor diesel, operando com diesel padrão e biodiesel. Adicionalmente ao desenvolvimento da metodologia, determinou-se o comportamento da viscosidade com a taxa de cisalhamento e com a temperatura de óleos comestíveis: óleo de milho; óleo de canola; óleo de soja; óleo de girassol e do óleo não comestível: óleo de pinhão manso (*jatropha curcas*).

Além destes, foi testada uma mistura de óleos (canola, milho e girassol) assim como dois tipos de biodiesel: biodiesel de soja e biodiesel de girassol. Com base nos experimentos, foram obtidas a tensão de cisalhamento e a viscosidade a diferentes taxas de cisalhamento (para cada amostra) à temperatura de 40°C, assim como a viscosidade a várias temperaturas na faixa de 24°C a 85°C. Ademais, foram comparadas as curvas obtidas para a viscosidade em função da temperatura com as curvas obtidas modelando-se essa relação com a equação de Vogel.

Ferreira *et al.*, (2014) realizaram a análise exergoeconômica da produção de biodiesel de babaçu obtido por via metílica e etílica; neste estudo, estabeleceu-se uma relação entre a análise exergética e a análise econômica na produção do biodiesel de babaçu, contabilizando as ineficiências e perdas que podem acontecer nesse sistema. Também, foram identificadas as melhorias necessárias para otimizar a produção através de ensaios realizados em laboratório. O custo real da produção de biodiesel de babaçu foi determinado a partir do detalhamento do processo de transesterificação realizado através de duas rotas de produção de biodiesel, metílica e etílica.

As diferenças foram comparadas considerando as eficiências e custos de cada processo. Observou-se que a eficiência exergética da planta de produção de biodiesel de babaçu usando metanol foi maior que a eficiência usando etanol (89% e 71%, respectivamente). O biodiesel obtido por via etílica gerou um valor de exergia útil menor do que por via metílica, o que pode ser devido à temperatura e tempo usados no processo. Ao considerar, no entanto, a glicerina como produto útil, a eficiência do balanço exergético usando metanol passa para 96% e, usando etanol, vai para 81%. O fator exergoeconômico do processo de obtenção de biodiesel

metfílico encontrado foi de 93% e para o biodiesel etílico foi 50%, confirmando os valores encontrados na análise exergética.

O resultado obtido neste trabalho confirmou a melhor eficiência do processo metfílico em função do etílico já conhecido na literatura. Por meio dos resultados encontrados no estudo de Ferreira *et al.*, (2014) concluiu-se que a entrada do biodiesel do babaçu na matriz energética nacional é uma alternativa viável que pode ser facilitada pela análise proposta.

## 2.2 Biodiesel: a energia que se planta

Neste tópico serão abordados os subsistemas de produção do biodiesel, discorrendo sobre a produção agrícola da soja, a extração do óleo, o refino químico do óleo e, por fim, a produção do biodiesel.

### 2.2.1 Produção agrícola da soja

Segundo a ANP (2016) o óleo de soja continua sendo a principal matéria-prima para a produção de biodiesel B (100) equivalente a 77,71% do total, com uma alta de 16,6% em relação a 2014. A segunda matéria-prima no *ranking* de produção das usinas foi a gordura animal (18,09% do total), após aumento de 9,3% em relação a 2014, seguida pelo óleo de algodão (2% do total) e outros materiais graxos com 1,01% de participação conforme Gráfico 1.

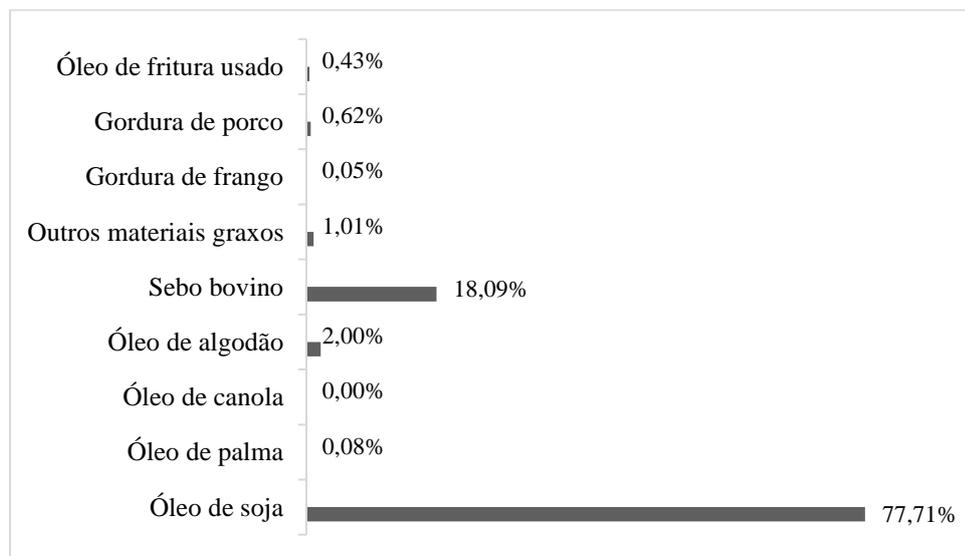


Gráfico 1 – Matérias-primas para a produção do biodiesel  
Fonte: Adaptado ANP (2016) e BEN (2016)

As cadeias de produção agroindustriais são compostas de diversos segmentos, que vão desde a produção de insumos, a fabricação de matéria-prima, a industrialização do produto,

a distribuição e o consumo do produto final. Tais componentes estão inseridos num ambiente institucional regido por leis e normas e formado por organizações de interesse público e privado que atuam ao longo da cadeia (GOLLO *et al.*, 2010).

A cadeia produtiva da soja inicia com a produção de sementes, revenda de máquinas, equipamentos, fertilizantes, corretivos, defensivos agrícolas e combustíveis. Após a produção do grão, verificam-se o armazenamento da soja em grãos e a indústria de transformação do grão em óleo e farelo, até o consumo final do produto (GOLLO *et al.*, 2010).

De acordo com Cavalett (2008), a cultura da soja é alternada com a do milho ou do trigo na maior parte das propriedades. Nas regiões Centro-Oeste e Norte (áreas de cerrado e floresta Amazônica), a soja é produzida principalmente em grandes propriedades (entre 300 e 50000 hectares) em um sistema de monocultura com uso intensivo de tecnologia e recursos não renováveis externos. Nestas grandes fazendas, a média de empregos é mais baixa devido ao alto grau de mecanização das lavouras (SCHLESINGER *et al.*, 2006).

Já na região Sul, que é a tradicional região produtora de soja desde a década de 60, a grande maioria das propriedades é pequena (menos de 50 ha) e a produção agrícola é diversificada e administrada por agricultores familiares. Nesta região, alguns produtores já introduziram o manejo orgânico para a produção de soja. No Rio Grande do Sul, um estudo recente coordenado pela Universidade de São Paulo, a pedido do Ministério do Desenvolvimento Agrário, abrangendo o período 1995-2002, aponta que a agricultura familiar ainda era responsável por 58% da soja produzida no estado (SCHLESINGER *et al.*, 2006).

### **2.2.2 Processo de extração do óleo de soja**

Em uma planta de processamento de extração de óleo de soja, a soja recebida é removida dos caminhões através de um tombador para uma moega de recepção. Desta, a soja é transferida para um silo pulmão do qual os grãos são levados a uma seção de pré-limpeza onde as impurezas são removidas. Em seguida, os grãos são secos antes de serem transferidos aos silos de estocagem. A soja vinda dos silos pode ser: a) seca e aquecida, se forem descascadas para obter-se farelo de alta proteína, ou b) diretamente enviada à preparação. Na seção de preparação, a soja é pesada e limpa em separadores gravimétricos, por peneiramento e removidas as partículas metálicas através de separador magnético (DORSA, 2004).

O processo de extração mecânica de óleos vegetais compreende as fases de limpeza da semente, descascamento, pesagem, moagem, cozimento, prensagem, filtração de óleo e moagem da torta (massa). O processo de extração de óleo vegetal em micro-usina torna possível

trabalhar com diversas sementes oleaginosas (principalmente aquelas com altos teores de óleo) (FERREIRA, 2014).

O dossiê técnico elaborado pelo Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília fez uma descrição detalhada das características de cada uma dessas fases e serão apresentadas de acordo com Carvalho (2007):

1. Limpeza da semente: a semente a ser processada deve estar livre de matérias estranhas que podem prejudicar os equipamentos e reduzir o rendimento de óleo. Para esta etapa são utilizadas peneiras.

2. Descascamento de sementes: são utilizados equipamentos para retirada das cascas como quebradores e peneiras de separação.

3. Pesagem: é realizada para controle do rendimento obtido. Pode se realizada antes do descascamento, mas o volume será maior.

4. Moagem: utilizada para facilitar o cozimento e a prensagem. A etapa do descascamento de sementes pode ser suficiente em alguns casos. Em sementes com altos teores de óleo, pode-se dispensar a moagem.

5. Cozimento: realizada em tachos cozedores, onde o controle da temperatura, umidade e o tempo que a semente permanece no equipamento tem por finalidade liberar as partículas de óleo contidas nos invólucros celulares. O cozimento controlado também permite eliminar as toxinas. O cozedor é construído com câmaras de vapor saturado, entretanto, no caso de pequenas produções, pode ser realizado no fogo direto, sem a necessidade de caldeira para geração de vapor.

6. Prensagem: pressão para expulsão do óleo. Pode ser contínua ou descontínua. Na prensagem contínua, a massa é comprimida por um eixo helicoidal que gira dentro de um recipiente com aberturas por onde sai o óleo. Na prensagem descontínua, a massa é prensada por um cilindro hidráulico dentro do recipiente. Esse último é muito utilizado na extração de óleo de mamona "a frio", pois seu funcionamento permite operar a baixas temperaturas.

7. Filtração do óleo: partículas da massa presentes no óleo devem ser separadas antes da estocagem. Utiliza-se filtro prensa, filtro de placas verticais e, eventualmente, peneiras vibratórias.

8. Moagem da torta: após a extração do óleo, a massa residual (torta) pode ser moída para homogeneizar a sua granulometria. A moagem é feita em moinho tipo martelo com telas reguláveis.

A obtenção do óleo por meio de solvente é um processo mais caro porém mais eficiente na extração pois o teor residual de óleo na torta é mais baixo. Nesse processo, as

plantas são imersas no solvente adequado (acetona ou qualquer outro derivado do petróleo), e a separação realiza-se quimicamente, pela destilação em temperaturas especiais que causam somente a condensação do óleo e não dos solventes (CARVALHO, 2007).

No processo de extração, o óleo é extraído da soja laminada em um extrator contínuo por percolação, usando hexano como solvente. A solução de óleo em solvente é então transferida a um sistema de recuperação de solvente, no qual o solvente é removido, deixando o óleo totalmente livre do mesmo; os vapores de solvente são condensados e retornam ao processo (DORSA, 2004).

O farelo com solvente é enviado ao sistema de dessolventização no qual, ou por aquecimento com vapor direto e indireto, ou por flasheamento e tratamento a quente sob vácuo, o solvente é removido do farelo. Durante a dessolventização, o índice de proteína dispensável é controlado (DORSA, 2004).

O farelo dessolventizado é seco, resfriado e transferido para a seção de tratamento onde é moído, estocado em silos e finalmente ensacado e embarcado. O óleo bruto é misturado com uma determinada percentagem de água quente para flocular os fosfatídeos (lecitina), que são a seguir removidos em uma centrífuga; o óleo é então seco, resfriado e transferido ao tanque de estocagem de óleo. A lecitina bruta separada é seca, sob vácuo e aquecimento suave, e então é resfriada e embalada em latões ou tambores (DORSA, 2004).

Segundo Castejon (2010), a lecitina de soja é formada por um complexo de fosfolipídios que pode conter ácido graxo, fósforo, inositol e colina, que são utilizados para construir parte dos tecidos nervosos e cerebrais. As lecitinas podem ser extraídas e modificadas por um processo designado como fracionamento, que consiste na mistura do óleo em álcool (geralmente etanol). Alguns fosfolipídios têm boa solubilidade no etanol (por exemplo, a fosfatidilcolina), enquanto que outros fosfolipídios se mostram insolúveis no mesmo solvente.

### **2.2.3 Processo de refino do óleo de soja**

O óleo de soja recebido na planta é transferido dos caminhões através de bombas centrífugas e então é enviado aos tanques de estocagem de óleo bruto. O óleo é transferido dos tanques de estocagem para os tanques dotados de agitação para homogeneização do produto. Destes tanques, o óleo é enviado para o processo que inclui as etapas de neutralização, branqueamento e desodorização que são realizadas em sequência. O óleo desodorizado é enviado ao tanque de produto acabado que alimenta o processo de enlatamento (DORSA, 2004).

O processo de degomagem tem a finalidade de remover do óleo bruto os fosfatídeos, dentre eles a lecitina, que possui valor comercial, as proteínas e as substâncias de soja coloidais. A degomagem reduz a quantidade de álcali a ser utilizado durante a subsequente etapa de neutralização. A quantidade de fosfatídeos no óleo bruto de soja pode alcançar teor em torno de 3%. Os fosfatídeos e as substâncias coloidais chamadas “gomos”, na presença de água, são facilmente hidratáveis e tornam-se insolúveis no óleo, o que possibilita sua remoção (EMBRAPA, 2015).

O método de degomagem mais utilizado consiste na adição de 1% a 3% de água ao óleo bruto aquecido a 60 - 70°C, sob agitação constante, durante 20 a 30 minutos. O precipitado formado é removido do óleo por centrifugação a 5000 rpm - 6000 rpm. As gomas, assim obtidas, que contém 50% de umidade, são secas sob vácuo (aproximadamente 100 mm de Hg de pressão) à temperatura de 70°C a 80°C (EMBRAPA, 2015).

O produto denominado lecitina comercial, que é extraída nessa etapa, consiste em cerca de 60% da mistura de fosfatídeos (lecitina, cefalina e fosfatidilinositol), 38% de óleo e 2% de umidade (EMBRAPA, 2015).

A degomagem pode ser efetuada também de maneira contínua, injetando água ao óleo aquecido a 60°C. O tempo de hidratação é, nesse caso, reduzido a alguns minutos. Um outro método de degomagem utiliza de 0,1% a 0,4% de ácido fosfórico numa concentração de 85%, que é misturado com o óleo bruto à temperatura de 60°C a 65°C, seguido, às vezes, pela adição de 0,2% de terra diatomácea ou terra branqueadora. A separação das gomas se dá por filtração ou centrifugação (EMBRAPA, 2015).

Enquanto a degomagem com água remove usualmente de 70% a 80% dos fosfatídeos presentes no óleo bruto, o tratamento com ácido fosfórico permite a remoção de 90% das gomas, mas a lecitina resultante é impura (EMBRAPA, 2015).

A neutralização consiste na adição de solução aquosa de álcalis, tais como, hidróxido de sódio, ou às vezes carbonato de sódio, e elimina do óleo de soja degomado os ácidos graxos livres e outros componentes definidos como “impurezas” (proteínas, ácidos graxos oxidados e produtos resultantes da decomposição de glicerídeos). O processo é acompanhado por branqueamento parcial do óleo. A neutralização ocorre na interfase do óleo e da solução alcalina. Sendo essas fases não intersolúveis, a neutralização exige uma dispersão da solução alcalina no óleo (EMBRAPA, 2015).

## 2.2.4 Biodiesel

Biocombustível é um combustível produzido a partir de biomassa. São classificados como biocombustíveis o biodiesel, o biogás e o etanol de cana de açúcar. O biodiesel é um produto resultante de uma reação entre um óleo vegetal ou animal e um álcool. É conhecido quimicamente como éster metílico ou etílico de ácidos graxos, dependendo do álcool utilizado no processo (FERREIRA, 2014).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - PNPB, define biodiesel como um “combustível obtido a partir de misturas, em diferentes proporções, de diesel e éster de óleos vegetais”.

O biodiesel, por ser um combustível derivado de fontes renováveis, tornou-se uma alternativa à dependência do petróleo bem como um novo mercado para as oleaginosas. Existem várias espécies no Brasil que podem produzir biodiesel. Entre elas estão a palma do dendê, o girassol, a soja, o babaçu, a mamona, entre outras (KNOTHE *et al.*, 2006). Por ser biodegradável, não tóxico e praticamente livre de enxofre e aromáticos, é considerado um combustível ecológico.

A grande extensão territorial, a variedade de clima e solo, e uma diversificada opção de oleaginosas como matéria-prima para produção de biodiesel, permite ao Brasil despontar como o país com as melhores oportunidades de atender à demanda nacional e mundial de energia renovável, tornando-se o maior exportador desse combustível (FERREIRA, 2014).

Na Tabela 1, pode-se observar o consumo de matéria-prima por região.

Tabela 1 - Consumo de matéria-prima por região

Matéria-prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	84,93%	56,76%	89,01%	40,09%	71,62%
Gordura Bovina	15,07%	23,63%	9,12%	55,84%	25,53%
Óleo de Algodão		14,24%	0,86%		
Outros Materiais Graxos		1,85%		0,14%	0,78%
Óleo de Fritura usado		0,42%	0,75%	1,87%	0,52%
Gordura de Porco			0,03%		1,55%
Gordura de Frango			0,23%		
Óleo de Palma/Dendê		3,10%		2,06%	

Fonte: ANP (2016)

Em 2015, a capacidade nominal para produção de biodiesel B (100) no Brasil era de cerca de 7,4 milhões de m<sup>3</sup> (20,4 mil m<sup>3</sup>/dia). A queda na produção da Região Norte de 21,7% foi mais que compensada pelas altas registradas nas regiões Nordeste, Sudeste, Sul e Centro-Oeste de 35%, 9,1%, 11,3% e 18,8%, respectivamente.

Segundo a ANP, em 2016, foram produzidos 3,9 bilhões de litros de biodiesel no Brasil, o que representa um aumento de 15% sobre 2014. Desde 2005, ano de implantação do PNPB, até dezembro de 2015, já foram produzidos 21,3 bilhões de litros deste biocombustível.

Atualmente, o Brasil consome cerca de 58 bilhões de l/ano de diesel e, segundo as estatísticas da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – ABIOVE, o aumento de 7% de biodiesel no diesel geraria uma economia de R\$ 2,3 bilhões para a Petrobrás no ano de 2014 e aumentaria o consumo de biodiesel em 1,2 bilhão de litros por ano (ABIOVE, 2016).

Com esses números, o Brasil mantém-se como o segundo maior produtor e consumidor de biodiesel no *ranking* internacional, antecedido pelos Estados Unidos da América, e sucedido por Alemanha e Argentina (MME, 2016).

Em 23 de março de 2016, foi sancionada a Lei nº 3.263 (BRASIL, 2016), que alterou o percentual mandatório de biodiesel para 8% B (8), 9% B (9) e 10% B (10) em até doze, vinte e quatro e trinta e seis meses, respectivamente após a data de promulgação desta Lei.

Para atestar a qualidade do biodiesel, a ANP, indica métodos de ensaios baseados em normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e em normas internacionais como da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), que regulamenta a produção de biodiesel nos Estados Unidos, da *International Organization for Standardization* (ISO), e da norma europeia do *Comité Européen de Normalisation* (CEN).

## **2.2.5 Processo de produção de biodiesel**

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos como o craqueamento, a esterificação ou transesterificação.

O processo mais utilizado atualmente para obtenção de biodiesel é o de transesterificação, também denominado alcoólise, pois usa baixas temperaturas, podem ser empregados diferentes tipos de catalisadores, sendo os mais comuns, o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio. Os agentes transesterificantes são álcoois comuns, como o etanol e o metanol. Deste modo, diminui os custos de produção e viabiliza o processo (FERREIRA, 2014).

Em condições amenas de temperatura e pressão, a transesterificação exige a presença de um catalisador, que pode ser tanto de natureza ácida como básica. A reação de transesterificação é de caráter reversível, sendo necessário um excesso de álcool na reação para aumentar o rendimento de alquil ésteres (biodiesel) e permitir a formação de uma fase separada de glicerol (VALLE, 2009; FERREIRA, 2014).

Os principais fatores que influenciam a reação de transesterificação são: o tipo de óleo, o tipo de álcool, a razão molar óleo/álcool, a quantidade e o tipo de catalisador, bem como o tempo de reação (SANTOS, 2008).

As substâncias não transesterificantes presentes no óleo, quando em teores maiores que 2%, afetam a qualidade do biocombustível contribuindo para o depósito de materiais em bicos injetores, aumento da viscosidade, e conseqüentemente aumento da capacidade de cristalização do biodiesel a baixas temperaturas (TECBIO, 2006 *apud* CANDEIA, 2008).

O álcool mais utilizado na obtenção do biodiesel é o metanol, que promove melhores rendimentos. Porém, considerando que o Brasil é um dos maiores produtores de álcool etílico (etanol) no mundo e que o etanol é um álcool 100% verde, há um estímulo para a substituição do metanol pelo etanol. (FERREIRA; CHAVES NETO, COSTA, 2014).

Conforme Knothe *et al.*, (2006 *apud* VALLE, 2009), para se maximizar a reação de transesterificação, o álcool utilizado deve ser livre de umidade e o conteúdo de AGL do óleo vegetal não deve ultrapassar 0,5%. A ausência de umidade no meio reagente é importante porque ela pode proporcionar a hidrólise ácida de ésteres alquílicos e triglicerídeos e aumentar a quantidade de AGL, com a subsequente formação de sabão.

Segundo Santos (2008), a catálise homogênea<sup>2</sup> em meio alcalino é a rota tecnológica predominante no meio industrial para a produção de biodiesel devido a sua rapidez e facilidade que tornam esta opção economicamente viável. O catalisador básico mais utilizado é o hidróxido de sódio (NaOH), conhecido como soda cáustica. Também pode ser utilizado o hidróxido de potássio (KOH). É indicado usar cerca de 0,5% de um catalisador em relação ao peso do óleo. Catalisadores básicos, como os citados acima, aceleram a reação em torno de 4 mil vezes a mais que catalisadores ácidos, como o ácido clorídrico (HCl).

No entanto, a utilização de catalisadores básicos promove um maior nível de saponificação no processo, pois o catalisador reage com os ácidos graxos livres do óleo, formando sabão. A cada 1% em peso de soda cáustica usada como catalisador, cerca de 7% em peso de sabão serão originados (VALLE, 2009).

A reação de transesterificação deve ser conduzida em um reator com agitação. No entanto, uma agitação muito enérgica pode provocar a formação de sabão, resultando em uma emulsão de difícil separação. A temperatura do processo pode ser ambiente ou até 70° C, para que não haja desprendimento do álcool por evaporação. Quanto maior a temperatura, menor é o tempo de reação. Temperaturas fixadas em 45° apresentam bons rendimentos para o processo.

---

<sup>2</sup> Catálise homogênea – é uma reação cujo catalisador e os reagentes constituem um sistema monofásico, ou seja, é uma mistura homogênea.

Uma mistura entre o álcool e o catalisador deve ser preparada e adicionada ao óleo previamente aquecido (para sistemas que empregam aquecimento). O tempo reacional varia de acordo com a matéria-prima, álcool e catalisador utilizados, mas a reação é considerada completa quando há um retorno à coloração original após o escurecimento da mistura (FERREIRA, 2014).

Após a reação de transesterificação que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação ou por centrifugação (SALVADOR *et al.*, 2009).

A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa e que dá origem ao biodiesel é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas (SALVADOR *et al.*, 2009).

A decantação da mistura deve ser feita para que ocorra a separação dos produtos obtidos. A fase superior corresponde ao produto principal, o biodiesel. Já na fase inferior, encontram-se: glicerina (subproduto da reação), resíduo de catalisador, excesso de álcool que não reagiu, água, sabão formado durante a reação e alguns traços de ésteres e glicerídeos (AGEITEC, 2015).

O biodiesel obtido deve ser purificado para remoção de resíduo de catalisador. Uma alternativa é a lavagem com água quente para a remoção de impurezas. Quando o catalisador utilizado é básico, a lavagem com água acidificada (0,5% HCl) neutraliza o catalisador. A fase aquosa pode ser separada dos ésteres por decantação e posterior aquecimento para secagem e remoção da umidade (AGEITEC, 2015).

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo aborda-se a metodologia adotada para realização da análise exergética dos processos: produção agrícola da soja (cultivo), extração do óleo de soja, refino do óleo de soja, produção do biodiesel.

Para análise dos processos de refino do óleo de soja e para produção do biodiesel por mistura binária de sebo bovino e óleo de soja, foi realizado um estudo de caso que enquanto método de pesquisa tem o propósito de promover tanto a construção, teste e ampliação de teorias, quanto a exploração e melhor compreensão de um fenômeno em seu contexto real tratando-se, portanto, de uma abordagem de pesquisa qualitativa. Dessa forma, os dados utilizados foram cedidos pela usina de biodiesel bem como coletados através de visita técnica.

Ganga (2012) define estudo de caso como uma pesquisa empírica, baseada em evidências qualitativas e quantitativas que investigam um fenômeno contemporâneo inserido no contexto de vida real.

Com o objetivo de comparar a eficiência exergética do processo de produção do biodiesel, desde a obtenção da biomassa até o biocombustível, os dados referentes aos processos de produção agrícola da soja e extração do óleo de soja foram coletados da literatura.

Dados referentes à obtenção do sebo bovino não foram encontrados na literatura e, por isso, não foi possível comparar também este processo com os demais abordados neste trabalho.

#### 3.1 Coleta de dados

A usina de biodiesel, alvo de estudo dessa dissertação, foi inaugurada em 6 de abril de 2009. Em 2012, a expansão da sua unidade representou um investimento de R\$ 28 milhões. Atualmente, a unidade tem capacidade instalada de 152 milhões de litros/ano de biodiesel, um acréscimo de 40% em sua capacidade (108,6 milhões de litros/ano), que inicialmente era 57 milhões de litros/ano. A usina está instalada no estado de Minas Gerais e está alinhada ao mercado potencial para o biodiesel no Estado que é o segundo maior consumidor do país.

A fim de conhecer todo o processo produtivo da usina de biodiesel considerada neste trabalho, foi feito um levantamento dos parâmetros físicos e químicos necessários para análise exergética.

Os parâmetros para os cálculos variaram de acordo com a etapa do processo da usina. Os parâmetros analisados foram: as temperaturas, as massas de entrada e saída em cada

etapa e propriedades físicas e químicas dos reagentes e produtos.

Os dados citados foram obtidos através de documentos cedidos pela usina e visita técnica realizada.

### 3.2 Metodologia de análise exergética

A metodologia adotada consistiu em realizar a análise exergética dos processos de refino químico do óleo de soja e produção do biodiesel por mistura binária de óleo de soja e sebo bovino. Ambos processos, foram analisados tomando por base os dados cedidos por uma usina de biodiesel localizada em Minas Gerais.

Com o objetivo de comparar a eficiência exergética antes e após o processo de produção do biodiesel, optou-se por calcular a exergia dos processos de produção agrícola da soja e extração do óleo de soja utilizando dados da literatura científica. Nos próximos tópicos, serão abordados os cálculos utilizados tanto para a análise dos processos reais como dos processos realizados com dados da literatura.

Cabe ressaltar que, embora o processo de produção do biodiesel analisado utilize uma mistura binária de óleo de soja e sebo bovino, os dados referentes ao processo de produção do sebo não foram encontrados e, portanto, a comparação foi realizada somente com os dados referentes ao processo de produção e extração do óleo de soja que foram encontrados em trabalhos como o de Cavalett (2008) que analisou o ciclo de vida da soja.

Na Figura 2, é apresentada uma visão geral da sequência de etapas da metodologia adotada para a análise do processo de refino químico do óleo de soja e produção do biodiesel.

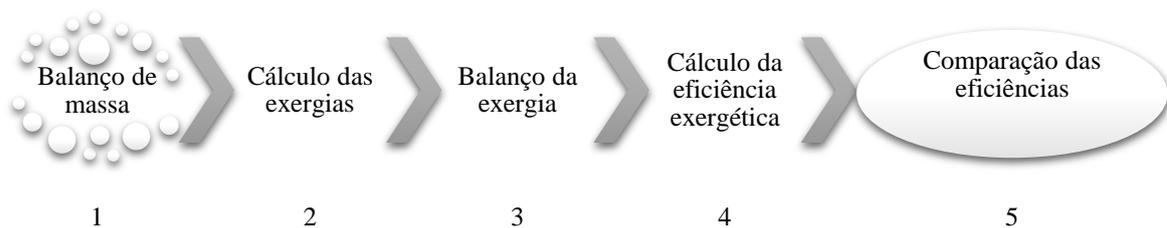


Figura 2 - Etapas do método  
Fonte: produção própria

Para melhor compreensão das etapas seguidas, foi descrito como cada uma delas foi realizada para cada volume de controle nos tópicos que se seguem.

### 3.2.1 Trabalho consumido no processo de refino do óleo e produção do biodiesel

De acordo com Moran e Shapiro (2006) a exergia associada a uma corrente de matéria é o trabalho máximo que pode ser obtido conforme a corrente alcança o estado morto, enquanto há transferência de calor com o ambiente a  $T_0$ . O trabalho desenvolvido é totalmente disponível para erguer um peso (trabalho mecânico), ou, de forma equivalente, como trabalho elétrico.

Para avaliar a exergia associada a um fluxo no estado dado por  $h$ ,  $s$ ,  $V$  e  $z$  deve-se analisar um fluxo que alimenta um volume de controle que opera em regime permanente. Na saída do volume de controle, as respectivas propriedades são as correspondentes ao estado morto:  $h_0$ ,  $s_0$ ,  $V_0=0$  e  $z_0=0$ .

Quanto ao volume de controle, os balanços de energia e entropia são dados, respectivamente pelas equações (3) e (4):

$$0 = Q_{vc} - W_{vc} + m \left[ (h - h_0) - T_0(s - s_0) + \frac{(v^2 - (0^2))}{2} + g(z - 0) \right] \quad (3)$$

$$0 = \frac{Q_{vc}}{T_0} + m(s - s_0) + \sigma_{vc} \quad (4)$$

onde:

$Q_{vc}$  = transferência de calor no volume de controle

$W_{vc}$  = trabalho no volume de controle

$m$  = massa

$h$  = entalpia específica

$h_0$  = entalpia específica de referência

$T_0$  = temperatura de referência

$s$  = entropia específica

$s_0$  = entropia específica de referência

$V$  = volume

$g$  = aceleração da gravidade

$z$  = altura

$\sigma_{vc}$  = taxa de geração de entropia no interior do volume de controle

Eliminando  $Q_{vc}$  entre as equações (3) e (4), o trabalho desenvolvido por unidade de massa é apresentado na equação (5):

$$\frac{W_{vc}}{m} = \left[ (h - h_0) - T_0(s - s_0) + \frac{v^2}{2} + gz \right] - T_0 \left( \frac{\sigma_{vc}}{m} \right) \quad (5)$$

onde:

$\frac{v^2}{2}$  = se refere à energia cinética

$gz$  = se refere à energia potencial

O valor do termo entre [ ] na equação (5) é determinado por dois estados: o estado de referência e o estado morto. Entretanto, o valor do termo de produção de entropia que não pode ser negativo, depende da natureza do fluxo. Portanto, o trabalho máximo teórico que pode ser desenvolvido por unidade de massa, corresponde ao valor zero para produção de entropia, ou seja, quando o fluxo através do volume de controle é internamente reversível.

O cálculo do trabalho consumido em cada etapa dos processos de refino químico do óleo de soja e produção do biodiesel foi realizado de acordo com a equação (6):

$$W = m \cdot c_p \cdot (T_1 - T_0) \quad (6)$$

onde:

$W$  = Trabalho (kJ)

$m$  = massa (kg)

$c_p$  = Capacidade térmica a pressão constante (kJ/kg.K)

$T_1$  = Temperatura final (K)

$T_0$  = Temperatura no estado de referência (K)

### 3.2.2 Balanço de massa e exergia

O balanço de massa para volumes de controle é apresentado considerando o fluxo de entrada de massa  $e$  e de saída  $s$ . Quando aplicado a um volume de controle, como pode ser observado na Figura 3, o princípio de conservação de massa estabelece que

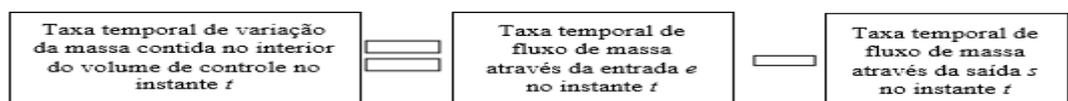


Figura 3 - Princípio da conservação de massa  
Fonte: Adaptado de Moran e Shapiro (2006)

Representando a massa contida no volume de controle no instante  $t$  por  $m_{vc}(t)$ , o enunciado da conservação de massa apresentado na Figura 3 pode ser expresso matematicamente pela equação (7):

$$\frac{dm_{vc}}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s \quad (7)$$

onde:

$\frac{dm_{vc}}{dt}$  = taxa temporal da variação de massa do volume de controle

$\dot{m}_e$  = vazão mássica na entrada (kg/s)

$\dot{m}_s$  = vazão mássica na saída (kg/s)

Em geral, podem existir vários locais na fronteira através das quais a massa entra ou sai e isso pode ser levado em conta através do somatório conforme equação (8):

$$\sum_e m_e = \sum_s m_s \quad (8)$$

onde:

$m_e$  = massa que entra

$m_s$  = massa que sai

Sistemas de engenharia podem ser considerados como estando em regime permanente, indicando que nenhuma das propriedades se altera com o tempo. Para um volume de controle em regime permanente a identidade da matéria no interior do volume de controle varia continuamente, mas a quantidade total presente em qualquer instante permanece constante, assim  $dm_{vc}/dt = 0$ , ou seja, a vazão mássica nas entradas e saídas são iguais.

### 3.2.3 Cálculo das exergia

Nesta sessão é apresentada a metodologia de cálculo da exergia de compostos de origem biomássica.

#### Cálculo da exergia química dos compostos biomássicos

A exergia química específica dos compostos biomássicos é calculada pela equação

(9):

$$e^{ch} = \beta \cdot PCI \quad (9)$$

onde:

$e^{ch}$  = exergia química específica (kJ/kg)

$\beta$  = coeficiente (adimensional)

$PCI$  = Poder Calorífico Inferior (kJ/kg)

O coeficiente  $\beta$  pode ser calculado por diferentes expressões dependendo da fase e composição química das substâncias. Para substâncias biomássicas líquidas, como o biodiesel, glicerina, AGL e TG é usada a equação (10):

$$\beta = 1,0374 + 0,0159 \frac{H}{C} + 0,0567 \frac{O}{C} \quad (10)$$

onde:

$H$  = Hidrogênio

$C$  = Carbono

$O$  = Oxigênio

### **Cálculo da porcentagem mássica do óleo de soja, da gordura de sebo bovino, do biodiesel, da glicerina e do AGL**

O cálculo da porcentagem mássica do carbono, do hidrogênio e do oxigênio presentes no óleo de soja, no sebo bovino e no biodiesel foi feito baseando-se na composição molar, que é a mesma tanto para o óleo quanto para o biodiesel, nos grupos constitutivos e no número de átomos de cada composto.

A porcentagem mássica do carbono, hidrogênio e oxigênio presentes na glicerina e no AGL foram calculadas a partir do peso molecular e da fórmula química de cada um. Esses dados já são conhecidos na literatura.

As exergias específicas do metanol, dos insumos HCl, Metilato de Sódio, H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bem como as exergias referentes a eletricidade, trabalho mecânico e vapor foram calculadas de acordo com a equação (2), apresentada previamente no Capítulo 2.

Para as substâncias para as quais não foi possível encontrar os valores de entropia e entalpia tabelados, foram realizados cálculos conforme equações (11) e (12):

$$\Delta h = c_p(T_1 - T_0) \quad (11)$$

$$\Delta s = c_p * \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) \quad (12)$$

Os processos encontrados na natureza têm algum grau de irreversibilidade. Somente no plano ideal são possíveis processos que não geram atrito nem transferência de calor.

Nesse sentido, as irreversibilidades para um sistema ou volume de controle podem ser quantificadas através da equação (13):

$$0 = \sum_j \dot{E}_{qj} - \dot{W}_{vc} + \sum_e \dot{E}_{fe} - \sum_s \dot{E}_{fs} - \dot{E}_d \quad (13)$$

tal que:

$$\dot{E}_{qj} = \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) Q_j \quad (14)$$

e sendo:

$$\dot{E}_{fe} = \dot{m}_e e_{fe}$$

$$\dot{E}_{fs} = \dot{m}_s e_{fs}$$

onde:

$\dot{E}_{qj}$  = taxa de transferência de calor

$\dot{W}_{vc}$  = taxa de trabalho do volume de controle

$\dot{E}_{fe}$  = taxa de exergia do fluxo de entrada

$\dot{E}_{fs}$  = taxa de exergia do fluxo de saída

$\dot{m}$  = vazão mássica

Em casos em que há uma única entrada e uma única saída, o balanço da taxa de exergia, em regime permanente, se reduz à equação (15):

$$0 = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{vc} + \dot{m}(e_{f1} - e_{f2}) - \dot{E}_d \quad (15)$$

Considerando que  $\dot{Q}_{vc} = \dot{W}_{vc} = 0$ , e que os efeitos de movimento cinético e de gravidade são desprezíveis, a exergia destruída específica ou irreversibilidade dos processos analisados foi calculada de acordo com a equação (16):

$$e_d = \sum e_e - \sum e_s \quad (16)$$

onde:

$e_d$  = Exergia específica destruída (kJ/kg)

$e_e$  = Exergia específica que entra (kJ/kg)

$e_s$  = Exergia específica que sai (kJ/kg)

### Cálculo do Poder Calorífico

O poder calorífico é uma característica importante de um combustível, pois trata-se de um indicativo da quantidade de calor liberada durante a combustão completa do combustível. Este indicador pode ser obtido experimentalmente ou em forma analítica desde que seja conhecida a composição química elementar da substância (ARREDONDO, 2009 *apud* FERREIRA, 2014).

O Poder Calorífico Inferior (PCI) e o Poder Calorífico Superior (PCS) de combustíveis líquidos podem ser encontrados conforme proposto por Arredondo (2009) que calcula o PCI assumindo que a água formada do hidrogênio que faz parte da composição do combustível encontra-se na fase vapor e usa a seguinte relação conforme equação (17):

$$PCI = PCS - 0,0894 * 2242,3 * H \quad (17)$$

onde:

$PCI$  = Poder Calorífico Inferior

$PCS$  = Poder Calorífico Superior

O valor 2.442,3 kJ/kg corresponde à entalpia de vaporização da água à pressão de 1 bar e o cálculo do  $PCS$  é feito de acordo com a equação (18):

$$PCS = 349,1C + 1178,3H + 100,5S - 103,4O - 15,1N - 21,1A \quad (18)$$

onde:

$C$  = Carbono

$H$  = Hidrogênio

$S$  = Enxofre

$O$  = Oxigênio

$N$  = Nitrogênio

$A$  = Cinzas

O  $PCS$  e  $PCI$  tem unidades em kJ/kg e os valores para  $C$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $O$ ,  $N$  e  $A$  são escritos em porcentagem.

### **Balanço Exergético**

Considerando a exergia de todos os fluxos que entram e que saem da usina, pode-se fazer o balanço de exergia de acordo com a equação (19).

$$e_o + e_{in} + e_{H_2O} + e_w = e_p + e_{sp} + e_R + e_d \quad (19)$$

onde:

$e_o$  = exergia do óleo

$e_{in}$  = exergia dos insumos (metanol, água e  $H_3PO_4$ )

$e_{H_2O}$  = exergia da água usada na lavagem do biodiesel

$e_w$  = exergia do trabalho mecânico.

$e_p$  = exergia do produto (biodiesel)

$e_{sp}$  = exergia dos subprodutos (glicerina, AGL, metanol recuperado e  $Na_2SO_4$ )

$e_R$  = resíduos

$e_d$  = exergia destruída ou irreversibilidade.

### **Cálculo das Eficiências Exergéticas para Produção de Biodiesel**

A equação (20) mostra a definição de eficiência, segundo Arredondo, Oliveira Junior e Benjumea (2012), usada para avaliar a usina de biodiesel ( $\eta_e$ ):

$$\eta_e = \frac{e_p}{e_o + e_{In} + \Delta e_{metanol} + e_w + \Delta e_{H_2O}} \quad (20)$$

onde:

$\Delta e_{metanol}$  = exergia do metanol consumido na reação de transesterificação

$\Delta e_{H_2O}$  = exergia da água evaporada na lavagem do biodiesel.

### 3.3 Metodologia de análise exergética da produção agrícola da soja

Para a realização da análise proposta existe a necessidade de uma série de dados quantitativos relacionados ao consumo de insumos e recursos naturais associados às várias etapas da produção agrícola da soja. É necessário conhecer o consumo anual dos principais materiais, energia, equipamentos, mão-de-obra, serviços, entre outros.

A caracterização de cada uma das etapas da produção é realizada através da identificação dos componentes principais do sistema, das entradas e saídas de materiais, energia e exergia.

O desenvolvimento deste trabalho foi baseado na análise da variação da disponibilidade exergética ocorrida entre os insumos utilizados e os produtos do sistema agrícola. Sendo assim, foram quantificados e qualificados os fluxos de matéria e exergia envolvidos no mesmo.

Os principais serviços e insumos considerados na avaliação desta análise foram: os combustíveis utilizados nas diversas atividades do sistema produtivo (transporte, gradagem, aragem, corte, picagem, ensilagem e demais), os fertilizantes e o calcário; e como produto considerar-se-á a quantidade de massa seca da soja por unidade de área. Há que se considerar que fatores como variações sazonais, regionais e tecnológicas afetam significativamente esta avaliação.

Em sistemas de produção agrícola, geralmente destacam-se as variações da produtividade em função: da latitude, das condições naturais da área de plantio (fertilidade do solo e pluviometria) e da tecnologia empregada. No transporte, destacam-se as variações da sua eficiência em função: da dimensão da área plantada, das produtividades das culturas, das distâncias médias das lavouras ao silo de armazenagem, das condições de operação da frota utilizada para o transporte e da eficiência específica do consumo de combustível dos diferentes veículos utilizados nestas atividades (ALTAMIRANO, 2013). Foram desconsideradas neste sistema as exergias da luz do sol, da água e de outros insumos naturalmente presentes no local pela sua disponibilidade na natureza e a exergia do trabalho humano, para que seja focada a análise nas exergias dos insumos utilizados para o cultivo do grão.

Os valores de exergia específica dos componentes foram obtidos de Szargut (1988). Alguns insumos são caracterizados por serem misturas de diferentes substâncias como, por exemplo, o superfosfato simples.

Portanto, foi considerada a soma das parcelas das diferentes substâncias para a definição da exergia específica de substâncias compostas. Para o cálculo da disponibilidade

exergética da soja baseou-se em Szargut (1988) como referência para a determinação da exergia química das partes estruturais desta biomassa. Conforme equação (21):

$$\frac{e^{ch}}{PCI} = \frac{1,0412 + 0,212(Z_{H_2}/Z_c) - 0,249(Z_{O_2}/Z_c)[1 + 0,7884(Z_{H_2}/Z_c)] + 0,045(Z_{N_2}/Z_c)}{[1 - 0,3035(Z_{O_2}/Z_c)]} \quad (21)$$

onde:

$e^{ch}$  = exergia química específica (kJ/kg)

$Z_{H_2}$  = Fração de hidrogênio

$Z_{O_2}$  = Fração de oxigênio

$Z_c$  = Fração de carbono

$Z_N$  = Fração de nitrogênio

$PCI$  = Poder Calorífico Inferior (kJ/kg)

Para a realização da análise exergética da produção agrícola da soja e extração do óleo foram levantados os dados de *inputs* e *outputs* do processo.

No documento “*Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus*”, desenvolvido pelo NREL (1998), são fornecidos importantes dados específicos para a extração de óleo de soja a partir de diversos diagramas de processos detalhados. Este documento foi usado como fonte de dados para o balanço de massa e energia na extração de óleo de soja.

Considerou-se a produtividade da soja de 2882,0 kg por hectare para o ano de 2015, conforme dados obtidos do MAPA (2016).

Os cálculos de eficiência exergética dos subsistemas relativos à produção agrícola da soja e à extração do óleo seguiram a metodologia proposta para os processos de refino químico da soja e produção industrial do biodiesel. Algumas considerações foram realizadas a fim de facilitar os cálculos e tornar a comparação das eficiências exergéticas dos subsistemas viável, uma vez que os dados dos subsistemas de produção agrícola da soja e extração do óleo foram obtidos na literatura científica e os dados referentes ao refino do óleo e produção do biodiesel foram coletados em usina de biodiesel.

### 3.4 Considerações gerais

As eficiências exergéticas foram formuladas para cada etapa de maneira

independente.

Durante a visita técnica houve dados que não puderam ser coletados. Então, foram feitas algumas considerações para suprir a necessidade de alguns cálculos. De maneira geral, listam-se as condições que foram consideradas:

1. O processo de produção da usina de biodiesel e, por isso, considerou-se que o processo ocorre em regime permanente;
2. A composição em ácidos graxos do óleo bruto é igual a composição em ácidos graxos do óleo neutralizado, e do óleo refinado;
3. Devido à falta de valores tabelados de algumas propriedades na literatura, alguns valores foram utilizados com aproximação de substâncias com valores semelhantes.

### **3.5 Aplicação da metodologia de cálculo em cada subsistema**

Para os subsistemas de refino do óleo de soja e produção do biodiesel foram aplicados os volumes de controle em cada etapa identificando os fluxos de massa e exergéticos.

#### **3.5.1 Refino do óleo de soja**

Neste tópico abordam-se os cálculos realizados para cada etapa do processo de refino do óleo de soja.

##### **3.5.1.1 Degomagem**

O volume de controle considerado para a etapa de demogagem do óleo de soja está representado na Figura 4.

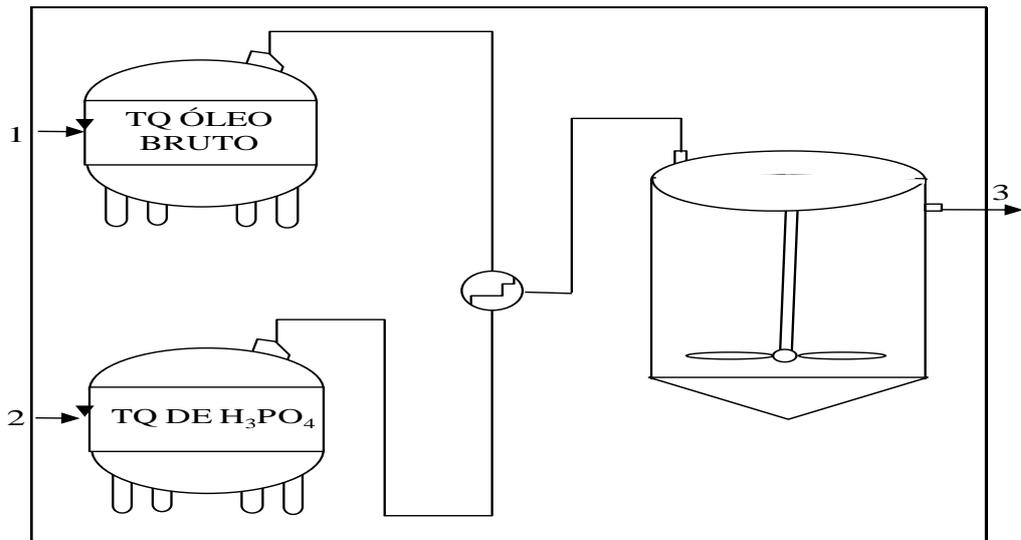


Figura 4 - Volume de controle do sistema de degomagem  
Fonte: Autora (2017)

### Fluxos de entrada e saída

1 - Óleo bruto (OB)

2 -  $H_3PO_4$

3 - Óleo degomado (OD)

a) Exergias específicas

$$e_{1e2}^{ch} = x_{OB} \cdot e_{OB}^{ch} + x_{H_3PO_4} \cdot e_{H_3PO_4}^{ch} \quad (22)$$

onde:

$e_{1e2}^{ch}$  - exergia química específica do fluxo 1 e 2

$x_{OB}$  - fração do óleo bruto

$e_{OB}^{ch}$  - exergia química específica do óleo bruto

$x_{H_3PO_4}$  - fração do  $H_3PO_4$

$e_{H_3PO_4}^{ch}$  - exergia química específica do  $H_3PO_4$

Para o óleo degomado em 3:

$$e_3^{ch} = e_{OD}^{ch} \quad (23)$$

onde:

$e_3^{ch}$  = exergia química específica em 3

$e_{OD}^{ch}$  = exergia química específica do óleo degomado

b) Entalpias específicas

Para a mistura de óleo bruto (OB) e  $H_3PO_4$  em 1 e 2:

$$h_{1e2} = x_{OB} \cdot h_{OB} + x_{H_3PO_4} \cdot h_{H_3PO_4} \quad (24)$$

Sabendo que

$$\Delta h_{OB} = c_{p\ OB} \cdot (T_1 - T_0) \quad (25)$$

e

$$\Delta h_{H_3PO_4} = c_{p\ H_3PO_4} \cdot (T_1 - T_0) \quad (26)$$

onde:

$h_{1e2}$  = entalpia específica em 1

$x_{OB}$  = fração de óleo bruto

$h_{OB}$  = entalpia do óleo bruto

$x_{H_3PO_4}$  = fração de  $H_3PO_4$

$h_{H_3PO_4}$  = entalpia do  $H_3PO_4$

$c_{p\ OB}$  = calor específico do óleo bruto

$c_{p\ H_3PO_4}$  = calor específico do  $H_3PO_4$

$T_1$  = temperatura no estado atual

$T_0$  = temperatura no estado de referência

### 3.5.1.2 Neutralização

O volume de controle considerado para a etapa de neutralização do óleo de soja pode ser observado na Figura 5.

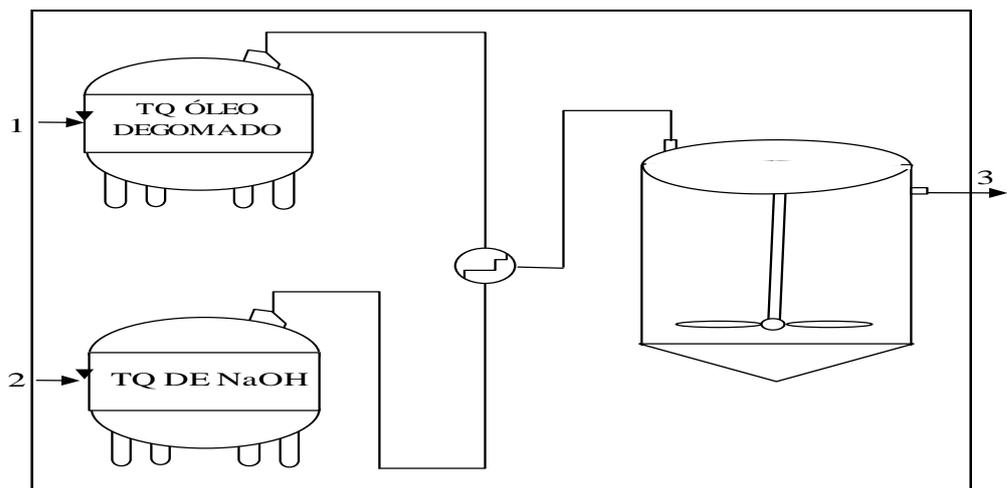


Figura 5 - Volume de controle no sistema de neutralização do óleo de soja  
Fonte: Autora (2017)

#### Fluxos de entrada e saída

1 - Óleo degomado (OD)

2 - NaOH

3 - Óleo neutralizado (ON)

## a) Exergias específicas

Para a mistura de óleo de bruto + NaOH em 1 e 2:

$$e_1^{ch} = x_{OD} \cdot e_{OD}^{ch} + x_{NaOH} \cdot e_{NaOH}^{ch} \quad (27)$$

onde:

$e_{1e2}^{ch}$  = exergia química específica do fluxo 1 e 2

$x_{OD}$  = fração do óleo degomado

$e_{OD}^{ch}$  = exergia química específica do óleo bruto

$x_{NaOH}$  = fração do NaOH

$e_{NaOH}^{ch}$  = exergia química específica do NaOH

Para o óleo neutralizado em 3:

$$e_3^{ch} = e_{ON}^{ch} \quad (28)$$

onde:

$e_3^{ch}$  = exergia química específica em 3

$e_{ON}^{ch}$  = exergia química específica do óleo neutralizado

## b) Entalpias específicas

Para a mistura de óleo degomado (OD) e NaOH em 1 e 2:

$$h_{1e2} = x_{OD} \cdot h_{OD} + x_{NaOH} \cdot h_{NaOH} \quad (29)$$

Sabendo que

$$\Delta h_{OD} = c_{p OD} \cdot (T_1 - T_0) \quad (30)$$

e

$$\Delta h_{NaOH} = c_{p NaOH} \cdot (T_1 - T_0) \quad (31)$$

onde:

$h_{1e2}$  = entalpia específica em 1

$x_{OD}$  = fração de óleo degomado

$h_{OD}$  = entalpia específica do óleo degomado

$x_{NaOH}$  = fração de NaOH

$h_{NaOH}$  = entalpia do NaOH

$c_{p OD}$  = calor específico do óleo degomado

$c_{p NaOH}$  = calor específico do NaOH

$T_1$  = temperatura no estado atual

$T_0$  = temperatura no estado de referência

### 3.5.1.3 Separação

Para etapa de separação do óleo de soja neutralizado e da borra o volume de controle do sistema foi ilustrado conforme Figura 6.

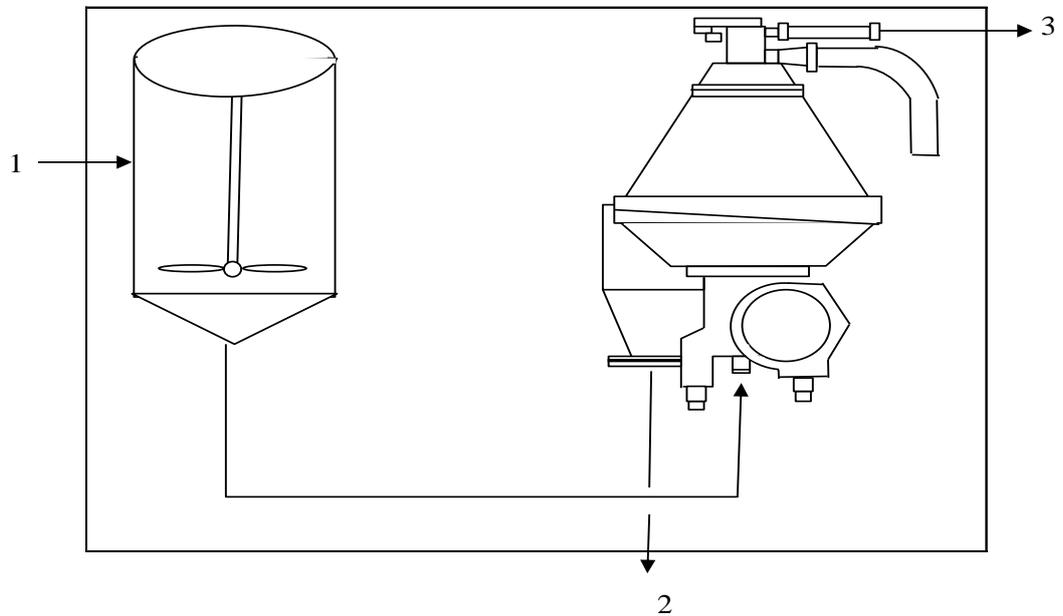


Figura 6 - Volume de controle do sistema de separação da borra do óleo neutralizado  
Fonte: Autora (2017)

#### Fluxos de entrada e saída

1 - Óleo neutralizado (ON) + Borra

2 - Borra

3 - Óleo neutralizado (ON)

a) Exergias específicas

Para a mistura de óleo neutralizado (ON) e Borra em 1:

$$e_1^{ch} = x_{ON} \cdot e_{ON}^{ch} + x_{BORRA} \cdot e_{BORRA}^{ch} \quad (32)$$

onde:

$e_{1e2}^{ch}$  = exergia química específica do fluxo 1 e 2

$x_{ON}$  = fração do óleo bruto

$e_{ON}^{ch}$  = exergia química específica do óleo bruto

$x_{BORRA}$  = fração do  $H_3PO_4$

$e_{BORRA}^{ch}$  = exergia química específica do  $H_3PO_4$

Para a borra de neutralização em 2:

$$e_2^{ch} = e_{BORRA}^{ch} \quad (33)$$

Não foram encontrados dados referentes à exergia química específica da borra de neutralização na literatura. Por este motivo, a exergia química específica da borra de neutralização foi calculada com aproximações através da informação de que, em maior parte de sua composição, a borra é formada de água, ésteres sódicos de ácidos graxos (sabão) e óleo neutralizado (FRÉ, 2009). Assim, utilizou-se a equação (34):

$$e_{BORRA}^{ch} = x_{H_2O} \cdot e_{H_2O}^{ch} + x_{SABÃO} \cdot e_{SABÃO}^{ch} + x_{ON} \cdot e_{ON}^{ch} \quad (34)$$

onde:

$e_{BORRA}^{ch}$  = exergia química específica da borra de neutralização

$x_{H_2O}$  = fração de água

$e_{H_2O}^{ch}$  = exergia química específica da água

$x_{SABÃO}$  = fração de sabão

$e_{SABÃO}^{ch}$  = exergia química específica do sabão

$x_{ON}$  = fração de óleo neutralizado

$e_{ON}^{ch}$  = exergia química específica do óleo neutralizado

A exergia química do sabão foi calculada através da sua composição elementar, conforme equação (35).

$$e_{SABÃO}^{ch} = \varphi_{SABÃO} \cdot PCI_{SABÃO} \quad (35)$$

onde:

$e_{SABÃO}^{ch}$  = exergia química específica do sabão

$\varphi_{SABÃO}$  = coeficiente de exergia química do sabão

$PCI_{SABÃO}$  = Poder Calorífico Inferior do sabão

Para o óleo neutralizado em 3:

$$e_3^{ch} = e_{ON}^{ch} \quad (36)$$

onde:

$e_3^{ch}$  = exergia química específica em 3

$e_{ON}^{ch}$  = exergia química específica do óleo neutralizado

#### b) Entalpias específicas

Para óleo degomado (ON) e borra em 1:

$$h_1 = x_{ON} \cdot h_{ON} + x_{BORRA} \cdot h_{BORRA} \quad (37)$$

Sabendo que

$$\Delta h_{ON} = c_{p\ ON} \cdot (T_1 - T_0) \quad (38)$$

e

$$\Delta h_{BORRA} = c_{p BORRA} \cdot (T_1 - T_0) \quad (39)$$

onde:

$h_1$  = entalpia específica em 1

$x_{ON}$  = fração de óleo neutralizado

$h_{ON}$  = entalpia do óleo neutralizado

$x_{NaOH}$  = fração da borra

$h_{BORRA}$  = entalpia da borra

$c_{p ON}$  = calor específico do óleo neutralizado

$c_{p BORRA}$  = calor específico da borra

$T_1$  = temperatura no estado atual

$T_0$  = temperatura no estado de referência

#### 3.5.1.4 Desumidificação

O volume de controle considerado para a etapa de desumidificação do óleo pode ser observada na Figura 7.

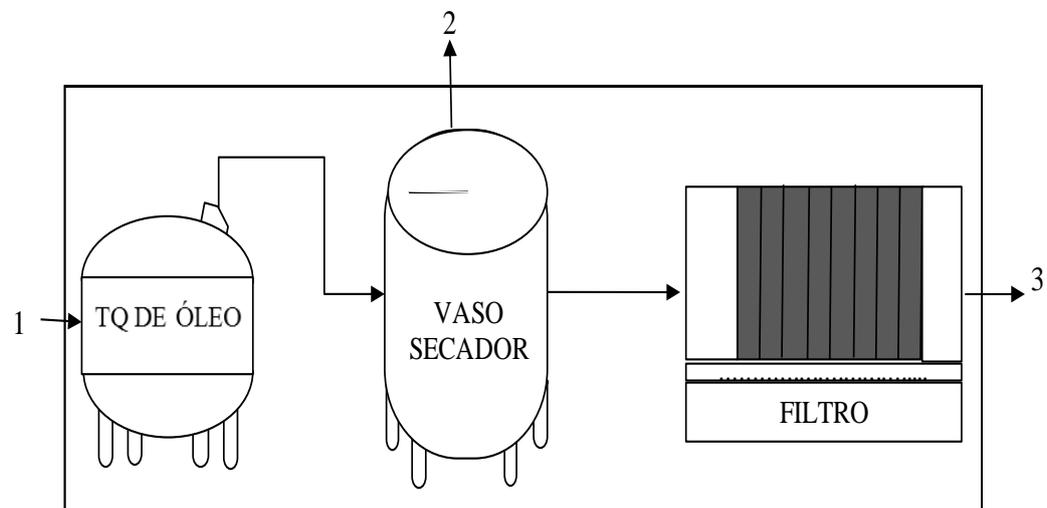


Figura 7 - Volume de controle do sistema de desumidificação  
Fonte: Autora (2017)

#### Fluxos de entrada e saída

1 - Óleo neutralizado (ON) e H<sub>2</sub>O

2 - H<sub>2</sub>O vapor

3 - Óleo neutralizado (ON) seco

a) Exergias específicas

Para óleo neutralizado (ON) úmido, ou seja, ON+ H<sub>2</sub>O em 1:

$$e_1^{ch} = x_{ON} \cdot e_{ON}^{ch} + x_{H_2O} \cdot e_{H_2O}^{ch} \quad (40)$$

onde:

$e_1^{ch}$  = exergia química específica do fluxo 1

$x_{ON}$  = fração do neutralizado

$e_{ON}^{ch}$  = exergia química específica do óleo neutralizado

$x_{H_2O}$  = fração do H<sub>2</sub>O

$e_{H_2O}^{ch}$  = exergia química específica do H<sub>2</sub>O

Para H<sub>2</sub>O vapor em 2:

$$e_2^{ch} = e_{H_2O \text{ vapor}}^{ch} \quad (41)$$

onde:

$e_2^{ch}$  = exergia química específica do fluxo 2

$e_{H_2O \text{ vapor}}^{ch}$  = exergia química específica do H<sub>2</sub>O vapor

Para óleo neutralizado (ON) seco em 3:

$$e_3^{ch} = e_{ON \text{ seco}}^{ch} \quad (42)$$

onde:

$e_3^{ch}$  = exergia química específica do fluxo 3

$e_{ON \text{ seco}}^{ch}$  = exergia química específica do óleo neutralizado seco

b) Entalpias específicas

Para óleo neutralizado (ON) e água em 1:

$$h_1 = x_{ON} \cdot h_{ON} + x_{H_2O} \cdot h_{H_2O} \quad (43)$$

Sabendo que

$$\Delta h_{ON} = c_{p \text{ ON}} \cdot (T_1 - T_0) \quad (44)$$

e

$$\Delta h_{H_2O} = c_{p \text{ H}_2\text{O}} \cdot (T_1 - T_0) \quad (45)$$

onde:

$h_1$  = entalpia específica em 1

$x_{ON}$  = fração de óleo neutralizado

$h_{ON}$  = entalpia do óleo neutralizado

$x_{H_2O}$  = fração da borra

$h_{H_2O}$  = entalpia da borra

$c_{p \text{ ON}}$  = calor específico do óleo neutralizado

$c_{p \text{ H}_2\text{O}}$  = calor específico da borra

$T_1$  = temperatura no estado atual

$T_0$  = temperatura no estado de referência

### 3.5.2 Produção do biodiesel

#### 3.5.2.1 Transesterificação

Considerou-se como volume de controle para a etapa de reação de transesterificação o sistema representado na Figura 8.

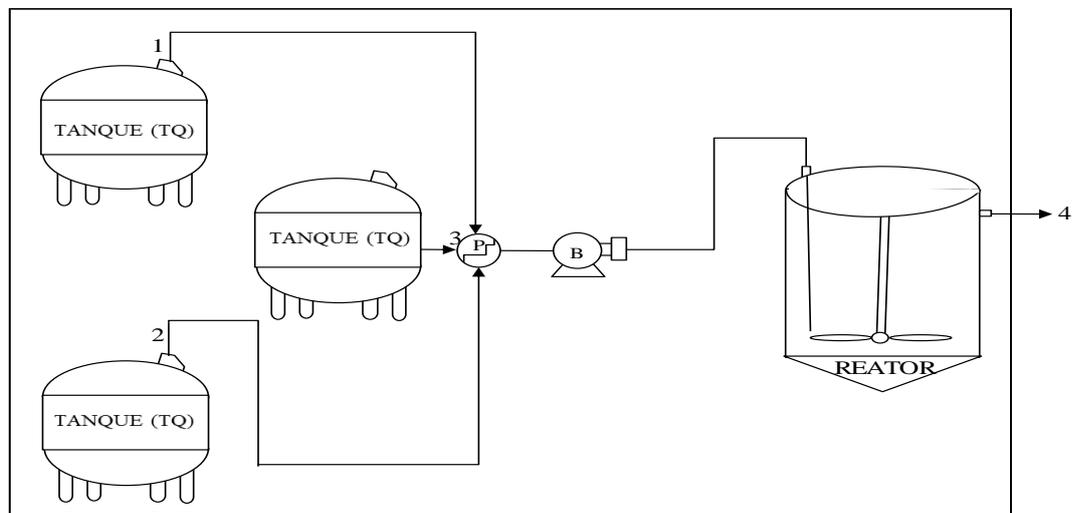


Figura 8 - Volume de controle do sistema de transesterificação  
Fonte: Autora (2017)

#### Fluxos de entrada e saída

1 - Metanol

2 - Metilato de Sódio

3 - Óleo de soja + sebo bovino

4 - FL+FP

a) Exergias específicas

Para o fluxo do metanol em 1:

A exergia química específica do metanol foi encontrada na literatura, então, considerou-se que

$$e_1^{ch} = e_{metanol}^{ch} \quad (46)$$

onde:

$e_1^{ch}$  = exergia química específica do fluxo 1

$e_{metanol}^{ch}$  = exergia química específica do metanol

Para a exergia química específica do metilato de sódio, considerou-se a exergia química específica do NaOH comumente usado como catalisador na reação de transesterificação e semelhante às propriedades do metilato de sódio, assim:

$$e_2^{ch} = e_{NaOH}^{ch} \quad (47)$$

onde:

$e_2^{ch}$  = exergia química específica do fluxo 2

$e_{NaOH}^{ch}$  = exergia química específica do NaOH

Para a exergia química específica do óleo no fluxo 3 considerou-se a proporção da mistura de binária de óleo de soja e sebo bovino, sendo o óleo de soja na proporção de 60% e o sebo bovino 40%, desta forma, tem-se que:

$$e_3^{ch} = x_{\text{óleo de soja}} \cdot e_{\text{óleo de soja}}^{ch} + x_{\text{sebo bovino}} \cdot e_{\text{sebo bovino}}^{ch} \quad (48)$$

onde:

$e_3^{ch}$  = exergia química específica do fluxo 3

$x_{\text{óleo de soja}}$  = fração do óleo de soja

$e_{\text{óleo de soja}}^{ch}$  = exergia química específica do óleo de soja

$x_{\text{sebo bovino}}$  = fração do sebo bovino

$e_{\text{sebo bovino}}^{ch}$  = exergia química específica do sebo bovino

Para o fluxo 4 considerou-se a proporção da FL - fase leve (biodiesel) e FP - fase pesada (glicerina), deste modo,

$$e_4^{ch} = x_{FL} \cdot e_{FL}^{ch} + x_{FP} \cdot e_{FP}^{ch} \quad (49)$$

onde:

$e_4^{ch}$  = exergia química específica do fluxo 4

$x_{FL}$  = fração da FL

$e_{FL}^{ch}$  = exergia química específica da FL

$x_{FP}$  = fração da FP

$e_{FP}^{ch}$  = exergia química específica da FP

#### b) Entalpias específicas

Para o metanol no fluxo 1:

$$h_1 = h_{\text{metanol}} \quad (50)$$

onde:

$h_1$  = entalpia específica do fluxo 1

$h_{\text{metanol}}$  = entalpia específica do metanol

Para entalpia específica em 2

Realizou-se a mesma consideração para a exergia específica considerando a entalpia específica do NaOH que pode ser consultada na literatura.

$$h_2 = h_{NaOH} \quad (51)$$

onde:

$h_2$  = entalpia específica do fluxo 2

$h_{NaOH}$  = entalpia específica do NaOH

Para a entalpia específica em 3 considerou-se a fração de óleo de soja e sebo bovino usado no processo de transesterificação da usina:

$$h_3 = x_{\text{óleo de soja}} \cdot h_{\text{óleo de soja}} + x_{\text{sebo bovino}} \cdot h_{\text{sebo bovino}} \quad (52)$$

onde:

$h_3$  = entalpia específica do fluxo 3

$x_{\text{óleo de soja}}$  = fração do óleo de soja

$h_{\text{óleo de soja}}$  = entalpia específica do óleo de soja

$x_{\text{sebo bovino}}$  = fração do sebo bovino

$h_{\text{sebo bovino}}$  = entalpia específica do sebo bovino

Para a entalpia específica em 4 considerou-se a fração da FL e FP conforme equação (53):

$$h_4 = x_{FL} \cdot h_{FL} + x_{FP} \cdot h_{FP} \quad (53)$$

onde:

$h_4$  = entalpia específica do fluxo 4

$x_{FL}$  = fração da fase leve

$h_{FL}$  = entalpia específica da fase leve

$x_{FP}$  = fração da fase pesada

$h_{FP}$  = entalpia específica da fase pesada

### 3.5.2.2 Lavagem

O volume de controle correspondente à etapa de lavagem do biodiesel está representado na Figura 9.

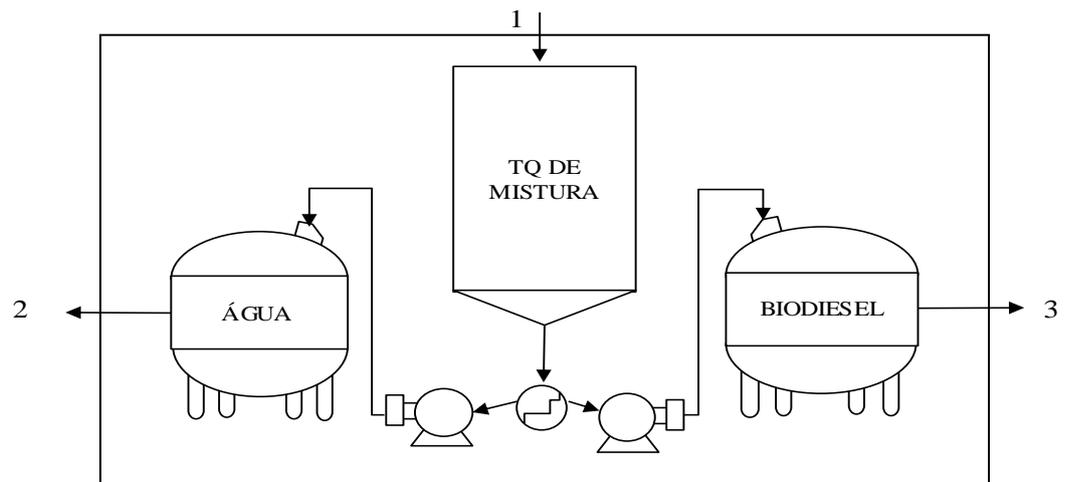


Figura 9 -Volume de controle no sistema de lavagem  
Fonte: Autora (2017)

### Fluxos de entrada e saída

1- biodiesel + água

2- Água

3- biodiesel lavado

a) Exergias específicas

Para a mistura de biodiesel e água em 1:

$$e_1^{ch} = x_{biodiesel} \cdot e_{biodiesel}^{ch} + x_{H_2O} \cdot e_{H_2O}^{ch} \quad (54)$$

onde:

$e_1^{ch}$  = exergia química específica do fluxo 1

$x_{biodiesel}$  = fração do biodiesel

$e_{biodiesel}^{ch}$  = exergia química específica do biodiesel

$x_{H_2O}$  = fração do H<sub>2</sub>O

$e_{H_2O}^{ch}$  = exergia química específica do H<sub>2</sub>O

Para exergia química específica da água em 2:

$$e_2^{ch} = e_{H_2O}^{ch} \quad (55)$$

E para exergia química específica do biodiesel em 3

$$e_3^{ch} = e_{biodiesel}^{ch} \quad (56)$$

b) Entalpias específicas

Para entalpia específica da mistura de biodiesel e água

$$h_1 = x_{biodiesel} \cdot h_{biodiesel} + x_{H_2O} \cdot h_{H_2O} \quad (57)$$

onde:

$h_1$  = entalpia específica do fluxo 1

$x_{biodiesel}$  = fração do biodiesel

$h_{biodiesel}$  = entalpia específica do biodiesel

$x_{H_2O}$  = fração do H<sub>2</sub>O

$h_{H_2O}$  = entalpia específica do H<sub>2</sub>O

Para a entalpia específica da água em 2

$$h_2 = h_{H_2O} \quad (58)$$

Para a entalpia específica do biodiesel em 3

$$h_3 = h_{biodiesel} \quad (59)$$

onde:

$h_2$  = entalpia específica do fluxo 2

$h_{H_2O}$  = entalpia específica do H<sub>2</sub>O

$h_3$  = entalpia específica do fluxo 3

$h_{biodiesel}$  = entalpia específica do biodiesel

### 3.5.2.3 Purificação do biodiesel

Para a etapa de purificação do biodiesel o volume de controle foi definido conforme

Figura 10.

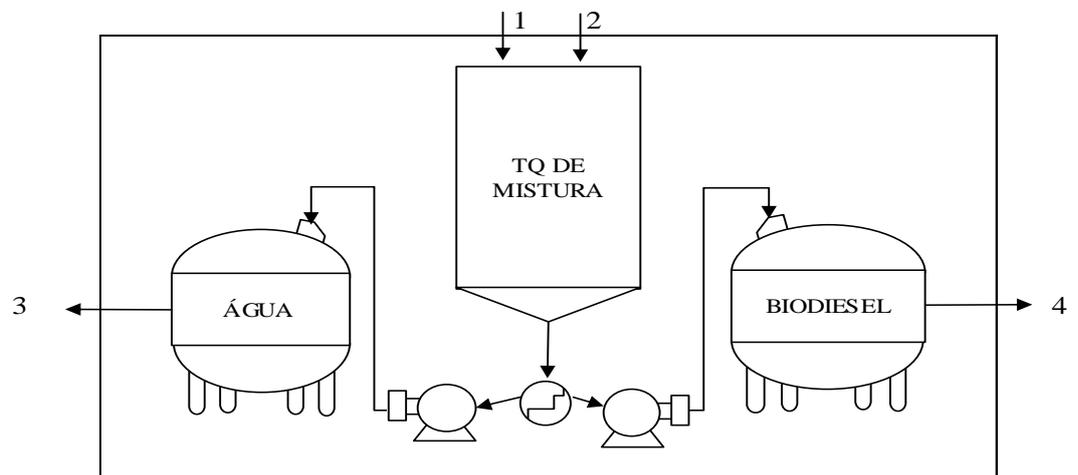


Figura 10 - Volume de controle no sistema de purificação

Fonte: Autora (2017)

#### Fluxos de entrada e saída

1 - biodiesel

2 - Água+ HCl

3 - Água

4 - biodiesel

a) Exergias específicas

Para o biodiesel em 1:

$$e_1^{ch} = e_{biodiesel}^{ch} \quad (60)$$

Para a água + HCl em 2

$$e_2^{ch} = x_{H_2O} \cdot e_{H_2O}^{ch} + x_{HCl} \cdot e_{HCl}^{ch} \quad (61)$$

onde:

$e_2^{ch}$  = exergia química específica no fluxo 2

$x_{H_2O}$  = fração de H<sub>2</sub>O

$e_{H_2O}^{ch}$  = exergia química específica do H<sub>2</sub>O

$x_{HCl}$  = fração do HCl

$e_{HCl}^{ch}$  = exergia química específica do HCl

Para exergia química específica da água em 3:

$$e_3^{ch} = e_{H_2O}^{ch} \quad (62)$$

E para exergia química específica do biodiesel em 3:

$$e_4^{ch} = e_{biodiesel}^{ch} \quad (63)$$

b) Entalpias específicas

Para o biodiesel em 1:

$$h_1 = h_{biodiesel} \quad (64)$$

Para a mistura de água e HCl em 2:

$$h_2 = x_{H_2O} \cdot h_{H_2O} + x_{HCl} \cdot h_{HCl} \quad (65)$$

Para a entalpia específica da água em 2:

$$h_3 = h_{H_2O} \quad (66)$$

Para a entalpia específica do biodiesel em 3:

$$h_4 = h_{biodiesel} \quad (67)$$

onde:

$h_3$  = entalpia específica do fluxo 2

$h_{H_2O}$  = entalpia específica do H<sub>2</sub>O

$h_4$  = entalpia específica do fluxo 3

$h_{biodiesel}$  = entalpia específica do biodiesel

### 3.5.2.4 Recuperação do metanol

Para a etapa de recuperação do metanol considerou-se o volume de controle conforme apresentado na Figura 11.

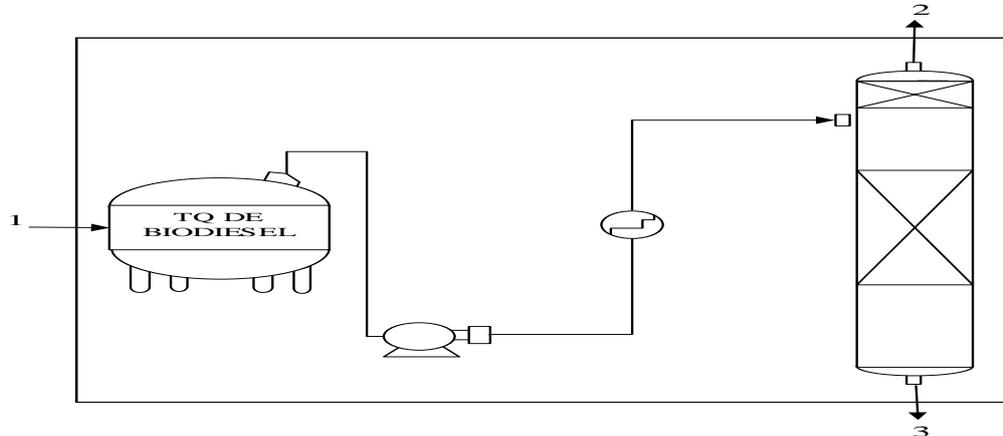


Figura 11 - Volume de controle do sistema de recuperação do metanol  
Fonte: Autora (2017)

#### Fluxos de entrada e saída

1 - Biodiesel + metanol

2 - Metanol

3 - Biodiesel

a) Exergias específicas

Para a mistura de biodiesel e metanol em 1:

$$e_1^{ch} = x_{biodiesel} \cdot e_{biodiesel}^{ch} + x_{metanol} \cdot e_{metanol}^{ch} \quad (68)$$

onde:

$e_1^{ch}$  = exergia química específica no fluxo 1

$x_{biodiesel}$  = fração do biodiesel

$e_{biodiesel}^{ch}$  = exergia química específica do biodiesel

$x_{metanol}$  = fração do metanol

$e_{metanol}^{ch}$  = exergia química específica do metanol

Para exergia química específica do metanol em 2:

$$e_2^{ch} = e_{metanol}^{ch} \quad (69)$$

Para exergia química específica do biodiesel em 3:

$$e_3^{ch} = e_{biodiesel}^{ch} \quad (70)$$

b) Entalpias específicas

Para a mistura de biodiesel e metanol em 1:

$$h_1 = x_{biodiesel} \cdot h_{biodiesel} + x_{metanol} \cdot h_{metanol} \quad (71)$$

onde:

$h_1$  = entalpia específica do fluxo 1

$x_{biodiesel}$  = fração do biodiesel

$h_{biodiesel}$  = entalpia específica do biodiesel

$x_{metanol}$  = fração do metanol

$h_{metanol}$  = entalpia específica do metanol

Para entalpia específica do metanol em 2:

$$h_2 = h_{metanol} \quad (72)$$

Para entalpia específica do biodiesel em 3:

$$h_3 = h_{biodiesel} \quad (73)$$

onde:

$h_2$  = entalpia específica no fluxo 2

$h_{metanol}$  = entalpia específica do metanol

$h_3$  = entalpia específica no fluxo 3

$h_{biodiesel}$  = entalpia específica do biodiesel

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes à eficiência exergética dos processos de refino do óleo de soja e produção do biodiesel, produção agrícola da soja, extração do óleo de soja.

### **4.1 Descrição do processo de produção da usina de biodiesel**

Neste tópico, se descreve o processo de refino do óleo de soja e de produção do biodiesel por catálise básica e através da reação de transesterificação.

#### **4.1.1 Refino químico do óleo de soja**

O processo de refino químico do óleo de soja consiste na remoção de ácidos graxos feita pela neutralização, reação na qual tanto o ácido quanto a base são consumidos e novos produtos são formados. As gomas e sabões produzidos na reação de neutralização são separados por centrífugas. Na usina analisada, o óleo bruto é armazenado em um tanque a temperatura inicial de 30°C sendo aquecido até a temperatura de 75°C.

A primeira etapa da refinação do óleo de soja é chamada de degomagem. Nesta etapa, ocorre o processamento de matérias graxas brutas, principalmente de origem vegetal, que visa à eliminação, remoção ou inativação de fosfatídeos ou (fosfolipídeos) e substâncias afins, cuja presença poderia interferir nas etapas posteriores de processamento e/ou com a qualidade de matérias graxas refinadas a serem produzidas.

No caso estudado, o óleo na temperatura de 75 °C é misturado ao ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) em um reator de agitação por 20 minutos ocorrendo, portanto, a degomagem do óleo de soja.

A etapa seguinte consiste na neutralização do óleo; nesta etapa, ocorre a adição de hidróxido de sódio (NaOH) e água ( $H_2O$ ) à temperatura de 85 °C. A finalidade da neutralização do óleo bruto é a eliminação de ácidos graxos livres. Na etapa de neutralização, a solução aquosa de hidróxido de sódio em óleo forma um sistema óleo, água e sabão.

A etapa posterior consiste na separação do óleo neutralizado da borra por centrifugação. A borra de neutralização consiste basicamente de água, sais sódicos de ácidos graxos, triglicerídeos, fósfolipídeos, matéria insaponificável, produtos de degradação do óleo e sabão.

A última etapa consiste na desumidificação do óleo em um vaso secador com o objetivo de eliminar a umidade do óleo. Por fim, o óleo é filtrado para retirada de restos de sabão do processo. Uma vez refinado, o óleo é armazenado para, posteriormente, ser utilizado na reação de transesterificação para produção de biodiesel que será descrita no próximo tópico.

#### 4.1.2 Processo de produção do biodiesel de óleo de soja e sebo bovino

Na usina, o óleo de soja passa pelo processo de refino químico e posteriormente é adicionado ao sebo bovino na proporção de 60% de óleo de soja e 40% de sebo bovino. O sebo bovino não passa pelo processo de refino, mas é mantido a temperatura de 30°C para evitar sua solidificação devido à presença de ácidos graxos saturados. O fluxograma geral do processo é apresentado na Figura 12, posteriormente apresenta-se detalhadamente o processo de produção do biodiesel por mistura binária de óleo de soja e sebo bovino.

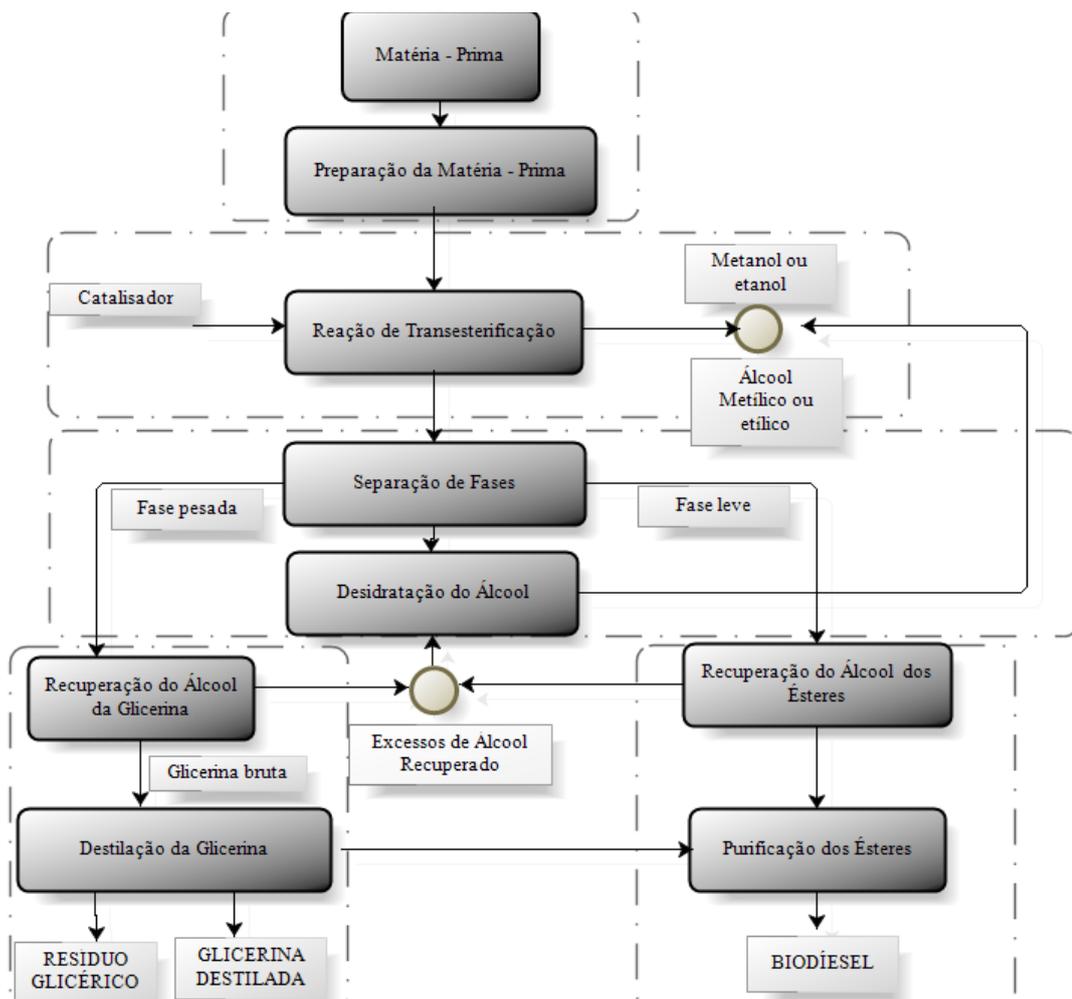


Figura 12 - Fluxograma da produção do biodiesel  
Fonte: Autora (2015)

A mistura binária de óleo de soja e sebo bovino reage quimicamente com metanol ante a presença de um catalisador (metilato de sódio). Assim, o metanol e o catalisador são adicionados na linha do óleo, para, em seguida, serem aquecidos no permutador e então a mistura reacional chega ao reator de biodiesel, conforme mostrado na Figura 13. Nessa seção, as figuras de 13 a 23 foram gentilmente cedidas pela empresa para fins ilustrativos dos processos.

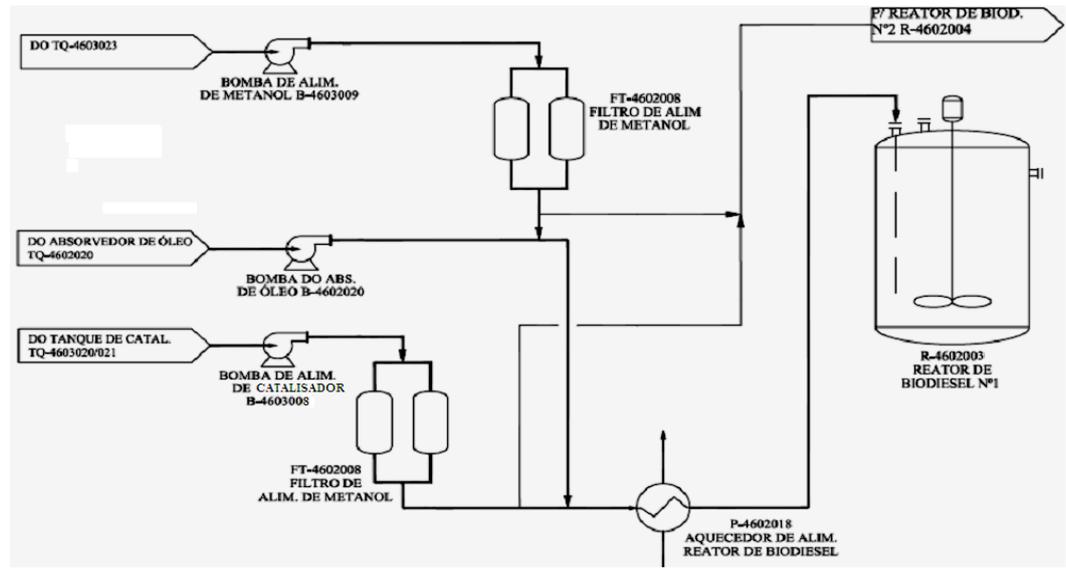


Figura 13 - Reação de transesterificação - Adição do metanol e do catalisador ao óleo  
Fonte: Usina de biodiesel (2015)

O tempo de residência no reator de biodiesel nº1 é de aproximadamente 25 - 40 minutos, até que o líquido é transferido para o vaso decantador nº1 como pode ser observado na Figura 14.

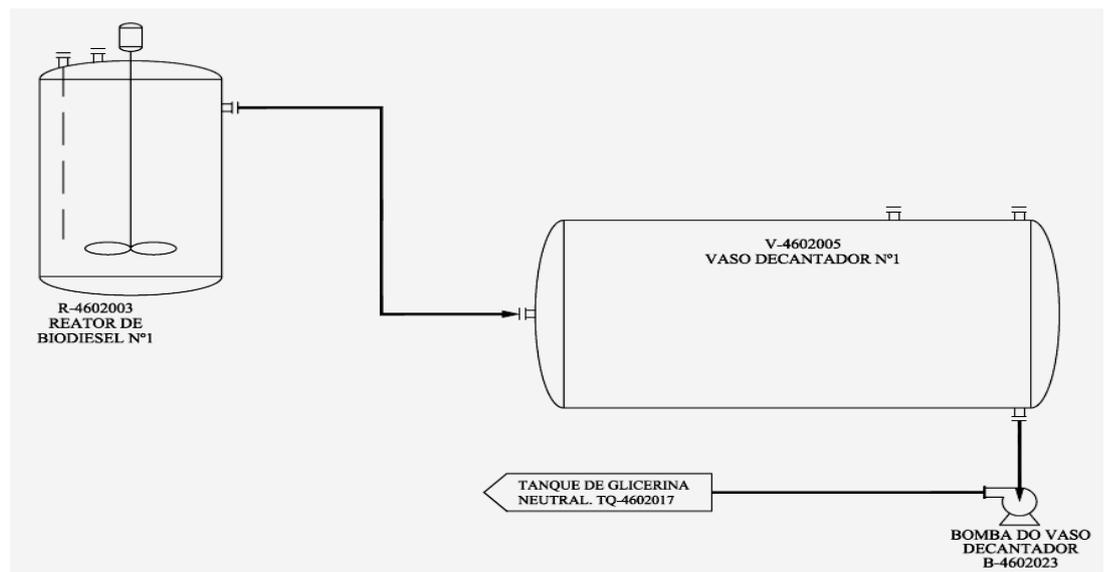


Figura 14- Decantação  
Fonte: Usina de biodiesel (2015)

No reator de biodiesel nº 1 aproximadamente 95% da conversão é efetivada. No decantador nº1, ocorre separação do biodiesel da glicerina.

A fase menos densa (biodiesel) é transferida para o reator de biodiesel nº2, conforme pode ser verificado na Figura 15.

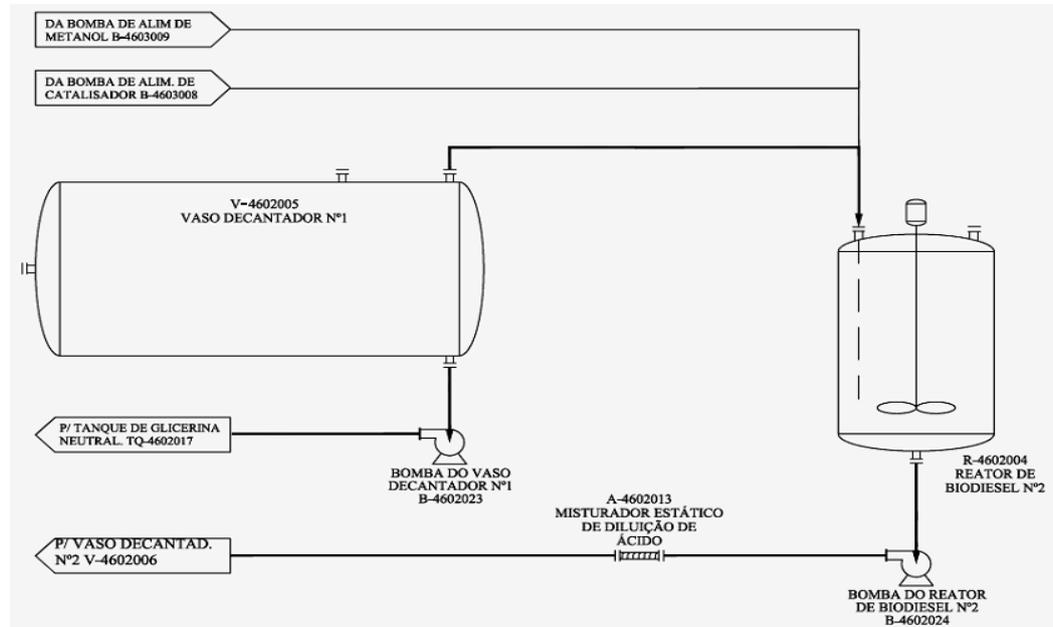


Figura 15 - Continuação decantação  
Fonte: Usina de biodiesel (2015)

Nesta etapa, ocorre a adição, na linha de biodiesel, de metanol e catalisador, antes da mistura reacional entrar no reator de biodiesel nº 2. Na saída do reator de biodiesel nº 2, há adição de ácido clorídrico concentrado (35%), para a inativação do catalisador como pode ser observado na Figura 16.

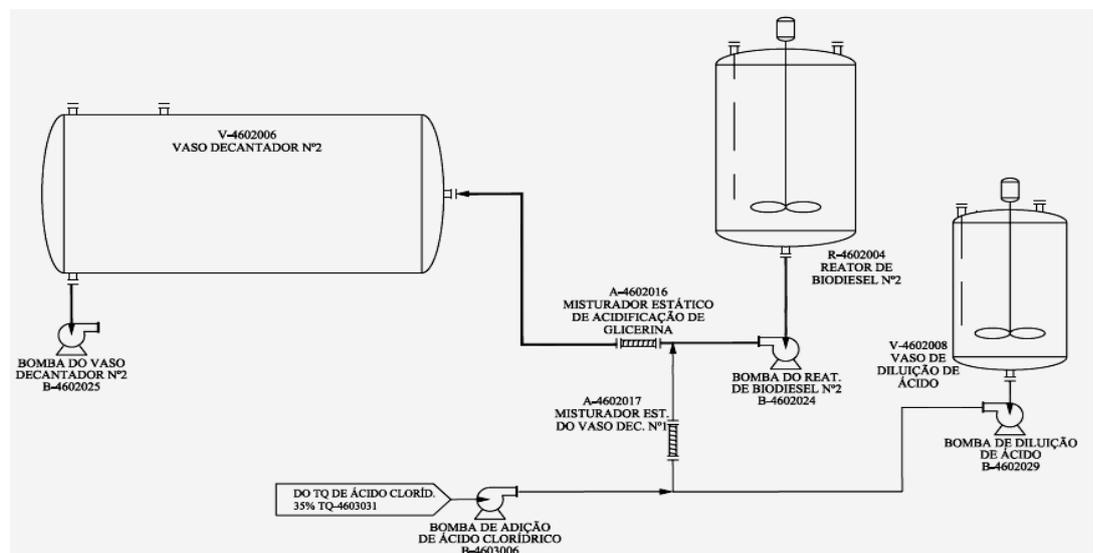


Figura 16 – Neutralização  
Fonte: Usina de biodiesel (2015)

Em seguida, a mistura neutralizada é enviada para o vaso decantador nº 2, onde ocorre a separação do restante da glicerina e outras impurezas como pode ser observado na Figura 17.

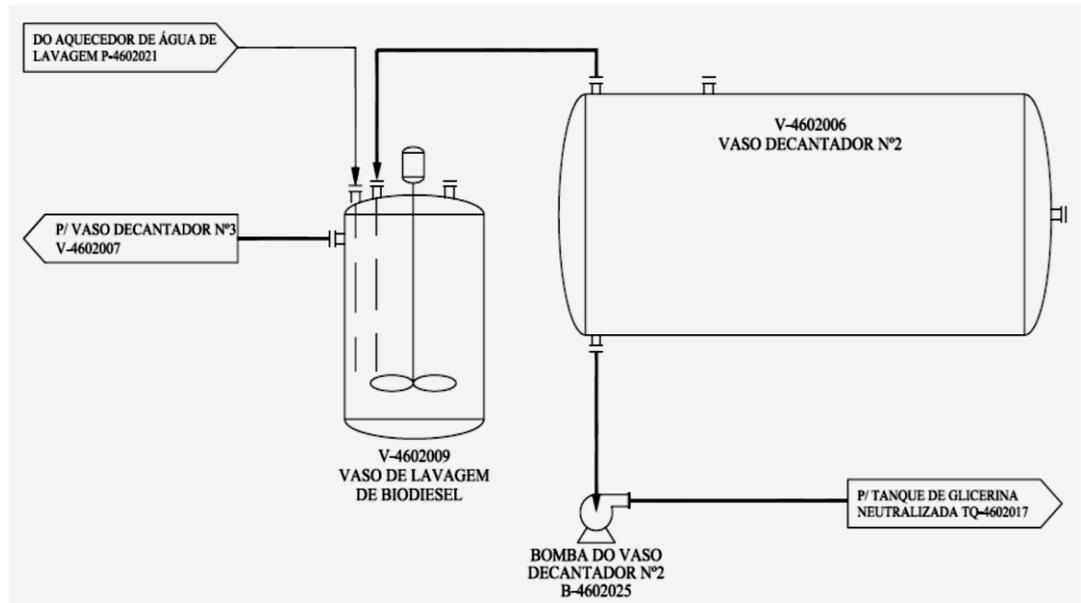


Figura 17 - Decantação da glicerina  
Fonte: Usina de biodiesel (2015)

A fase menos densa é transferida para o vaso de lavagem de biodiesel, conforme ilustrado na Figura 18.

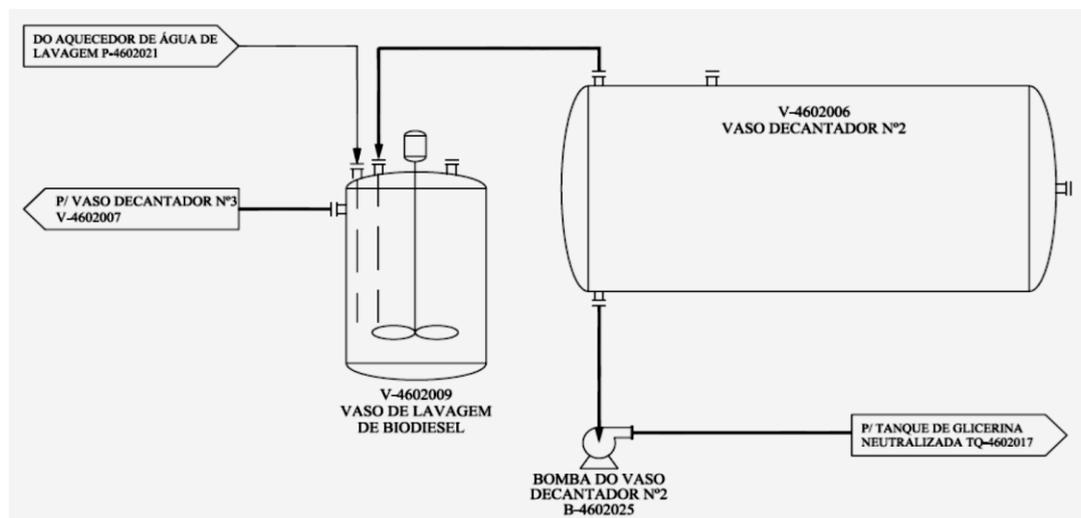


Figura 18 - Lavagem do biodiesel  
Fonte: Usina de biodiesel (2015)

No vaso de lavagem do biodiesel, aproximadamente 4,5% do total que entra é água aquecida no trocador. Essa lavagem é realizada para a retirada de sabões e ácidos graxos livres.

Em seguida, o biodiesel é transferido para o vaso decantador nº 3, onde será separado da água que contém sabões e outras impurezas, conforme pode-se verificar na Figura 19.

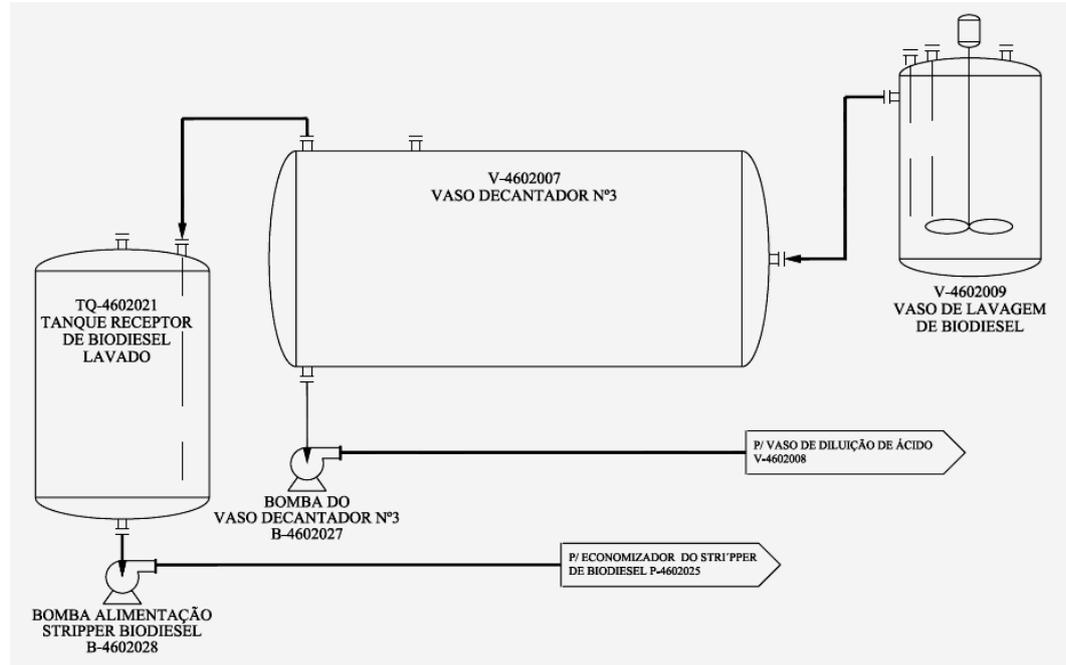


Figura 19 - Decantação do biodiesel lavado  
Fonte: Usina de biodiesel (2015)

Depois de passar pelo decantador nº 3, o biodiesel é armazenado no tanque receptor de biodiesel lavado.

A separação do metanol do biodiesel pode ser observada na Figura 20.

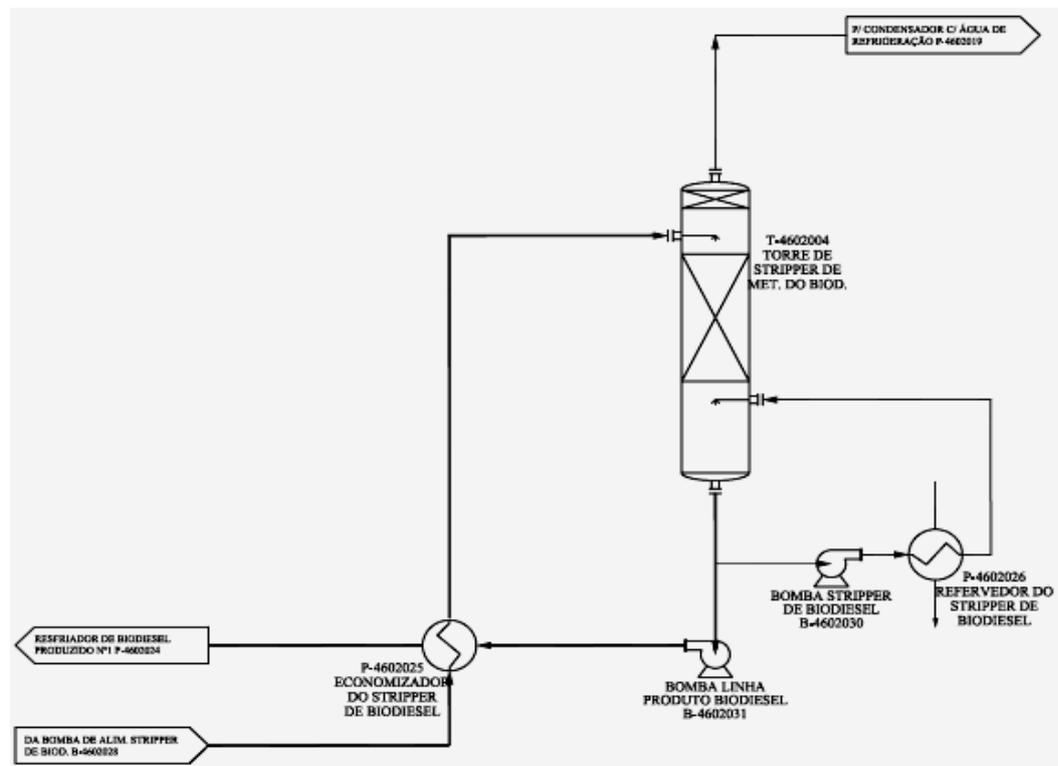


Figura 20 - Stripper metanol do biodiesel  
Fonte: Usina de biodiesel (2015)

A bomba de alimentação do *stripper* de biodiesel envia o biodiesel armazenado no

tanque de biodiesel lavado para a torre *stripper* de biodiesel, onde o biodiesel será separado do metanol em excesso, que será recuperado, e da água, que será enviada para o tanque pulmão do absorvedor de água.

A etapa de filtração do biodiesel é representada na Figura 21.

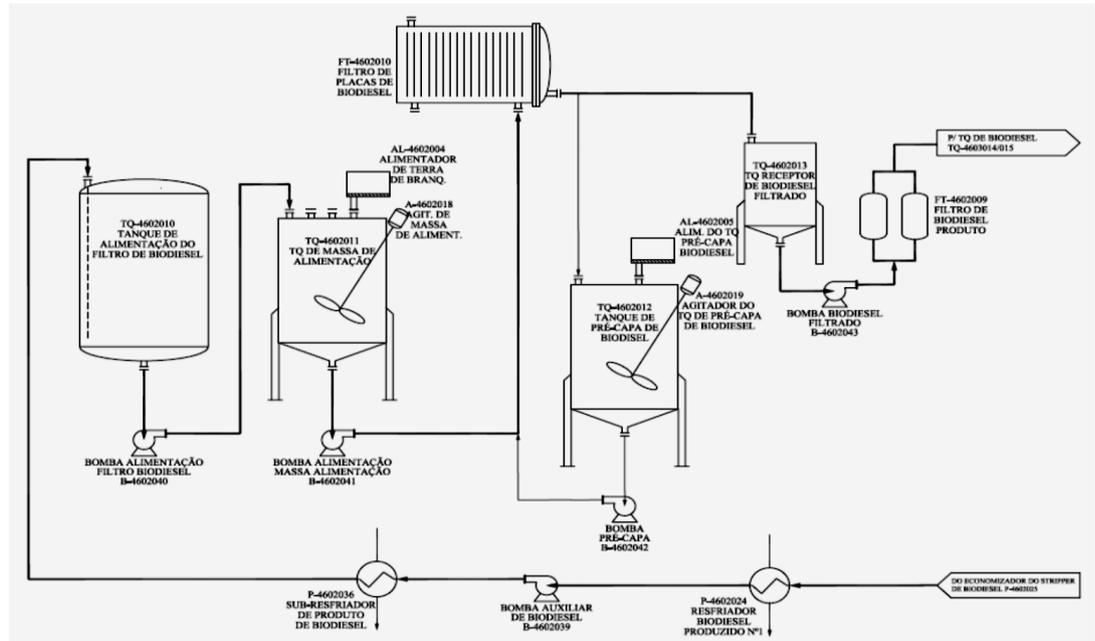


Figura 21 - Filtração do biodiesel  
Fonte: Usina de biodiesel (2015)

Depois de ter sido separado do metanol e da água, o biodiesel é resfriado e posteriormente filtrado em um filtro de placas para a retirada de qualquer resíduo sólido gerado após o resfriamento.

Uma vez explicitado o processo da rota de produção do biodiesel, cabe destacar as etapas da rota de produção da glicerina, conforme ilustrado na Figura 22.

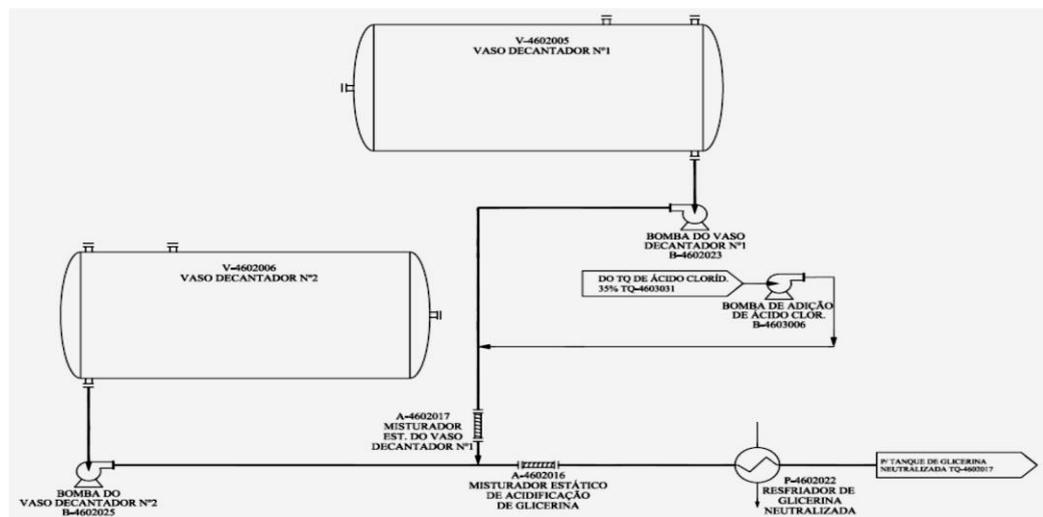


Figura 22 – Glicerina  
Fonte: Usina de biodiesel (2015)

A fase pesada (glicerina) recebe, em linha, HCl concentrado e em seguida une-se a fase pesada descrita nas Figuras 16 e 17.

A fase de *stripper* da glicerina do metanol ocorre conforme esquematizado na Figura 23.

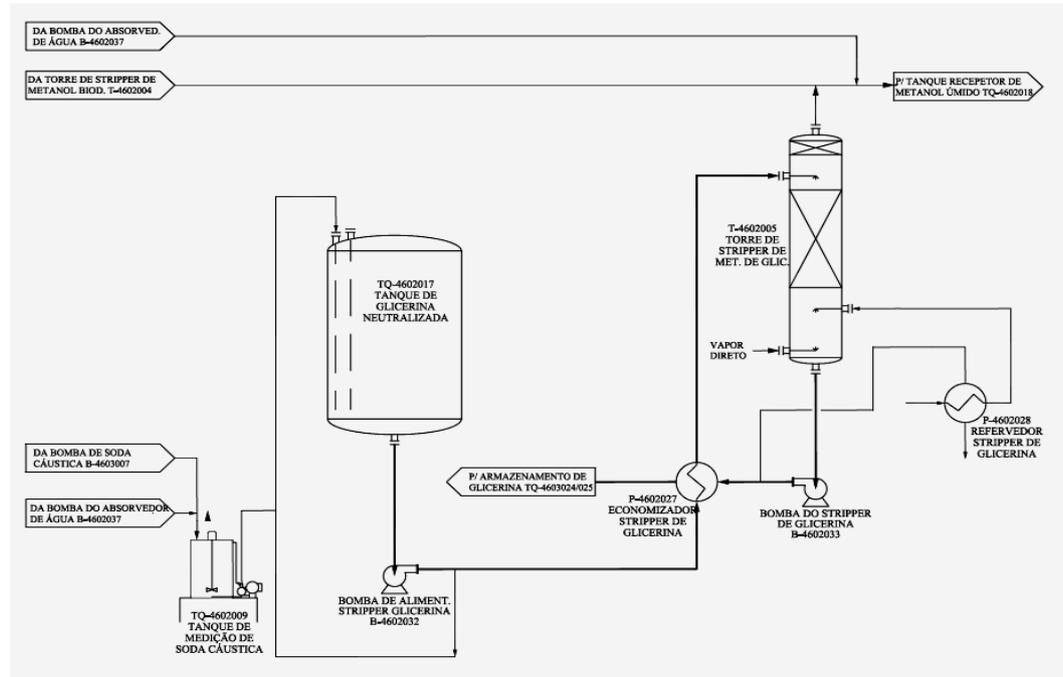


Figura 23 - *Stripper* metanol da glicerina  
Fonte: Usina de biodiesel (2015)

A bomba de alimentação do stripper de glicerina envia a glicerina armazenada no tanque para a torre *stripper* de glicerina, onde o metanol em excesso será separado da glicerina e, por sua vez, recuperado. A glicerina é enviada aos tanques e o metanol enviado para outro tanque pulmão.

O metanol passa pelo processo de recuperação em que a água é retirada retornando ao processo para lavagem do biodiesel. O metanol recuperado é armazenado em um tanque pulmão para ser reutilizado na reação de transesterificação.

## 4.2 Trabalho consumido em cada etapa

Neste tópico, são apresentados os resultados referentes ao trabalho consumido nos processos de refino do óleo de soja e de produção do biodiesel da usina analisada.

Na Tabela 2 é apresentado o trabalho em kJ consumido em cada etapa do processo de refino do óleo de soja utilizando a equação 6.

Tabela 2 - Trabalho consumido em cada etapa do processo de refino do óleo de soja

Etapa	W (kJ)	Ẇ (kW)	W (%)
Degomagem	172.201,40	47,83	12,18%
Neutralização	3.971,16	1,10	0,28%
Separação	177.584,80	49,33	12,56%
Desumidificação	1.060.401,00	294,56	74,98%
	1.414.158,36	392,82	100,00%

Fonte: Autora (2016).

A etapa em que houve maior consumo de trabalho foi a de desumidificação do óleo de soja como esperado, pois esta etapa apresenta maior incremento térmico em relação às demais etapas do processo analisado.

No Gráfico 2 pode ser observado o percentual de trabalho consumido em cada etapa do processo de refino químico do óleo de soja.

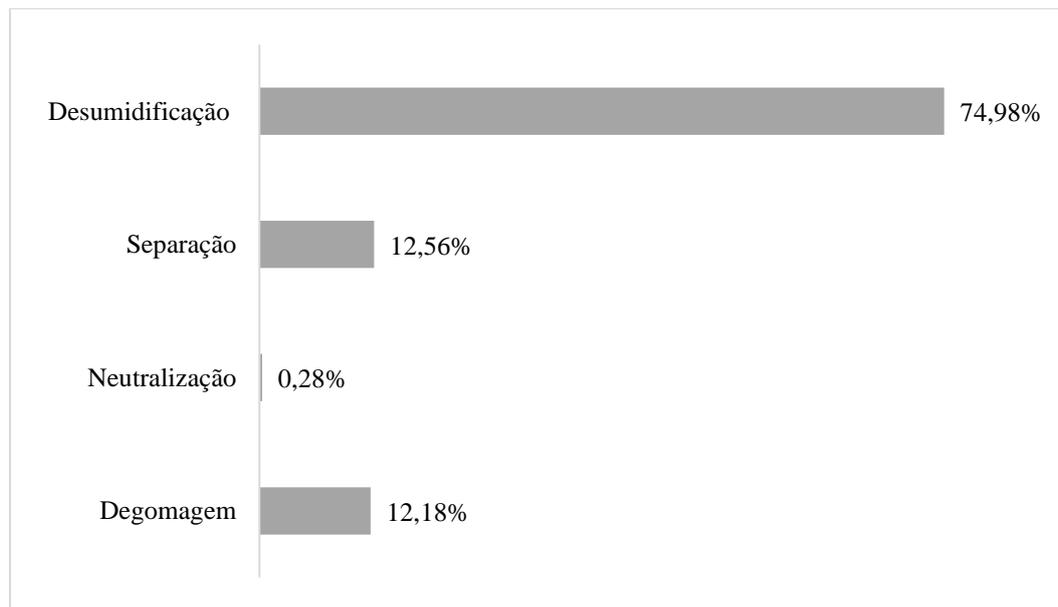


Gráfico 2 - Percentual de trabalho consumido no refino da soja

Fonte: Autora (2016).

As etapas de degomagem e separação apresentaram consumo de trabalho semelhante por apresentarem pouca variação térmica e os reagentes apresentarem baixo calor específico. O mesmo ocorreu com o consumo de trabalho na etapa de neutralização do óleo sendo esta etapa a de menor consumo de trabalho.

Dessa forma, para o refino de 7000 litros de óleo de soja são necessários aproximadamente 392,82 kW de trabalho.

Na Tabela 3 é apresentado o trabalho consumido em cada etapa do processo de produção do biodiesel. Apresenta-se também o percentual de trabalho consumido em cada etapa em relação ao total.

Tabela 3 - Trabalho consumido em cada etapa do processo de produção de 14.114,73 litros de biodiesel (W)

<b>Etapas</b>	<b>W (kJ)</b>	<b>W (kW)</b>	<b>W (%)</b>
<b>Transesterificação</b>	36.878,34	10,24	3,30
<b>Lavagem</b>	653,62	18,16	0,06
<b>Purificação do biodiesel</b>	663.969,80	184,44	59,46
<b>Recuperação do metanol</b>	415.134,00	115,32	37,18
	1.116.635,76	328,16	100,00

Fonte: Autora (2016).

A partir da Tabela 3, observou-se que a etapa em que houve maior consumo de trabalho foi a etapa de purificação do biodiesel. Essa grande diferença no consumo é referente a grande variação de temperatura do processo em relação às outras etapas analisadas.

No Gráfico 3 pode ser observado o percentual de trabalho consumido em cada etapa.

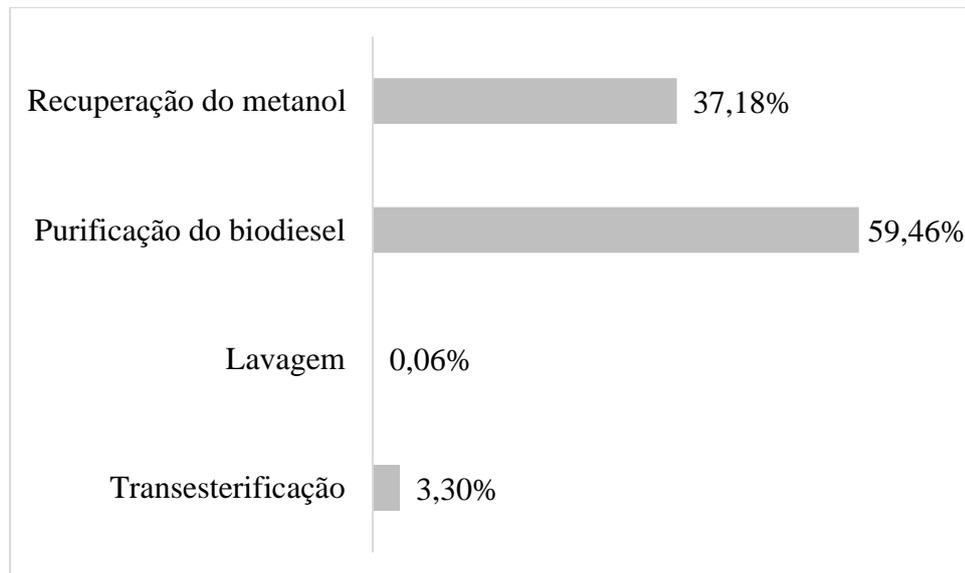


Gráfico 3 - Percentual de trabalho consumido  
Fonte: Autora (2016).

A etapa com o segundo maior consumo elétrico foi a recuperação do metanol devido a altas temperaturas do processo e a capacidade térmica dos reagentes.

Assim, para o processamento de 14.048,02 litros de óleo bruto foram consumidos, aproximadamente, 328,16 kW de trabalho de acordo com os resultados obtidos para o trabalho em cada etapa levando em consideração o fluxo de massa e a capacidade térmica dos reagentes.

Ao analisar o consumo de trabalho da usina considerando os processos de refino do óleo de soja e produção do biodiesel, observa-se que o maior e menor consumo de trabalho concentram-se no processo de refino químico do óleo sendo, respectivamente, a desumidificação do óleo representando aproximadamente 42% do trabalho total consumido na usina de biodiesel e a lavagem representando cerca de 0,03% do trabalho total, conforme apresentado no Gráfico 4.

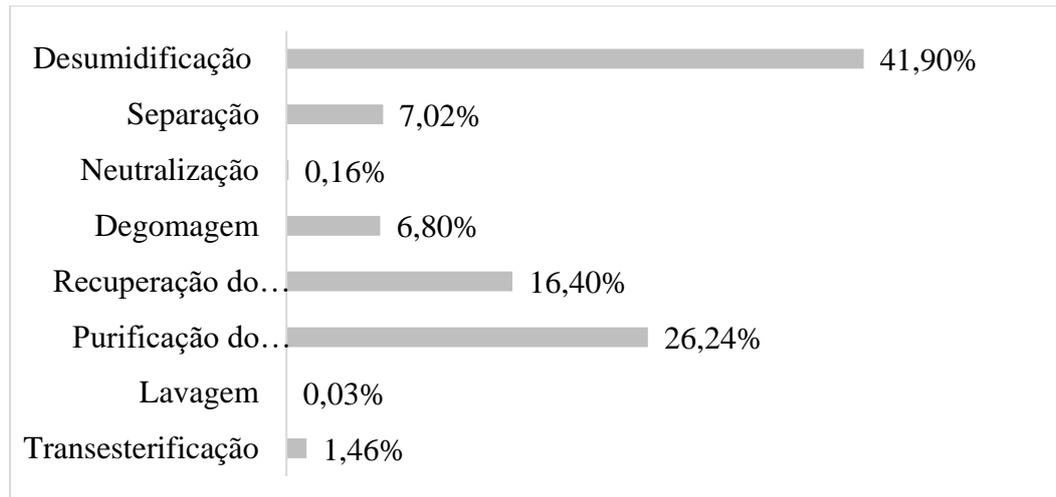


Gráfico 4 - Trabalho consumido na usina de biodiesel  
Fonte: Autora (2016).

As etapas que apresentaram menor consumo de trabalho foram a de lavagem do biodiesel (0,03%), o de neutralização do óleo durante o refino químico (0,16%) e a de transesterificação (1,46%) do processo de produção do biodiesel.

Observa-se que o consumo de trabalho da usina é de aproximadamente 720,96 kW para a produção de 14.114,73 kg de biodiesel.

### 4.3 Balanço exergético

Na Tabela 4 é apresentado o balanço de massa do processo de refino da soja da usina analisada.

Tabela 4 - Balanço de massa do processo de refino da soja em kg

ENTRADAS (kg)		SAÍDAS (kg)	
Óleo bruto	7000,00	Óleo refinado	6930,00
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4,10	Borra	155,00
NaOH	2,10	Sabão	25,00
SiO <sub>2</sub>	7,20		
H <sub>2</sub> O	92,40		
Terra diatomácea	4,20		

Fonte: Autora (2016).

Os valores exergeticos do processo de refino do óleo de soja são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores exergeticos dos fluxos do processo de refino do óleo de soja

	<b>Fluxo (kg/s)</b>	<b>c<sub>p</sub> (kJ/kg.K)</b>	<b>T<sub>0</sub> (K)</b>	<b>T<sub>1</sub> (K)</b>	<b>h (kJ/kg)</b>	<b>s (kJ/kg.K)</b>	<b>e<sup>ph</sup> (kJ/kg)</b>	<b>e<sup>ch</sup> (kJ/kg)</b>	<b>e total (kJ/kg)</b>
<b>Óleo bruto</b>	1,94	2,46	303	348	111,06	0,34	7,51	39439	39446,51
<b>NaOH</b>	0,00	4,06	348	358	40,63	0,12	0,57	2112,25	2112,82
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,03	4,18	348	358	41,84	0,12	0,59	733,30	733,89
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	0,00	1,48	348	358	14,80	0,04	0,21	2112,25	2112,46
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,00	0,74	358	365	5,18	0,01	0,05	1900,00	1900,05
<b>Terra diatomácea</b>	0,00	0,74	358	365	5,18	0,01	0,05	1900,00	1900,05
<b>Óleo refinado</b>	1,93	2,47	365	303	-153,02	-0,46	14,68	39439,00	39453,68
<b>Borra</b>	0,04	2,89	348	358	28,98	0,08	0,41	11887,00	11887,41
<b>Sabão</b>	0,01	2,34	348	358	23,43	0,07	0,33	3506,66	3506,99

Fonte: Autora (2016).

Os valores de exergia física para cada fluxo são menores quando comparados com os valores de exergia química. Nesse sentido, a parcela de exergia química associada a cada corrente tem um peso maior no valor total de exergia, devido aos processos químicos associados à usina estudada.

No caso da borra considerou-se que a sua formação é de 69% de água, 29,5% sabão e 1,5 é óleo puro. Assim, para calcular sua exergia química considerou-se como sua formação a exergia da água, a exergia do sabão que foi calculada através da sua composição elementar e a exergia do óleo.

O balanço de massa do processo de produção do biodiesel é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Balanço de massa da produção de biodiesel para um consumo energético de 1000 kWh.

<b>ENTRADAS (kg)</b>		<b>SAÍDAS (kg)</b>	
<b>Óleo (soja, sebo bovino)</b>	14048,02	<b>Biodiesel</b>	14114,73
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	3071,54	<b>Glicerina</b>	1912,32
<b>HCl</b>	49,77	<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	1486,35
<b>Metilato</b>	357,24	<b>N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	1097,30
<b>H<sub>2</sub>O</b>	864,97	<b>Vapor</b>	802,20
<b>Terra diatomácea</b>	21,08		

Fonte: Autora (2016).

Para cálculo do poder calorífico dos compostos biomássicos líquidos foi utilizada sua respectiva composição elementar conforme Tabela 7 encontrada na literatura (Vieira, 2012; Cárdenas, 2011 e Ferreira, 2014).

Tabela 7 - Composição elementar

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>O (%)</b>
<b>Óleo de soja</b>	39,27	5,76	52,95
<b>Sebo bovino</b>	76,98	0,34	10,44
<b>Biodiesel</b>	74,70	12,20	13,10
<b>Glicerina</b>	39,10	8,70	52,20
<b>AGL</b>	76,00	12,20	11,80

Fonte: (Vieira, 2012; Cárdenas, 2011 e Ferreira, 2014).

Na literatura, considera-se que o PCS e PCI do biodiesel são os mesmos do óleo usado como insumo (FERREIRA, 2014). Neste caso, por se tratar de uma mistura binária de óleo de soja e sebo bovino, o poder calorífico do biodiesel foi calculado de acordo com a proporção utilizada na mistura de 60% óleo de soja e 40% sebo bovino. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de PCS, PCI e exergia química

<b>Discriminação</b>	<b>Óleo</b>	<b>Sebo</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Glicerina</b>	<b>AGL</b>
<b>PCS (kJ/kg)</b>	14.883,93	25.794,77	39.098,49	18.503,54	39.686,74
<b>PCI (kJ/kg)</b>	13.729,27	25.726,61	36.652,86	16.759,52	37.241,11
<b>Exergia Química (kJ/kg)</b>	18.286,68	26.818,96	38.541,16	18.714,25	39.056,83

Fonte: Autora (2016).

Os valores da exergia física para cada fluxo são menores que os valores da exergia química (Tabela 9), calculados a partir das equações (2) e (9), respectivamente.

Tabela 9 - Valores exergéticos dos fluxos analisados em kJ/kg

	<b>Óleo</b>	<b>Metanol</b>	<b>Metilato</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Glicerina</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
<b>e<sup>ch</sup></b>	18.286,68	21.770,00	2.112,25	38.541,16	18.714,25	733,30
<b>e<sup>ph</sup></b>	1,81	0,38	1,27	6,88	8,80	0,50

Fonte: Autora (2016).

Nesse sentido, a parcela de exergia química associada a cada corrente tem um peso maior no valor total de exergia, devido aos processos químicos associados à usina estudada.

#### 4.4 Exergia destruída ou irreversibilidade

Na Tabela 10 é mostrada a exergia destruída ou irreversibilidade de cada etapa do processo de refino do óleo de soja, a qual foi calculada utilizando a equação (16).

Tabela 10 - Exergia destruída específica em cada etapa do refino do óleo de soja

<b>Etapas</b>	<b>ea (kJ/kg)</b>	<b>ea (%)</b>
<b>Degomagem</b>	174320,60	12,40%
<b>Neutralização</b>	6817,86	0,50%
<b>Separação</b>	165697,00	11,80%
<b>Desumidificação</b>	1060387,00	75,40%

Fonte: Autora (2016).

A partir da Tabela 10, pode ser observado que a etapa que possui maior irreversibilidade é a etapa desumidificação do óleo que representa 75% da irreversibilidade do processo.

Para saber a causa de uma etapa possuir alta irreversibilidade deve-se verificar a parcela mais significativa no aumento da exergia destruída, ou irreversibilidade do processo, ou seja, se é devido ao alto trabalho consumido ou devido ao fluxo mássico. Para o processo de refino do óleo de soja verificou-se que a etapa onde há a maior exergia destruída é a mesma onde ocorre maior trabalho consumido.

Na Tabela 11 pode ser visualizada a irreversibilidade das etapas de produção do biodiesel.

Tabela 11 - Exergia destruída no processo de produção do biodiesel

<b>Etapas</b>	<b>ed (kJ/kg)</b>	<b>ed (%)</b>
<b>Transesterificação</b>	3.641,27	48,20%
<b>Lavagem</b>	470,00	6,20%
<b>Purificação</b>	1.736,65	23,00%
<b>Recuperação</b>	1.710,51	22,60%
	7.558,43	100,00%

Fonte: Autora (2016).

Conforme pode ser observado na Tabela 11, no processo de produção do biodiesel, a etapa que apresenta maior irreversibilidade é a transesterificação. Ao analisar a causa dessa alta irreversibilidade, pode-se ressaltar o gradiente entre o fluxo de exergia que entra e o fluxo de exergia que sai devido ao fluxo mássico desta etapa do processo. A etapa que apresentou menor irreversibilidade foi a de lavagem do biodiesel devido ao baixo trabalho consumido no processo e também ao baixo gradiente de exergia que entra e que sai devido ao fluxo mássico desta etapa.

No Gráfico 5 representa-se o percentual da exergia destruída em todas as etapas de produção do biodiesel desde o refino do óleo de soja até o produto final.

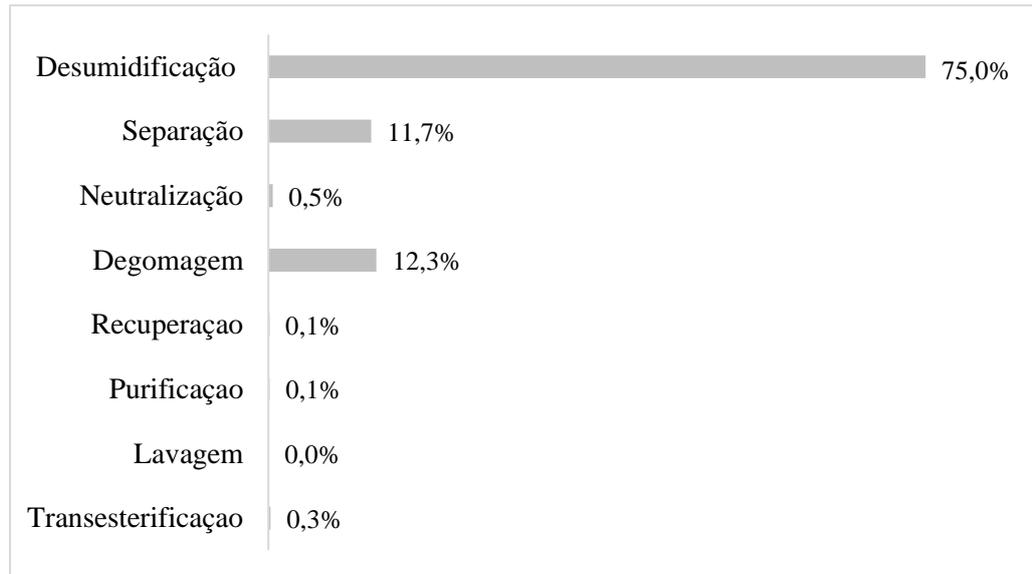


Gráfico 5 - Irreversibilidade da usina de biodiesel  
 Fonte: Autora (2016).

Ao analisar a irreversibilidade dos processos da usina de biodiesel analisada observa-se que a etapa que possui maior irreversibilidade trata-se da desumidificação do óleo de soja devido ao alto trabalho consumido, seguido das etapas de degomagem e separação do óleo. Neste aspecto, essas etapas chamam atenção para a necessidade de redução da irreversibilidade do seu processo, assim, a produção do biodiesel apresenta irreversibilidade menor que o processo de refino do óleo de soja.

#### 4.5 Eficiência exergética

Neste tópico serão abordadas as eficiências exergéticas dos processos de refino da soja e de produção do biodiesel.

No Gráfico 6 pode ser observada a eficiência de cada etapa do processo de refino químico do óleo de soja.

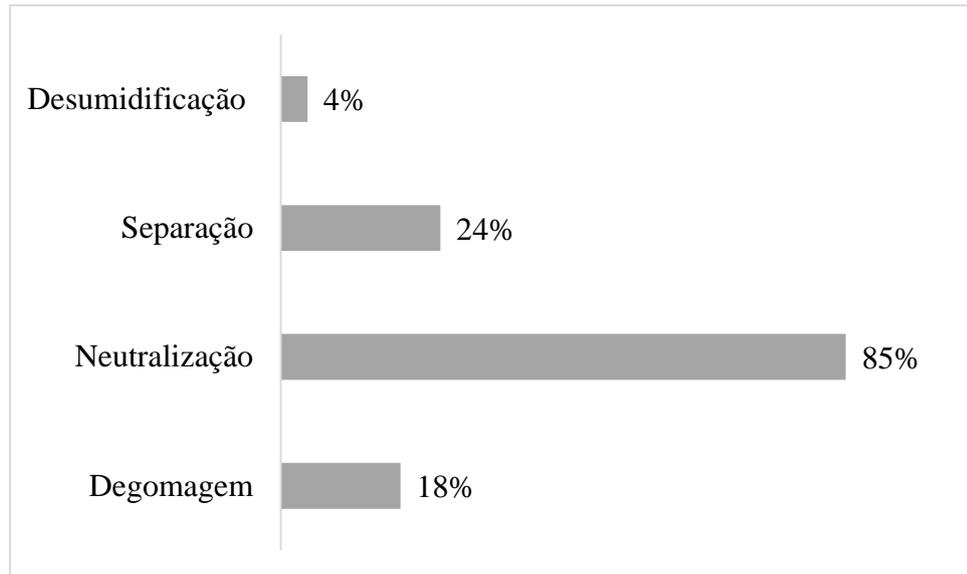


Gráfico 6 - Eficiência exergética das etapas de refino do óleo de soja  
Fonte: Autora (2016).

A etapa do processo que apresenta maior eficiência é a etapa de neutralização do óleo de soja, sendo a etapa de desumidificação aquela de menor eficiência devido à alta irreversibilidade do processo e ao consumo de trabalho.

A eficiência em cada etapa do processo de produção do biodiesel é apresentada no Gráfico 7.

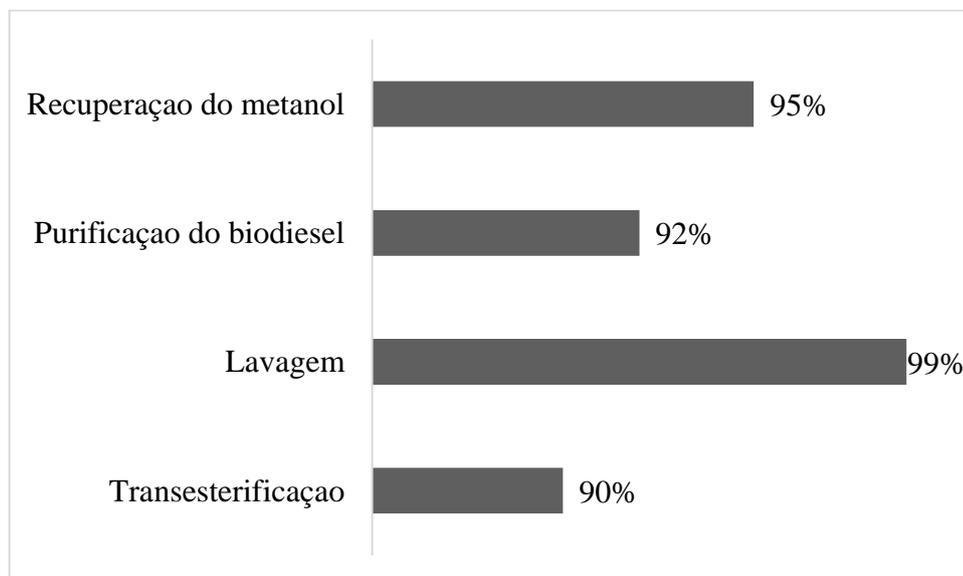


Gráfico 7 - Eficiência exergética das etapas de produção do biodiesel  
Fonte: Autora (2016).

As etapas que apresentam maior eficiência são as etapas de lavagem e purificação do biodiesel. Já a etapa de transesterificação apresenta a menor eficiência exergética do processo.

A eficiência exergética global do processo foi calculada conforme equação (20), o resultado obtido foi de aproximadamente (72%), trabalhos como o realizado por Ferreira (2014) para o biodiesel a partir do óleo de babaçu obteve o resultado de (96%), e para o biodiesel do óleo de palma analisado por Arredondo (2009) de (97,7%) considerando os subprodutos do processo.

#### 4.6 Análise exergética da produção agrícola da soja

A exergia química da semente de soja calculada utilizando a equação (21) foi de 6072,88 kJ/kg.

Este estudo contabilizou os fluxos de matérias-primas necessários em cada subsistema. Na Tabela 12, apresentam-se os fluxos de materiais para o subsistema de produção agrícola de soja. O calcário, fertilizantes e óleo diesel têm maior entrada neste subsistema, pois juntos representam mais de 90% das matérias-primas necessárias para a produção de soja. Outras matérias-primas como herbicidas, inseticidas, formicidas e inoculantes têm uma participação mínima, não sendo, por este motivo, consideradas.

Tabela 12 - Balanço de massa e energia da produção agrícola da soja (kg/t de soja) para um consumo energético de 11,67 kWh/t.

<b>ENTRADAS (kg)</b>		<b>SAÍDAS (kg)</b>	
<b>Calcário</b>	277,00	<b>Grãos de soja</b>	2882,00
<b>Fertilizantes</b>	177,87	<b>Casca</b>	7,87
<b>Óleo diesel</b>	5,74		

Fonte: Altamirano (2013).

Na Tabela 12 são apresentados os fluxos de entrada e saída do processo de produção agrícola da soja sendo o calcário, fertilizantes, óleo diesel e eletricidade considerados as entradas do processo sendo utilizados na plantação e colheita do grão de soja. As saídas são o produto (grãos de soja) e o subproduto (casca).

Para o cálculo da exergia do grão da soja e da casca foram considerados os valores dispostos na Tabela 13 e calculada conforme equação (21). Foram considerados os seguintes dados da composição da massa da soja:

Tabela 13 - Composição elementar da soja e da casca e poder calorífico

<b>Z<sub>H2</sub>(%)</b>	<b>Z<sub>O2</sub>(%)</b>	<b>Z<sub>c</sub>(%)</b>	<b>Z<sub>N</sub>(%)</b>	<b>PCI (kJ/kg)</b>
<b>5,76</b>	52,95	39,27	0,07	13729,27/14589,61

Fonte: Autora (2016).

Os fluxos que não possuem exergia química específica tabelados foram calculados de acordo com os dados apresentados na Tabela 13, já para os fluxos que tratam-se de misturas químicas como o fertilizante, foi considerada a soma das parcelas das diferentes substâncias para a definição da exergia específica de substâncias compostas.

Para o fertilizante, considerou-se a proporção de 3% de ureia, 72% de  $P_2O_5$  e 25% de KCl.

A Tabela 14 sintetiza os dados dos insumos bem como seus valores exergeticos.

Tabela 14 - Valores exergeticos dos insumos da produção agrícola da soja

	Massa (kg)	$c_p$ (kJ/kg.K)	T (K)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg.K)	$e^{ph}$ (kJ/kg)	$e^{ch}$ (kJ/kg)	e total (kJ/kg)
<b>Calcário</b>	277,00	0,81	298,00	119,14	0,04	107,22	24340,00	24447,22
<b>Ureia</b>	5,95	3,40	298,00	5,70	0,04	-6,22	41340,00	41333,78
<b>P2O5</b>	127,94	0,74	298,00	2,70	0,02	-3,26	110,20	106,94
<b>KCl</b>	43,97	1,48	298,00	14,80	0,04	2,88	2112,25	2115,13
<b>Óleo diesel</b>	5,74	4,19	298,00	130,31	0,42	5,15	44980,00	44985,15

Fonte: Autora (2016).

No Gráfico 8 pode-se visualizar a distribuição da exergia da produção agrícola da soja.

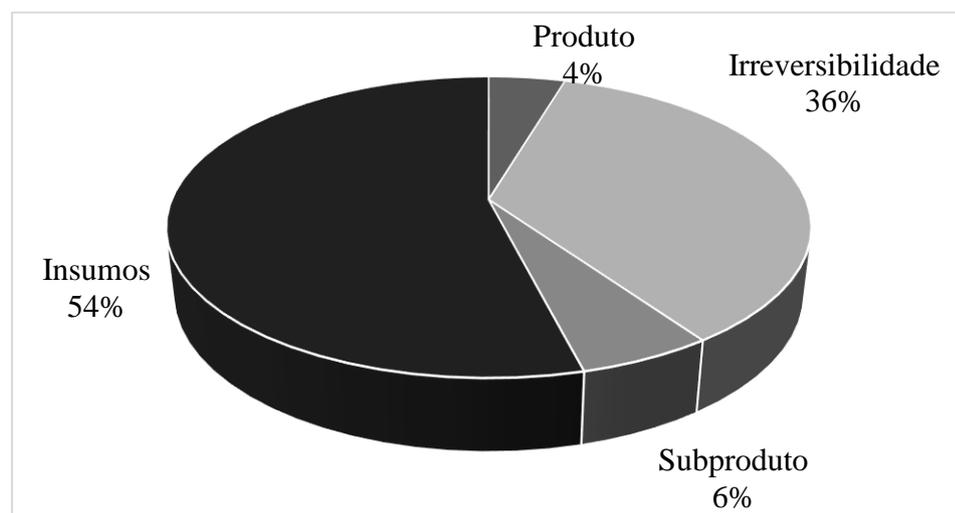


Gráfico 8 - Distribuição da exergia da produção agrícola da soja

Observa-se no Gráfico 8, que a exergia útil foi 4 % . No entanto, considerando o aproveitamento do subproduto, a exergia do sistema passa para 10% .

A irreversibilidade ou exergia destruída foi de 36% o que pode ser considerado um valor alto de energia ou trabalho que foi de alguma maneira aproveitado no processo.

O resultado da eficiência exergética foi de aproximadamente 22 %.

No caso do subsistema de extração de óleo de soja, apenas óleo combustível, gás natural, solvente de extração (ciclohexano) e água são as matérias-primas necessárias para este subsistema. Como pode ser observado na Tabela 15, o maior recurso necessário neste subsistema é água, totalizando mais de 90% dos recursos necessários para esta atividade, seguida por óleo combustível e gás natural usados como fonte energética.

Como saída foram considerados como co-produtos do processo, o farelo e a lecitina que, segundo Cavalett (2008), correspondem respectivamente a 81,3% e 0,7% do total de massa do balanço sendo, portanto, o óleo bruto correspondente a 18%.

Tabela 15 - Balanço de massa e energia do processo de extração do óleo de soja em kg/t de soja para um consumo energético de 462 kWh/t

<b>ENTRADAS</b>		<b>SAÍDAS</b>	
<b>Vapor</b>	2482,00	<b>Óleo bruto</b>	518,76
<b>Óleo combustível</b>	192,17	<b>Farelo</b>	2343,07
<b>Gás Natural</b>	30,25	<b>Lecitina</b>	20,17
<b>Hexano</b>	2,20		
<b>Água</b>	2974,00		

Fonte: Altamirano (2013).

Na Tabela 16, são apresentados os dados termodinâmicos das substâncias utilizadas no processo de extração do óleo de soja.

Tabela 16 - Dados termodinâmicos das substâncias utilizadas no processo de extração do óleo de soja.

	<b>Massa (kg)</b>	<b><math>c_p</math> (kJ/kg.K)</b>	<b>T (K)</b>	<b>h (kJ/kg)</b>	<b>s (kJ/kg.K)</b>	<b><math>e^{ph}</math> (kJ/kg)</b>	<b><math>e^{ch}</math> (kJ/kg)</b>	<b>e total (kJ/kg)</b>
<b>Óleo bruto</b>	518,76	2,47	348,00	111,06	0,34	7,51	39439,00	39446,51
<b>Vapor</b>	2482,00	1,00	298,00	300,38	5,74	-1410,93	650,55	-760,38
<b>Óleo combustível</b>	192,17	2,09	298,00	622,82	11,91	-2925,44	41340,00	38414,56
<b>Gás Natural</b>	30,25	2,50	298,00	745,00	14,24	-3499,33	110,20	-3389,13
<b>Héxano</b>	2,20	1,48	298,00	-194,00	8,43	-2706,65	47790,62	45083,97
<b>Água</b>	2974,00	4,18	298,00	37,66	23,84	-7065,66	173,33	-6892,33

Fonte: Autora (2016).

Os dados referentes ao percentual de distribuição de exergia do subsistema de extração do óleo são apresentados no Gráfico 9.

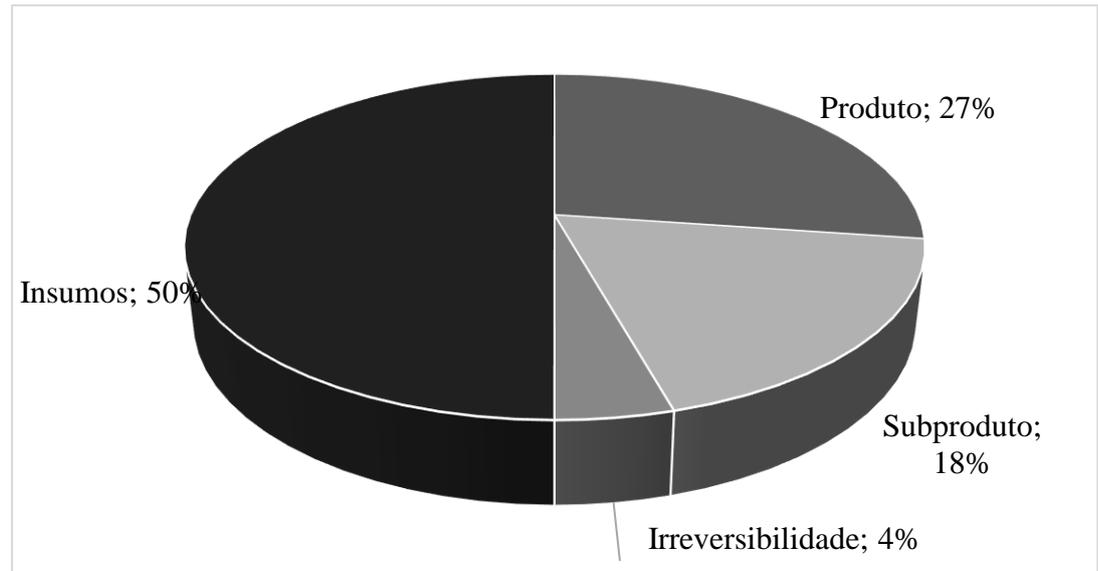


Gráfico 9 - Distribuição percentual de exergia do processo de extração do óleo de soja  
Fonte: Autora (2016).

A distribuição percentual da exergia dos termos de entrada entre os termos de saída no tratamento do óleo pode ser observada no Gráfico 9. Da exergia de saída, pode ser usada tanto a exergia dos produtos como os subprodutos (46%). A exergia destruída (4%) tem três componentes: a exergia física do vapor, o trabalho mecânico e a destruição pela conversão dos TG em AGL. A baixa porcentagem na exergia destruída pode ser explicada porque o tratamento do óleo é um processo de separação de substâncias onde a exergia destruída na reação de conversão das TG em AGL é baixa.

A eficiência do processo de extração da soja foi de 37%.

#### 4.7 Comparação da eficiência exergética da cadeia produtiva do biodiesel de soja

Neste tópico, demonstra-se a comparação das eficiências exergéticas dos subsistemas analisados, sendo eles: produção agrícola da soja, extração do óleo, refino do óleo e processo de produção do biodiesel, tendo assim, a visão crítica da eficiência exergética desde a produção da soja até o produto final, o biodiesel. No Gráfico10, observa-se a comparação da eficiência exergética dos subsistemas.

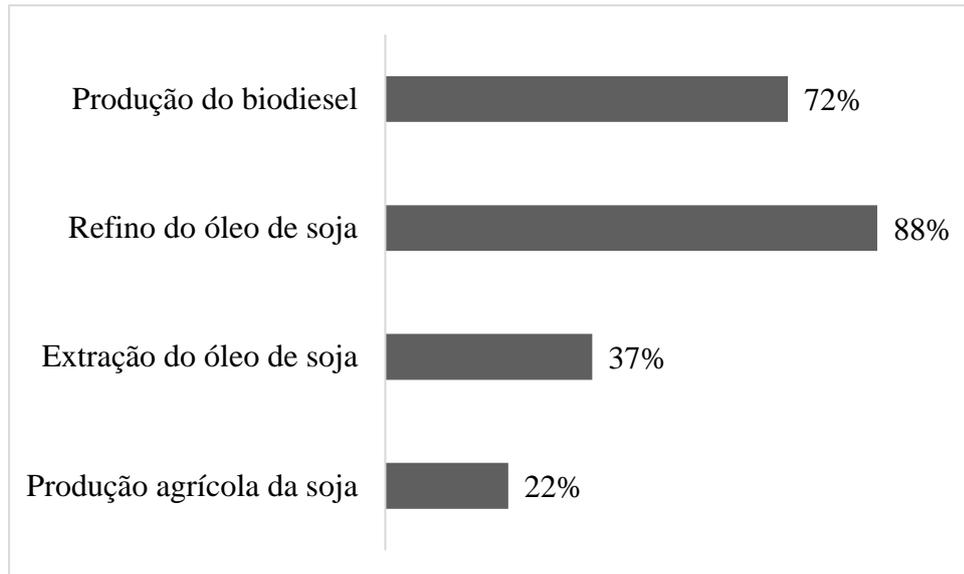


Gráfico 10 - Comparação das eficiências exergeticas  
Fonte: Autora (2016).

Observa-se no Gráfico 10 que a menor eficiência exergetica encontra-se no subsistema de produção agrícola da soja (cultivo) correspondendo a 22% de eficiência do processo ao se considerar a relação da exergia que entra no sistema e a exergia de saída do sistema. Por outro lado, o subsistema que demonstrou maior aproveitamento exergetico foi o de refino do óleo de soja em que, embora, ocorram algumas reações químicas no processo, tem a eficiência exergetica de 88%.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise exergética de processos permite a identificação e a discussão dos aspectos causadores da perda de energia útil em diversos tipos de processos. O estudo apresentou a análise exergética de uma usina de biodiesel instalada no estado de Minas Gerais.

O levantamento bibliográfico permitiu o conhecimento da bioquímica envolvida nas diferentes reações que acontecem nos processos de produção. Foram usados os princípios da termodinâmica que permitiu o cálculo das propriedades termodinâmicas para fazer os balanços de massa e exergia para cada um dos volumes de controle estudados neste trabalho.

Foram levantados os fluxos de massa da matéria-prima, insumos e produto do processo de refino do óleo de soja e da produção de biodiesel por transesterificação.

A fim de tornar a análise mais concisa, optou-se por analisar as principais etapas do refino da soja e da produção do biodiesel em que observaram-se as concentrações dos reagentes e produtos para calcular a exergia do processo. À medida que o trabalho foi desenvolvido resultados foram apresentados em anais de congresso como o Congresso Brasileiro de Planejamento Energético (CBPE), *Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering* (ENCIT) e Semana de Engenharia Nuclear e Ciências das Radiações (SENCIR) conforme pode ser verificado nos trabalhos publicados por (MARQUES *et al.*, 2016, 2016a e 2016b), respectivamente.

A análise exergética do processo de refino do óleo de soja incluiu a determinação das exergias física, química e total da usina, assim como as irreversibilidades e eficiência exergética, sendo o subsistema que apresentou maior eficiência exergética (88%). Na análise do processo de produção do biodiesel a maior irreversibilidade (3.641,27 kJ/kg) e menor rendimento exergético (90%) da usina estão associados ao processo de transesterificação.

Embora existam as irreversibilidades nas reações químicas que envolvem a produção de biodiesel, os rendimentos mostram-se satisfatórios, o que pode ser explicado pela reutilização dos insumos no processo como, por exemplo, reaproveitamento do metanol recuperado que é reutilizado na etapa de transesterificação.

É importante, para a melhoria da eficiência do processo, a reutilização do subproduto do processo, pois a não utilização ocasiona aumento da exergia destruída.

Assim, algumas observações podem ser feitas a fim de aumentar a eficiência, bem como para diminuir a temperatura e o tempo de agitação, para reduzir o consumo de vapor e trabalho mecânico e diminuir o teor de AGL no óleo. Isto tem como consequência o crescimento de biodiesel produzido e uso reduzido de excesso de metanol, catalisador e neutralizador. Além

disso, para minimizar a exergia destruída e melhorar a eficiência da usina, algumas variáveis de processo podem ser alteradas, tais como: temperatura e tipo de catalisador.

No que se refere a análise exérgica do cultivo da soja (produção agrícola) foram consultados dados na literatura científica para realizar o balanço de massa e de energia deste volume de controle, ademais, calcularam-se as exergias específicas dos insumos do processo e as exergias químicas do grão de soja e da casca que é um subproduto. Observou-se que a irreversibilidade do processo foi de (36%) sendo a maior irreversibilidade calculada do sistema de produção do biodiesel de soja, no entanto, a eficiência exérgica do subsistema foi de 22% sendo a menor eficiência obtida, sendo portanto, necessário que se façam estudos detalhados de como minimizar as perdas de exergia do subsistema de cultivo da soja visto que este é o gargalo do sistema de produção do biodiesel.

O subsistema de extração do óleo de soja apresentou baixa irreversibilidade (4%) sendo este o subsistema que apresentou o menor percentual de exergia destruída do sistema. No entanto, devido aos baixos valores de exergia do produto e subprodutos do processo e ao não reaproveitamento de insumos no subsistema, o processo de extração do óleo de soja apresentou eficiência considerada baixa de apenas (37%).

### **5.1 Sugestão para trabalhos futuros**

Visto que os cálculos referentes a eficiência exérgica da produção agrícola da soja e extração do óleo de soja foram realizados utilizando dados encontrados na literatura científica, sugere-se como trabalhos futuros a realização desta análise utilizando dados reais como foi feito com os processos de refino do óleo de soja e a produção do biodiesel.

Mostra-se relevante a análise exérgica da produção do biodiesel por diferentes matérias-primas por rota metálica e etílica com o objetivo de comparar as eficiências e identificar qual matéria-prima possui maior rendimento na rota etílica o que torna a produção do biodiesel mais sustentável.

Outro ponto importante a ser analisado é a cogeração de energia na produção do biodiesel uma vez que a utilização direta de energia elétrica contrapõe o sentido de sustentabilidade já que utiliza uma energia de alta qualidade para aquecimento nos subprocessos que envolvem a produção industrial do biodiesel.

Por fim, julga-se relevante que sejam realizados trabalhos em que análises termo econômicas sejam consideradas a fim de otimizar projetos e operações de sistemas térmicos envolvidos na produção do biodiesel.

## REFERÊNCIAS

- ABIOVE, 2016. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Estatística Mensal do Complexo Soja**. Disponível em <http://www.abiove.org.br/> Acesso em 20 novembro. 2016.
- ALTAMIRANO, C. A. A. **Análise de Ciclo de Vida do Biodiesel de Soja: uma comparação entre as rotas metílica e etílica**.2013. 259 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2013.
- ALVES, O.F. **Análise Sócio-econômica da Implantação de uma Usina de Biodiesel no Estado do Maranhão**. 111f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Desenvolvimento, Curitiba, 2010.
- AGEITEC, 2015. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. **Transesterificação**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>. Acesso em: 15 de out.2015.
- ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 18 ago. 2016.
- ARREDONDO, H.I.V. **Avaliação exergetica e exergo-ambiental da produção de biocombustíveis**. 2009. 235f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.
- ARREDONDO, H.I.V.; OLIVEIRA JUNIOR, S. de. BEJUMEA, P. **Exergy efficiency analysis of chemical and biochemical stages involved in liquid biofuels production processes**. Energy 41, 2012 p. 138-145.
- BACELLAR, D.F. **Análise exergetica e termoeconomica da destilação combinada de uma refinaria de petróleo**.2010.75p. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- BEN. **Balanco Energético Nacional 2016: Ano base 2015 / Empresa de Pesquisa Energética**, Rio de Janeiro: EPE, 2016. Disponível em: [ben.epe.gov.br](http://ben.epe.gov.br). Acesso em: 15 de jun.2017.
- BLIGH, D. C., UGURSAL, V. I. **Extended exergy analysis of the economy of Nova Scotia**, Canada, Vol. 44 (1), 2012, pp. 878-890.
- BRASIL, 2016. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 24 março. 2016.
- CALISKAN, H.;TAT, M. E.; HEPBASLI, A.; GERPEN, J. H. V.**Exergy analysis of engines fuelled with biodiesel from high oleic soybeans based on experimental values**, Vol. 7 (1), 2010, pp. 20-36.
- CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: síntese, degradação e misturas binárias**.2008.Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CÁRDENAS, O. **Estudo comparativo da combustão de sebo bovino e diesel em fornalha calorimétrica em flamotubular.** 2011.89f..Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade de São Paulo, São Paulo- SP.2011.

CARVALHO, J. D.V. **Cultivo de Babaçu e Extração do Óleo.** Dossiê Técnico 2007, Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília – CDT/UNB.

CASTEJON, L.V. **Estudo da clarificação da lecitina de soja.**2010.133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2010.

CAVALLET, O. **Análise do Ciclo de Vida da Soja.** 221 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo. 2008.

ÇENGEL, Y.A.; BOLES, M.A. **Termodinâmica.** 12. ed. São Paulo: McGraw-Hill,2013.

DENBIGH, K. G., **The second-law efficiency of chemical processes, in Chemical Engineering Science,** Vol. 6 (1), 1956, pp. 1-9. [15]

DERMIBAS, A., **Biofuels securing the planet's future energy needs,** in Energy Conversion and Management, Vol. 50 (9), 2009, pp. 2239-2249.

DINCER, I.; ROSEN, MARC A., **Exergy analysis of countries, regions and economic sectors,** in Exergy, 2007, pp. 363-396.

DORSA, R. **Tecnologia de Óleos Vegetais.** 1ª Edição. São Paulo: Gráfica Ideal, 2004. 463 p.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos.** Embrapa Soja, 2ª ed. Londrina-PR, 2015. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/126080/1/Doc171-OL.pdf>. Acesso em: 21 de mar. 2016.

ESTORTI, G. M. E.; SEFERIN, M. **Análise exergética da coleta do óleo de cocção utilizado para produção do biodiesel em uma planta piloto,** 5º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, Canoas , 2012.

FERRARI, F. **Otimização termodinâmica de sistemas de refrigeração solar.** 2005. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica), Setor de Tecnologia Universidade Federal do Paraná, 2005.

FERREIRA, M. E. M. **Análise exergoeconômica da produção de biodiesel de babaçu obtido por via metílica e etílica .**2014, 168f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná, Paraná-PR.

FERREIRA, M. E.; CHAVES NETO, A.; COSTA, P. A. B.. Exergy Evaluation of the Publication Process of Babassu Biodiesel Synthesized via Methanolic and Ethanolic Route. **Journal of Applied Science and Technology,** v. 3, p. 204-219, 2014.

FRÉ, N.C. **Obtenção de ácidos graxos a partir de acidulação da borra de neutralização de óleo de soja.** 2009.112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.

GAGGIOLI, R. A., WEPFER, W. J., **Practical Application of Second Law Efficiency Analysis**, 5<sup>o</sup> Industrial Energy Conservation Technology Conference, Vol. 1, 1983, pp. 331-344.

GANGA, G. M. D. **Trabalho de conclusão de curso (TCC) na Engenharia de Produção: Um guia prático de conteúdo e forma.** São Paulo-SP, Atlas, 2012.

GOLLO, S.S.; MEDEIROS, J. F.; CRUZ, C. M.L. **Configuração da Cadeia Produtiva do Biodiesel a partir da matéria-prima soja, no Rio Grande do Sul/Brasil.** Estrutura, Evolução e Dinâmica dos Sistemas Agroalimentares e Cadeias Agroindustriais. UPF, Embrapa, Belém, Novembro, 2010.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M.; REIS, L. B. **Energia e Meio Ambiente**, Editora Cengage Learning, São Paulo (2010), p. 1

KHALIQ, A., TRIVEDI, S. K., DINCER, I., **Investigation of a wet ethanol operated HCCI engine based on first and second law analyses**, Vol. 31 (10), 2011, pp. 1621- 1629.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **Manual de Biodiesel.** Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2006. 340 p. Título original: *The biodiesel handbook*.

KOTAS, T. J. **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis.** ed. Melbourne: Krieger, 1995.

KWON, Y.-H., KWAK, H.-Y., OH, S.-D., **Exergoeconomic analysis of gas turbine cogeneration systems**, in Exergy, An International Journal, South Korea Vol. 1 (1), 2001, pp. 31-40.

MACEDO, T.O. **Metodologia para avaliação exérgica experimental de uma bomba acionada por um motor diesel, operando com diesel padrão e biodiesel.** 2013.119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Programa Francisco Eduardo Mourão Saboya de Pós Graduação em Engenharia Mecânica – PGMEC. Universidade Federal Fluminense – UFF, Rio de Janeiro, 2013.

MARQUES, M.; FORTINI, A.; COSTA, A.C. **Análise exérgica do processo de produção de biodiesel por mistura binária de uma planta de biocombustíveis localizada no estado de Minas Gerais.** *In:* Anais do X Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, 26 a 28 de set., Gramado-RS, Brasil, 2016.

MARQUES, M.; FORTINI, A.; COSTA, A.C. **Exergetic Analysis Of The Biodiesel Production Process In A Biofuel Plant.***In:* Anais do 16<sup>th</sup> Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, 7 a 9 de nov., Vitória- ES, Brasil, 2016a.

MARQUES, M.; FORTINI, A.; COSTA, A.C. **Análise exérgica do processo de pré-tratamento do óleo de soja para a produção de biodiesel através da reação de transesterificação.** *In:* Anais da Terceira Semana de Engenharia Nuclear e Ciências das

Radiações, 4 a 6 out. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, pp. 471-476, 2016b.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 02 fev. 2016.

MME, 2016. Ministério das Minas e Energia. Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis. Disponível em <http://www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html>. Acesso em 02 fev. 2016.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. 5<sup>TH</sup> ed. Jhon Wiley & Sons, 2006.

NREL. National Renewable Energy Laboratory, **Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus**. Final Report, National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-580-24089 UC Category 1503, Disponível em: <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24089.pdf>.

OLIVEIRA, E.L.B., *et al.* **Análise exergética da produção de biodiesel a partir de óleo de cocção em escala laboratorial**. In: Anais do XI Salão de Iniciação Científica, Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2010.

OLIVEIRA JR, S. **Apostila - Fundamentos da análise exergética e termoeconômica de processos de conversão de energia**. Departamento de Engenharia Mecânica - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2006

OLIVEIRA, P. P. **Fundamentos de Termodinâmica Aplicada: Análise Energética e Exergética**, Lidel , 2ª Ed. 2015.

ORTIZ, P. A.S; FLOREZ-OREGO, D. **Exergia: conceituação e aplicação**. Apostila, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2013.

PASQUALETTO, A.; BARBOSA, G. N. **Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel**. In. XXXI Congresso Interamericano AIDIS. Santiago, Chile, 12 a 15 de outubro, 2008, 8p.

PELLEGRINI, L. F. **Análise e Otimização Termo-econômica-ambiental Aplicada à Produção Combinada de Açúcar, Álcool e Eletricidade**. 2009. 346f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

PEREIRA, R. G., TULCAN, O. E. P., FELLOWS, C. E., LAMEIRA, V.J., QUELHAS, O. L. G., AGUIAR, M. E., SANTO FILHO, D. M. E., **Sustainability and mitigation of greenhouse gases using ethyl beef tallow biodiesel in energy generation**, *In: Journal of Cleaner Production*, 29-30, 2012, pp. 269-276.

QUEIROZ, W. F., **Análise energética e exergética do ciclo Rankine de cogeração em uma usina de cana-de-açúcar**. 2012. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso de graduação em Engenharia Mecânica), Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Núcleo de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Sergipe, 2012.

ROJAS, S. P. **Análise Exergética, Termoeconômica e Ambiental de um Sistema de Geração de Energia**. Estudo de Caso: Usina Termoelétrica UTERio Madeira.2007. 195f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2007.

SALVADOR, A. A.; RIBAS, C.; MASO, L.; PALHAREZ, S. **Biodiesel: aspectos gerais e produção enzimática**. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina-RS, 2009, 27p.

SANTOS, A. Á. B., TORRES, E. A., **Análise exergética de uma unidade cogenerativa para a coprodução de água gelada em um centro de pesquisa utilizando gás natural e biodiesel**, 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica (2007).

SANTOS, J. R. D. J. **Biodiesel de Babaçu: Avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias**. 2008.103p. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade da Paraíba, João Pessoa, 2008

SANTOS, J. C. A. **Análise Energética e Exergética de Plantas de Cogeração**. 2005.134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SCHLESINGER, S.; LASCHEFSKI, K.; ASSIS, W.F.T.; RODRIGUES, D.; ORTIZ, L. 2006. **Agronegócio + Agroenergia: Impactos Cumulativos e Tendências Territoriais da Expansão das Monoculturas para a Produção de Bioenergia**. Disponível em: [http://boelllatinoamerica.org/download\\_pt/Agronegocio\\_e\\_biocombustiveis\\_PORT.pdf](http://boelllatinoamerica.org/download_pt/Agronegocio_e_biocombustiveis_PORT.pdf). Acesso em: 05. Fev.2016.

SOTOMONTE, C.A.R. **Análise exergética, termoeconômica e ambiental de uma usina termoelétrica supercrítica a carvão mineral**. 2009. 117p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, 2009.

SQUISSATO, A. L. **Avaliação da polpa kraft de celulose na purificação de biodiesel de girassol**.2015.104p.Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais,2015.

SZARGUT,J., MORRIS; D. R., STEWARD F. R. **Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes**. 1988, New York, Hemisphere Publishing Corporation.

TALENS, L., VILLALBA, G.; GABARRELL, X. **Exergy analysis applied to biodiesel production**. Resources Conservation & Recycling, v. 51, p.397-407, 2007.

TSATSARONIS, G.; PARK, M. On Avoidable and Unavoidable Exergy Destructions and Investment Costs in Thermal Systems. **Energy Conversion & Management**, v. 43, p. 1259-1270, 2002.

VALLE, P.W.A. **Produção de biodiesel via transesterificação do óleo de nabo forrageiro**.2009.206f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, UFMG,2009.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas para geração de energia**. 2012.76f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR: UNIOESTE, 2012.