UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

PATRÍCIA ALINE COSTA SILVA

MÉTRICAS DE DESEMPENHO E ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS:APLICAÇÃO EM BIORREFINARIA CARBONO-SEQUESTRANTE

RIO DE JANEIRO
2015

Patrícia Aline Costa Silva

MÉTRICAS DE DESEMPENHO E ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS: APLICAÇÃO EM BIORREFINARIA CARBONO-SEQUESTRANTE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.
José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Rio de Janeiro
2015

Silva, Patrícia Aline Costa.

Métricas de desempenho e análise dos componentes principais: aplicação em Biorrefinaria carbono-sequestrante / Patrícia Aline Costa Silva – 2015.

146 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2015.

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros

1. Biorrefinaria carbono-sequestrante. 2. Simulação de processos. 3. Métricas de sustentabilidade. 4. Análise de componentes principais – Teses. I. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes. (Orient.). II. Medeiros, José Luiz de. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

Patrícia Aline Costa Silva

MÉTRICAS DE DESEMPENHO E ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS: APLICAÇÃO EM BIORREFINARIA CARBONO-SEQUESTRANTE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências

Aprovada por:

_____

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. – Orientadora

_____

José Luiz de Medeiros, D.Sc. – Orientador

_____

José Vitor Bomtempo Martins, D.Sc.

_____

Paulo Luiz de Andrade Coutinho, D.Sc.

_____

Ana Paula Santana Musse, D.Sc.

A minha família por todo amor demonstrado através do cuidado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela fidelidade diária, proporcionando a alegria de viver apesar dos obstáculos.

A Rosângela Costa Silva, pelo genuíno amor de mãe e dedicação incondicional.

A Osvaldo José da Silva, pelo incansável esforço em educar, a despeito das adversidades.

A Thiago Costa da Silva, por me ensinar que dividir é na verdade, multiplicar.

A Leonardo Yukio Inafuku,por caminhar lado-a-lado rumo a felicidade de nossa família.

Aos familiares e amigos, pelo forte incentivo e acompanhamento.

A Ofélia e José Luiz, pela motivação nos diversos momentos desde o início da graduação.

“A DEUS seja dada toda a glória, porque dEle, por Ele e para Ele são todas as coisas.”
(Colossensses 1:15 a 17 da Bíblia Sagrada)

RESUMO

SILVA, Patrícia Aline Costa. **Métricas de desempenho e análise dos componentes principais: aplicação em Biorrefinaria carbono-sequestrante.**Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

A concentração de CO_2na atmosfera é crescente, resultando em diversas alterações climáticas. A fim de mitigar o acúmulo de dióxido de carbono, as legislações ambientais se tornammais rigorosas para incentivar o uso de processos mais sustentáveis. Esta dissertação revisa a Literatura em busca de processos sequestrantes de carbono para compor a Biorrefinaria Carbono-Sequestrante baseada em microalga. Os 16 processos obtidos são interconectados em complexo industrial para gerar produtos de maior valor agregadoe então simulados em ambiente de simulação UniSim Design®. A partir do balanço de massa e energia, mensura-se a sustentabilidade para dado cenário de operação da Biorrefinaria através de indicadores ambientais, econômicos e sociais. Devido ao elevado número de métricas, adota-se a metodologia de Análise de Componentes Principais para classificar os processos químicos a partir de indicadores compostos de sustentabilidade. Avaliam-se quais métricas são relevantes para a diferenciação dos processos e quais são irrelevantes para o caso em estudo.

Palavras-chave: Biorrefinaria carbono-sequestrante.Simulação de processos. Métricas de sustentabilidade. Análise de componentes principais.

ABSTRACT

SILVA, Patrícia Aline Costa. **Métricas de desempenho e análise dos componentes principais: aplicação em Biorrefinaria carbono-sequestrante.** Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Concentration of CO_2 in theatmosphere is rising, and climate changes are notable. In order to mitigate the carbon dioxide and other emissions accumulation, environmental legislation isproposing rigorous in order to operate with more sustainable chemical processes. The present work reviews the Literature and looks for carbon sequestrating process based on microalgae growing. 16 chemical process are found and connected in a industrial complex that generates products of higher aggregated value; then simulated at UniSim Design® environmental. Mass and energy balance are used to measure the sustainability of a Biorefinary operation condition applying environmental, economics and socials indicators. Due to the high amount of metrics, Principal Component Analysis methodology is adopted to generate a sustainablecomposite indicator and classify the chemical processes. The metrics used are divided in two groups: the important ones and the irrelevant ones for these work cases.

Keywords: Biorefinery carbon sequestrating. Process simulation. Sustainability metrics. Principal component analysis.

SUMÁRIO

RESUMO viii
ABSTRACT ix
SUMÁRIO x
LISTA DE FIGURAS xi
LISTA DE TABELAS xii
LISTA DE ACRÔNOMOS xiii
LISTA DE VARIÁVEIS xv
1 INTRODUÇÃO 1
1.1 Estrutura da Abordagem Metodológica 4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 6
2.1 O Petróleo e o CO_2 6
2.2 O Sequestro de CO_2 9
2.3 Biorrefinaria baseada em Microalga 11
2.4 Seleção da Microalga 14
2.5 Modelo de Cultivo e Tratamento da Biomassa 17
2.6 Seleção de Processos da Biorrefinaria 20
2.7 Sustentabilidade: Um Compromisso 28
2.8 Sustentabilidade Comparativa e a Tomada de Decisão 38
3 SÍNTESE E SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DA BIORREFINARIA 40
3.1 Premissas de Projeto 41
3.2 Fluxogramas Isolados e Integrados 42
3.3 Balanços de Massa e Energia 47
4 MÉTRICAS DE DESEMPENHO AMBIENTAL, ECONÔMICO E SOCIAL 47
4.1 O Objetivo Ambiental: Minimizar o Impacto Ambiental, IA_j 47
4.2 O Objetivo Econômico: Maximizar o Lucro, L_j 49
4.3 O Objetivo Social: Minimizar o Impacto Social, ISj 52
5 ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS 58
5.1 Índice Agregado 59
5.2 Análise dos Componentes Principais (PCA) 61
6 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES 77
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 80
8 ANEXO I – FLUXOGRAMAS DE PROCESSO 87
9 ANEXO II – ANÁLISE ECONÔMICA DO PROCESSO 102
9.1 Dimensionamento dos Equipamentos 102
9.2 Cálculo do CAPEX 103
9.3 Cálculo do OPEX 105
9.4 Indicador de Desempenho 106
10 ANEXO III - BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA 108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura da Abordagem Metodológica 4
Figura 2.1 – Processos para Utilização de Microalga em Biorrefinaria 13
Figura 2.2 – Etapas do cultivo à conversão da biomassa microalgal 19
Figura 2.3 – Projeto da Superestrutura da Biorrefinaria Carbono-Sequestrante 23
Figura 2.4 – A Sustentabilidade como Interseção de Três Domínios 36
Figura 3.1 – Metodologia usada para Projeto e Simulação dos Processos 43
Figura 3.2 – Fluxograma de Processo de Produção de DMC via OE 44
Figura 3.3 – Fluxograma dos Processos Integrados em Biorrefinaria 46
Figura 5.1 – Distância Euclidiana entre os Processos e o Processo de Referência 60
Figura 5.2 – "Scores " Originais 1 e 3 Escalados 62
Figura 5.3 - "Scores " Originais 2 e 4 Escalados 62
Figura 5.4 - "Scores " Originais 5 e 7 Escalados 63
Figura 5.5 - "Scores " Originais 6 e 8 Escalados 63
Figura 5.6 - "Scores " Originais 9 e 11 Escalados 64
Figura 5.7 - "Scores " Originais 10 e 12 Escalados 64
Figura 5.8 – "Scores " Originais 13 e 14 Escalados 65
Figura 5.9 – Média dos "scores" Generalizados 67
Figura 5.10 – Matriz Variância-Covariância para os "Scores" 67
Figura 5.11 – Gráfico de Decaimento dos Autovalores 68
Figura 5.12 – Coeficientes para Determinação de "Scores" Rotacionados (*R*) 71
Figura 5.13 - "Scores" Generalizados 1, 2, 3, 4 Rotacionados 72
Figura 5.14 – Processos Analisados pelos 2 Primeiros Componentes 74
Figura 5.15 - Processos Analisados pelos Componentes 3 e 4 75
Figura 5.16 – Processos Avaliados por 3 "Scores" Generalizados Rotacionados 76
Figura 5.17 – Métricas Analisadas pelos 2 Primeiros Componentes 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Produtividade de diferentes espécies de microalgas 14
Tabela 2.2 – Composição de Microalgas Comerciais 16
Tabela 2.3 – Composição média os lipídeos produzidos pela *Dunaliella salina* 16
Tabela 2.4 – Comparação entre Fotobiorreatores e Lagoas Abertas 17
Tabela 2.5 – Resumo dos processos carbono-sequestrantes da Biorrefinaria 21
Tabela 2.6 – Objetivos Sustentáveis 28
Tabela 2.7- Critérios e Princípios Verdes 30
Tabela 2.8 – Métricas para Desempenho Ambiental, Econômico e Social 37
Tabela 3.1 – Especificação do problema 40
Tabela 4.1 – Custo de cultivo de biomassa miroalgal 50
Tabela 4.2 – Custo de utilidades. Fonte: Nexant (2012) 50
Tabela 4.3 – Custo das Matérias-primas e Produtos 51
Tabela 4.4 – Categorias de Severidade para os compostos químicos 54
Tabela 4.5 – Severidade de cada composto químico da Biorrefinaria 55
Tabela 4.6 – Categorias de Severidade para Equipamentos 57
Tabela 5.1 – Descrição das Métricas Relacionadas aos “Scores” Originais 58
Tabela 5.2 – Variância Acumulada dos Autovalores dos “Scores” Generalizados 69
Tabela 5.3 – Critérios para o Valor de Corte da Variância Acumulada 70
Tabela 5.4 – “Scores” Generalizados Rotacionados 72

LISTA DE ACRÔNOMOS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
BEN	Balanço Energético Nacional
CAPEX	*Capital expenditure* - Despesas, Investimento em bens de capital
CO_2	Gás carbônico
CP	Componentes principais
DEA	Dietanolamina
DMC	Dimetil carbonato
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
CG	Carbonato de glicerol
CPV	Critérios de projeto verde
ECBM	*Enhanced Coal Bed Methane Recovery*
EISI	Índice de segurança inerente
EO	Óxido de etileno
EOR	E*nhanced Oil Recovery* – Recuperação avançada de petróleo
FOB	*Free on board* – modalidade de repartição de despesas de exportação
FT	*Fischer Tropsch* – processo de conversão de gás de síntese a olefinas
H_2	Hidrogênio
H_2S	Sulfeto de hidrogênio
JNGSE	*Journal of Natural Gas Science and Engineering*
LCA	*Life Cycle Assessment* – Análise do ciclo de vida
LE	Limite de explosividade
LIE	Limite inferior de explosividade
LSE	Limite superior de explosividade
MDEA	Metil-dietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MetOH	Metanol
MTO	Conversão de metanol a olefinas
NOx	Óxidos de nitrogênio
N_2	Nitrogênio
NH_3	Amônia
O_2	Oxigênio
OCDE	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico

OPEX	Operational expenditure – Despesas Operacionais
1,2-PD	1,2- propanodiol
PCA	*Principal Component Analysis* – Análise dos componentes principais
PFR	*Plug flow reactor* – reator de escoamento em pistão
PEV	Princípios de engenharia verde
PQV	Princípios de química verde
PS	Princípios simplificados
PSC	Componentes principais de sustentabilidade
PSD	Princípios de San Destin
RGO	Razão gás-óleo
SDTO	Conversão de gás de síntese a olefinas via dimetil éter
SOx	Óxidos de enxofre
TLV	*Threshold limit value* – limite de exposição máxima
UTG	Unidade de Tratamento de Gás
VPL	Valor Presente Líquido

LISTA DE VARIÁVEIS

A	Área de troca térmica
CI	Intensidade de carbono
c_j	Fator que atribui um peso para cada métrica
D	Diâmetro
De	Distância euclidiana
E	Consumo de energia elétrica
EEI	Intensidade de uso da energia elétrica
E-fator	Retorno de produto
i	métrica i
IA_j	Impacto ambiental do processo j
I_{FL}	Índice de inflamabilidade
I_{COR}	Índice de corrosividade
I_{CI}	Índice de segurança do químico
I_{EX}	Índice de explosividade
I_P	Índice de pressão
I_{PI}	Índice de segurança do processo
I_T	Índice de temperatura
I_{TI}	Índice de segurança total
I_{TOX}	Índice de exposição tóxica
j	processo
LCC	Custo de ciclo de vida
L	Matriz de autovalores
L_j	Lucro do processo j
m	massa
M_{ij}	Valor obtido pela métrica i para o processo j
M_{i0}	Valor obtido pelamétrica i para o processo de referência
n	Número de métricas
N	Número de processos da Biorefinaria
N_{OP}	Número de operadores
OPEX	Custo de operação
P	Pressão

P_v	Matriz de autovetores
Q	Calor trocado
S	“Scores” generalizados
Sq1	Severidade química relacionada a instabilidade química
Sq2	Severidade química relacionada a flamabilidade dos químicos
Sq3	Severidade química relacionada a explosividade dos químicos
Sq4	Severidade química relacionada a toxicidade dos químicos
Sq	Severidade total
SeqT	Severidade de temperatura equipamentos
SeqP	Severidade de pressão de equipamentos
T	Temperatura
TEI	Intensidade de energia térmica
TEIaq	Intensidade térmica de água de aquecimento
TEIar	Intensidade térmica de água de resfriamento
U	Coeficiente global de troca térmica
VPL	Valor presente líquido
X_{ij}	Valor escalonado da métrica i para o processo j
WI	*Water intensity* - intensidade de uso de água
$\hat{u}_V$	Velocidade máxima superficial de vapor no vaso
η	Eficiência de pratos
ρ_l	Densidade do líquido
ρ_v	Densidade do gás
ΔT_e	Diferença de temperatura ds correntes de entrada do trocador
ΔT_s	Diferença de temperatura ds correntes de saída do trocador
ΔT_{ln}	Média logarítmica das temperaturas no trocador de calor

1 INTRODUÇÃO

A concentração atmosférica de dióxido de carbono (CO_2) é crescente. Este acúmulo do gás é reconhecido, com 90% de probabilidade, como resultado de atividades antropogênicas, particularmente a queima de combustíveis fósseis e mudanças no uso da terra. Relatórios apontam que cerca de 20% e 40% das emissões de CO_2 estão associadas ao consumo de gás natural e carvão, respectivamente (CUELLAR-BERMUDEZ, 2014).A matriz energética baseada em combustíveis fósseis resulta em mudanças ambientais e climáticas, com consequências e impactos observados em escala global(WOOD, 2015). A imagem da Indústria Química, em particular, tem sido deteriorada em decorrência de desastres ambientais, locais, regionais ou globais, a ela associados. Como resultado, é crescente o número e intensidade das ações governamentais para reduzir a emissão de CO_2 e/ ou incentivar a captura deste gás da atmosfera.

Neste cenário, o relatório de Balanço Energético Nacional (BEN) referente ao ano de 2014, publicado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), informa que as emissões brasileiras de CO_2associadas à matriz energética somaram-se 485,2 milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente (Mt CO_2-eq) em 2014.Projeta-se que em 2020, o Brasil responderá por emissões de CO_2 na ordem de 634 Mt CO_2-eq. O setor de transportes é responsável pela maior contribuição, respondendo por45,7% do total; seguido das indústrias brasileiras que contribuem com 18,5% das emissões (EPE, 2015).

Dentre as emissões geradas pelas indústrias brasileiras, o presente trabalho aborda o caso da Indústria de Óleo e Gás, que sinaliza a perspectiva de aumento gradativo das emissões brasileiras de CO_2 devido à exploração de petróleo. Isso se deve à produção dos campos da camada Pré-sal, onde há um grande volume de gás associado ao óleo, com altos teores de CO_2. O estudo de avaliação de prospectos do Pré-sal da Bacia de Santos, encomendado pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) à consultoria Gaffney, Cline & Associates, mostra que o campo de petróleo de Tupi (atualmente em produção), possui teor de 12% molar de CO_2 em sua capa de gás. Já no reservatório do campo de Júpiter, a fração de dióxido de carbono alcança aproximadamente 75%, segundo resultado de análises de composição do óleo e gás. (GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES, 2010).

Como resposta à tendência de aumento da concentração de CO_2 na atmosfera e novas descobertas de petróleo associado ao dióxido de carbono, ações governamentais direcionam o desenvolvimento de tecnologias potenciais para a mitigação do acúmulo de CO_2 através de programas de pesquisa e desenvolvimento da captura, transporte, sequestro e utilização comercial do gás(WOOD, 2015).Este incentivo do governo à pesquisa é um modo de reduzir a concentração de gás carbônico na atmosfera.

Por meio de outra estratégia, legislações ambientais são aplicadas em diversos países com o objetivo de influenciar a adoção de processos mais limpos, isto é, que gerem menos rejeitos para tratamento posterior, e utilização de fontes de energia mais limpas, que emitam menos CO_2 e outros gases poluentes.No Brasil, através da Agência Reguladora (ANP), a queima do gás associado ao petróleo de um determinado campo produtor é restrita ao volume determinado por anuência,conforme item 2.3 da Portaria 249 de 1/11/2000. Essas ações do Governo são resultantes da pressão da sociedade sobre a Indústria Química em busca de maior segurança dos processos e menor impacto ao meio ambiente.

Diante da necessidade de reduzir a concentração do CO_2 na atmosfera de forma sustentável, três opções são exploradas: utilizar combustíveis menos intensivos em carbono, melhorar a eficiência energética de processos, e sequestrar o carbono da atmosfera. Diversos processos para sequestro são propostos pela literatura, e alguns já são adotados em escala industrial. Os meios de sequestrar o CO_2 podem ser classificados basicamente em três grupos: sequestro geológico, sequestro químico e sequestro bioquímico. As formas de sequestro são apresentadas e discutidas no presente trabalho.

Para avaliação de qual tipo de sequestro adotar, tradicionalmente, a otimização de processos tem como foco a lucratividade, enquanto que o impacto ambiental e o social das alternativas tecnológicas recebem menor prioridade, sendo muitas vezes incorporados aos usuais tratamentos de resíduos (ALLEN e SHONNARD, 2001).

No entanto, os desafios envolvidos na produção de petróleo dos campos do Pré-sal requerem uma abordagem de Ecologia Industrial, explorando a interação dos sistemas industriais com o objetivo de minimizar o impacto ambiental da atividade econômica. Propõe-se adotar critérios de Engenharia Verde incorporados à etapa de síntese de processos, reduzindo o potencial de dano ambiental das rotas de processamento (CHARPENTIER, 2007). Esta estratégia de projeto de processos é particularmente importante no contexto de

modificações climáticas e intensificação de legislações ambientais, que promovem a busca da maximização da sustentabilidade dos processos e produtos da Indústria Química.

Neste contexto, a avaliação detalhada dos aspectos técnicos, econômicos, ambientais e sociais envolvidos no desenvolvimento da produção de um campo de petróleo é essencial para o sucesso do investimento. As métricas de sustentabilidade são das mais variadas possíveis, sendo requerida otimização do esforço empregado na análise. Portanto, a estratégia adotada aqui é consolidá-las num único indicador através do método de Análise dos Componentes Principais. E então, avaliar os processos pelo ponto de vista dos componentes principais, que agrupam as métricas mais importantes para o cenário avaliado. Enquanto que algumas métricas são relevantes para a análise do estudo de caso, outras métricas podem ser desprezadas. O método permite separar as métricas nestes dois grupos de importância relativa.

O objetivo do presente trabalho é apresentar a metodologia de classificação de processos, baseada num indicador agrupado pela Análise dos Componentes Principais. E então selecionar, dentre as variadas métricas ambientais, econômicas e sócias escolhidas, quais são as métricas mais importantes para composição do indicador agrupado. Para aplicação da metodologia, é proposta: captura *offshore* do gás carbônico associado ao petróleo, transporte do gás por gasoduto, e então instalação de Biorrefinaria carbono-sequestrante baseada em microalgas. A Biorrefinaria é projetada a partir da seleção de processos para sequestro químico de carbono apresentados na literatura.Classificados os processos pelo ponto de vista da sustentabilidade, é possível então prosseguir com a tomada de decisão de quais dentre os processos são sustentáveis quando organizados numa Biorrefinaria carbono-sequestrante.

1.1 Estrutura da Abordagem Metodológica

O presente trabalho pode resumido pelo esquema mostrado na Figura 1.1.

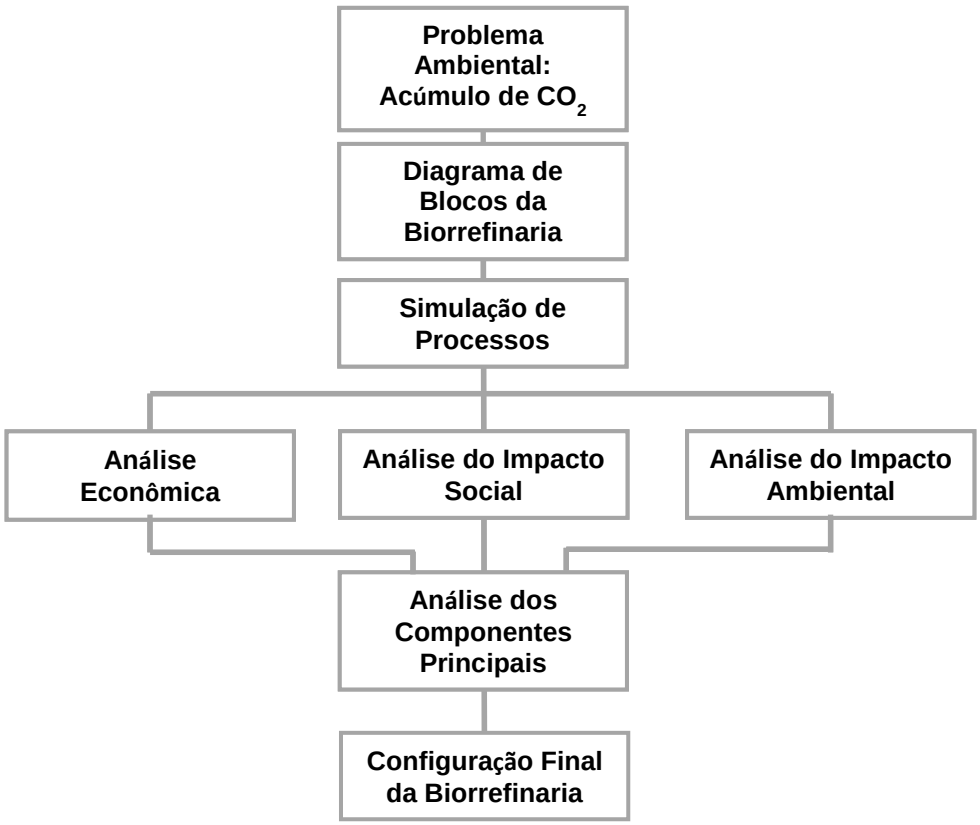


Figura 1.1 – Estrutura da Abordagem Metodológica

A Introdução do trabalho - Capítulo I - relaciona o cenário sócio-econômico brasileiro à legislação ambiental a fim de mitigar o problema ambiental de acúmulo de gás carbônico na atmosfera, largamente associado como causa do fenômeno de Aquecimento Global. Contextualiza-se o caso de estudo de produção de CO_2 associada à produção de petróleo dos campos do Pré-sal.

A Revisão bibliográfica, apresentada no Capítulo II, mostra as diversas estratégias possíveis para exploração de um campo de petróleo em ambiente marítimo, desde a elevação, processamento dos fluidos e transporte para os consumidores no continente. Apresentam-se as opções de destino para o dióxido de carbono produzido nas plataformas de produção de petróleo e os estudos em andamento para aumentar a eficiência e extensão de uso dos mesmos. Dentre os modos de sequestro de CO_2, tem-se o consumo do gás por microalgas; então é proposto o projeto de Biorrefinaria para sequestro e transformação do CO_2 em

biomassa para posterior processamento em produtos de maior valor agregado. Escolhe-se a microalga, o modelo de cultivo e forma de tratamento. Apresenta-se a metodologia utilizada para seleção das unidades de processo que transformarão a biomassa microalgal, assim como os processos adotados.

No Capítulo III – Síntese e Simulação da Biorrefinaria, os processos são consolidados em um complexo industrial para simulação em ambiente de simulação UniSim Design®. São apresentados os fluxogramas de processo contendo todos os equipamentos e alinhamentos de correntes de matéria. O resultado da simulação é apresentado pelos balanços de massa e energia.

No Capítulo IV- Métricas de Desempenho Ambiental, Econômico e Social, as diversas métricas obtidas na Literatura são apresentadas, a metodologia de cálculo de cada uma delas e os respectivos resultados para um caso base de operação da Biorrefinaria simulada.

No capítulo seguinte (Cap. V) é proposta a adoção do método de Análise dos Componentes Principais para classificação dos processos em função do indicador composto por todas as métricas, onde a cada uma delas é atribuído peso relativo à sua importância na diferenciação dos dados. A identificação das métricas relevantes se dá pelo algoritmo VIP-score, que classifica as métricas de acordo com sua influência na Análise dos Componentes Principais. Como resultado, o número de métricas pode ser reduzido para minimizar o custo computacional envolvido na otimização do problema.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste Capítulo de Revisão Bibliográfica, contextualiza-se o problema de acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera e meios de mitigar o aumento crescente através do sequestro do gás. Adota-se o caso da Indústria de Óleo e Gás brasileira, que produz CO_2 associado ao petróleo coletado. A revisão discute a utilização do cultivo de microalga como base e porta de entrada da Biorrefinaria, baseada em aplicações industriais já reportadas. Para o sequestro do CO_2, são apresentados processos químicos carbono-sequestrantes obtidos na literatura, que atendem às condições de viabilidade técnica para implementação em larga escala industrial. Apresenta-se também a metodologia de avaliação dos diferentes processos sob o ponto de vista da sustentabilidade ambiental, econômica e social por meio de métricas e análise de indicador composto.

2.1 O Petróleo e o CO_2

A produção de petróleo normalmente envolve a separação de gás e água produzidos em conjunto. É necessário separar os fluidos produzidos para comercializar o petróleo, e tal processamento normalmente é realizado em plataformas de produção e processamento, alocadas em ambiente marítimo.

A separação inicial da água do óleo é realizada em vasos trifásicos, que promovem a separação bruta das fases aquosa, oleosa e gasosa. O tratamento do óleo segue pela utilização de vasos com tratamento eletrostático da carga, em que se emprega potencial elétrico para favorecer a separação da água ainda misturada ao óleo, associados a trocadores de calor. O tratamento da água produzida, por sua vez, envolve o uso de: (a) flotadores para segregação da fração oleosa através de gás induzido ou vácuo; e (b) hidrociclones, equipamentos onde é aplicada força centrífuga para separação das fases (THOMAS, 2001).

Para o processamento de gás produzido, normalmente são empregados vasos de separação de condensados, unidades de ajuste de ponto de orvalho do gás, trens de compressão, unidades de desidratação do gás, unidades de adoçamento do teor de H_2S do gás e separação de CO_2(THOMAS, 2001). O projeto da planta de processo de gás produzido associado ao petróleo é largamente discutido na literatura. As tecnologias que podem ser empregadas para a captura de CO_2 de correntes de processo são: adsorção, separação

criogênica, absorção física, absorção química e separação por membranas. O processo mais empregado para separar CO_2 de gases de combustão é a absorção química, já que os demais processos são pouco eficientes energeticamente para serem economicamente viáveis. Na captura, o CO_2 reage com um solvente líquido (soluções aquosas de etanolaminas: MEA - monoetanolamina, DEA - dietanolamina, MDEA - metil-dietanolamina, etc), sendo, portanto, mais facilmente carreado pelo mesmo, resultando em altas recuperações de CO_2. Em muitos casos torna-se vantajoso trabalhar com sistemas híbridos, ou seja, associar o processo de separação por aminas e permeação com membranas (MONTEIRO et al. 2009a).

Após tratamento dos fluidos produzidos, prossegue-se para a etapa de transporte até terminais terrestres. O óleo produzido nos campos do pré-sal normalmente é transportado para a costa terrestre por meio de navios aliviadores, já que o custo de instalação e operação de dutos longos é proibitivo. O gás produzido na área de exploração, por sua vez, é processado em plataforma para enquadrar o gás na especificação de operação dos gasodutos de exportação para terra. Estes dutos submarinos são projetados para garantir a movimentação o gás de maneira segura e continuada, evitando a formação de hidratos (tamponamento do duto) ou altas taxas de corrosão. Então é enviado para UTG terrestre – Unidade de Tratamento de Gás, onde ocorre o ajuste fino da especificação comercial do gás(ANP, 2015).A água produzida é tratada para descarte no mar, atendendo às restrições dos órgãos ambientais(THOMAS, 2001).

Pode-se empregar uma planta de processamento para cada área de produção de petróleo ou optar pela centralização deste processamento. Na centralização, cada área produtora de petróleo apenas coletaria os fluidos produzidos para transferência de toda a produção para a unidade central de processamento, local onde se pretende separar e tratar o óleo, o gás e a água. Este conceito de centralização do processamento foi aplicado de modo similar no projeto de produção do campo de Marlim da Bacia de Campos. No campo de Marlim, a produção de óleo é coletada por sete plataformas e então enviada por oleodutos para duas outras plataformas que recebem, processam e estocam o óleo. Este óleo é enviado para os terminais terrestres por navios aliviadores e o gás produzido é enviado para as unidades de tratamento de gás por gasodutos (ANP, 2015).

Quando cada área de produção adota uma planta de processamento de óleo, gás e água dedicada, os custos de construção envolvidos (CAPEX - *capital expenditure* – despesas de capital, investimento em bens de capital) podem ser maiores que utilizar uma planta central

para processamento. Por outro lado, uma vantagem da estratégia de coleta da produção e tratamento dos fluidos por plataformas distribuídas pelo campo de petróleo é a maior confiabilidade de operação, já que restrições operacionais em uma plataforma de processamento não impactam a produção de todo o campo de petróleo.O grande desafio da alternativa de centralizar o tratamento se deve ao fato de ser requerida engenharia de dutos que se sobreponha aos limites técnicos de alta perda de carga e corrosão ou engenharia de processos de liquefação pra viabilizar o transporte dos fluidos. Estas soluções se fazem necessárias para a estratégia de unificação do processamento do gás previamente separado do óleo nas unidades coletoras, ou para o recebimento de toda a mistura trifásica óleo/ gás/ água na plataforma central.

No contexto do gás produzido no Pré-sal, é requerido uso de plantas de processamento de gás com maiores dimensões e maior complexidade devido à maior fração de gás produzido associado ao óleo (maior RGO) e ao elevado teor de contaminantes (H_2S e CO_2) presentes no gás.Portanto, os custos de construção envolvidos (CAPEX - *capital expenditure*) são maiores, assim como os desafios de logística para operacionalizar este processamento *off shore*. Por isso, sugere-se outra abordagem, em que o processamento dos fluidos produzidos pode ocorrer em ambiente terrestre, resultando em plantas de processamento *off shore* mais simples e compactas. Neste caso, os fluidos são separados em ambiente marítimo para atender requisitos mínimos de transporte (óleo e gás) e descarte no mar (água produzida) (ANP, 2015). O transporte do gás semi-tratado produzido na área de exploração é enviado para especificação comercial em UTG terrestre – Unidade de Tratamento de Gás. Adotando esta filosofia de centralização do processamento do gás, os custos de construção e operação das unidades marítimas são reduzidos, mas os custos envolvidos na construção e manutenção de dutos submarinos de interligação das plataformas à costa são maiores.

Cita-se ainda a separação submarina da água e do óleo, em que os equipamentos de separação água-óleo são instalados no leito marinho; reduzindo o custo energético (via elevação artificial) empregado na elevação da fração aquosa e custo de construção das linhas submarinas que neste caso elevariam apenas o óleo. Esta tecnologia ainda está em desenvolvimento para implementação em escala comercial.

As tecnologias disponíveis e estratégias para separação e escoamento dos fluidos produzidos são inúmeras. No projeto de desenvolvimento de um campo produtor se petróleo

normalmente são avaliadas as limitações técnicas e econômicas, que então direcionam quais opções serão adotadas.

2.2 O Sequestro de CO_2

Concluída a separação do dióxido de carbono do gás natural produzido, procede-se para o sequestro de CO_2, que pode ser segmentado em três esferas: sequestro geológico, sequestro químico e sequestro bioquímico. As formas de sequestro são apresentadas e discutidas aqui:

(a) Sequestro Geológico: a injeção do gás carbônico capturado pode ter diferentes finalidades: (i) o CO_2 é injetado em poços para manter a pressão do reservatório e aumentar a recuperação de petróleo (EOR– Enhanced Oil Recovery); (ii) injeção de CO_2em aquíferos salinos profundos ou campos de petróleo depletados apenas para promover o armazenamento deste gás, mitigando suas emissões; (iii) o CO_2 é injetado em jazidas de carvão, para deslocar e recuperar metano (ECBM – Enhanced Coal Bed Methane Recovery) (MONTEIRO et al., 2009a).

A primeira opção, a fim de manter a pressão do reservatório de petróleo, é aplicada através da injeção planejada do CO_2pelos métodos: (i) miscível – redução das tensões interfaciais entre o gás injetado e o óleo, favorecendo o escoamento no reservatório e deslocando então todo óleo para fora dos poros da rocha; (ii) imiscível – injeção de gás no intervalo superior da estrutura do reservatório para a manutenção da pressão(THOMAS, 2001).A grande desvantagem da injeção de CO_2para EOR é a possibilidade de o gás injetado alcançar os poços produtores de óleo antes do estimado por simulações de reservatório, e então resultar emRGO (razão gás-óleo) elevada que limitaria a produtividade de óleo (GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES, 2010).

(b) Sequestro Químico: utiliza-se o CO_2 como matéria-prima para a síntese de produtos químicos. O CO_2já é normalmente utilizado para produção de uréia, metanol, carbonatos inorgânicos e orgânicos, e poliuretanos. Adiciona-se que é intensa a busca por novas maneiras de sequestrar quimicamente o gás (MONTEIRO et al., 2009a). A revisão bibliográfica das possíveis reações químicas é apresentada nos próximos capítulos com maiores detalhes.

(c) Sequestro Bioquímico: considera a fixação de CO_2 por fotossíntese, processo que converte luz, calor e dióxido de carbono em produtos úteis, como carboidratos e oxigênio. Monteiro et al. (2009a) citam que o potencial de sequestro de carbono por reflorestamento é de 3 a 4 tC/ha/a, enquanto o potencial de biofixação por microalgas pode atingir 36,5 tC/ha/a. Portanto, estuda-se o emprego de microalgas para sequestro de CO_2 sob condições controladas para o crescimento rápido e taxas de síntese elevadas. A revisão bibliográfica do sequestro bioquímico é apresentada no capítulo seguinte.

A fim de desenvolver e de implementar os tipos de sequestros geológico, químico e bioquímico, apresentados acima, é necessário buscar as tecnologias mais eficientes, otimizar o desempenho das mesmas e aplicá-las convenientemente. Neste sentido, a Revista *Journal of Natural Gas Science and Engineering* (JNGSE) compilou trabalhos acadêmicos relacionados a esta área de aplicação da Engenharia, segregados em categorias por Wood (2015), apresentadas abaixo:

1) Captura e separação de CO_2 das diversas correntes de gás;
2) Corrosão de instalações de gás natural devido ao teor de CO_2 nas correntes de gás de processo;
3) Comportamento do reservatório frente ao armazenamento geológico de CO_2;
4) Viabilidade técnica e considerações dos custos envolvidos na captura e sequestro de CO_2;
5) Conversão de CO_2 a metano e outros hidrocarbonetos líquidos para uso como combustíveis;

Um ponto de decisão importante para o projeto da Unidade de Produção de Petróleo é a estratégia de uso do gás natural produzido e do gás rico em CO_2, que podem ser injetados ou transportados para a costa terrestre.Considerando que os tipos de óleos produzidos nos campos de Petróleo do Pré-sal apresentam densidade menor e não é requerido o emprego do método miscível para aumentar o deslocamento do óleo no reservatório, a pressurização do mesmo se dá preferencialmente pela injeção de água. Esta se apresenta mais efetiva para manter a pressão do reservatório e demora mais a percolar pela camada de óleo no reservatório. O gás natural obtido usualmente segue para exportação, porque a opção mais lucrativa normalmente é vender o gás produzido.No entanto, o gás exportado necessariamente requer o consumo instantâneo, já que não é possível armazenar em tanques como os de óleo. Este consumo pode aumentar ou diminuir em função da estratégia de

utilização da matriz energética do cenário econômico. É necessário então injetar parte do gás natural excedente, apesar de esta não ser a opção preferencial.Como exemplo da estratégia descrita acima, o estudo de avaliação de prospectos do Pré-sal da Bacia de Santos, encomendado pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) à consultoria Gaffney, Cline & Associates (2010), cita que para o campo de Tupi, a operadora PETROBRAS planeja adotar plataformas interligadas a 10 poços produtores de óleo, 9 poços injetores de água e 1 poço injetor de gás.

A injeção de gás no reservatório pode ser realizada das seguintes formas: (a) gás com contaminantes ácidos (CO_2, H_2S – sulfeto de hidrogênio e outros); (b) corrente rica em CO_2 separado; ou (c) gás natural tratado. Cada qual apresenta uma determinada eficiência de deslocamento e consequente fator de recuperação de petróleo do reservatório. Cada qual requer utilização de material adequado para o projeto da linha submarina e poço injetor de gás a fim de evitar formação de hidrato e altas taxas de corrosão; e consequentemente diferentes custos associados. Pode-se também intercalar o uso dos três tipos de corrente gasosa injetada por meio de uma planta flexível de processamento de gás, adotando alinhamentos diferentes do processo. Nota-se que para injeção de gás bruto, a planta de tratamento de gás *off shore*(instalada em ambiente marítimo) dispensa a separação dos contaminantes CO_2 e H_2S, resultando em maior simplicidade e menor *footprint* (utilização de área).

Portanto, a injeção de gás no reservatório está associada a aumento de produção de óleo associada a riscos operacionais de aumento do RGO. Por isso, tem-se adotado a injeção de água para recuperação do petróleo. Dessa forma, o sequestro geológico se apresenta menos favorável que o sequestro químico ou bioquímico, onde há geração de produtos de maior valor agregado.

2.3 Biorrefinaria baseada em Microalga

A fim de mitigar o problema de aumento da emissão total de CO_2 na atmosfera, são apresentadas três opções: (a) reduzir a intensidade de uso de energia; (b) diminuir a intensidade do uso de carbono; (c) aumentar o sequestro de CO_2 (CUELLAR-BERMUDEZ*et al*, 2014). Estas opções são aqui aplicadas à Indústria Química, dado que: (a) para aumentar a eficiência energética, sugere-se a escolha de processos a temperaturas mais baixas e busca

por maximização da integração energética de correntes de processo por uso de trocadores de calor; (b) a fim de reduzir a intensidade de consumo de carbono, pode-se otimizar o uso de combustíveis fósseis e promover o desenvolvimento de produtos químicos (como por exemplo, polímeros) que quando transformados em produtos para o consumidor, apresentem maior durabilidade; (c) aumento do sequestro de CO_2 por meio do sequestro geológico ou da implementação de novas tecnologias de processos carbono-sequestrantes. O presente trabalho discute e revisa a Bibliografia disponível em busca de processos que capturam quimicamente e fixam bioquimicamente o CO_2.

O uso de biomassa agricultável como fonte de energia renovável e fixação bioquímica do dióxido de carbono apresenta algumas desvantagens, quando cultivada em solo: (a) elevado uso de terra agricultável; (b) potencial conflito com a matriz alimentar; (c) potencial perda da qualidade do solo; (d) impacto no ecossistema; (e) além de não ser economicamente competitivo com o óleo (SENGPUTA, 2013). Quandomicroalgas são utilizadas para o sequestro de CO_2 por fotossíntese, os custos de investimento e operação são maiores, já que é requerido sistema de aquecimento e resfriamento para o controle da temperatura de cultivo adequada (CUELLAR-BERMUDEZ, 2014). No entanto, o cultivo de biomassa microalgal apresenta as seguintes vantagens, segundo Cuellar-Bermudez(2014) e Williams e Laurens (2010):

(1) Geram biomassa a partir de gás carbônico e luz solar com elevada produtividade em termos de área e volume utilizados;
(2) Apresentam maior crescimento e de forma mais rápida, além de possuir eficiência de fixação cerca de 50 vezes maior quando comparada a plantas oleaginosas;
(3) Tecnologias baseadas nesses microrganismos normalmente se apresentam como oportunidade de reduzir o teor de gases do Efeito-estufa resultante da ação antropogênica;
(4) Biocombustíveis (biodiesel, bioetanol, bio-óleo, biohidrogênio ou biogás) podem ser produzidos. Consequentemente, tem-se maior segurança energética nacional, eredução da pressão política e econômica sobre alguns países envolvidos na geopolítica do petróleo;
(5) Biomassa pode ser produzida em áreas que não suportam o estabelecimento da agricultura para cultivo de plantas oleaginosas, evitando assim o desflorestamento e mudança da aplicação da terra.

Neste cenário, o cultivo de biomassa microalgal se apresenta como solução para viabilizar o cultivo de biomassa em escala industrial de modo sustentável. A definição de Biorrefinaria é apresentada porCuellar-Bermudez(2014) como a integração de processos e equipamentos de conversão de biomassa para produção de combustíveis, energia, e produtos químicos de maior valor agregado a partir de biomassa, com a menor geração de rejeitos e emissões gasosa. Em suma, a Biorrefinaria converte todos os tipos de biomassa (resíduos orgânicos, biomassa aquática, e outros) em diversos produtos (combustíveis, químicos, energia, materiais e alimentos). Devido à forte característica multi-componente das microalgas (carboidratos, óleos e proteínas), estas podem ser integradas em Biorrefinaria, conforme mostrado na Figura 2.1.

A interligação das diversas unidades de processo envolve elevada complexidade de transporte e logística. A Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) aponta que 80% dos países que compõem a organização apresentam preocupação especial com o setor de transporte e logística. Isso porque o setor pode ser responsável por preços elevados, serviço de má qualidade, e reduzir pouco a distância geográfica entre regiões. Portanto, é necessário analisar detalhadamente o impacto da logística e transporte intra Biorefinaria (OECD/ WTO, 2013).

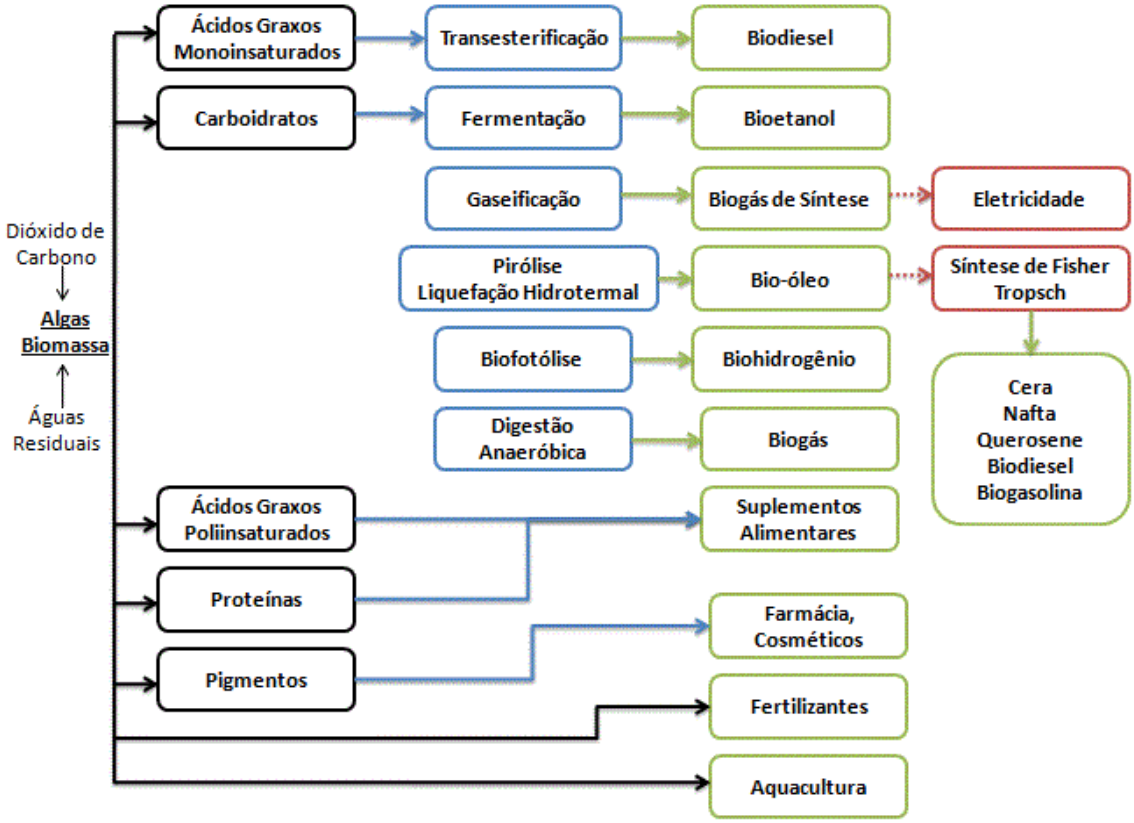


Figura 2.1 – Processos para Utilização de Microalga em Biorrefinaria

2.4 Seleção da Microalga

Dentre as diversas opções de microalgas, o presente trabalho adota a Dunaliella, pois é apresentada por Fachet et al. (2014) como o microorganismo mais promissor na produção de carotenóides, e já possui cultivo de larga escala industrial há mais 25 anos em Israel, EUA e Austrália. Os autores formularam o modelo preditivo de crescimento e pigmentação da microalga, que inclui nitrogênio e luz como fatores de influência. Este modelo permite conhecer o metabolismo e prever as propriedades das células em diferentes cenários de cultivo. Mata et al. (2010) listam as produtividades de lipídeo como fração da biomassa por área (cultivo em lagoas) ou volume (cultivo em biorreatores). Na Tabela 2.1 pode-se observar que a espécie *Dunaliella salina* apresenta uma das maiores produtividades quando comparada às outras microalgas. Cuellar-Bermudez(2014) aponta para a obtenção de biogás como combustível numa taxa de produção de 0,68 litros de metano por grama de microalga da espécie *Dunaliella salina*.

Tabela 2.1 – Produtividade de diferentes espécies de microalgas

Espécies de microalgas marinhas e de água fresca	**Fração lipídica (% peso seco da biomassa)**	**Productividade lipídica (mg/L/dia)**	**Productividade volumétrica de biomassa (g/L/dia)**	**Productividade de biomassa por área (g/m²/dia)**
Ankistrodesmus sp.	24.0–31.0	–	–	11.5–17.4
Botryococcus braunii	25.0–75.0	–	0.02	3.0
Chaetoceros muelleri	33.6	21.8	0.07	–
Chaetoceros calcitrans	14.6–16.4/39.8	17.6	0.04	–
Chlorella emersonii	25.0–63.0	10.3–50.0	0.036–0.041	0.91–0.97
Chlorella protothecoides	14.6–57.8	1214	2.00–7.70	–
Chlorella sorokiniana	19.0–22.0	44.7	0.23–1.47	–
Chlorella vulgaris	5.0–58.0	11.2–40.0	0.02–0.20	0.57–0.95
Chlorella sp.	10.0–48.0	42.1	0.02–2.5	1.61–16.47/25
Chlorella pyrenoidosa	2.0	–	2.90–3.64	72.5/130
Chlorella	18.0–57.0	18.7	–	3.50–13.90
Chlorococcum sp.	19.3	53.7	0.28	–
Crypthecodinium cohnii	20.0–51.1	–	10	–
Dunaliella salina	6.0–25.0	116.0	0.22–0.34	1.6–3.5/20–38
Dunaliella primolecta	23.1	–	0.09	14
Dunaliella tertiolecta	16.7–71.0	–	0.12	–
Dunaliella sp.	17.5–67.0	33.5	–	–
Ellipsoidion sp.	27.4	47.3	0.17	–
Euglena gracilis	14.0–20.0	–	7.70	–

Continuação da Tabela 2.1 – Produtividade de diferentes espécies de microalgas

Espécies de microalgas marinhas e de água fresca	**Fração lipídica (% peso seco da biomassa)**	**Productividade lipídica (mg/L/dia)**	**Productividade volumétrica de biomassa (g/L/dia)**	**Productividade de biomassa por área (g/m²/dia)**
Haematococcus pluvialis	25.0	–	0.05–0.06	10.2–36.4
Isochrysis galbana	7.0–40.0	–	0.32–1.60	–
Isochrysis sp.	7.1–33	37.8	0.08–0.17	–
Monodus subterraneus	16.0	30.4	0.19	–
Monallanthus salina	20.0–22.0	–	0.08	12
Nannochloris sp.	20.0–56.0	60.9–76.5	0.17–0.51	–
Nannochloropsis oculata.	22.7–29.7	84.0–142.0	0.37–0.48	–
Nannochloropsis sp.	12.0–53.0	37.6–90.0	0.17–1.43	1.9–5.3
Neochloris oleoabundans	29.0–65.0	90.0–134.0	–	–
Pavlova salina	30.9	49.4	0.16	–
Pavlova lutheri	35.5	40.2	0.14	–
Phaeodactylum tricornutum	18.0–57.0	44.8	0.003–1.9	2.4–21
Porphyridium cruentum	9.0–18.8/60.7	34.8	0.36–1.50	25
Scenedesmus obliquus	11.0–55.0	–	0.004–0.74	–
Scenedesmus quadricauda	1.9–18.4	35.1	0.19	–
Scenedesmus sp.	19.6–21.1	40.8–53.9	0.03–0.26	2.43–13.52
Skeletonema sp.	13.3–31.8	27.3	0.09	–
Skeletonema costatum	13.5–51.3	17.4	0.08	–
Spirulina platensis	4.0–16.6	–	0.06–4.3	1.5–14.5/24–51
Spirulina maxima	4.0–9.0	–	0.21–0.25	25
Tetraselmis suecica	8.5–23.0	27.0–36.4	0.12–0.32	19
Tetraselmis sp.	12.6–14.7	43.4	0.30	–

Biomassa microalgal contém majoritariamente três componentes: carboidratos, proteínas e óleos naturais. A composição de várias espécies de algas é mostrada na Tabela 2.2. Estes compostos podem ser usados para produção de combustíveis ou químicos, através da produção de metano por gaseificação desta biomassa ou transesterificação do óleo.

Deseja-se selecionar a microalga com maior teor de lipídios, portanto mais promissora para a produção de biodiesel. Quando comparada comas demais espécies, a *Dunaliella salina* apresenta também alta fração de lipídeos, conforme mostrado na Tabela 2.2, onde são listados os teores mínimo e máximo observados para a fração proteica, lipídica e de açúcares das diversas microalgas. (BRUTON et al, 2009).

Tabela 2.2 – Composição de Microalgas Comerciais

Espécie de microalga	proteínas mín.	proteínas máx.	lipídeos mín.	lipídeos máx.	carboidratos mín.	carboidratos máx.
Scenedesmus obliquus	50	56	10	17	12	14
Scenedesmus quadricauda	47				1,9	
Scenedesmus dimorphus	8	18	21	52	16	40
Chlamydomonas rheinhardii	48		17		21	
Chlorella vulgaris	51	58	12	17	14	22
Chlorella pyrenoidosa	57		26		2	
Spirogyra sp.	6	20	33	64	11	21
Euglena gracilis	39	61	14	18	14	20
Spirulina platensis	46	63	8	14	4	9
Spirulina maxima	60	71	13	16	6	7
Anabaena cylindrica	43	56	25	30	4	7
Marine algal species						
Dunaliella bioculata	49	49	4	4	8	
Dunaliella salina	57		32		6	
Prymnesium parvum	28	45	25	33	22	38
Tetraselmis maculata	52	52	15		3	
Porphyridium cruentum	28	39	40	57	9	14
Synechoccus sp.	63	63	15	15	11	
Soybean	37		30		20	
Anabaena cylindrica	43	56	25	30	4	7
Porphyridium cruentum	28	39	40	57	9	14
Scenedesmus obliquus	50	56	10	17	12	14

Os lipídeos produzidos pela espécie *Dunaliella salina* possuem em média a composição de ácidos graxos, mostrada na Tabela 2.3(CHO, 2014). Esta forma de reuso de CO_2 pelo cultivo de *Dunaliella salina* tem sido adotada em grande escala industrial há mais de 25 anos em países como Austrália (Western Biotechnology; Cognis Nutrition andHealth), Israel e EUA (FACHET, 2014). A produção anual já ultrapassou a marca de 5000 tonde biomassa seca (SPOLAORE, 2006).

Tabela 2.3 – Composição média os lipídeos produzidos pela *Dunaliella salina*

Ácido graxo	% molar
Ácido Palmítico	24,54
Ácido Steárico	4,38
Ácido Oléico	4,53
Ácido Linoléico	20,18
Ácido Linolênico	46,37

2.5 Modelo de Cultivo e Tratamento da Biomassa

O cultivo da microalga selecionada pode ser realizado em lagoas abertas ou fotobiorreatores fechados, construídos em polietileno e montado em estruturas metálicas. A escolha de utilizar fotobiorreatores neste trabalho foi norteada pela avaliação da tabela abaixo, onde são comparadas as duas tecnologias (SIKDAR, 2015; CUELLAR-BERMUDEZ, 2014). Apesar do alto custo de instalação requerido para o uso de fotobiorreatores, estes foram escolhidos no presente trabalho porque utilizam área significativamente menor que as lagoas abertas e produção muito maior. Sengupta (2013) citam que a produtividade de microalga em fotobiorreatores pode chegar a 170 g/m²/d, enquanto que em lagoas abertas a produtividade obtida foi de apenas 98 g/m²/d.

Tabela 2.4 – Comparação entre Fotobiorreatores e Lagoas Abertas

Fotobiorreatores Fechados	**Lagoas Abertas**
Vantagens:	**Vantagens:**
Alta produtividade	Construção simples e barata
Menor contaminação	Operação e Manutenção simples
Menor perda de água por evaporação	
Maior eficiência na captura do CO_2	
Melhor utilização da luz e mistura do meio	
Condições de cultivo controladas	
Menor área requerida para instalação	
Desvantagens:	**Desvantagens:**
Custo e complexidade elevados	Baixa utilização da energia solar
Gerenciamento térmico é requerido	Difícil controle da luz e temperatura
Acúmulo de oxigênio	Contaminação e evaporação da água
Acúmulo de batérias na água de aquecimento	
Danos às células por estresse	
Deterioração dos materiais	

A busca pelo menor uso de área possível é interessante para a possível instalação do processo de sequestro bioquímico por microalgas em ambiente *off-shore*. Apesar do modelo não ter sido implementado em escala industrial, é uma das opções para utilizar o gás carbônico em ambiente marítimo. Isso se deve ao fato de grandes unidades marítimas apresentarem elevado custo e limitações técnicas.

Cuellar-Bermudez*et al.* (2014) ressaltam que normalmente a fixação de CO_2 se dá na própria atmosfera, selecionando o gás como fonte de carbono usado para fotossíntese da microalga. Uma possibilidade é capturar o CO_2 emitido por unidades industriais de geração de energia associadas a unidades de cultivo de biomassa microalgal. Para esta sinergia, é necessário que a microalga seja resistente aos contaminantes presentes nos gases de exaustão.

Após cultivo da microalga, a biomassa é processada para remoção da água e quebra da sua parede celular. Estas etapas são mostradas na Figura 2.1. Gerardo et al. (2015) citam que as diversas técnicas de processamento da microalga desenvolvidas ao longo dos últimos 40 anos, estão em processo de substituição por técnicas de dois ou mais estágios combinados, compreendendo normalmente secadora, fracionadora, gaseificador, resfriador e etapa de limpeza do gás. No primeiro estágio, a biomassa é concentrada a 2-7% de sólidos suspensos, usando floculação, flotação e/ou sedimentação. Seguido da desidratação por filtração ou centrifugação, que produz a torta de microalga com15-25% de sólidos. Os autores ainda apresentam três casos de estudo para novas tecnologias de tratamento da biomassa:

(1) filtração da biomassa microalgal usando membranas seletivas a fim de extrair proteínas, carboidratos e lipídeos;

(2) separação sinérgica por autofloculação e desidratação capilar passiva para a produção de extratos bioativos;

(3) biofloculação das microalgas e filtração da água utilizada. A água obtida pode então ser utilizada para cultivo de camarões, por exemplo.

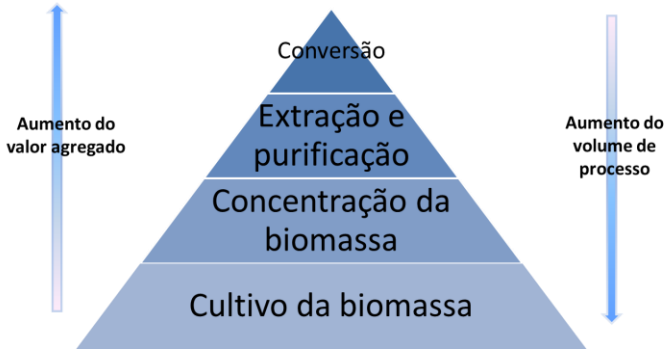


Figura 2.2 – Etapas do cultivo à conversão da biomassa microalgal

A umidade residual desejada após pré-processamento da biomassa é de 10 a 15% em peso. Umidade acima de 30% pode dificultar a ignição do gaseificador e reduzir o poder calorífico do gás produzido. Para o gaseificador de leito fixo, o tamanho de partícula desejável é de 20-80 mm, enquanto que para o leito fluidizado, deve ser menor que 1 mm (CHOUDHURY et al., 2015). A microalga dispensa tratamento adicional para fracionamento em partículas menores, o que se apresenta como vantagem em busca da redução do CAPEX da Biorrefinaria.

Cuellar-Bermudez*et al.* (2014), a partir de revisão bibliográfica, referenciam estudos em desenvolvimento com o objetivo de:

- aumentar a taxa de utilização de CO_2 e crescimento dos micro-organismos;

- desenvolver tolerância a componentes de gases de exaustão (SOx – óxidos de enxofre e NOx – óxidos de nitrogênio) para que o gás de exaustão possa ser fornecido diretamente às microalgas;

- promover geração de produtos e co-produtos de maior valor agregado que a biomassa (biodiesel e outros);

- simplificar o processo de separação da biomassa do meio de cultura;

- aumentar a tolerância a altas temperaturas (a fim de reduzir os custos associados ao resfriamento de gases de exaustão);

- desenvolver a integração entre o cultivo e tratamento de água de processo usada, de forma que a água usada pode ser adotada como fonte de nitrogênio e fósforo para as microalgas.

- utilização do calor e energia solar para a secagem da biomassa;

- ajuste do pH e uso de floculantes biológicos para separação das frações sólida e líquida.

- pré-tratamento de rompimento da parede celular da microalga, a fim de melhorar a extração de produtos.

Portanto, observa-se grande esforço em desenvolver alternativas e aprimorar o modelo de cultivo e tratamento da biomassa microalgal, seja em lagoas abertas ou fotobiorreatores.

2.6 Seleção de Processos da Biorrefinaria

Após cultivo e separação da biomassa, tem-se o primeiro ponto de decisão da Biorrefinaria, pois é preciso definir os destinos e respectivas frações da divisão em correntes de biomassa. Buscam-se as opções de tecnologia disponíveis na Literatura para conversão de biomassa microalgal em produtos de maior valor agregado. Como produtos comercializados na forma de *commodities* e com maior valor agregado que a biomassa, considera-se os produtos químicos produzidos mundialmente em volumes maiores que 1 Mton/ ano e que custem entre $1,00 - $4,00 (SENGUPTA, 2010).

Adicionalmente, Centi e Perathoner (2009) indicam a tendência de transformação da imagem do dióxido de carbono; e esforços são empregados para considerá-lo um recurso e uma oportunidade para as empresas, ao invés de um resíduo com custo de eliminação inerente.

Nesta direção, processos verdes que sequestrem carbono são selecionados para compor a estrutura da Biorrefinaria. Os processos compõem uma estrutura que prevê todas as viáveis integrações mássicas e energéticas intra- e inter-processos. Os critérios adotados na seleção são: (a) é indispensável que o processo consuma CO_2 e/ou outros produtos do próprio complexo como reagente principal; (b) o processo deve ter rendimento apreciável para ser industrialmente viável; (c) dados necessários à simulação precisam ser bem reportados pela Literatura, e.g., constantes cinéticas, rendimentos e seletividades de reações químicas; (d) existe demanda comercial para produto principal e seu valor de mercado é apreciável. O

resumo dos reagentes, produtos e referências dos 16 processos integrantes da Biorrefinaria é mostrado na Tabela 2.5. Nesta seleção, não foram considerados os processos implementados em escala industrial caso os dados de processo não fossem apresentados, e que permitissem a simulação computacional.

Tabela 2.5 – Resumo dos processos carbono-sequestrantes da Biorrefinaria

Processo	Referência	Reagentes	Produtos
Cultivo de D. salina	Chisti (2007)	CO_2, nutrientes	biomassa, beta-caroteno, O_2
1. Gaseificação de Biomassa	Olofsson *et al*. (2005)	biomassa, O_2	Gás de Síntese, N_2, CO_2, vapor
2. Produção de Biodiesel	Georgogianni *et al.* (2009)	biomassa, MetOH	Biomassa residual, biodiesel, glicerol
3. Produção de 1,2-PD	Dasaria *et al.* (2006)	glicerol, H_2	1,2-PD, água
4. Produção de Hidrogênio	Monteiro *et al.* (2009)	Gás de Síntese	H_2, CO_2
5. Produção de Metanol	Nouri e Tillman (2005)	Gás de Síntese	Metanol
6. Produção de Amônia	Monteiro *et al.* (2009)	H_2, N_2	Amônia
7. Produção de Uréia	Baal e Lemmen (2003)	NH_3, CO_2	Uréia
8. MTO	Wei Wang *et al.* (2005)	Metanol	metano, etano, etileno, propano, propileno, butanos, butenos, hidrocarbonetos maiores, água, CO_2
9. SDTO	Cai *et al.* (1995)	Gás de Síntese	
10. FT	Cai *et al.* (1995)	Gás de Síntese	
11. Produção de EO	Coombs *et al*. (1997)	etileno, O_2	Óxido de Etileno
12. Produção de DMC por EO	Cui *et al.* (2004)	EO, CO_2, MetOH	DMC, Etileno Glicol
13. Produção de DMC por Uréia	Cui *et al.* (2004)	uréia, MetOH	DMC, Amônia
14. Produção de DMC por Rota Direta	Keller *et al.* (2010)	MetOH, CO_2	DMC, água
15. Produção de CG	Rokicki *et al.* (2005)	DMC, glicerol	Carbonato de Glicerol

A Figura 2.3 apresenta o diagrama esquemático de integração entre os módulos da Biorrefinariaproposta, onde os processos químicos e bioquímicos se interligam para a produção de diversos produtos a partir da alimentação de uma corrente rica em CO_2. Considera-se o sequestro bioquímico de dióxido de carbono pelo cultivo de microalgas, seguido da gaseificação de biomassa para obtenção de gás de síntese e/ou da produção de biodiesel, intensificada com vistas a processos químicos que aproveitem os resíduos da extração (biomassa residual) e transesterificação (glicerol) para gerar compostos químicos consumidos em larga escala - *commodities*. Deseja-se dimensionar os equipamentos da Biorrefinaria proposta de modo a consumir o volume estimado de CO_2 disponível para

sequestro, e atender à demanda do mercado para os *commodities* produzidos, quando possível. As premissas, balanços de massa e energia e fluxogramas de processo serão apresentados no capítulo 3 – Síntese e simulação dos processos da Biorrefinaria.

Para que os processos selecionados sejam simulados em UNISIM DESIGN, de modo a compor uma estrutura que prevê todas as viáveis integrações mássicas e energéticas intra- e inter-processos, é necessário alcançar a cinética da reação e condições ótimas de operação. Os processos selecionados são descritos a seguir.

(a) **biomassa microalgal e produção de β-caroteno**: CO_2 é fixado bioquimicamente pelo cultivo em fotobiorreator da microalga *Dunaliella salina*. A biomassa é retirada do biorreator, e então β-caroteno (14% em massa) é separado. Os processos tradicionais para secagem da biomassa podem oxidar os carotenóides. Portanto, desenvolveu-se uma secadora fechada que mantém baixo teor de oxigênio, através da purga contínua de nitrogênio e gás carbônico (SPOLAORE, 2006).

A produção de 100 t de biomassa algal é capaz de fixar aproximadamente 183 t de CO_2. O crescimento fotossintético da microalga requer a disponibilidade de luz, gás carbônico, água, nutrientes e sais inorgânicos. Controla-se a temperatura a fim de mantê-la na faixa de operação (20 a 30°C). Assegurando tais condições, a microalga comumente dobra sua biomassa em 24h e o seu conteúdo de óleo pode exceder 70% em peso da biomassa seca.

Dados disponíveis: coeficientes técnicos de Chisti (2007) e Araújo *et al*. (2008);

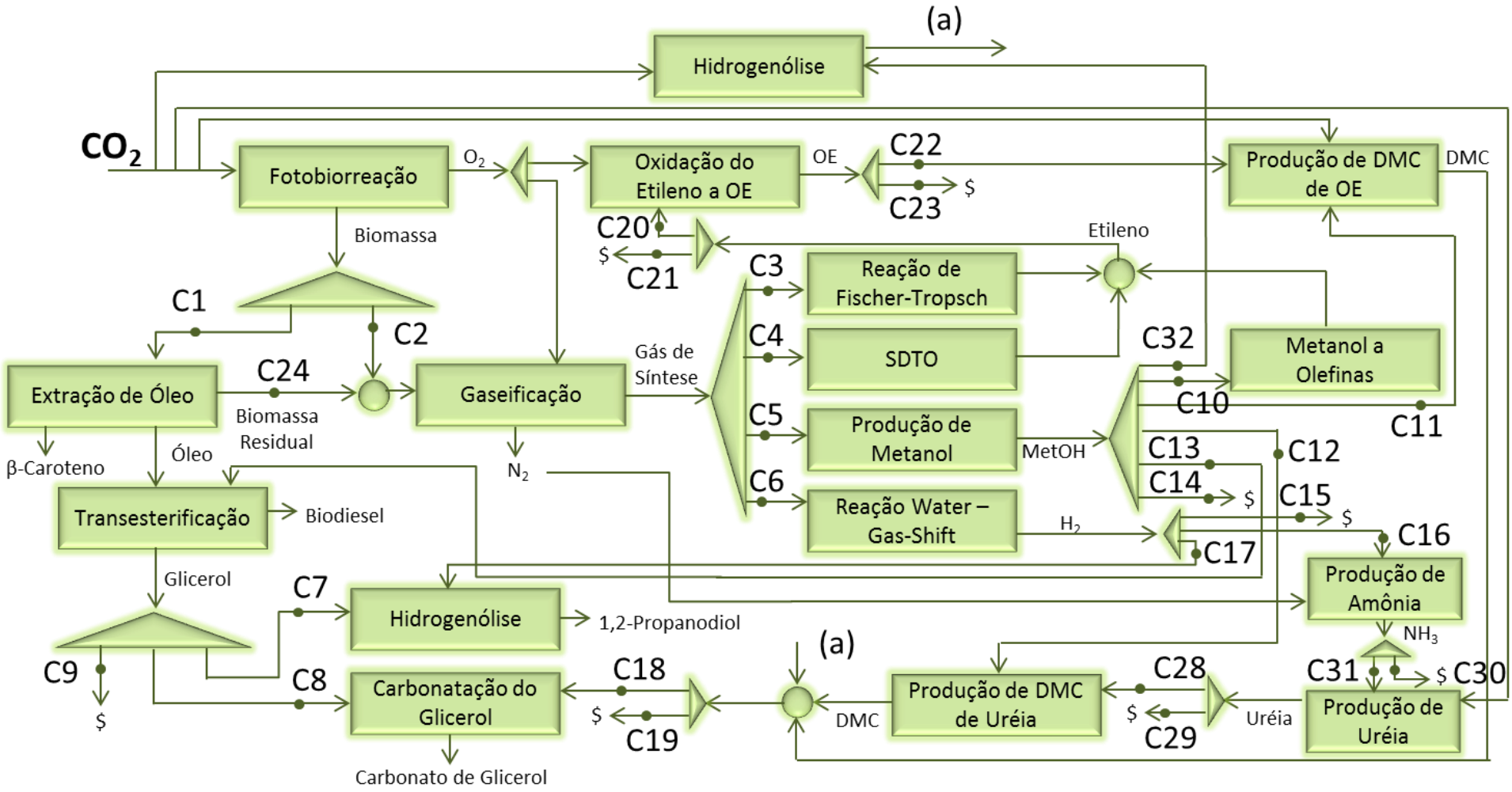


Figura 2.3 – Projeto da Superestrutura da Biorrefinaria Carbono-Sequestrante

(b) **gaseificação da biomassa**: biomassa é oxidada por oxigênio e água à pressão atmosférica em um gaseificador operando a 1000°C para obter gás de síntese com razão $CO:H_2$ de 1:2. A fim de atingir esta especificação de composição (para aumentar o rendimento dos processos seguintes), adota-se a gaseificação de biomassa com 50% de umidade. Como o reator é adiabático, a temperatura é controlada pelo ajuste da vazão de O_2.

Existem diversas possibilidades de configuração para gaseificadores, e cada uma delas resulta em rendimentos e seletividades diferentes de conversão. Simula-se o gaseificador do tipo "reator de Gibbs", de modo que a extensão de produção de cada produto da reação é calculada pela minimização da energia livre de Gibbs (equilíbrio termodinâmico).

Dados disponíveis: equilíbrio termodinâmico calculado pelo UNISIM DESIGN; validação dos resultados obtidos pela comparação com dados de Olofsson et al.(2005);

(c) **produção de biodiesel:** lipídios (triglicerídeos de ácidos graxos como: palmítico, esteárico, oléico e linoléico) extraídos da biomassa reagem com álcool na presença de catalisadores para produzir biodiesel, uma mistura de ésteres de ácidos graxos, e glicerol. Metanol é preferencialmente utilizado porque é mais econômico e apresenta maiores taxas de reação, quando comparado a outros álcoois. As maiores limitações deste processo são: a impureza do óleo utilizado, condições de reação (temperatura e pressão) e natureza do catalisador (ácido, básico, enzimático). O rendimento de biodiesel alcança 96% na presença de catalisador à base de MgAl a 240°C e à pressão atmosférica. 10% em massa de glicerol são produzidos como sub-produto.

Dados disponíveis: coeficientes técnicos de Georgogianni et al. (2009);

(d) **produção de 1,2-Propanodiol (1,2-PD)**: hidrogenólise de glicerol na presença de catalisador metálico (CuCr) resulta na formação de 1,2-PD. Na primeira etapa, glicerol é desidratado a acetol; então acetol é hidrogenado a 1,2-PD num reator CST. O processo apresenta um rendimento global de 87 % em condições brandas (240°C, 185°C e 1 bar, 14 bar).

Dados disponíveis: coeficientes técnicos de Dasariaet al. (2006);

(e) **produção de hidrogênio**: vapor de água reage com gás de síntese (*shift reaction*), gerando hidrogênio (H_2) e CO_2. Este é um clássico processo industrial, cujos dados de equilíbrio termodinâmico estão disponíveis na base de dados do UNISIM DESIGN.

Dados disponíveis: equilíbrio termodinâmico calculado pelo UNISIM DESIGN;

(f) **produção de amônia**: o nitrogênio proveniente da gaseificação da biomassa reage com H_2, gerando amônia, outro clássico processo industrial, cujos dados de equilíbrio termodinâmico estão disponíveis na base de dados do UNISIM DESIGN.

Dados disponíveis: equilíbrio termodinâmico calculado pelo UNISIM DESIGN;

(g**) produção de uréia:** amônia reage com CO_2 para produzir uréia, atingindo uma conversão de 78% de uréia em relação ao CO_2 alimentado à temperatura de 250°C e pressão de 400 bar.

Dados disponíveis: coeficientes técnicos de Baal and Lemmen (2003);

(h) **produção de metanol:** CO e H_2 reagem sob alta pressão (75 bar) e temperaturas entre 210°C e 290°C (entrada e saída do reator, respectivamente) para formar metanol. Adicionalmente, mantendo a corrente de saída do reator com concentração molar de 7% de metanol, consegue-se uma conversão de CO_2 mais alta por passe, na faixa de 90 a 97%, dependendo da qualidade do gás de alimentação do processo e da razão de reciclo.

Dados disponíveis: coeficientes técnicos de Nouri and Tillman (2005);

(i) **conversão de metanol a olefinas (methanol-to-olefins, MTO)**: metanol é convertido em olefinas leves (etileno e propileno) com um rendimento de 95% empregando-se H-SAPO-34 como catalisador da reação a 352°C e pressão atmosférica. Os rendimentos de etileno e propileno obtidos são de 30% e 50%, respectivamente.

Dados disponíveis: coeficientes técnicos de Wei Wang et al.(2005);

(j) **conversão de gás de síntese a DME e à olefinas (syngas to dimethyl-ether to olefins, SDTO)**: este processo é uma modificação do processo MTO, proposto por Cai *et al.* (1995). Primeiramente, gás de síntese é convertido a dimetil-éter (DME) com rendimento de 90,35% usando-se catalisador metálico (Cu-Zn-A1 + H-MHd) fixado em leito catalítico de reator PFR a 265°C e 40 bar. Então, o DME é totalmente convertido a hidrocarbonetos num

reator PFR com leito catalítico modificado (SAPO-34) a 450°C e pressão atmosférica. A vantagem da rota SDTO em relação à MTO é a obtenção de um maior rendimento global da transformação de gás de síntese em olefinas.

Dados disponíveis: coeficientes técnicos de Cai et al. (1995);

(k) **síntese Fisher-Tropsch (FT)**: a reação de FT é modelada de acordo com o modelo de Anderson–Schultz–Florey (ASF). Gás de síntese com razão de H_2/CO igual a 2 é alimentado a um reator PFR, operando a 20 bar e 220 °C. A probabilidade de crescimento da cadeia de hidrocarboneto é otimizada para maximizar a seletividade da reação de FT para olefinas leves.

Dados disponíveis: modelagem da reação apresentada por Trepanier et al.(2009);

(l) **produção de Óxido de Etileno (OE)**: etileno e oxigênio são alimentados em proporção equimolar a um reator do tipo PFR (plug flow reactor) a 132°C para produzir OE, usando catalisador de prata (Shell Westhollow Silver). A temperatura de saída do reator é de 490°C, alcançando uma conversão de 80,9%. Os subprodutos obtidos são dióxido de carbono e água. Mantém-se a pressão de alimentação a 17 bar, com queda de pressão de 3 bar. Metano é adicionado a fim de evitar a formação de misturas explosivas de hidrocarbonetos e oxigênio no reator.

Dados disponíveis: dados cinéticos apresentados por Coombs et al. (1997);

(m) **produção de DMC (dimetil carbonato) a partir de OE**: o óxido reage com CO_2, formando carbonato de etileno (CE) instantaneamente a 180°C e 60 bar em um reator do tipo PFR. Metanol e CE são alimentados à unidade de produção de dimetil carbonato (DMC), uma unidade de destilação reativa, onde a conversão é limitada à faixa de 50 a 80% pelo equilíbrio da reação a 180°C e 50 bar. DMC e etilenoglicol (EG) são formados como produtos do processo.

Dados disponíveis: dados cinéticos apresentados por Cui *et al.* (2004); dimensionamento e otimização dos equipamentos por Monteiro et al. (2009b);

(n) **produção de DMC a partir de uréia**: metanol e uréia reagem formando metil carbamato, que então reage com metanol para gerar DMC e NH_3 a 180°C com rendimento de 45%.

Dados disponíveis: dados cinéticos apresentados por Wang *et al. (*2007); dimensionamento e otimização dos equipamentos por Monteiro et al. (2009b);

(o) produção de Carbonato Glicerol (CG): DMC reage com glicerol para formar CG. Glicerol e DMC são alimentados, em condições ambientes de temperatura e pressão, ao reator de CG à razão equimolar, resultando em uma conversão de 98%. Então, CG é retificado à pureza de 99,8%.

Dados disponíveis: coeficientes técnicos de Rokicki et al.(2005).

(p) produção de DMC via rota direta (DMC): Metanol e gás carbônico reagem para formar DMC. Os reagentes são alimentados a 120°C e 120 barao reator de DMC à razão equimolar, resultando em uma conversão de 28% de metanol.

Dados disponíveis: coeficientes técnicos de Keller*et al.* (2010).

Detalha-se o projeto do gaseificador, pois a simulação inicial da Biorrefinaria mostrou que o caminho preferencial do carbono por entre o conglomerado de processos, compreende o gaseificador de biomassa. A gaseificação da biomassa é complexa porque envolve diversas reações químicas, compreendidas nas seguintes etapas: secagem, pirólise, gaseificação dos resíduos não-voláteis até a combustão completa. Algumas características desejáveis deste equipamento são: custo baixo de capital de instalação, modo de operação e manutenção; configuração robusta sem partes móveis; máxima secagem no condicionamento da biomassa alimentada; e estabilidade na produção contínua de gás de síntese (YANG, 2015).

Os gaseificadores podem ser de leito fixo (fluxo ascendente ou descendente) ou fluidizado, este último é menos atrativo porque requer a redução do tamanho das partículas de biomassa alimentadas, exigindo maior pré-tratamento e liberação de nuvem de poeira. O catalisador por sua vez precisa ser projetado atendendo a restrições de custos, exposição humana e elevado atrito durante uso. Por estes motivos, os gaseificadores de leito fluidizado se tornam atraentes do ponto de vista econômico a partir de 5 a 10 MW de escala (Richardson et al., 2015).

2.7 Sustentabilidade: Um Compromisso

O Desenvolvimento Sustentável é definido pela Comissão de Brundtland como o desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer a habilidade do futuro alcançar suas necessidades (WORLDCOMISSION, 1987). A sustentabilidade se apresenta então como a interseção de três domínios: o ambiental, o econômico e o social. Nesta direção, a preocupação em assegurar a qualidade de vida no futuro se estende globalmente. O governo suíço, por exemplo, lançoucinco objetivos sustentáveis para cada pilar da sustentabilidade durante o desenvolvimento da Estratégia de Sustentabilidade Nacional, totalizando os 15 objetivos listados na Tabela 2.6 (Schweizerischer Bundesrat, 2002).

A fim de alcançar tais objetivos, a Indústria Química emprega esforços no desenvolvimento de conceitos qualitativos ou semi-quantitativos relacionados a essa motivação. Graedel e Allenby (1998) apresentam a Ecologia Industrial como a análise sistemática das interações entre a Indústria e o meio ambiente para avaliar e reduzir impactos, a fim de que o processo "imite" a natureza. Allen e Shonnard (2001) definem a Prevenção da Poluição (2P) quando matérias-primas, água, energia e outros recursos são usados mais eficientemente. Abraham e Marteel (2003) apontam que o objetivo da Ecoeficiência é agregar valor enquanto se reduz o impacto ambiental e uso de recursos naturais.

Tabela 2.6 – Objetivos Sustentáveis

Tripé da Sustentabilidade Nacional Suíça
Proteção da Natureza eHumanidade
Objetivos ecológicos
Proteção de espaços naturais e biodiversidade
Uso responsável dos recursos renováveis
Redução do uso de recursos não-renováveis
Proteção do meio-ambiente
Proteção a danos ambientais e redução dos riscos

Desenvolvimento de Produtos e Processos Objetivos econômicos gerando renda e empregos Aumento do capital humano e social Incentivo à força inovadora da economia Consideração dos fatores externos ao mercado Situação da economia e gerações futuras
Educação e Economia Social Objetivos sociais de proteção da saúde e segurança Educação e desenvolvimento pessoal Sustento de valores sócio-culturais Igualdade das pessoas no setor jurídico Solidariedade entre e através das gerações globalmente

Os conceitos de engenharia e ciência sustentáveis referenciados acima são os alicerces de ferramentas "verdes" mais específicas, por vezes métodos mais tangíveis e quantitativos para análise e implantação de soluções ambientais. Os direcionadores apresentados como ferramentas "verdes" para oprojeto sustentável de processos são inúmeros. De forma que, Araújo et al. (2015) listam o agrupamento de critérios e princípios revisados da Literatura em apenas três princípios verdes, conforme mostrado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7- Critérios e Princípios Verdes

PRINCÍPIOS E CRITÉRIOS DE PROJETO VERDE				
Critérios de Projeto Verde (CPV)	**Os 12 Princípios da Química Verde**	**Os 12 Princípios da Engenharia Verde**	**Os Nove Princípios de San Destin**	**Os Três Princípios Simplificados**
CPV#1: prevenir antes de tratar rejeitos é a melhor estratégia de proteção ambiental	**PQV#1:** Prevenção	**PEV#2:** prevenção em vez de tratamento.	**PSD#2:** conservar e melhorar os ecossistemas naturais, protegendo a saúde e o bem-estar humano; **PSD#6:** esforçar-se para evitar o desperdício.	**PS#2:** eliminar e minimizar os perigos e poluição.
CPV#2: incorporar todos os materiais usados no processo em produto final, com máxima eficiência	**PQV#2:** Economia de átomos	**PEV#4:** maximizar a eficiência **PEV#8:** atender ao necessário, minimizar o excesso; **PEV#10** integrar os fluxos materiais e de energia;	**PSD#2:** conservar e melhorar os ecossistemas naturais, protegendo a saúde e o bem-estar humano; **PSD#6:** esforçar-se para evitar o desperdício.	**PS#1:** Maximizar a eficiência dos recursos.
CPV#3: usar e gerar substâncias que possuem pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e o meio ambiente, preservando ao mesmo tempo máxima eficiência de utilização.	**PQV#3:** sínteses químicas menos perigosas; PQV#4: concepção de produtos químicos mais seguros; **PQV#5:** solventes e auxiliares mais seguros	**PEV#1**: inerente ao invés de circunstancial.	**PSD#4:** garantir que todas as entradas e saídas de materiais e energia são tão intrinsecamente seguros e benignos quanto possível.	**PS#2:** eliminar e minimizar os perigos e poluição.
CPV#4: reconhecer os impactos ambientais e econômicos dos requisitos energéticos, minimizando os.	**PQV#6:** projeto de eficiência energética	**PEV#4:** maximizar a eficiência **PEV#8:** atender ao necessário, minimizar o excesso; **PEV#10** integrar os fluxos materiais e de energia;	**PSD#2:** conservar e melhorar os ecossistemas naturais, protegendo a saúde e o bem-estar humano;	**PS#1:** Maximizar a eficiência dos recursos.
CPV#5: usar materiais renováveis, ao invés de descartar.	**PQV#7**: utilização de matérias-primas renováveis	**PEV#12:** renovar ao invés de esgotar.	**PSD#5:** minimizar o esgotamento dos recursos naturais.	**PS#3:** projetar sistemas de forma holística e utilizar o conceito de ciclo de vida.

Tabela 2.7- Critérios e Princípios Verdes (continuação)

PRINCÍPIOS E CRITÉRIOS DE PROJETO VERDE				
Critérios de Projeto Verde (CPV)	**Os 12 Princípios da Química Verde**	**Os 12 Princípios da Engenharia Verde**	**Os Nove Princípios de San Destin**	**Os Três Princípios Simplificados**
CPV#6: evitar a derivação desnecessária e minimizar a complexidade dos produtos.	**PQV#8**: reduzir derivados.	**PEV#3:** projetar para a separação.	**PSD#4:** garantir que todas as entradas e saídas de materiais e energia são tão intrinsecamente seguros e benignos quanto possível.	**PS#1:** Maximizar a eficiência dos recursos
CPV#7: evitar subprodutos utilizando reagentes catalíticos seletivos, quant o possível.	**PQV#9:** Catálise	**PEV#3:** projetar para a separação.	**PSD#3:** usar o conceito de ciclo de vida em todas as atividades de engenharia.	**PS#1:** Maximizar a eficiência dos recursos
CPV#8: o produto não deve persistir no ambiente depois do uso. Durabilidade almejada, não imortalidade, deve ser um objetivo do projeto.	**PQV#10:** design para a degradação.	**PEV#7:** durabilidade ao invés de imortalidade.	**PSD#2:** conservar e melhorar os ecossistemas naturais, protegendo a saúde e o bem-estar humano; **PSD#4:** garantir que todas as entradas e saídas de materiais e energia são tão intrinsecamente seguros e benignos quanto possível.	**PS#3:** projetar sistemas de forma holística e utilizando o conceito de ciclo de vida
CPV#9: processo de monitoramento e controle, em tempo real, para minimizar a poluição e liberação de substâncias perigosas.	**PQV#11:** análise em tempo real para a prevenção da poluição.			**PS#2:** eliminar e minimizar os perigos e poluição.

Tabela 2.7 - Critérios e Princípios Verdes (continuação)

PRINCÍPIOS E CRITÉRIOS DE PROJETO VERDE (CONT.)				
Critérios de Projeto Verde (CPV)	**Os 12 Princípios da Química Verde**	**Os 12 Princípios da Engenharia Verde**	**Os Nove Princípios de San Destin**	**Os Três Princípios Simplificados**
CPV#10: os sistemas de redução de riscos devem ser constituídos de uma abordagem holística.	**PQV#12:** química inerentemente mais segura para a prevenção de acidentes.	**PEV#1:** inerente ao invés de circunstancial.	**PSD#1:** processos de engenharia e produtos de forma holística, além de analisar sistemas de uso e integrar ferramentas de avaliação de impacto ambiental.	**PS#2:** eliminar e minimizar os perigos e poluição; **PS#3:** projetar sistemas de forma holística e utilizando o conceito de ciclo de vida
CPV#11: a complexidade deve ser vista como um investimento ao fazer escolhas de design na reciclagem, na reutilização ou no beneficiamento.		**PEV#6:** conservar a complexidade.	**PSD#1:** processos de engenharia e produtos de forma holística, além de analisar sistemas de uso e integrar ferramentas de avaliação de impacto ambiental.	**PS#2:** eliminar e minimizar os perigos e poluição.
CPV#12: diversidade de materiais em produtos multicomponentes deve ser minimizada para promover a descomissionamento e a retenção de valor.		**PEV#9:** minimizar a diversidade de materiais.	**PSD#3:** usar o conceito de ciclo de vida em todas as atividades de engenharia.	**PS#3:** projetar sistemas de forma holística e utilizando o conceito de ciclo de vida

Tabela 2.7- Critérios e Princípios Verdes (continuação)

PRINCÍPIOS E CRITÉRIOS DE PROJETO VERDE (CONT.)				
Critérios de Projeto Verde (CPV)	**Os 12 Princípios da Química Verde**	**Os 12 Princípios da Engenharia Verde**	**Os Nove Princípios de San Destin**	**Os Três Princípios Simplificados**
CPV#13: projeto para desempenho em uma "vida após a		**PEV#11:** projetar para "vida após a morte" comercial.	**PSD#2:** conservar e melhorar os ecossistemas naturais, protegendo a	**PS#3:** projetar sistemas de forma holística e utilizando o conceito de
CPV#14: projetar soluções inovadoras, holisticamente, respeitando as especificidades geográficas e culturais.			**PSD#1:** processos de engenharia e produtos de forma holística, além de analisar sistemas de uso e integrar ferramentas de avaliação de impacto ambiental; **PSD#7:** desenvolver e aplicar soluções de engenharia, estando cientes de geografia locais, aspirações e culturas; **PSD#8:** criar soluções de engenharia além das tecnologias atuais ou dominantes; melhorar, inovar e inventar (tecnologias) para alcançar a sustentabilidade; **PSD#9:** envolver ativamente as comunidades e partes interessadas no desenvolvimento de soluções de engenharia.	**PS#3:** projetar sistemas de forma holística e utilizando o conceito de ciclo de vida

2.7 Métricas de Sustentabilidade

Uma ferramenta largamente aplicad a na Indústria Química para avaliação do impacto ambiental de um determinado processo é a Análise de Ciclo de Vida (LCA – Life Cycle Assessment). A análise pode ser resumida à avaliação das entradas e saídas de energia e material, desde a extração das matérias-primas, além do potencial impacto ambiental do sistema de obtenção do produto ao longo de seu ciclo de vidafinal (MIHELCIC *et al*., 2003).O processo de análise pode ser dividido em 4 etapas, de acordo com Bauer e Maciel Filho (2004):

1) Definição do escopo e objetivo – são determinados os limites do estudo (temporais, geográficos, tecnológicos), e quais categorias de impacto ambiental serão avaliadas;
2) Análise do inventário – coletam-se os dados de análise e definem-se os procedimentos de cálculo das métricas de impacto ambiental, que devem ser implementados usando resultado de simulação computacional dos processos;
3) Avaliação do impacto – fase de quantificação da magnitude e significância dos impactos potenciais através da identificação, caracterização e análise dos mesmos.
4) Interpretação – quando os resultados são sistematicamente avaliados de acordo com os objetivos e escopo definidos. E então são obtidas conclusões e recomendações para os processos em análise.

Cuellar-Bermudez*et al* (2014) referenciam estudos de LCA para biocombustíveis, inclusive obtido a partir de microalga. Nestes, os resultados são de baixo desempenho, devido a impacto econômico e ambiental. O impacto está associado: (a) ao alto consumo custo de fertilizantes (principalmente obtido a partir de nitrogênio e fósforo) utilizado no cultivo; (b) à emissão significativa de gases do Efeito Estufa relacionada aos fertilizantes; (c) ao elevado consumo de água de processo e sais inorgânicos para crescimento das microalgas; (d) ao alto uso de energia necessário para separar a biomassa microalgal do meio de cultura por meio de centrífuga (mais rápido e eficiente que sedimentação natural). A metodologia para avaliar o ciclo de vida de biodiesel a partir de microalga ainda está em desenvolvimneto.

Pode-se avaliar o ciclo de vida de determinado composto químico separando-o em diferentes fases. A separação entre as fases do ciclo de vida de um produto não é evidente e depende não apenas do produto, mas dos processos e das indústrias em questão. Uma forma

eficiente de seccionar um ciclo de vida é utilizar o conceito de domínios. Nesta abordagem, tomada uma empresa como base, todas as etapas necessárias à obtenção das matérias-primas utilizadas pela mesma pertencem ao domínio da pré-produção (*cradle-to-gate*). As etapas que ocorrem dentro da empresa constituem o domínio da produção (*gate-to-gate*). E, finalmente, as etapas de entrega do produto ao cliente, utilização e descarte final pertencem à pós-produção (*gate-to-grave*). Ao ciclo completo, denomina-se *cradle-to-grave* (MONTEIRO *et al.*,2009a).

O complexo de processos apresentado no presente trabalho, por sua vez, tem como única fonte relevante de matéria-prima os insumos utilizados para cultivo da microalga, já que gases do ar são considerados como disponíveis no meio ambiente e sem impacto ambiental associado à sua utilização. A partir do cultivo de microalga, todos os reagentes de processos sucessores utilizam como matéria-prima os próprios produtos gerados na Biorrefinaria. Excluem-se apenas os cenários de operação da Biorrefinaria em que o projeto da unidade produtora de um determinado composto químico é otimizado a capacidade de produção menor que o requerido pelos processos em simbiose.

No presente trabalho, adota-se o domínio "*gate-to-gate*", de modo que o impacto ambiental dos recursos empregados antes de entrar na Biorrefinaria e sua disposição final não são considerados. Assim, o impacto ambiental de um processo químico envolve as matérias aplicadas e o consumo de energia. O valor de impacto ambiental é tão maior quanto maior é a agressividade da operação do módulo para o meio ambiente, dado pelo impacto ambiental relacionado à troca de material e o impacto ambiental relacionado à utilização de energia de um dado módulo. Adicionalmente, o trabalho dos autores Tabone et al. (2010) concluiu que a economia atômica pode ser um indicador de baixo impacto ambiental ao longo do ciclo de vida, mesmo que valores baixos de economia atômica não necessariamente signifiquem mau desempenho ambiental. Portanto, o cálculo da economia atômica é adotado como LCA (análise de ciclo de vida) para avaliação da Biorrefinaria em questão.

Dentre as metodologias e métricas de avaliação de sustentabilidade, os objetivos dos três pilares sustentáveis são essencialmente conflitantes entre si, pois ao maximizar o lucro de um processo, na maioria dos casos o meio-ambiente e a sociedade são penalizados. O fator econômico é o dominante, enquanto que os pilares social e ambiental têm importância significativamente menor, como representado nos círculos daFigura 2.4.

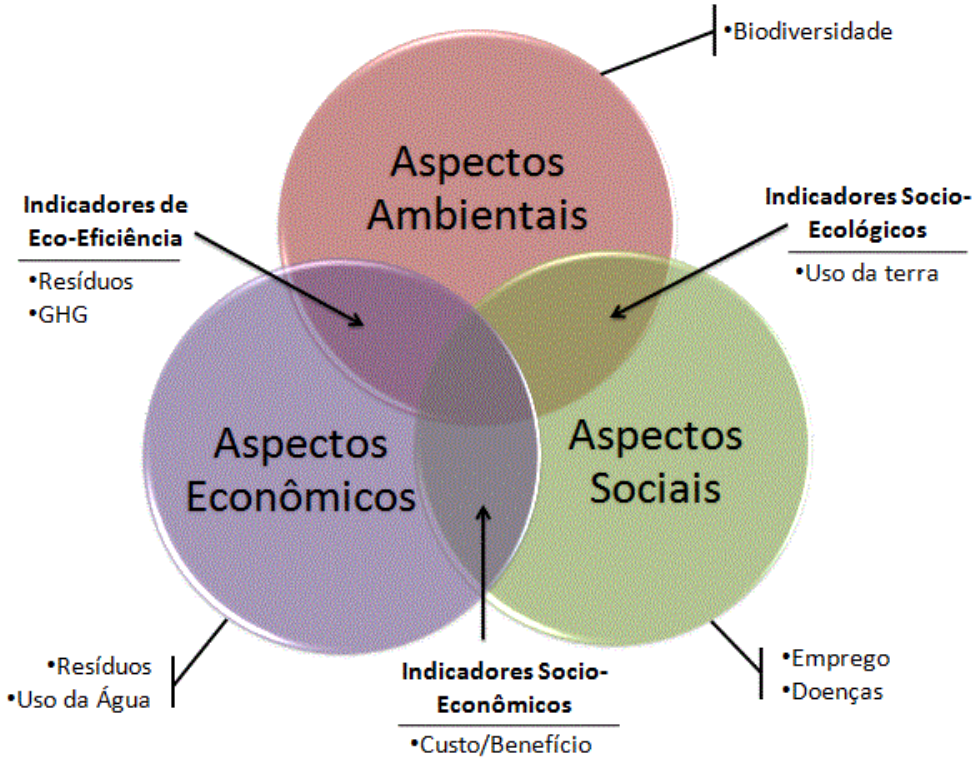


Figura 2.4 – A Sustentabilidade como Interseção de Três Domínios

Como consequência da maior importância dada ao setor econômico, as métricas econômicas se apresentam mais consolidadas e robustas, sendo largamente utilizadas para projetos de desenvolvimento de novas unidades da Indústria Química. O esforço empregado para desenvolver métricas de avaliação do domínio social e ambiental, por sua vez, ainda está em crescimento. Apesar de os custos ambientais serem estimados em 67% dos custos de matéria-prima, conforme estimado pela Amoco, Du Pont e Novartis (SENGUPTA, 2013).

As três esferas podem ser avaliadas separadamente (uma dimensão), como intersecção de dois aspectos (duas dimensões – eco-eficiência, sócio-econômico, sócio-ecológico) ou ainda como a integração das faces ambiental, econômica e social (três dimensões da sustentabilidade). O presente trabalho quantifica os três pilares da sustentabilidade individualmente e avalia a interação entre os mesmos através da unificação dos mesmos num único indicador agrupado. A revisão bibliográfica de métricas é apresentada na Tabela 2.8. (MANARA e ZABANIOTOU, 2014) (ARAÚJO et al., 2015) (GANGADHARAN*et al.*,2013) (TURTON, 2009)

Tabela 2.8 – Métricas para Desempenho Ambiental, Econômico e Social

ambiental	Econômico	Social
E-fator (retorno de produto)	CAPEX (custo de construção)	I_{FL} (índice de inflamabilidade)
EEI (intensidade energia elética)	OPEX (custo de operação)	I_{EX} (índice de explosividade)
TEI (intensidade de energia térmica)	LCC (custo de ciclo de vida)	I_{TOX} (índice de exposição tóxica)
CI (intensidade de carbono)	VPL (valor presente líquido)	I_{COR} (índice de corrosividade)
WI (intensidade de água)		I_{CI} (índice de segurança do químico)
		I_T (índice de temperatura)
		I_P (índice de pressão)
		I_{PI} (índice de segurança do processo)
		I_{TI} (índice de segurança total)
		N_{OP} (número de operadores)

Araújo et al. (2015) propõem a análise multi-critério para determinar a preferência entre os processos de modo a atender os diversos objetivos envolvidos. São considerados indicadores qualitativos e quantitativos, por sua vez agregados por meio da Matriz de Sustentabilidade proposta pelos autores. A metodologia pode ser resumida em 5 etapas: (a) classificar as alternativas de processos baseado nos Princípios da Química Verde; (b) classificar as alternativas de acordo com as métricas quantitativas; (c) gerar a matriz de sustentabilidade; (d) calcular o fator de criticidade; e (e) obter o grau de sustentabilidade de cada processo. Dessa forma, os autores utilizam indicadores qualitativos e quantitativos, agregando todos num indicador único de sustentabilidade. O presente trabalho adota apenas os indicadores quantitativos propostos para mensurar o impacto ambiental.

Nota-se que as métricas apresentadas na Literatura para o pilar social se fundamentam fortemente na avaliação segurança de processo. Com exceção apenas do número de operadores requerido para cada processo da Biorrefinaria. Isso se deve à dificuldade de levantar base de dados e mensurar o impacto social da Biorrefinaria à comunidade de uma determinada região onde se pretende instalar o complexo industrial. Para o problema do presente trabalho, identificar e medir os danos e benefícios à sociedade local é ainda mais desafiador. Isso porque uma das variáveis do problema é definir quais processos vão compor o arranjo final da Biorrefinaria, e a escala de produção de cada processo. Portanto, nesta etapa do projeto ainda não se tem a área total ocupada pelos módulos de processo e consequentemente o impacto social em termos da área habitacional ocupada, por exemplo. Normalmente, nesta fase ainda não foi definido o local da instalação, e sabendo que a

comunidade de cada região possui uma percepção de impacto social diferente, acentua-se a necessidade de utilizar métricas relacionadas à segurança de processo.

2.8 Sustentabilidade Comparativa e a Tomada de Decisão

Mensurar os processos sob o ponto de vista ambiental, econômico e social tem por objetivo guiar a tomada de decisão coerentemente, minimizando as tendências da análise humana. No entanto, as métricas apresentadas na literatura são inúmeras, dos mais variados tipos, como apresentado no capítulo anterior, tornando árdua e vagarosa a comparação da sustentabilidade. O custo envolvido no cálculo de um indicador apenas é elevado, de modo que é requerida a seleção de quais métricas são necessárias e suficientes para a avaliação da Biorrefinaria, e a consolidação das métricas selecionadas.

O método PCA é largamente utilizado pela Indústria para tratamento e predição de variáveis em diferentes áreas da Engenharia e Economia. Alguns exemplos são descritos abaixo.

Hansmann *et al* (2012) aplicaram a metodologia PCA em busca de Componentes Principais da Sustentabilidade, a partir dos 373 melhores exemplos práticos de contribuição sustentável descritas por 542 profissionais graduados.Os exemplos foram selecionados priorizando o tipo “ganha-ganha”, para atingir conjuntamente objetivos de domínios diferentes da sustentabilidade, numa sinergia positiva entre os três pilares. Num primeiro momento, os melhores exemplos práticos foram classificados segundo as 19 áreas de atuação dos profissionais e os 15 objetivos da Estratégia de Sustentabilidade Nacional Suíça. Após classificação, aplicou-se o método PCA e rotação *Varimax*, a fim de identificara correlação dos componentes principais com as áreas de atuação e os objetivos sustentáveis através da análise dos *scores*. O resultado foram três componentes principais de sustentabilidade: (a) PSC 1 – Desenvolvimento de Produtos e Processos, que relaciona a redução do uso de recursos renováveis com os impactos do mercado e a economia futura; (b) PSC 2 – Economia Social e Educacional,baseada no fortalecimento de valores sócio-culturais e na garantia do adequado capital humano e social, através da geração de renda e empregos; (c) PSC 3 – Proteção da Natureza e Humanos, compreendendo a proteção da biodiversidade, do meio ambiente de perigos e riscos, da saúde e segurança da população.

Mukherjee*et al* (2013) propõem o uso do método PCA em dois casos de tomada de decisão: 5 tipos de peças automotivas e 4 processos de tratamento de resíduo. O objetivo é demonstrar que os indicadores escolhidos para avaliar a sustentabilidade das opções são independentes e que a dimensão do espaço de indicadores pode ser reduzida. Como ponto de partida, os autores agregaram os indicadores num único índice pelo método da Distância Euclidiana entre os processos candidatos e um ponto de referência comum. O índice agregado considera que todos os indicadores possuem a mesma importância, se apresentando como uma maneira fácil de viabilizar a tomada de decisão dentre as opções em estudo. No entanto, os autores buscam componentes principais que descrevam a sustentabilidade por meio de um número tipicamente menor de indicadores agregados, sem sobreposição de indicadores e diferenciando a relevância entre os indicadores. Adicionalmente, é empregado o método VIP-score para determinar quais indicadores originais são suficientes para apontar a melhor opção em cada estudo de caso.

O presente trabalho adota a metodologia de Análise de Componentes Principais (PCA) para reduzir o grupo de métricas, fruto da revisão bibliográfica, num número limitado de componentes principais que aponta a correlação entre as variáveis originais.

3 SÍNTESE E SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DA BIORREFINARIA

Deseja-se identificar a configuração ótima da Biorrefinaria, encontrando a mais sustentável alocação de CO_2 no sistema, e definir a respectiva condição de operação. Para tal, deseja-se empregar métricas que analisam a sustentabilidade associada à determinada configuração e locação. Tais métricas requerem os resultados de balanço de massa e energia, frutos da simulação de processo. Nesta etapa, são inúmeras as variáveis que afetam a operação e instalação da Biorrefinaria.

Logo, a otimização se apresenta como um problema multivariável, cuja especificação é mostrada na Tabela 3.1. A partir de dados obtidos em revisão bibliográfica de processos e simulação computacional dos mesmos (condições operacionais, taxas de reação, eficiência de operação de equipamentos), tem-se por objetivo desenhar o arranjo de processos em forma de Biorefinaria, com as respectivas vazões de operação de cada unidade processo e consequente dimensão dos equipamentos.

Tabela 3.1– Especificação do problema

Dados	Objetivo
✓ Temperaturas e pressões das correntes de processo ✓ Taxas de reação para as reações de cada módulo ✓ Eficiências das unidades de separação, dos trocadores de calor, das bombas, dos compressores e demais equipamentos	✓ Configuração dos módulos que formam a Biorrefinaria ✓ Vazões das correntes de entrada em cada módulo, definidas pelos parâmetros dos divisores de correntes ✓ Produtos obtidos e suas vazões ✓ Dimensionamento dos equipamentos ✓ Demanda energética de cada módulo ✓ Local para implementação daBiorrefinaria

3.1 Premissas de Projeto

Considera-se o sequestro de dióxido de carbono produzido no gás associado ao petróleo do Pré-sal brasileiro, cujo teor pode alcançar 75% molar da corrente de gás no campo de Júpiter, conforme detalhado no Capítulo I - Introdução. Para a separação do gás, propõe-se o uso de membranas poliméricas para captura do CO_2, associado aos demais módulos de processo amplamente adotados para tratamento do gás produzido (VAZ, 2008).

Propõe-se então o transporte do gás rico em CO_2 por meio de dutos submarinos, desde a locação das unidades de produção de petróleo até a costa, e posteriormente à Biorrefinaria. O gás rico em CO_2 recebido é então alimentado à unidade de cultivo de microalga, sendo o sequestro bioquímico o primeiro processo da Biorrefinaria. A vantagem do cultivo de microalga para sequestro de dióxido de carbono é que não requer pureza do composto na corrente de gás alimentada aos microorganismos. Para tal, o gás associado ao petróleo produzido pode ser fornecido à cultura de microalgas sem qualquer tratamento para concentração da corrente gasosa em CO_2.

Utilizaram-se conceitos de Ecologia Industrial (THOMAS e CALLAN, 2010) como direcionadores para obter o projeto deBiorrefinaria mais sustentável possível: (a)rejeitos intra-processos são eliminados por reciclo interno; (b) o rejeito de um processo é utilizado como matéria-prima de outro processo da Biorrefinaria; (c) além da integração de processos, as unidades de processamento são alocadas fisicamente num parque industrial, definido aqui por Biorrefinaria.

A capacidade estimadade sequestro pelo complexo industrial é de 1506 milhões m^3/d de CO_2por ano, prevendo um cenário de 330 dias de operação da Biorrefinaria.Este valor considera o caso de estudo de utilização do CO_2 provindo de unidades de produção de petróleo de um determinado campo do Pré-sal. O campo de Lula pode ser usado como exemplo, pois atingiu recentemente a marca de 30,5 milhões m^3/d de gás natural (BRASIL, 2015). Considerando teor de dióxido de carbono no gás produzido de 15%, tem-se vazão de sequestro de 4,575 milhões m^3/d de CO_2 (GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES, 2010). Após processamento do gás, a concentração do dióxido na corrente de gás fornecida às membranas é elevada, o que resulta em boa eficiência de utilização do mesmo. Esta taxa de uso do gás resulta na produção de93,75 ton de biomassa por hora, e potencialmente 30 toneladas de lipídeos por hora.

Na investigação da alocação ótima de CO_2 emitido como corrente de entrada da Biorrefinaria e diversas opções de distribuição das correntes internas de produtos obtidos, é requerido pela metodologia do presente trabalho simular diferentes casos de operação da Biorrefinaria. Para isto, toda superestrutura de processos é simulada em conjunto. O esforço computacional requerido para esta atividade é significativamente elevado, por vezes, impeditivo. Portanto, a solução adotada foi simplificar o modo de simulação das unidades de separação de produtos. As colunas destiladoras são substituídas aqui por unidades de separação (componente *sppliter*). A simulação dessa separação simplificada resulta em duas correntes de composição baseada nos parâmetros e frações de componentes da corrente de topo do separador especificados.

Quando estas unidades simplificadas de separação são utilizadas na simulação, as cargas térmicascalculadas são apenas a diferença da energia requerida para vaporização do líquido do fundo de coluna e condensação do gás do topo da destiladora. Portanto, adota-se para a estimativa de carga térmica, quea vazão interna de líquido e de vapor na coluna são iguais a duas vezes a vazão de corrente de alimentação da destiladora. As vazões internas são multiplicadas pelo calor de vaporização das frações de vapor e líquido da corrente de alimentação.

Para o cálculo do CAPEX associado às unidades de destilação, por sua vez, considera-se a temperatura logarítmica do refervedor igual a 60ºC e do condensador igual a 40º C. Também estima-se que todas as colunas possuem 30 pratos, equidistantes um do outro por 2 pés de distância. Essa consideração aumenta o CAPEX de alguns processos, mas reduz o CAPEX de outras unidades.

3.2 Fluxogramas Isolados e Integrados

Para o projeto de cada unidade de processo da Biorrefinaria, utilizou-se a metodologia apresentada na Figura 2.1 com a finalidade de maximizar a sustentabilidade inerente a cada processo. Buscou-se maximizar a eficiência energética de cada processo, reduzir as emissões de gases do Efeito-estufa e minimizar a geração de resíduos líquidos e sólidos pelo processo em avaliação.

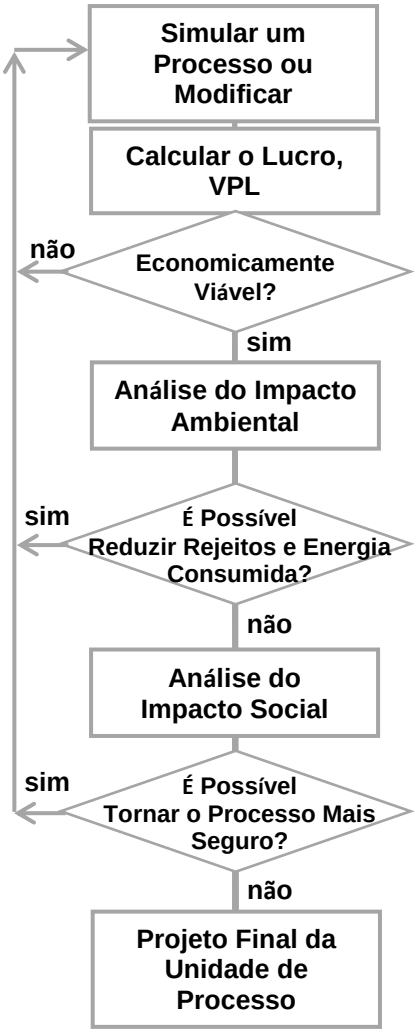


Figura 3.1 – Metodologia usada para Projeto e Simulação dos Processos

Os fluxogramas de todas as unidades de processo da Biorrefinaria são apresentados no Apêndice. Mostra-se na Figura 3.2 o processo de produção de DMC (dimetil carbonato) a partir de óxido de etileno e dióxido de carbono, para exemplificar as demais simulações.

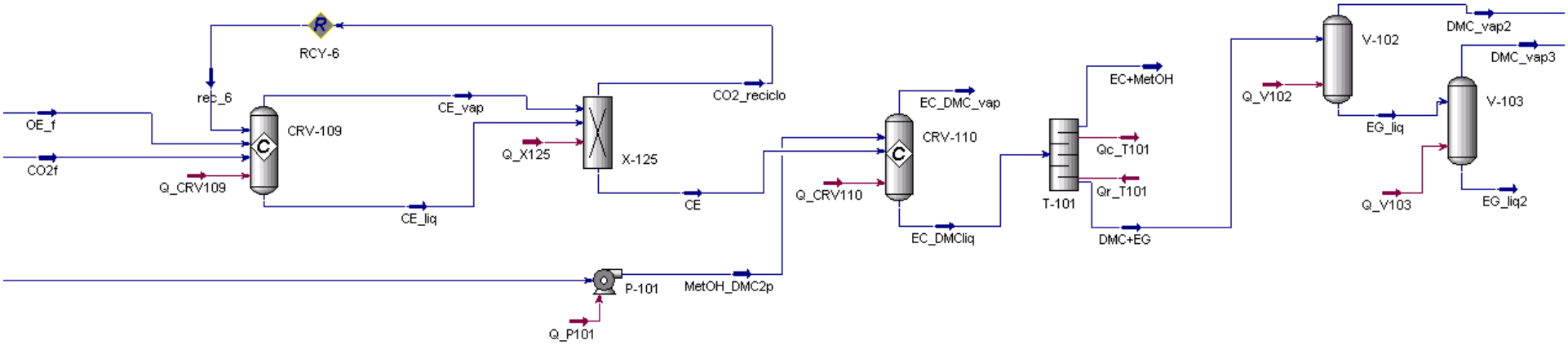


Figura 3.2 – Fluxograma de Processo de Produção de DMC via OE

As correntes de óxido de etileno (corrente de processo OE_f a 150 kgmol/h) e dióxido de carbono (corrente CO2f a 200 kgmol/h) são alimentados ao reator nas condições de 180º e 6000 kPa de temperatura e pressão. Os componentes reagem no reator de conversão CRV-109 a 180º e 6000 kPa. Carbonato de etileno é formado na reação que ocorre nas fases líquida e vapor. As duas correntes de produto (correntes CE_vap e CE_liq) são alimentadas ao separador X-125, onde são obtidas as correntes ricas em CO_2 (corrente CO2reciclo a 50 kgmol/h) e carbonato de etileno (corrente CE a 150 kgmol/h) a 150ºC e 6000 kPa.

Metanol também é matéria-prima do processo, mas é obtido na Biorrefinaria a 100 kPa apenas, por isso pressuriza-se a corrente de 115 kgmol/h de metanol na bomba P101. O carbonato obtido neste processo então reage com metanol (corrente MetOH_DMC2p) para gerar dimetil carbonato (DMC) e no reator CRV-110. A reação de carbonatação ocorre nas condições do reator anterior (a 180º e 6000 kPa).

Os produtos DMC e etileno glicol são inseridos na coluna de separação T-101 para separação em duas correntes: a corrente de topo contém 127 kgmol/h dos reagentes que não reagiram (corrente de processo EC+MetOH) a 127ºC e 2000 kPa e a corrente de fundo compreende 96 kgmol/h dos produtos (corrente DMC+EG) a 233ºC e 2000 kPa. Os produtos DMC e EG são alimentados a dois trens de vasos separadores para segregar o produto de maior interesse em corrente mais pura de DMC. O primeiro vaso separador opera a 105ºC e pressão atmosférica (100 kPa), enquanto que o segundo opera a 135ºC e 100 kPa. O resultado final são três correntes de produto, uma contendo 83,8% molar de etileno glicol em 48 kgmol/h (corrente EG_liq2) e outras duas de DMC a 81,5% molar em 22 kgmol/h (corrente DMC_vap2) e a 72% molar em 27 kgmol/h (corrente DMC_vap3). Nesta simulação, obteve-se conversão total de 33%, pois 49 kgmol/h de dimetil carbonato foram produzidos a partir de 150 kgmol/h de óxido de etileno.

O fluxograma dos 15 processos integrados em Biorrefinaria é mostrado na Figura 3.3 abaixo.

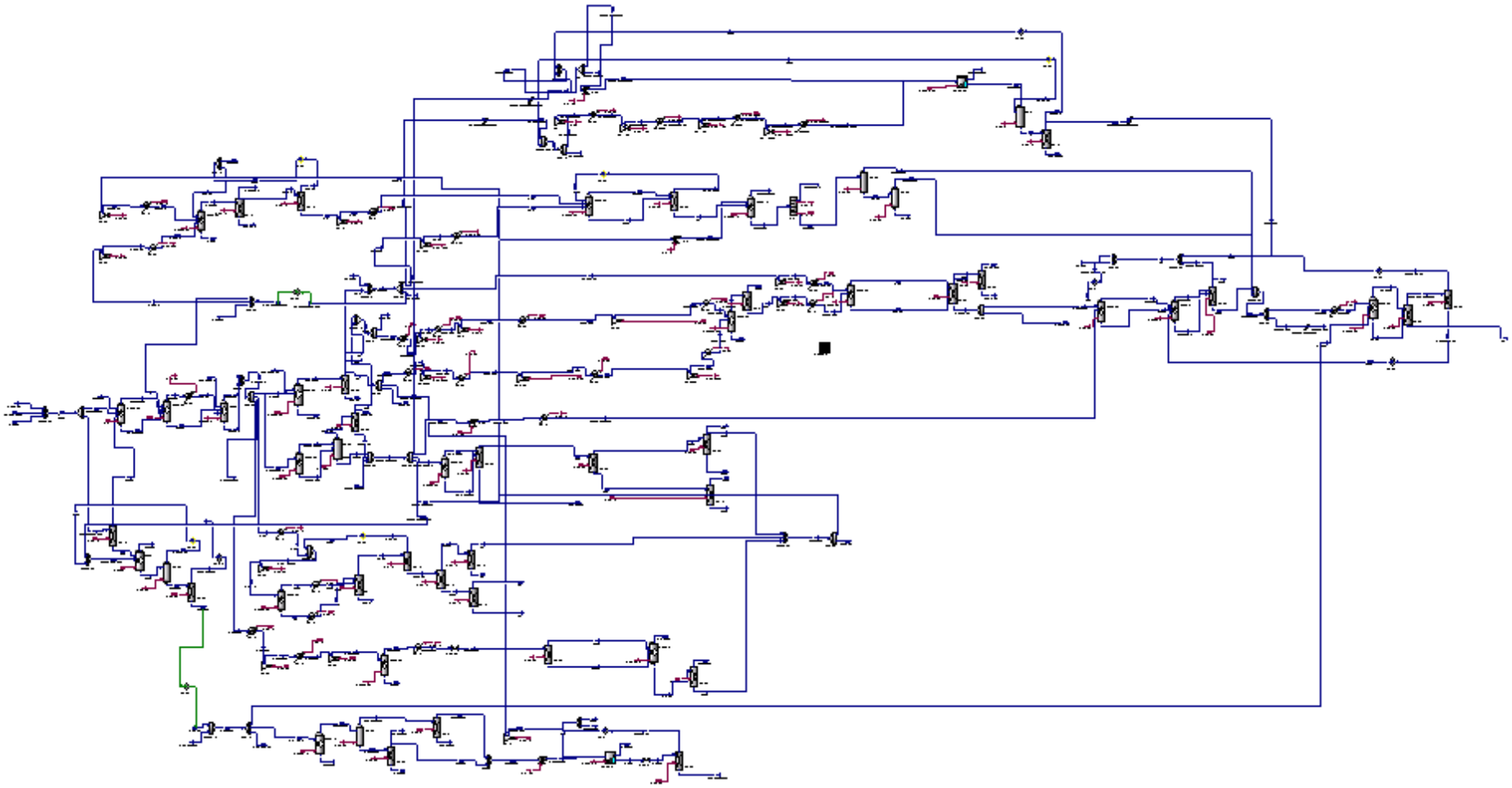


Figura 3.3 – Fluxograma dos Processos Integrados em Biorrefinaria

3.3 Balanços de Massa e Energia

Os balanços de massa e energia são apresentados no Apêndice. São mostradas as composições de cada corrente de matéria da Biorrefinaria. As cargas de energia térmica e elétrica também são mostradas. Para cada corrente de massa, listam-se a vazão molar e mássica, a temperatura, a pressão, o volume de líquido ideal, o fluxo de calor, o calor de vaporização, as densidades da fase vapor e da fase líquida, a fração de vapor.

4 MÉTRICAS DE DESEMPENHO AMBIENTAL, ECONÔMICO E SOCIAL

Utilizaram-se variados indicadores para mensurar os aspectos ambiental, econômico e social do caso de operação da Biorrefinaria apresentado anteriormente. Manara e Zabaniotou (2014) definem os indicadores como fatores quantitativos ou qualitativos que permitem medir o grau de resultado, demonstrar tendências, verificar a reprodutibilidade de resultados, refletir as mudanças, ou acessar desempenho e atendimento às condições de contorno. A fim de caracterizar o produto ou processo em termos de sustentabilidade, é necessário adotar um grupo de indicadores ambientais, econômicos e sociais. Neste sentido, mostra-se a metodologia de cálculo empregada para cada indicador selecionado através da revisão bibliográfica do presente trabalho.

4.1 O Objetivo Ambiental: Minimizar o Impacto Ambiental, $\boldsymbol{IA_j}$

O presente trabalho adota apenas os indicadores quantitativos propostos por Araújo et al. (2015) para mensurar o impacto ambiental, numa abordagem de indicadores compostos pelo Método de Análise dos Componentes Principais. Os indicadores utilizados para quantificação do impacto ambiental são: Fator de Eficiência Atômica (E-factor), Intensidade Térmica (TEI), Intensidade de Carbono (CI), Intensidade de Água de Processo (WI). A base de comparação dos processos se dá pela divisão do impacto ambiental mensurado pela massa de produto principal obtida em cada processo, conforme equações apresentadas a seguir. Nesta análise são desconsiderados os subprodutos junto ao produto principal porque geraria

conclusão de que um processo menos eficiente, que produz mais subprodutos, apresenta menor impacto ambiental.

A equação Equação 4.1 apresenta o Fator de Eficiência Atômica (E-factor), onde o consumo de reagentes é avaliado em relação à massa obtida de produtos. O indicador permite obter o impacto ambiental relacionado ao maior uso de recursos de maneira simples e direta. Quanto maior a massa de reagentes utilizada para obter a mesma vazão de produtos, maior o e-factor do processo avaliado, e menor a sustentabilidade associada.

$$E_{fator} = \frac{m_{reag}}{m_{prod}} - 1$$

Equação 4.1

A Intensidade Elétrica (EEI) do processo é calculada a partir da Equação 4.2, de forma que quanto maior o consumo de energia elétrica pelos equipamentos envolvidos na obtenção de uma mesma vazão de produtos, menor a sustentabilidade deste processo avaliado.

$$EEI = \frac{E_{elét}}{m_{prod}}$$

Equação 4.2

Similarmente, a Intensidade Térmica (TEI) do processo é calculada a partir da Equação 4.3, de forma que quanto maior o consumo de energia térmica para resfriamento (água) ou aquecimento (vapor) de correntes de processo envolvidas na obtenção de uma mesma vazão de produtos, menor a sustentabilidade deste processo avaliado.

$$TEI = \frac{E_{térmica}}{m_{prod}}$$

Equação 4.3

A Equação 4.4 mostra como a Intensidade de Carbono (CI) foi calculada para cada processo, avaliando a massa de CO_2 gerada ao longo das etapas de processamento de cada produto. Quanto maior o valor obtido para intensidade de carbono, menos sustentável o processo é.

$$CI = \frac{m_{CO2}}{m_{prod}}$$

Equação 4.4

A Equação 4.5 mostra como a Intensidade de Água de Processo (WI) foi calculada para cada unidade da Biorrefinaria. Mede-se a massa de H_2O consumida ao longo das etapas de processamento de cada produto. Quanto maior o valor obtido para intensidade de água, menos sustentável é o processo. Unidades da Biorefinaria que reutilizam água de processo consomem menos água, portanto apresentam menor impacto ambiental. Esta reutilização é altamente desejável, de forma que se buscam meios de maximizá-la.

$$WI = \frac{m_{H2O}}{m_{prod}}$$

Equação 4.5

4.2 O Objetivo Econômico: Maximizar o Lucro, $\boldsymbol{L_j}$

Para estabelecer a comparação econômica entre as unidades de processamento da Biorrefinaria, utilizou-se a análise econômica dos processos.O lucro engloba a receita do empreendimento, o custo operacional (OPEX) e capital (CAPEX). A relação entre a função lucro e estes fatores depende de vários parâmetros econômicos. Portanto, é necessário adotar correlações para o cálculo da lucratividade. Apresentam-se no Apêndice as equações adotadas no presente trabalho: de Campbell (2001) para dimensionamento dos equipamentos e de Turton *et al.*(2009) para estimativa do CAPEX.

O projeto de dimensionamento da unidade de cultivo de microalga adota materiais diferentes dos metálicos, usualmente aplicados (aço carbono, aço inox, cobre). De forma que as correlações para estimativa de CAPEX disponíveis na Literatura, e utilizadas aquipara análise econômica das unidades de processo (Anexo II), não são adequadas para avaliação de biorreatores. Portanto, optou-se por considerar o custo de cultivo da biomassa referenciado porChristiansen (2011)na **Tabela 4.1**. Esta consideração tem pouco impacto na análise econômica da Biorefinaria deste estudo, uma vez que o cultivo de microalga é o primeiro processo da Biorefinaria e comum a todos os processos. Isso porque o objetivo principal aqui é definir como serão distribuídos os produtos internos por entre os processos e quais processos serão selecionados

Tabela 4.1– Custo de cultivo de biomassa miroalgal

Sistema	Rendimento (kg/ha/a)	Custo (US$/ kg)
Lagoa aberta	7 - 135	0,60 – 3,80
Biorreator	70 - 150	0,47 - 34

Os custos de utilidades e matérias-primas são apresentados nas tabelas abaixo.A Tabela 4.2 reúne, na segunda coluna, os custos base de água de refrigeração, de vapor de baixa pressão e de energia elétrica obtidos no relatório da Nexant (2012). Na terceira coluna, os dados são convertidos em $/GJ para cálculo do custo por equipamento (FERREIRA, 2014).

Tabela 4.2 – Custo de utilidades. Fonte: Nexant (2012)

Utilidade	Custo	Custo ($/GJ)
Água de refrigeração	0,0263 $/m3	12,53
Vapor de baixa pressão	10,5 $/ton	0,629
Energia elétrica	45,1 $/MWh	4,43

Para a tabela Tabela 4.3 de matérias-primas e produtos, a fonte de referência de alguns dos compostos foi o site ALICE web, entre outras referências bibliográficas. A fim de estimar o custo dos componentes é conveniente utilizar dados de importação ou exportação desses insumos, considerando o que for mais significativo, que consiste no preço FOB de importação ou exportação internalizado. O preço FOB pode ser obtido através do sistema ALICEWeb, do Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Utilizou-se o ano de 2014 como referência, 2014, como exposto a tabela abaixo. Os preços foram coletados num intervalo de 5 anos, por isso, é importante notar que as condições comerciais e os preços de mercados flutuam numa larga variabilidade.

Tabela 4.3 – Custo das Matérias-primas e Produtos

Componente	Custo (US$/ kg)	Referência
Metano	0,382	Sengupta, 2013
Etano	0,382	Sengupta, 2013
Propano	0,18	Sengupta, 2013
n-Butano	0,71	AliceWeb (importação 2014)
n-Pentano	0,71	AliceWeb (importação 2014)
n-Hexano	0,71	AliceWeb (importação 2014)
n-Heptano	0,71	AliceWeb (importação 2014)
n-Octano	0,71	AliceWeb (importação 2014)
Hidrogênio	1,49	Sengupta, 2013
H2O	0,00002	Sengupta, 2013
CO	0,07	Sengupta, 2013
Nitrogênio	0,15	White Martins, 2010
Oxigênio	0,086	White Martins, 2010
CO2	0,003	Indala, 2004
Glicerol	0,617	ICIS, 2015
Etileno Glicol	0,862	ICIS, 2015
Sacarose	0,47	Sengupta, 2013
Ácido Oleico	0,47	Sengupta, 2013
Ácido Linoleico	0,47	Sengupta, 2013
Ácido Linolenico	0,47	Sengupta, 2013
Ácido Esteárico	0,47	Sengupta, 2013
Óleo de soja	0,616	Sengupta, 2013
M-Linoleato	1,36	Baroi e Dalai 2015
M-Oleato	1,36	Baroi e Dalai 2015
M-Estearato	1,36	Baroi e Dalai 2015
M-Palmitato	1,36	Baroi e Dalai 2015
Metanol	0,435	Sengupta, 2013
Etileno	1,071	Sengupta, 2013
cis2-Buteno	0,914	Sengupta, 2013
Cyclopentano	0,914	Sengupta, 2013
14Pentadieno	0,914	Sengupta, 2013
1-Penteno	0,914	Sengupta, 2013
1-Pentyno	0,914	Sengupta, 2013
3M-1-buteno	0,914	Sengupta, 2013
i-Pentano	0,914	Sengupta, 2013
22-Mpropano	0,18	Sengupta, 2013
Propeno	1,207	Sengupta, 2013
1-Buteno	0,914	Sengupta, 2013
1-Hexeno	0,914	Sengupta, 2013
1-Hepteno	0,914	Sengupta, 2013
1-Octeno	0,914	Sengupta, 2013
n-Nonano	0,914	Sengupta, 2013

1-Noneno	0,914	Sengupta, 2013
n-Decano	0,914	Sengupta, 2013)
1-Deceno	0,914	Sengupta, 2013
dimetil-éter	0,946	Sengupta, 2013
Óxido de etileno	1,06	ICIS, 2015
Amônia	0,424	Sengupta, 2013
Uréia	0,354	Sengupta, 2013
Metil carbonato	2,63	AliceWeb (importação 2014)
Dimetil carbonato	1,2	Jetro, 2010
Carbonato de etileno	0,93	AliceWeb (importação 2014)
Carbonato de Glicerol	1,97	AliceWeb (importação 2014)
Pentilamina	0,146	Sengupta, 2013
Ácido Linoléico	0,47	Sengupta, 2013
M-linolinato	1,36	Baroi e Dalai 2015
Lisina	0,146	Sengupta, 2013
Vanillina	0,146	Sengupta, 2013
Acetol	1,58	AliceWeb (importação 2014)
12-propanodiol	1,636	Sengupta, 2013
Beta-caroteno	6	Baroi e Dalai 2015

O custo operacional é composto pelos custos de matérias-primas e de utilidades, expressos em dólares por ano. Para o cálculo do custo de operação (OPEX), considerou-se operação da Biorrefinaria por 330 dias no ano, em operação contínua por 24 horas ao dia. Manara e Zabaniotou (2014) propõem que o custo anual para manutenção de um operador é de U$S 12 000/ ano.

4.3 O Objetivo Social: Minimizar o Impacto Social, ISj

O aspecto social da sustentabilidade está relacionado à empregabilidade e estabilidade das comunidades locais. Do ponto de vista dos consumidores, a sustentabilidade considera a qualidade dos produtos e a aceitação das atividades relacionadas à Biorrefinaria. Como a melhoria da qualidade de vida da população próxima da Biorrefinaria depende da manutenção do ecossistema local, normalmente o investimento nas atividades rurais reduzem conflitos com os investidores do novo projeto a ser instalado, a Biorrefinaria. Indicadores sociais são difíceis de quantificar e normalmente são qualitativos, envolvendo contribuição econômica e social à população local, nível de educação da população e aceitação da nova Biorrefinaria. Por isso, os autores Manara e Zabaniotou(2014) sugerem o uso do número de

operadores como referência da dimensão da população impactada pela instalação da Biorrefinaria, uma vez que esta quantidade pode ser calculada pela Equação 4.6(Turton et al., 2009). O número de operadores (***Nop***) é estimado de acordo com o número de equipamentos principais ***Neq***(como compressores, trocadores de calor, vasos, torres e reatores).

$$\mathrm{Nop} = \sqrt{(6.29 + 0.23 * \mathrm{Neq})}$$

Equação 4.6

Frente ao desafio de quantificar o impacto social de determinado processo, outros autores propõem a avaliação baseada na possibilidade de acidentes, explosões, doenças ocupacionais, toxicidade do processo e materiais envolvidos. Apesar destes aspectos não serem medidos em números, podem ser correlacionados com parâmetros de processo que normalmente impactam no nível de segurança do processo e produtos (BAROI e DALAI, 2015).

Recentemente, os autores Gangadharanet al. (2013) propuseram o uso de métricas que consideram os riscos de manipulação de cada reagente químico utilizado no processo, a reatividade e explosividade das misturas formadas, as vazões e capacidade de operação dos equipamentos, temperatura e pressão de operação. Assim, é possível classificar os processos de acordo com o impacto resultante de cada um deles a partir de dados básicos de processo disponíveis na etapa inicial de projeto. Isso porque quanto mais agressivo for o químico envolvido em determinado processo, maiores são os riscos envolvidos na operação deste processo, e maior a probabilidade de acidentes com danos aos trabalhadores e comunidade local. Logo, quanto maior a instabilidade, flamabilidade, explosividade, toxicidade, temperatura e pressão de operação do processo, maior o impacto social associado a esta unidade da Biorrefinaria em estudo.

O Índice de Segurança Inerente (EISI) proposto por Gangadharanet al. (2013) é calculado a partir da multiplicação do nível de severidade individual dos compostos químicos pela vazão dos mesmos. Os índices dos químicos são somados para obter o índice de segurança inerente do químico. Também é calculada a severidade relacionada à operação de cada equipamento, considerando as condições de operação, vazão e composição das correntes de entrada e saída.Quanto maior o índice de segurança inerente aos químicos ou processo, menos sustentável é o processo em análise. As etapas de obtenção do índice podem ser resumidas abaixo:

(a) Cálculo das vazões das correntes de processo da Biorrefinaria, através da simulação computacional em ambiente UniSim;
(b) Cálculo do nível de severidade de cada composto químico, usando a base de dados do software NOAA's CAMEO e as escalas determinadas na Tabela 4.4;
(c) Obtenção do índice de segurança química de cada equipamento, a partir da multiplicação do nível de severidade pela vazão de cada composto;
(d) Obtenção do índice de segurança de processo por equipamento, a partir da temperatura, pressão, inventário e segurança do equipamento;

Os compostos são classificados de acordo com as seguintes categorias para flamabilidade, explosividade e toxicidade, apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Categorias de Severidade para os compostos químicos

risco	categoria	nível
FLAMABILIDADE	não-inflamável	0
	combustível (flash point > 55ºC)	1
	inflamável (flash point < 55ºC)	2
	facilmente inflamável (flash point < 21ºC)	3
	altamente inflamável (flash point < 0ºC)	4
EXPLOSIVIDADE (LIE-LSE) (vol%)	não-explosivo	0
	0-20	1
	20-45	2
	45-70	3
	70-100	4
TOXICIDADE	TLV> 10 000	0
	TLV < 10 000	1
	TLV < 1 000	2
	TLV < 100	3
	TLV <10	4
	TLV < 1	5
	TLV < 0,1	6

Os índices dos químicos são calculados a partir do nível de severidade de cada composto químico, obtido pela base de dados NOAA's CAMEO e escala de Gangadharanet al. (2013), conforme Equação 4.7. O índice de severidade do químico ($\boldsymbol{I_q}$) é calculado pelo

somatório dos índices de instabilidade (***I_{ins}***), de flamabilidade (***I_{fla}***), de explosividade (***I_{exp}***), e de toxicidade (***I_{tox}***). Como resultado, a severidade de cada composto químico é apresentada na Tabela 4.5.

$$I_q = I_{ins} + I_{fla} + I_{exp} + I_{tox}$$

Equação 4.7

Tabela 4.5 – Severidade de cada composto químico da Biorrefinaria

	Instabilidade	Flamabilidade	Explosividade	Toxicidade	TOTAL
Metano	0	4	1	1	6
Etano	0	4	1	0,5	5,5
Propano	0	4	1	1	6
n-Butano	0	4	1	0,5	5,5
n-Pentano	0	4	1	0,5	5,5
n-Hexano	0	3,5	1	0,5	5
n-Heptano	0	2,5	1	1	4,5
n-Octano	0	2	1	0,5	3,5
Hidrogenio	0	4	4	0	8
H2O	0	0	0	0	0
CO	0	4	4	2,5	10,5
Nitrogênio	0	0	0	0	0
Oxigênio	0	0	0	3	3
CO2	0	0	0	0	0
Glicerol	0	0,5	0	1	1,5
Etileno Glicol	0	0,5	0	2,5	3
Sacarose	0	0	0	0,5	0,5
Ácido Oleico	0	0,5	0	0,5	1
Ácido Linoleico	0	0	0	0	0
Ácido Linolenico	0	0	0	0	0
Ácido Esteárico	0	0,5	0	1	1,5
Óleo de soja	0	0	0	0	0
M-Linoleato	0	0	0	0	0
M-Oleato	0	0	0	0	0
M-Estearato	0	0,5	0	1	1,5
M-Palmitato	0	0	0	0	0
Metanol	0	2,5	2	1	5,5
Etileno	2	4	2	1	9
cis2-Buteno	0	4	0	0,5	4,5
Cyclopentano	0	3	1	1	5
14Pentadieno	0	1	0	0	1
1-Penteno	1	4	1	1	7
1-Pentyno	0	0	0	0	0

3M-1-buteno	0	3,5	0	1	4,5
i-Pentano	0	4	1	1	6
22-Mpropano	0	4	0	1	5
Propeno	1	4	1	1	7
1-Buteno	0	0	1	0	1
1-Hexeno	0	3,5	0	1	4,5
1-Hepteno	0	2,5	0	1	3,5
1-Octeno	0	2	0	1	3
n-Nonano	0	2	1	1,5	4,5
1-Noneno	1	2	1	2	6
n-Decano	0	1	1	1,5	3,5
1-Deceno	0	1	0	0	1
dimetil-éter	1	3	3	1,5	8,5
Óxido de etileno	3	4	4	2,5	13,5
Amônia	0	1	2	2	5
Uréia	0	0	0	0,5	0,5
Metil carbonato	0	0	0	0	0
Dimetil carbonato	0	2,5	0	2,5	5
Carbonato de etileno	1	2	0	2	5
Carbonato de Glicerol	0	0	0	0	0
Pentilamina	0	0	0	0	0
Ácido Linoléico	0	0	0	0	0
M-linolinato	0	0	0	0	0
Lisina	0	0	0	0	0
Vanillina	0	0	0	1	1
Acetol	0	0	0	0	0
12-propanodiol	0	0,5	1	0,5	2

A partir das vazões das correntes de processo da Biorrefinaria, calculadas em ambiente UniSim, multiplica-se a fração de cada componente químico por seu índice de severidade ($\boldsymbol{I_q}$). O somatório dessas contribuições resulta no índice de segurança químico do equipamento ($\boldsymbol{I_{SQE}}$) em análise, conforme mostrado na Equação 4.8.

$$I_{SQE} = \sum_{i=1}^{n} (I_q)_i \, (vazão)_i$$

Equação 4.8

Os autores apresentam ainda a categorização dos equipamentos de acordo com o tipo de equipamentos envolvidos no processo: equipamentos que lidam com substâncias não inflamáveis, não tóxicas, trocadores de calor, bombas, colunas, vasos, resfriadores, reatores,

bombas de alto risco, compressores, reatores de alto risco, e outros. Grande parte dos equipamentos utilizados no projeto da Biorrefinaria pertence à mesma categoria de equipamentos. A maioria dos equipamentos operam com compostos perigosos, pressões e temperaturas medianas nas etapas de conversão química e separação dos produtos.

Para classificar as variáveis de processo e assim definir a severidade de cada equipamento envolvido nas reações químicas e separação dos produtos da Biorrefinaria, adota-se a Tabela 4.6. Nesta, é possível diferenciar os processos por faixas de temperatura e pressão de operação. Quanto maiores as temperatura e pressão envolvidas na operação do equipamento, maiores os riscos envolvidos e por consequência, maior a probabilidade de acidentes com danos aos trabalhadores e comunidade local.

Tabela 4.6 – Categorias de Severidade para Equipamentos

risco	categoria	nível
TEMPERATURA	< 0ºC	1
	0-70ºC	0
	70-150ºC	1
	150-300ºC	2
	300-600ºC	3
	>600ºC	4
PRESSÃO	0,5-5 bar	0
	5-25 bar	1
	25-50 bar	2
	50-200 bar	3
	200-1000 bar	4

É possível então obter o índice de segurança de processo do equipamento ($\boldsymbol{I_{SPE}}$) multiplicando-se o nível de severidade de temperatura ($\boldsymbol{I_T}$) e o nível de severidade de pressão ($\boldsymbol{I_P}$) de cada equipamento pela vazão de operação do mesmo. Dessa forma, a Equação 4.9permite considerar o efeito da dimensão de cada equipamento no impacto social do processo da Biorrefinaria em análise.

$$I_{SPE} = (I_T)\,(vazão) + (I_P)\,(vazão)$$

Equação 4.9

Somando-se os índice de segurança químico do equipamento ($\boldsymbol{I_{SQE}}$) e o índice de segurança de processo do equipamento ($\boldsymbol{I_{SPE}}$) tem-se o índice de segurança do processo, que

permite comparar processos da Biorrefinaria de acordo com o impacto social associado ao mesmo.

Para a comparação dos processos neste presente trabalho, optou-se por avaliar as contribuições do índice de segurança de cada processo individualmente a fim de esclarecer qual parcela do índice de segurança possui maior participação no impacto social de determinado processo (IS_j). De forma que o impacto individual da instabilidade, flamabilidade, explosividade, toxicidade, temperatura e pressão são tomados como variável independente.

5 ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS

O presente trabalho utiliza duas técnicas de análise multivariável para comparação da sustentabilidade de um conjunto de processos mensurados por métricas sustentáveis, em dado cenário de operação da Biorrefinaria. As métricas adotadas no presente estudo são mostradas na tabela abaixo..

Tabela 5.1 – Descrição das Métricas Relacionadas aos "Scores" Originais

"Score"	Métrica Relacionada	"Score"	Métrica Relacionada
1	Sq1 (instabilidade química)	9	E-factor (eficiência atômica)
2	Sq2 (flamabilidade dos químicos do processo)	10	TEIar (intensidade térmica de água de resfriamento)
3	Sq3 (explosividade dos químicos do processo)	11	TEIaq (intensidade térmica de água de aquecimento)
4	Sq4 (toxicidade dos químicos do processo)	12	EEI (intensidade elétrica de potência)
5	Sq (severidade total do químico)	13	WI (intensidade de água)
6	SeqT (severidade de temperatura equipamentos)	14	CAPEX (custo da instalação)
7	SeqP (severidade de pressão de equipamentos)	15	OPEX (custo operacional)
8	Nop (número de operadores)		

Os objetivos dos dois métodos de análise multivariável do conjunto de dados podem ser resumidos em: (a) agregar as métricas em um índice unidimensional; (b) extrair do conjunto de dados, indicadores compostos das métricas que apresentam maior contribuição. Ambas as estratégias são apresentadas neste Capítulo.

5.1 Índice Agregado

A Distância Euclidiana compara cada opção em estudo com o processo de referência, que pode ser obtido hipoteticamente ou escolhido dentre as opções reais (MUKHERJEE, 2013). No presente estudo, o processo de referência hipotético é sinteticamente construído a partir da pontuação mais desejável, a de maior sustentabilidade, obtida pelo desempenho de cada processo mensurado por cada uma das métricas. A Distância Euclidiana entre um processo $\boldsymbol{j}$ comparado com o processo referência $\boldsymbol{j_0}$é calculada pela Equação 5.1, e mostrada na Figura 5.1.

$$D_e = \sqrt{\sum_{i}^{n} \left[c_i \frac{(M_{ij} - M_{i0})}{(M_{ij} - M_{i0})_{max}} \right]^2}$$

Equação 5.1

onde $\boldsymbol{M_{ij}}$é o valor obtido pela métrica $\boldsymbol{i}$ para o processo $\boldsymbol{j}$, e o valor correspondente para o processo de referência é $\boldsymbol{M_{i0}}$. $\boldsymbol{De}$ apresentada na Equação 5.1 é normalizada pela diferença $(\boldsymbol{M_{ij}} - \boldsymbol{M_{i0}})_{\boldsymbol{max}}$ para tornar a Distância adimensional. O fator $\boldsymbol{c_i}$permite considerar um peso para cada métrica. Num primeiro momento, o presente trabalho considera todas as métricas como igualmente importantes, de forma que o valor de $\boldsymbol{c_i}$é igual a 1 para todas as métricas. Quanto menor a Distância entre o processo $\boldsymbol{j}$e o processo de referência $\boldsymbol{j_0}$, no espaço n-dimensional das 15métricas ambientais, econômicas e sociais avaliadas, maior é a sustentabilidade do processo (MUKHERJEE, 2013).

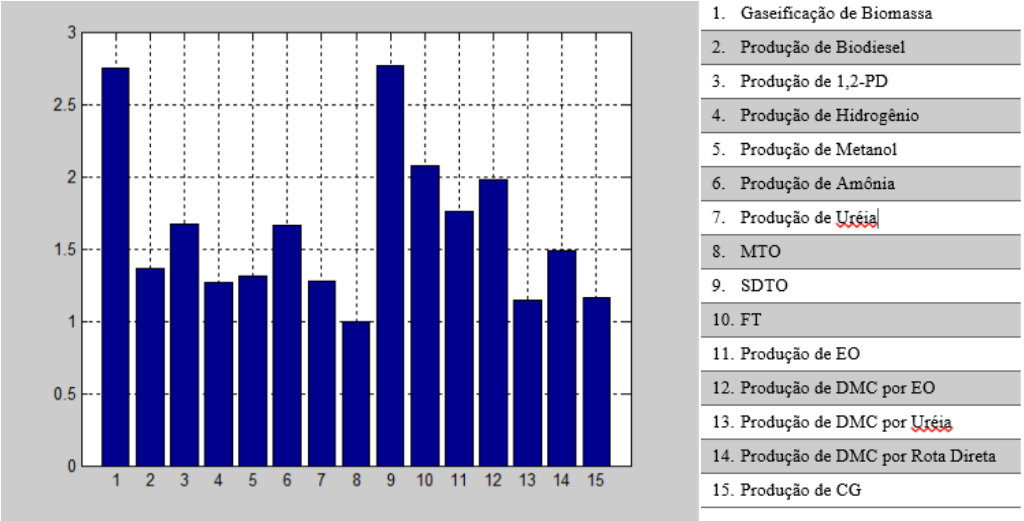


Figura 5.1 – Distância Euclidiana entre os Processos e o Processo de Referência

Pode-se notar que o processo 8 – Produção de Uréia é o processo mais sustentável neste cenário de operação da Biorrefinaria simulado; enquanto que os processos 1 – Gaseificação e 9 – Produção de Olefinas a partir de DME se apresentam como os processos menos sustentáveis.A gaseificação de biomassa opera a pressão e temperatura elevadas. A temperatura de operação do gaseificador destoa significativamente dos demais processos. Já a pressão de operação do processo de gaseificação, é o que apresenta maior pressão dentre as unidades da Biorrefinaria. Portanto, pode ser a justificativa do processo mais distante do processo de referência, em termos de sustentabilidade.

Como ponto de partida para a análise da sustentabilidade relativa dos processos, calculou-se a Distância Euclidiana, para obtenção da sustentabilidade relativa dos processos em comparação no presente trabalho. No entanto, a limitação do uso da Distância Euclidiana para obtenção do índice agregado se deve à consideração de que todos os indicadores são igualmente importantes, pois não aponta a relevância entre as métricas adotadas(MUKHERJEE, 2013).

Portanto, aplica-se a metodologia PCA no conjunto de dados em análise (15 processos avaliados por 15 métricas diferentes) a fim de atingir três objetivos: (a) identificação das métricas que apresentam maior contribuição para os componentes principais (CP); (b) determinação dos indicadores compostos (CP) que permitem melhor diferenciação entre os processos comparados; (c) e isolar as métricas redundantes e que, por consequência, podem ser desconsideradas na comparação de sustentabilidade dos processos.

5.2 Análise dos Componentes Principais (PCA)

O objetivo da aplicação deste método de análise multivariável é explicar a variância de desempenho sustentável dos processos da Biorrefinaria por combinações lineares do conjunto de dados de origem, identificar quais métricas efetivamente direcionam a tomada de decisão e ressaltar os pontos que se distinguem do grupo de dados (*outliers*). O ponto de intersecção entre as métricas é que todas seguem a mesma tendência relacionada à noção de desempenho sustentável. Por outro lado, naturalmente possuem escalas diferentes, além de algumas métricas serem mensuradas continuamente, enquanto que outras discretamente (MEDEIROS, 2008).

Portanto, o conjunto de dados originais precisa ser normalizado, para que a análise seja conduzida numa mesma faixa de valores. Para o pré-processamento dos dados originais, utiliza-se a Equação 5.2.

$$X_{ij} = \frac{M_{ij} - M_i^{min}}{M_i^{max} - M_i^{min}}$$

Equação 5.2

onde $\boldsymbol{M_i}$é o valor obtido pela métrica $\boldsymbol{i}$ para o processo $\boldsymbol{j}$; $\boldsymbol{M_{imin}}$ e $\boldsymbol{M_{imax}}$são os valores mínimo e máximo entre os processos para a métrica $\boldsymbol{i}$. Os “scores” originais escalados são mostrados nas Figuras abaixo.

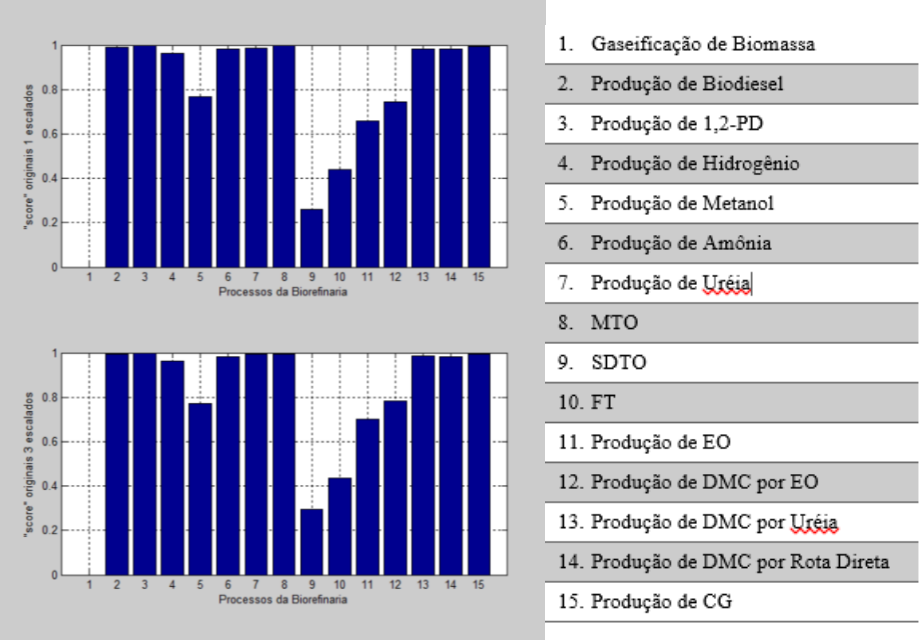


Figura 5.2 – “Scores “ Originais 1 e 3Escalados

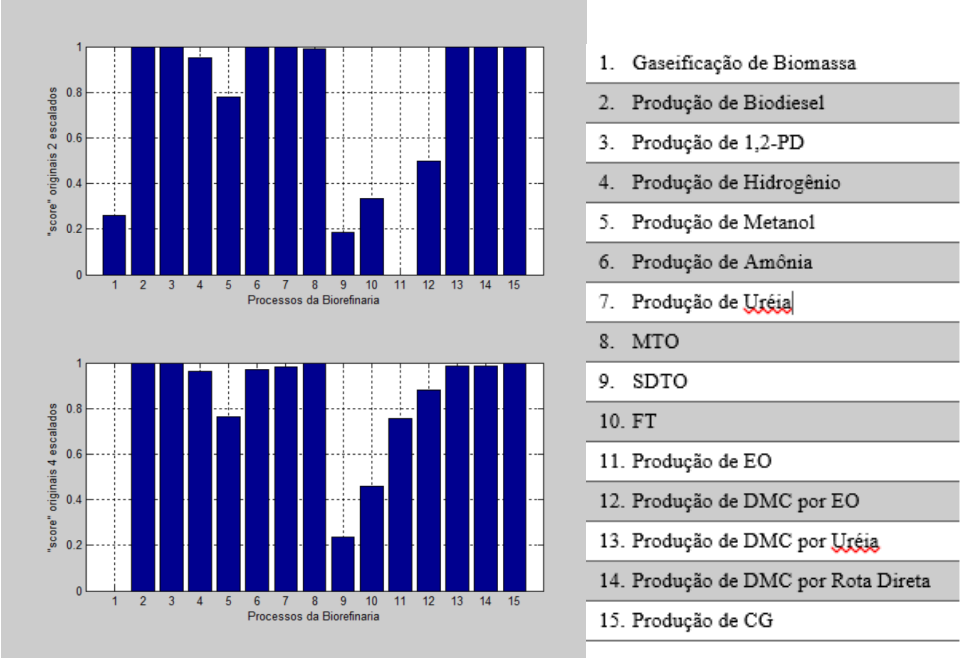


Figura 5.3 - “Scores “ Originais 2 e 4 Escalados

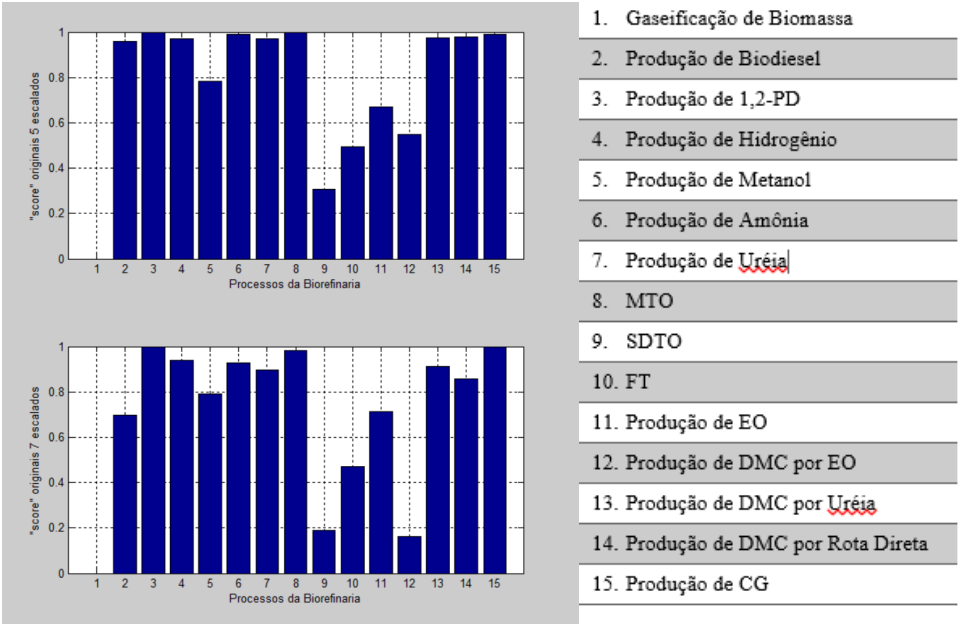


Figura 5.4 - “Scores “ Originais 5 e 7Escalados

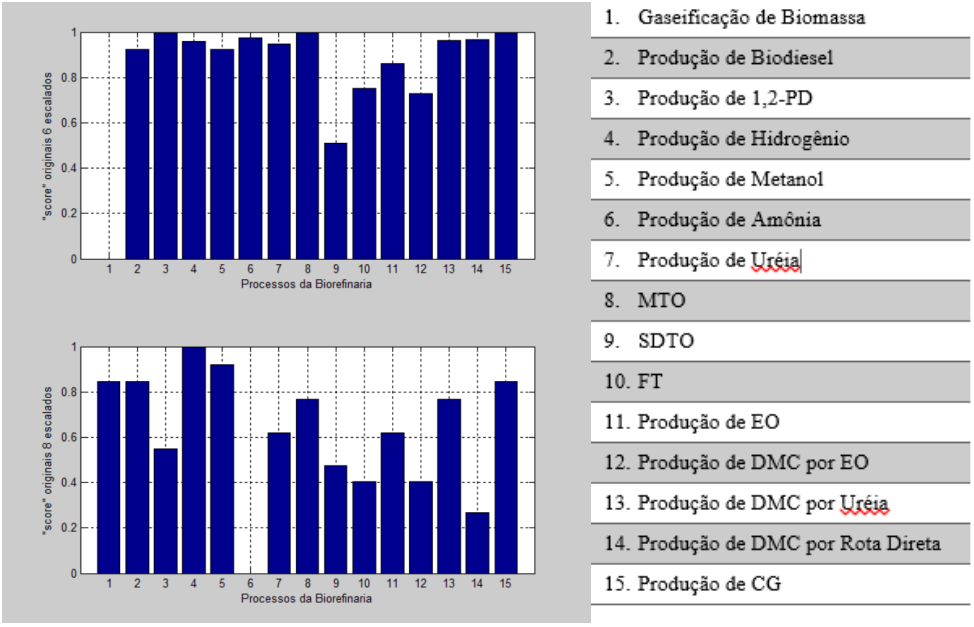


Figura 5.5- “Scores “ Originais 6 e 8 Escalados

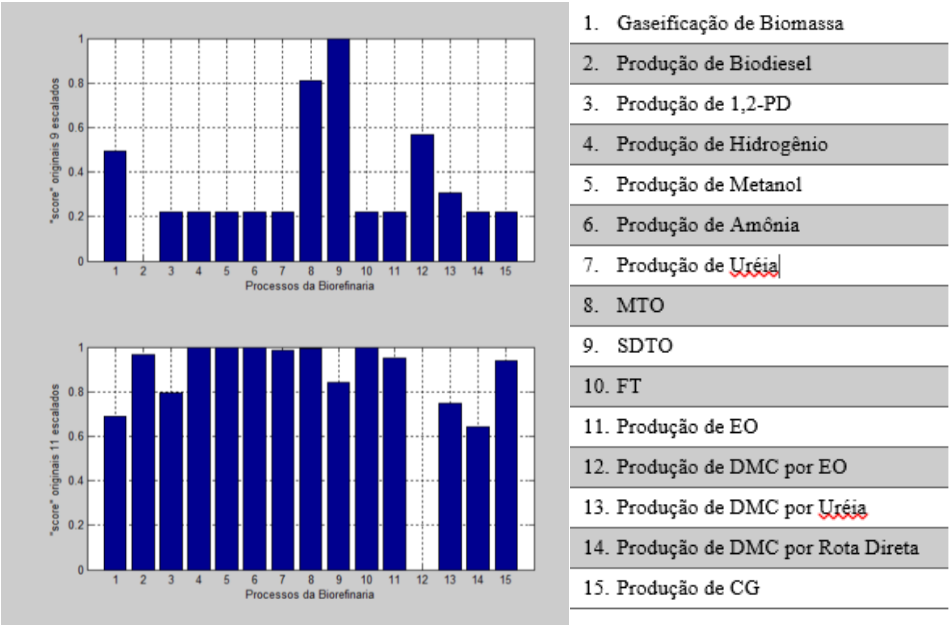


Figura 5.6 - “Scores “ Originais 9 e 11 Escalados

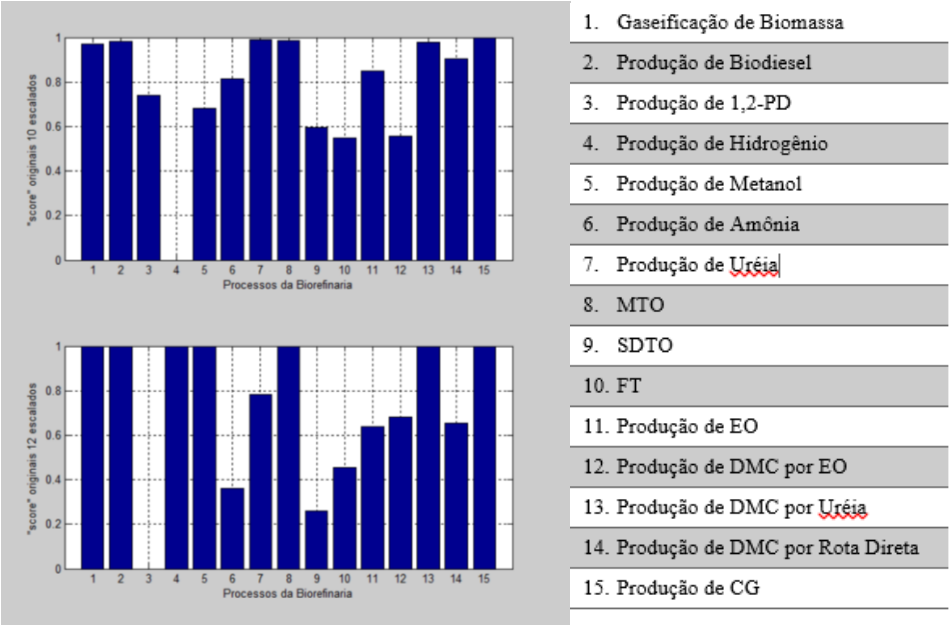


Figura 5.7- “Scores “ Originais 10 e12 Escalados

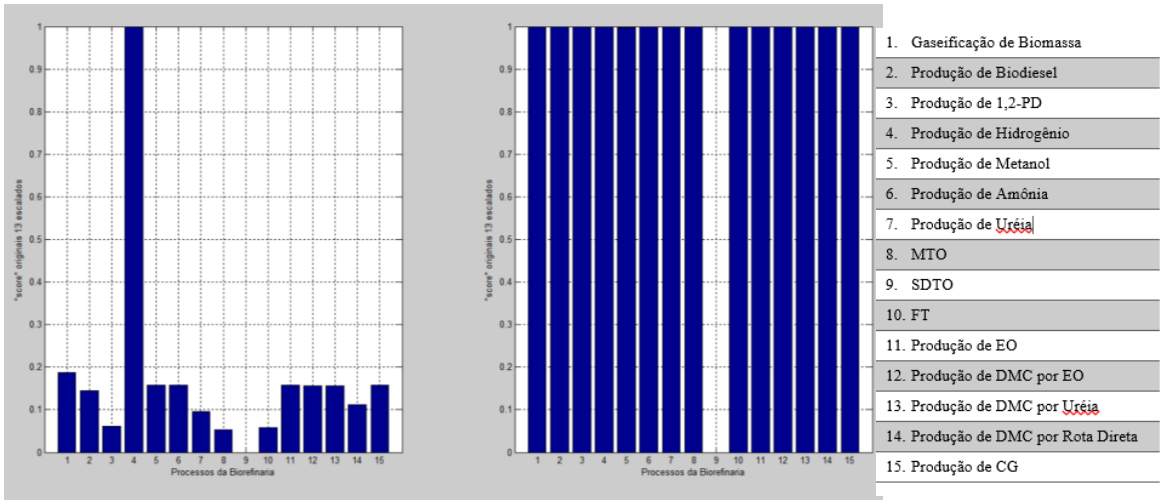


Figura 5.8 – "Scores " Originais 13 e 14 Escalados

Observa-se que para cada "score", um dos processos em análise se apresenta como nulo. Isso se deve ao fato de este processo ser a referência local para o "score" em análise, pois possui o menor valor para a métrica, dentre os processos analisados. Pode-se observar também que o "score" 14 não é interessante para diferenciação dos processos, pois para todos os processos em análise o "score" é escalado a uma unidade. Nota-se que os "scores" 7 e 8 são os que apresentam maior variabilidade entre os processos, permitindo maior discriminação quando na ordenação dos mesmos.

A média dos processos para cada métrica é calculada pela Equação 5.3, para posterior cálculo da covariância pela Equação 5.4.

$$< X_i > = \frac{\sum_{j=1}^{N} X_{ij}}{N}$$

Equação 5.3

$$COV(X_i, X_k) = \frac{\sum_{j=1}^{N} \left(X_{ij} - < X_i >\right)\left(X_{jk} - < X_k >\right)}{N-1}$$

Equação 5.4

O valor $COV(X_i,X_k)$corresponde à posição (***i,k***) na matriz de Variâncias-Covariâncias $\boldsymbol{C_x}$. A matriz de correlação simétrica- positiva $\boldsymbol{C_x}$(***n*** x ***n***) é criada a partir da projeção ortogonal dos dados escalonados ***X***, contendo ***m*** dados (processos mensurados) por ***n*** variáveis (diferentes métricas sustentáveis). $\boldsymbol{C_x}$ aponta os ***n*** componentes principais,

relacionados ao vetor de autovalores (***L***) e à matriz de autovetores (***P***), conforme Equação 5.5.

$$C_x P = LP$$

Equação 5.5

onde $\boldsymbol{C_x}$ é a matriz de variância-covariância, ***L*** corresponde ao vetor ***n*** x 1 de autovalores, e ***P***é a matriz de dimensão quadrada ***n*** x ***n*** contendo os autovetores unitários dispostos em colunas. Os autovetores e autovalores são obtidos pela função "*eig* (C_x)" do software MATLAB.

Os autovalores podem ser ordenados em ordem crescente, indicando o aumento da variância/ importância do componente principal; e os correspondentes autovetores contém as direções que descrevem a variabilidade (facilidade de discriminação) associada ao componente principal - CP. A ausência de correlação entre os componentes principais é uma propriedade útil, pois indica que os componentes principais mensuram diferentes direções estatísticas dos dados (MONTEIRO, 2008).

Os "scores"generalizados ***S*** podem ser obtidos pela Equação 5.6.

$$\boldsymbol{S_i} = (\boldsymbol{X} - \boldsymbol{U} < \boldsymbol{X^t} >)\boldsymbol{P_i}$$

Equação 5.6

onde o vetor $\boldsymbol{S_i}$(n x 1) contém os valores do *i*-ésimo "score" generalizado; ***X*** é a matriz***m***x ***n*** de dados escalonados dos ***m*** processos mensurados por ***n*** diferentes métricas sustentáveis; $\boldsymbol{X^t}$ é a matriz transposta; ***U*** é o vetor ***n*** x 1 unitário; $\boldsymbol{P_i}$ é o autovetor correspondente ao *i*-ésimo componente principal. Os "scores"generalizados apresentam as seguintes propriedades, que podem ser demonstradas através da Equação 5.6:

(a) suas variâncias correspondem aos autovalores;

(b) possuem média nula. Esta característica pode ser observada na Figura 5.9, onde a média dos "scores" generalizados para cada métrica é desprezível (da ordem de grandeza de $1x10^{-16}$), podendo ser consideradas como nula;

e (c) não são correlacionados.

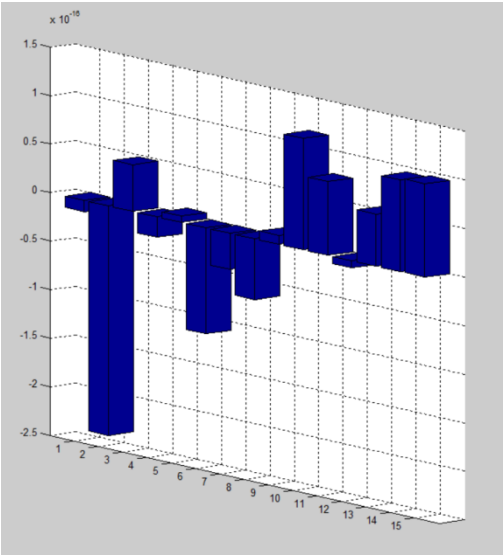


Figura 5.9 – Média dos “scores” Generalizados

A Figura 5.10 é a representação 3D da Matriz Variância-Covariância para as novas variáveis, os “scores” generalizados, onde é possível observar que os “scores” se correlacionam apenas pelos autovalores. Também é possível observar nesta figura, que a variância atrelada ao primeiro componente principal é significativamente maior que a dos demais componentes, o segundo componente principal responde pela máxima variância restante, e assim sucessivamente, até o último componente. Como resultado, o primeiro componente principal pode ser suficiente para explicar a variabilidade do conjunto de dados em análise.

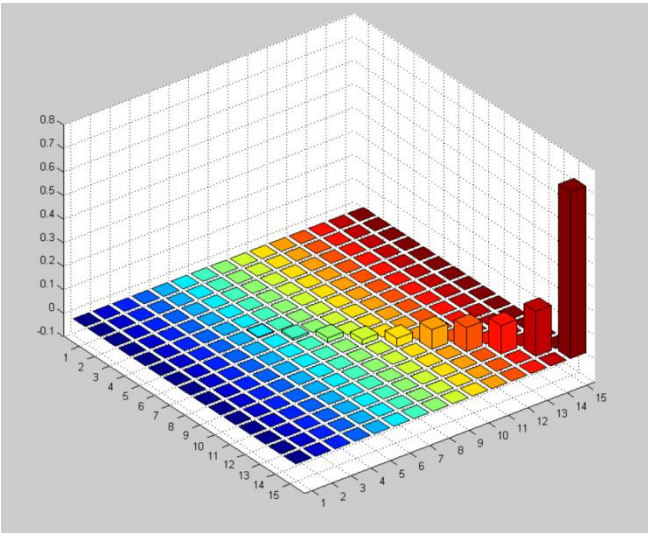


Figura 5.10 – Matriz Variância-Covariância para os “Scores”

A Figura 5.11abaixo mostra a razão como os autovalores dos componentes principais decaem. O valor de cada autovalor está associado à sua importância para a análise do problema. O decaimento dos autovalores indica a distância entre a importância do primeiro componente principal e o segundo; entre o segundo componente principal e o terceiro; e assim por diante. A representação dos autovalores em gráfico também permite a seleção de quais "scores" generalizados serão considerados para a análise de sustentabilidade relativa dos processos. A seleção se dá pelo corte dos primeiros "scores" que apresentam maior taxa de decaimento.

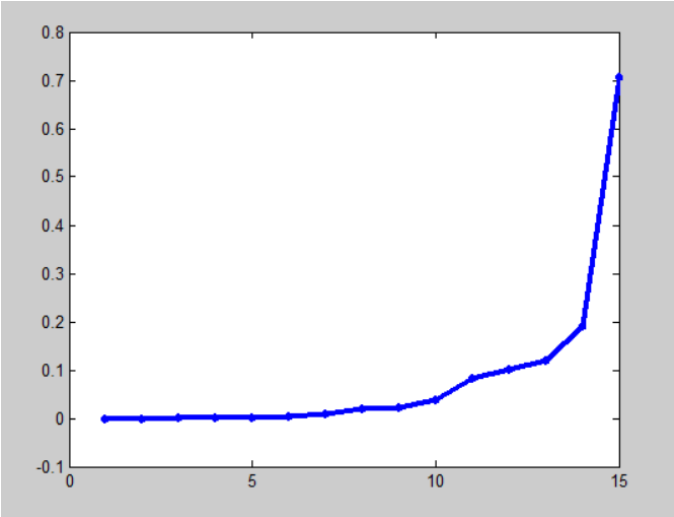


Figura 5.11 – Gráfico de Decaimento dos Autovalores

A soma dos autovalores da matriz de covariância corresponde à variabilidade total do conjunto de dados em análise, de forma que o percentual de variância associada ao autovalor (***Li***) pode ser obtido pela Equação 5.7. Este percentual indica a importância do autovalor para a variabilidade dos dados.

$$\%Variância = 100 \frac{L_i}{\sum_{i=1}^{n} L_i}$$

Equação 5.7

Portanto, é possível reduzir a dimensionalidade dos dados através da seleção dos componentes que respondem por alta variância acumulada do conjunto de dados originais. Na maioria dos casos, 3 componentes principais são suficientes para representar o conjunto de

dados; pois costumam somar uma parcela significativa da variância de dados. O percentual de variância calculado para os “scores” é apresentado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Variância Acumulada dos Autovalores dos “Scores” Generalizados

“Score”	Autovalor	%Variância	Acumulada
1	0,7070	54,66	54,66
2	0,1905	14,72	69,38
3	0,1202	9,30	78,68
4	0,1020	7,88	86,56
5	0,0832	6,43	92,99
6	0,0369	2,85	95,85
7	0,0220	1,70	97,55
8	0,0195	1,51	99,06
9	0,0085	0,65	99,71
10	0,0035	0,27	99,98
11	0,0001	0,01	99,99
12	0	0,00	100
13	0	0,00	100
14	0	0,00	100
15	0	0,00	100

Nota-se que a soma dos autovalores corresponde ao número ***n*** de “scores” em análise. No cenário avaliado de processos interconectados em Biorrefinaria, é possível destacar os quatro primeiros “scores” generalizados como responsáveis por 86% da variância acumulada. A Literatura referencia diversos critérios para adotar o valor de corte do percentual da variância acumulada, apresentados na Tabela 5.3.

Os critérios (A) e (B) não satisfazem as necessidades do presente trabalho, dado que os “scores” generalizados em avaliação foram normalizados. O critério (E) não foi adotado porque é difícil justificar matematicamente quantos componentes principais são necessários para a compreensão dos dados. Optou-se por utilizar o critério (D) Critério da Variância Explicada.

Uma desvantagem inerente ao procedimento de escolha dos componentes principais por valor de corte da variância explicada (critério - D) é que necessariamente "scores" generalizados são excluídos mesmo que apresentem autovalor próximo de 1 ou 0,7; ou será selecionado um número maior que o necessário de "scores" porque os componentes principais (de fato) não atingiram 80% da variância acumulada.

Tabela 5.3– Critérios para o Valor de Corte da Variância Acumulada

Critérios para Identificação de Componentes Principais
(A) Critério de Kaiser: Considera apenas os autovalores maiores que 1.
(B) Critério de Joliffe: Considera apenas os autovalores maiores que 0,7.
(C) Gráfico Scree: O gráfico obtido dos autovalores geralmente apresenta taxas de decaimento diferentes. São selecionados apenas os autovalores compreendidos na primeira parte da curva de decaimento.
(D) Critério da Variância Explicada: Adotados os "scores" generalizados que respondam por 80% da variância acumulada.
(E) Compreensibilidade: Os dois ou três primeiros componentes principais são selecionados, cujas dimensões garantem a compreensão do conjunto de dados em análise.

Uma restrição do método PCA convencional é que não permite inferir sobre as propriedades da população original de dados. A partir dos componentes principais isolados, conforme descrito acima, uma prática comum é rotacionar os autovetores. O objetivo é melhorar a interpretação de resultados na etapa posterior de projeção dos autovetores sobre o conjunto de "scores" originais escalados. Na rotação, os autovalores são sofrem alteração, no entanto, os "scores" generalizados são modificados pelo método de rotação *Varimax*. Para a operação de rotação, adotou-se a função "*rotatefactors*" do MATLAB sobre os "scores" generalizados isolados como componentes principais aqui. Os coeficientes de "scores" originais escalados (***X***) utilizados para determinação de "scores" generalizados rotacionados (***R***) são mostrados na Figura 5.12. Os coeficientes de rotação 1 e 4 são os que permitem maior distinção, e variabilidade dos dados em análise; enquanto que os coeficientes 2 e 3 mostram valores similares.

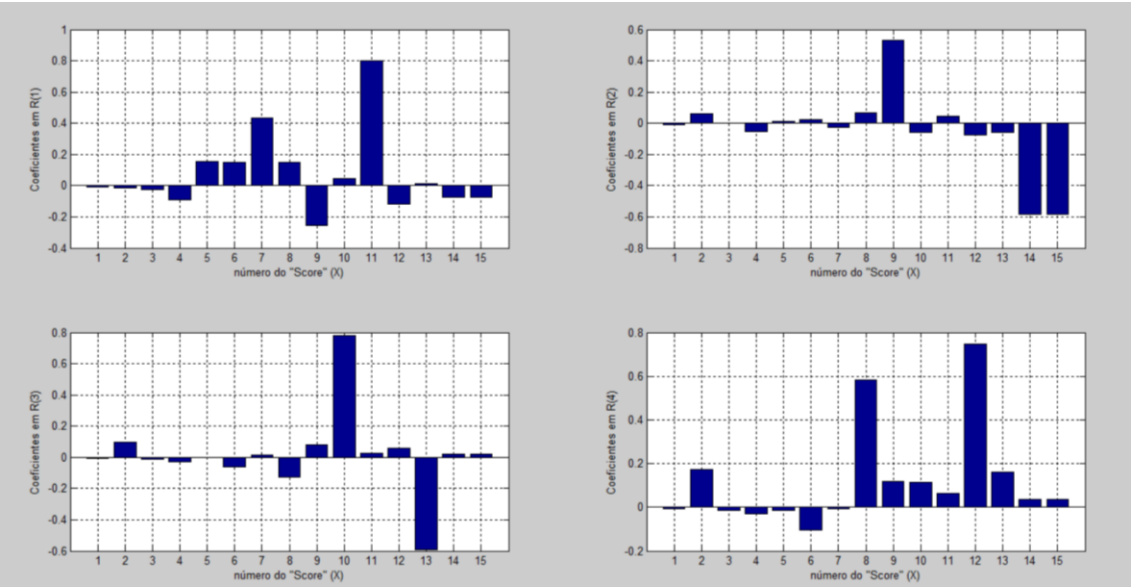


Figura 5.12 – Coeficientes para Determinação de "Scores" Rotacionados (***R***)

Obtida a matriz de coeficientes responsáveis pela projeção ortogonal do conjunto de dados originais escalados ***X***, é possível descrever a projeção pela Equação 5.8. Os "scores" rotacionados, contidos na matriz ***R***, resultam da projeção dos "scores" originais escalados ***X***. Nesta equação, ***U*** é o vetor ***n*** x 1 unitário. Os "scores" generalizados após rotação *Varimax* são apresentados nas figuras abaixo.

$$\boldsymbol{R_i} = (\boldsymbol{X} - \boldsymbol{U} < \boldsymbol{X^t} >)\boldsymbol{B_i}$$

Equação 5.8

Nota-se que os primeiros gráficos, projeção dos primeiros componentes principais, mostram maior variabilidade dos processos comparados mensurados pelo indicador composto de sustentabilidade relativa; confirmando a maior variância do autovetor relacionado. Enquanto que no último gráfico, os valores para os "score" generalizado 4 rotacionado variam pouco até que o último "score" apresenta projeção igual a 1 para todos os processos.

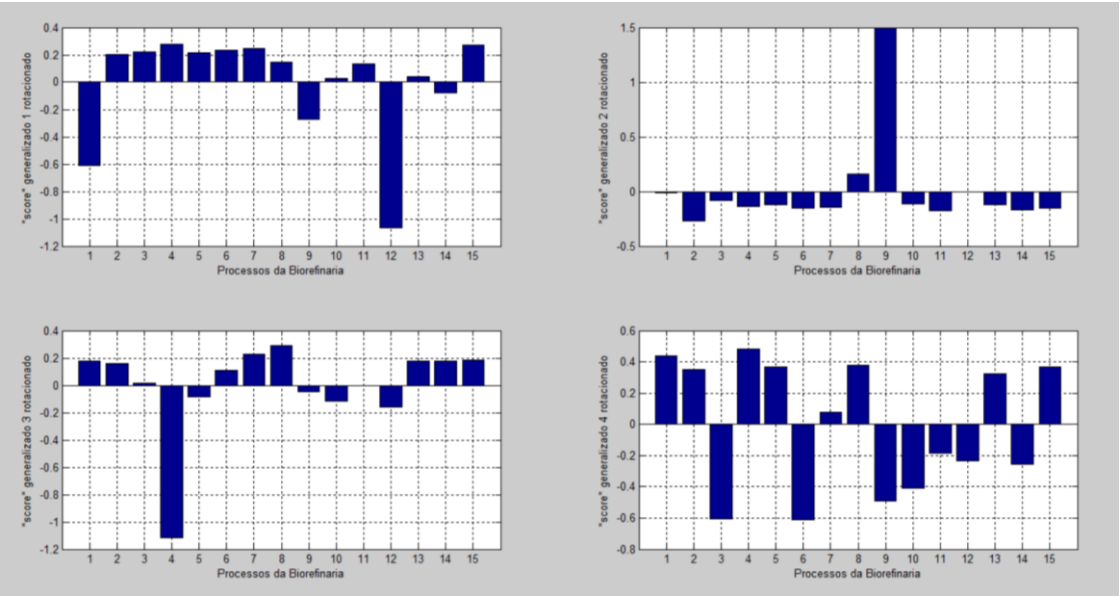


Figura 5.13 - “Scores” Generalizados 1, 2, 3, 4 Rotacionados

A Tabela 5.4apresenta os “scores” generalizados após rotação *Varimax* (algoritmo já implementado em rotina do software MATLAB). É possível identificar quais métricas são mais influentes e relevantes para determinado “score”. Ressaltam-se os “scores” com valor acima de 0,5 absoluto.

Tabela 5.4 – “Scores” Generalizados Rotacionados

“score”	PC4	PC3	PC2	PC1
Sq1	-0,0528	0,1752	0,3423	**-19.629**
Sq2	-0,2415	0,1669	0,3824	0,4423
Sq3	-0,0239	0,0112	**-0,5421**	**0,6428**
Sq4	-0,1227	**-11.086**	**0,5325**	0,4978
SqTOTAL	-0,0674	-0,0774	0,4193	0,0638
SeqT	-0,0728	0,1101	**-0,541**	**0,6066**
SeqP	-0,1022	0,2335	0,122	**0,5347**
Nop	0,1246	0,2931	0,3663	**0,5425**
E-factor	14.619	-0,0742	**-0,5449**	**-13.114**
TEIar	0,0106	-0,1196	-0,3346	-0,708
TEIaq	-0,0607	-0,0052	-0,1047	-0,3685
EEI	-0,3324	-0,1629	**-0,5141**	**-0,5439**
WI	-0,1692	0,1861	0,3	0,4854
CAPEX	-0,2229	0,1826	-0,2916	0,4973
OPEX	-0,1286	0,1891	0,4084	**0,5816**

Portanto, o primeiro componente principal possui forte relação com as métricas instabilidade do composto químico, explosividade do químico, severidade do equipamento em relação à temperatura e pressão, número de operadores, eficiência atômica, intensidade de energia elétrica consumida para fornecer potência aos equipamentos e custo operacional (OPEX). Nota-se também que nem todas as métricas possuem mesmo sinal matemático (todas negativas ou positivas), indicando que nenhum dos componentes principais possui todas as métricas correlacionadas, apesar de os dados originais apresentarem a mesma tendência de aumento/ redução de sustentabilidade.

Os vetores de "scores" podem ser descritos usando os "scores" generalizados rotacionados com coeficientes da equação linear. Apresenta-se a equação para o primeiro vetor "score" $\boldsymbol{t_1}$(primeiro componente principal) na Equação 5.9, em função dos dados originais (vetor 1 da matriz $\boldsymbol{X}$).

$$t_1 = -0{,}0528\, x_1 + 0{,}1752\, x_1 + \ 0{,}3423\, x_1 - 19{,}629\, x_1$$

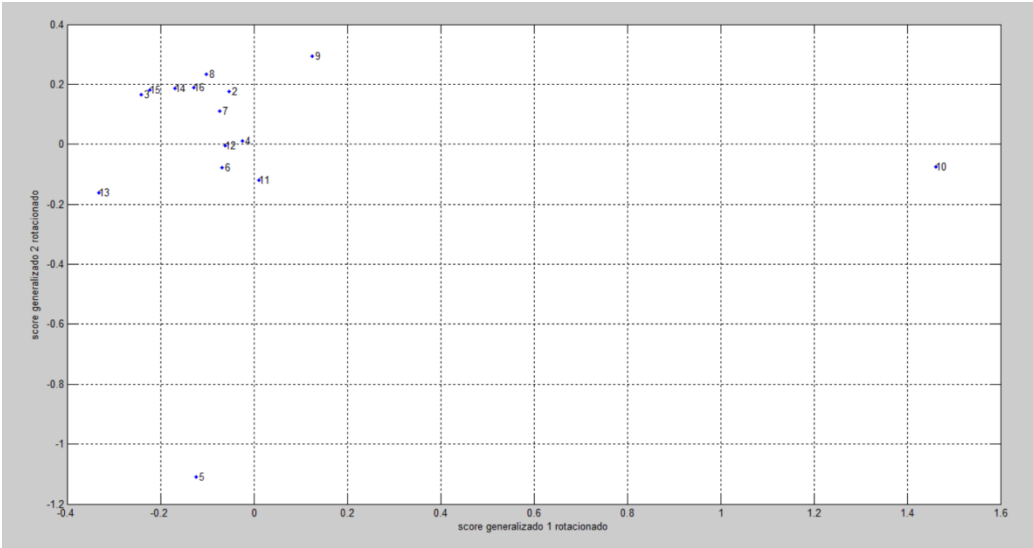
Equação 5.9

Cabe ressaltar que uma limitação da análise pela Análise de Componentes Principais - PCA é que a metodologia não é capaz de selecionar os componentes principais quando é observada baixa correlação dos processos mensurados por diferentes métricas. O conjunto de dados precisa necessariamente ser correlacionado positivamente ou negativamente (MUKHERJEE, 2013).

A correlação entre processos é desejável até certa extensão. No presente caso em estudo, épossível perceber pela Figura 5.14 que os processos avaliados não se superpõem na projeção dos "scores" generalizados 1 e 2. Isso indica que cada processo apresenta contribuição diferente para a sustentabilidade da Biorrefinaria, e os processos podem ser ordenados quanto ao desempenho sócio-econômico-ambiental sem sobreposição de resultados.

O fato de quase metade dos processos estar graficamente disposta numa mesma região indica que os processos com menor distância entre si apresentam contribuição similar para a sustentabilidade do cenário de operação avaliado. Os processos mais afastados são diferentes das demais unidades da Biorrefinaria, pelo ponto de vista da sustentabilidade. Essa diferença

pode ser explicada por diversos parâmetros: (a) pela diferente configuração e dimensionamento dos equipamentos impactando no CAPEX e OPEX da unidade; (b) por produtos químicos mais agressivos refletindo em maiores riscos de segurança operacional; (c) devido a maior consumo de energia e utilidades, e consequentemente impacto ambiental; (d) por equipamentos maiores que ocupam maior espaço da área disponível para sociedade e fauna/ flora da região local; (e) pelas elevadas temperaturas e pressões aplicadas resultando em maiores custos de construção e possíveis acidentes de trabalho; entre outras diferenças entre os processos analisados no cenário de operação da Biorrefinaria em estudo.



1.	Gaseificação de Biomassa
2.	Produção de Biodiesel
3.	Produção de 1,2-PD
4.	Produção de Hidrogênio
5.	Produção de Metanol
6.	Produção de Amônia
7.	Produção de Uréia
8.	MTO
9.	SDTO
10.	FT
11.	Produção de EO
12.	Produção de DMC por EO
13.	Produção de DMC por Uréia
14.	Produção de DMC por Rota Direta
15.	Produção de CG

Figura 5.14 –Processos Analisados pelos 2 Primeiros Componentes

No entanto, ressalta-se que uma métrica isolada não pode ser apontada como causa única e exclusiva para o valor de sustentabilidade obtido na análise do processo. Uma métrica pode sim ser responsável por forte influência sobre a sustentabilidade, uma vez que o método PCA aponta as métricas mais relevantes para cada componente principal em questão na análise multivariável.

Adiciona-se que, conforme disposto na Figura 5.15, é observado comportamento similar dos processos da Biorrefinaria dispostos a partir da análise do terceiro e quarto componentes principais: (a) não há sobreposição de sustentabilidade de processos, obtida principalmente a partir da análise das métricas de maior importância para estes componentes; (b) alguns processos se mostram mais distantes do grupo, e as causas devem ser consideradas.

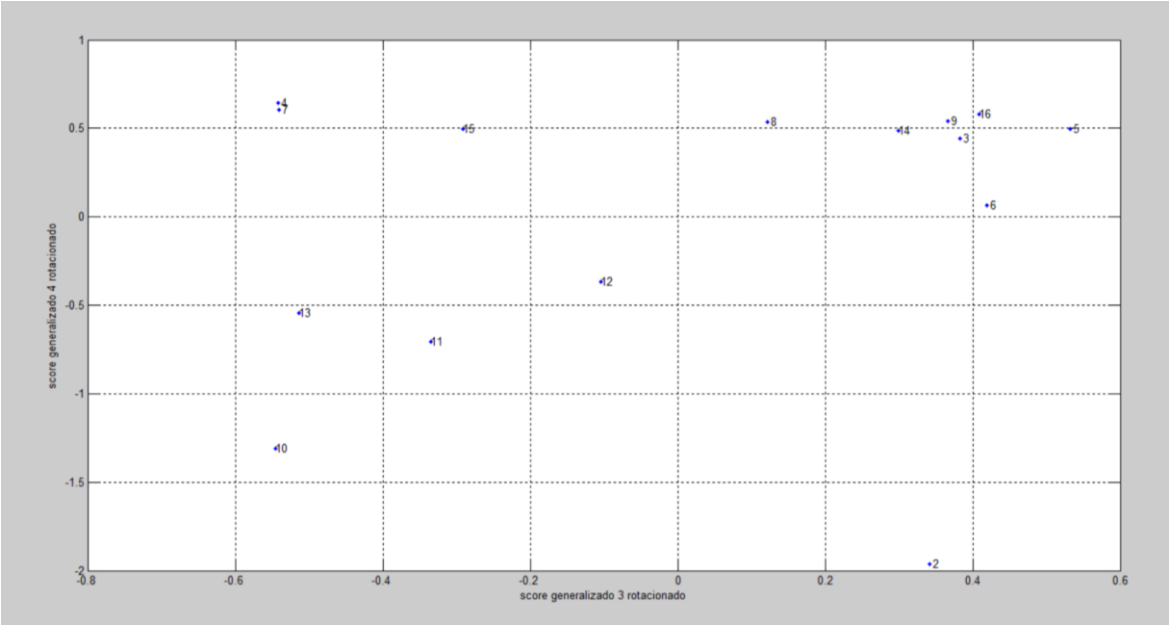


Figura 5.15 - Processos Analisados pelos Componentes 3 e 4

Figura 5.16 mostra os três primeiros “scores” generalizados rotacionados para os ***n*** processos em análise. É possível associar a tendência pelos “scores” azul, verde e vermelho, é possível então isolar processos que estejam fora da faixa da sustentabilidade média. Portanto, como qualquer método estatístico, é importante isolar e remover os pontos fora da curva, a fim de aumentar a significância do estudo. Sugere-se que esta segregação de processos seja realizada em trabalhos futuros.

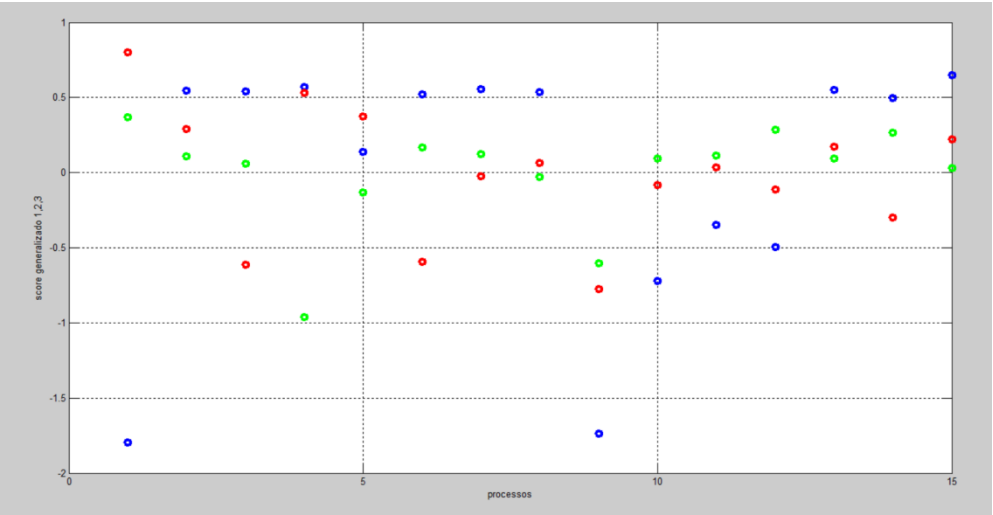


Figura 5.16 – Processos Avaliados por 3 “Scores” Generalizados Rotacionados

Como apresentado na Figura 5.17, é possível observar que as métricas adotadas para análise da sustentabilidade apresentam diferentes contribuições para a covariância total dos dados originais. Como as métricas não se superpõem, nenhuma das contribuições é exatamente a mesma. No entanto, algumas métricas de sustentabilidade são dispostas bem próximas uma da outra, indicando que as contribuições são similares. Observou-se maior correlação entre as métricas de impacto social por severidade inerente ao químico (flamabilidade, toxicidade, explosividade) e ao processo (temperatura e pressão). Logo, estas métricas similares são fortemente correlacionadas e podem ser reduzidas em posterior etapa de tratamento dos dados e então reduzir a redundância entre as métricas.

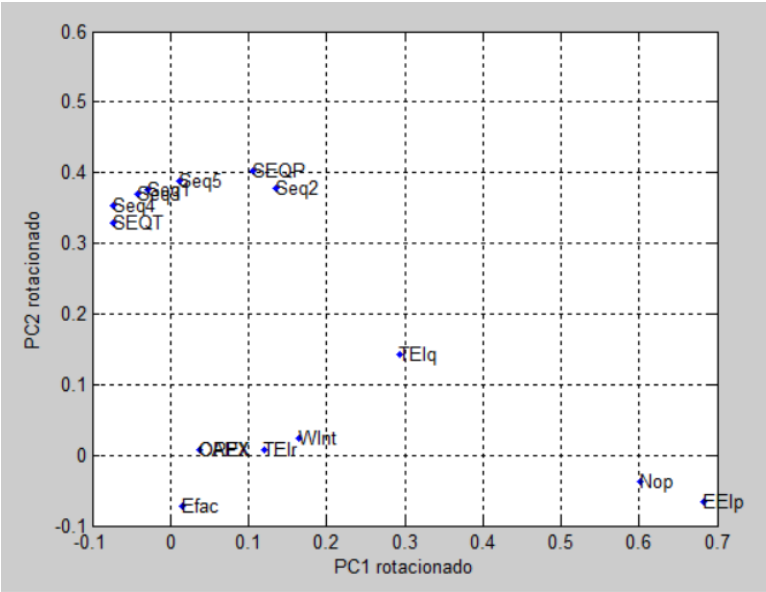


Figura 5.17–Métricas Analisadas pelos 2 Primeiros Componentes

6 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

O presente trabalho comparou opções de sequestro químico e bioquímico de CO_2, como solução ambiental para a redução da concentração do gás do Aquecimento Global, exemplificado pela produção de CO_2 associado ao petróleo produzido pelos campos do Pré-sal brasileiro. Foi proposto o arranjo em Biorrefinaria dos 15 processos selecionados da Literatura para captura de CO_2e transformação em produtos de maior valor agregado, como biodiesel, glicerol, 1,2-PD, Metanol, Amônia, Uréia, metano, etano, etileno, propano, propileno, butanos, butenos, hidrocarbonetos maiores, Óxido de Etileno, DMC, Etileno Glicol, e Carbonato de Glicerol. O primeiro processo da Biorrefinaria é o sequestro de gás carbônico por microalga do tipo Dunaliella salina cultivada em fotobiorreatores, e proporcionando maior produtividade de lipídeos e produção de beta-caroteno.

A síntese dos processos em um complexo industrial permitiu a integração das correntes de utilidades e de cargas térmicas, maximizando a eficiência material e energética do projeto. Os resultados obtidos do balanço de massa e energia através da simulação de processo em ambiente computacional UniSim Design, permitem a avaliação quantitativa da viabilidade da interconexão das correntes de massa e energia intra e inter-processos. Os resultados de balanço de massa e energia do processo e o dimensionamento dos principaisequipamentos da Avaliação Técnica e Econômica de Processo da Biorrefinaria permite avaliar se a Biorrefinaria é viável sob o ponto de vista dos três pilares da sustentabilidade investigados.

Os 15 processos da Biorrefinaria foram comparados de acordo com os aspectos ambientais, econômicos e sociais por meio de 15 métricas de sustentabilidade: Sq1 - instabilidade química, Sq2 - flamabilidade dos químicos do processo, Sq3 - explosividade dos químicos do processo, Sq4 - toxicidade dos químicos do processo, Sq - severidade total do químico, SeqT - severidade de temperatura equipamentos, SeqP - severidade de pressão de equipamentos, E-factor - eficiência atômica, TEIar - intensidade térmica de água de resfriamento, TEIaq - intensidade térmica de água de aquecimento, EEI - intensidade elétrica de potência, WI - intensidade de água, CAPEX -custo da instalação, OPEX - custo operacional, e Nop - número de operadores do processo. Pode-se concluir que a Biorrefinaria é viável sob o ponto de vista dos três aspectos da sustentabilidade investigados para o cenário de operação do estudo base.

No entanto, frente ao alto volume de métricas encontradas na Literatura e adotadas no presente trabalho, fez-se necessário buscar a importância relativa das métricas para o resultado final da avaliação da Biorrefinaria. Para este fim, adotou-se a Análise de Componentes Principais. Foi possível identificar que as métricas de impacto social (relacionadas à severidade inerente dos químicos envolvidos e processos) possuem elevada correlação entre si.

Observa-se que para cada "score", um dos processos em análise se apresenta como nulo porque é o processo referência. Pode-se observar também que o "score" 14 não é interessante para diferenciação dos processos, pois para todos os processos em análise o "score" é escalado a uma unidade. Nota-se que os "scores" 7 e 8 são os que apresentam maior variabilidade entre os processos, permitindo maior discriminação quando na ordenação dos mesmos.

Mostrou-se: (a) a ausência de correlação entre os componentes principais, indicando que os componentes principais mensuram diferentes direções estatísticas dos dados; (b) que a média dos "scores" generalizados para cada métrica é desprezível; (c) que os "scores" se correlacionam apenas pelos autovalores; (d) que a variância atrelada ao primeiro componente principal é significativamente maior que a dos demais componentes.

Destacaram-se os quatro primeiros "scores" generalizados como responsáveis por 86% da variância acumulada, segundo o critério de corte da variância explicada. Após rotação *Varimax* (algoritmo já implementado em rotina do software MATLAB) dos "scores" generalizados, foi possível identificar quais métricas são mais influentes e relevantes para determinado "score" (valor acima de 0,5 absoluto). Notou-se também que nenhum dos componentes principais possui todas as métricas correlacionadas, apesar de os dados originais apresentarem a mesma tendência de aumento/ redução de sustentabilidade.

Observou-se que cada processo apresenta contribuição diferente para a sustentabilidade da Biorrefinaria, e os processos podem ser ordenados quanto ao desempenho sócio-econômico-ambiental sem sobreposição de resultados.

Além das opções de sequestro químico e bioquímico de CO_2discutidas no presente trabalho, três outras decisões principais são requeridas neste contexto, sugeridas para trabalho futuro:

(a) **processamento completo do gás *off shore* ou transporte do gás semi-tratado:** o gás natural especificado comercialmente pode ser enviado para terminal on shore, ou gás semi-tratado pode ser transportado para especificação em UTG – Unidade de Tratamento de Gás;

(b) **sequestro geológico pela injeção de gás bruto, gás natural ou CO_2:** é possível aumentar a recuperação de petróleo do reservatório por meio de poço injetor de gás com contaminantes (CO_2, H_2S e outros), CO_2 separado ou gás natural tratado, usando configurações distintas para a planta de tratamento do gás;

(c) **locação do PICS em ambiente *off shore* ou *on shore*:** o Polo Industrial Carbono-Sequestrante (PICS), por sua vez, pode ser implementado em ambiente *on shore*, ou um dos processos pode ser embarcado em unidade auxiliar ao lado da plataforma de produção.

Sugere-se avaliar e comparar as diversas combinações das opções apresentadas acima, que são estratégias de exploração de determinado campo de petróleo com gás rico em CO_2 e contaminantes. O problema a ser otimizado busca a melhor configuração para determinado cenário sócio-econômico e ambiental.

Sugere-se buscar na Literatura trabalhos sobre operação de unidade de processo embarcado de transformação de CO_2 ao lado da plataforma de produção, e então escolher entre a implementação do processo em ambiente *onshore* ou *offshore*.

7 REFERÊNCIASBIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, M.A.; MARTEEL, A.E.; DAVIES, J.A.; OLSON, W.W.; GREEN CHEMISTRY AND ENGINEERING: Drivers, Metrics, and Reduction to Practice; Annu. Rev. Environ. Resources, 2003, 28:401–28

ALLEN, D. e SHONNARD, D.R., Green engineering: environmentally conscious design of chemical processes and products. AIChE J., 47(9): 1906–1912, 2001.

ANP, www.anp.gov.br/?dw=61184 em 10/11/2015

ARAÚJO, O. Q. F., DE MEDEIROS, J.L., YOKOYAMA, L., MORGADO, C.R.V.; Metrics for sustainability analysis of post-combustion abatement of CO2 emissions: Microalgae mediated routes and CCS (carbon capture and storage). Energy, 1-13, 2015.

ARAÚJO, O. Q. F., PICARDO, M. C., MONTEIRO, J. G. M.-S., MEDEIROS, J. L. O Potencial de Microalgas como matéria-prima Renovável – Volume II: Uma Visão de Engenharia de Processos. Rio de Janeiro, 2008.

BAAL, H. V. e LEMMEN, W., The advantages of a large capacity single line urea plant, Stamicarbon bv Technical Report, 2003.

BACIOCCHI, R., STORTI, G., MAZZOTTI, M., Process design and energy requirements for the capture of carbon dioxide from air, Chemical Engineering and Processing , 45 , 1047–1058, 2006.

BAROI, C. , DALAI, A. K., Process sustainability of biodiesel production process from green seed canola oil using homogeneous and heterogeneous acid catalysts, Fuel Processing Technology 133, 105–119, 2015.

BAUER, P.E., MACIEL FILHO, R., Incorporation of environmental impact criteria in the design and operation of chemical processes, Brazilian Journalof ChemicalEngineering, Vol. 21, No. 03, pp. 405 - 414, 2004

BRASIL, http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/08/pre-sal-alcanca-1-milhao-de-barris-de-oleo-e-gas-por-dia, acessado em set/2015.

BRUTON, T., LYONS, H., LERAT, Y., STANLEY, M., BORASMUSSSEN, M. Review of the Potential of Marine Algae as a Source of Biofuel in. Ireland. Report prepared for Sustainable Energy Ireland; 2009.

CAI, J., MA, X., LI, Q., LI, L., PENG, H., A multi-objective chaotic particle swarm optimization for environmental/economic dispatch, Energy Conversion and Management, 50, 1318–1325, 2009.

CAI, G., LIU, Z., SHI, R., HE, C., YANG, C., SUN, C., CHANG, Y., Light alkenes from syngas via dimethyl ether, Applied Catalysis, 125, p.29-38, 1995.

CAMPBELL, J. M. Gas Conditioning and Processing. Volume 2: The equipment Modules. Oklahoma: John M. Campbell and Company, 8th ed., 2001.

CENTI, G., PERATHONER, S., Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels, Catalysis Today, 148, p.191–205, 2009.

CHARPENTIER, J.-C., Modern chemical engineering in the framework of globalization, sustainability, and technical innovation, Ind. Eng. Rev., 46, 3465-3485, 2007.

CHISTI, Y., Biodiesel from microalgae, Biotechnology Advances, 25, p. 294-306, 2007.

CHRISTIANSEN, K. L., Cost structures and life cycle impacts of algalbiomass and biofuel production. Graduate Theses and Dissertations. Iowa State University. 2011.

CHOUDHURY, H.A., CHAKMA, S., MOHOLKAR, V.S.. Biomass Gasification Integrated Fischer-Tropsch Synthesis: Perspectives, Opportunities and Challenges. Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass, 2015.

COOMBS, J., DANIEL, K., PALOMBO, L., Celanese Clearlake Ethylene Oxide Reactor Revamp, JChem Inc, http://www.owlnet.rice.edu/~ceng403/ethox97.html, 1997.

CUELLAR-BERMUDEZ, S.P., ROMERO-OGAWA, M.A., RITTMANN, B.E., PARRA-SALDIVARA, R. Algae Biofuels Production Processes, Carbon Dioxide Fixation andBiorefinery Concept. Journal Petroleum Environmental Biotechnology, 2014, volume 5, 185, 2014.

CUI, H., WANG, T., WANG, F., GU, C., WANG, P., DAI, Y., Kinetic Study on the One-Pot Synthesis of Dimethyl Carbonate in Supercritical CO2 Conditions, Ind. Eng. Chem. Res., v. 43, p. 7732-7739, 2004.

DASARI, M.A., Catalytic conversion of glycerol and sugar alcohols to value-added products, Faculty of the Graduate School University of Missouri-Columbia, 2006.

EPE, Balanço Energético Nacional de 2014, EPE,https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioSintese.aspx?anoColeta=2015&anoFimColeta=2014, acessado em 11/11/2015

FACHET, M., FLASSIG, R.J., RIHKO-STRUCKMANN, L., SUNDMACHER, K.. A dynamic growth model of Dunaliella salina: Parameter identification. Bioresource Technology 173, 21–31, 2014.

FERREIRA, P. R. R., Análise técnica e econômica de sequestro químico de CO2 via produção de dimetil carbonato por rota direta. Dissertação de Mestrado do TPQB da UFRJ, 2014.

GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES INC. Exame e Avaliação de Dez Descobertas e Prospectos Selecionadas no Play do Pré-sal em Águas Profundas na Bacia de Santos, Brasil, 2010.

GANGADHARAN, P., SINGH, R., CHENG, F., LOU, H. H. Novel Methodology for Inherent Safety Assessment in the Process Design Stage. Industrial and Engineering Chemical Research, 52, 5921−5933, 2013.

GEORGOGIANNI, K.G., KATSOULIDIS, A.K., POMONIS, P.J., MANOS, G., KONTOMINAS, M.G., Transesterification of rapeseed oil for the production of

biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis, Fuel Processing Technology, 2009.

GERARDO, M.L., HENDE, S.V.D., VERVAEREN, H., COWARD, T., SKILL, S.C. Harvesting of microalgae within a biorefinery approach: A review of the developments and case studies from pilot-plants. Algal Research 11 248–262, 2015.

GRAEDEL, T.E.; Allenby, B. R. Industrial Ecology and the Automobile, Prentice Hall: Upper Saddle River, N.J.,1998

HANSMANN, R., MIEG, H. A., FRISCHKNECHT, P. Principal sustainability components: empirical analysis of synergies between the three pillars of sustainability. International Journal of Sustainable Development & World Ecology. 19:5, 451-459, 2012.

ICIS PRICING, www.icispricing.com, 2015

INDALA, S. Processes Consuming Carbon Dioxide In Multi-Plant Chemical ProductionComplexes, A Thesis Submitted to the Graduate Faculty of the Louisiana State University andAgricultural and Mechanical College in partial fulfillment of the requirements for the degreeof Master of Science in Chemical Engineering in The Department of Chemical Engineering,B. Tech, Andhra University, India, 2004.

JETRO, http://www.jetro.go.jp/ttppoas/anken/0001037000/1037313_e.html, acessado em 10 de maio de 2010

JIMENEZ-GONZALEZ C, CONSTABLE DJC. Green chemistry and engineering: apractical design approach. Wiley; 2011.

KELLER, N., REBMANN, G., KELLER, V.. Catalysts, Mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. pp. 1–18, 2010.

MANARA, P., ZABANIOTOU, A., Indicator-based economic, environmental, and social sustainability assessment of a small gasification bioenergy system fuelled with food

processing residues from the Mediterranean agro-industrial sector. Original Research Article. Sustainable Energy Technologies and Assessments, Volume 8, 159-171, 2014.

MATA, T.M., MARTINS A.A., CAETANO, N.S.. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 217–232, 2010.

MEDEIROS, J.L., ARAÚJO, O.Q.F., Um estudo com análise de componentes principais sobre a avaliação trienal Capes 2007 da pós-graduação – Engenharias II. XVII COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química. São Paulo: ABEQ, 2008.

MIHELCIC, J.R. et al., Sustainability Science and Engineering: The emergence of a New Metadiscipline; Environ. Sci. Technol., 37, p. 5314-5324, 2003.

MONTEIRO, J.G.M.-S. Um Estudo Sobre Alternativas de Sequestro de Carbono: Modelos, Métricas e Otimalidade, Tese de Mestrado, Escola de Química, UFRJ, 2009.

MONTEIRO, J.G.M.-S., SILVA, P.A.C., ARAÚJO, O. Q.F., MEDEIROS, J.L., Pareto Optimization of an Industrial Ecosystem: Sustainability Maximization, Computer Aided Chemical Engineering, Volume 27, 2009, Pages 1917-1922 , 2009.

MUKHERJEE, R., SENGUPTA, D., SIKDAR, S.K.. Parsimonious use of indicators for evaluating sustainability systems with multivariate statistical analyses. Clean Techn Environ Policy, vol. 15, 699–706, 2013.

NOURI, S., TILLMAN, A.-M., Evaluating synthesis gas based biomass to plastics (BTP), 2005.

OECD/ WTO, Aid for trade and value chains in transport and logistics, 2013.

OLOFSSON, I., NORDIN, A., SÖDERLIND, U., Initial review and evaluation of process technologies and systems suitable for cost-efficient medium-scale gasification for biomass to liquid fuels, ETPC Report, University Umea and Mid Swedish University, Sweden, 2005.

RICHARDSON, Y., DROBEK, M., JULBE, A., BLIN, J., PINTA, F.. Biomass Gasification to Produce Syngas. Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00008-9, 2015.

ROKICKI, G., RAKOCZY, P., PARZUCHOWSKI, P., SOBIECKI, M., Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate, Green Chemistry, 7, p. 529–539, 2005.

SCHWEIZERISCHER BUNDESRAT (SWISS FEDERAL GOVERNMENT),Strategy for sustainable development, vol 27, 2002.

SENGPUTA, D., PIKE, R. W., Chemicals from biomass integrating bioprocesses into chemical production complexes for sustainable development, CRC Press, 2013.

SIKDAR, S.K., Short Course on environmental engineering and suatainability for engineers, 2015.

SPOLAORE, P.,JOANNIS-CASSAN, C., DURAN, E., ISAMBERT, A., Commercial Applications of Microalgae, Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 101, No. 2, 87–96. 2006

TABONE M. D., CREGG J. J., BECKMAN R. J., LANDIS A. E. Sustainability metrics: life cycle assessment and green design in polymers. Environ Sci Technol;44: 8264e9, 2010.

THOMAS, J.E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Editora Interciência, 2001.

THOMAS, J.M., CALLAN, S.J., Economia Ambiental: Fundamentos, Políticas e Aplicações, Cengage Learning, 2010.

TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A., Analysis, Synthesis and Design of Chemical Process, 3° ed., p. 183, 2009.

VAZ, C. E. M., MAIA, J. L. P., SANTOS, W. G., Tecnologia da Indústria do Gás Natural. Editora Blucher, 2008.

YANG, H., CHEN, H., Biomass gasification for syntheticliquid fuel production. Gasification for Synthetic Fuel Production.China, 2105

WANG, F., ZHAO, N., LI, J., ZHAO, W., XIAO, F., WEI, W., SUN, Y., Modeling of the Catalytic Distillation Process for the Synthesis of Dimethyl Carbonate by Urea Methanolysis, Ind. Eng. Chem. Res, 46, p. 8972-8979, 2007.

WANG,W., JIANG, Y., HUNGER, M. Mechanistic investigations of the methanol-to-olefin (MTO) process onacidic zeolite catalysts by in situ solid-state NMR spectroscopy. Catalysis Today 113, 102–114, 2006.

WHITE MARTINS, preço consultado em 10 de maio de 2010

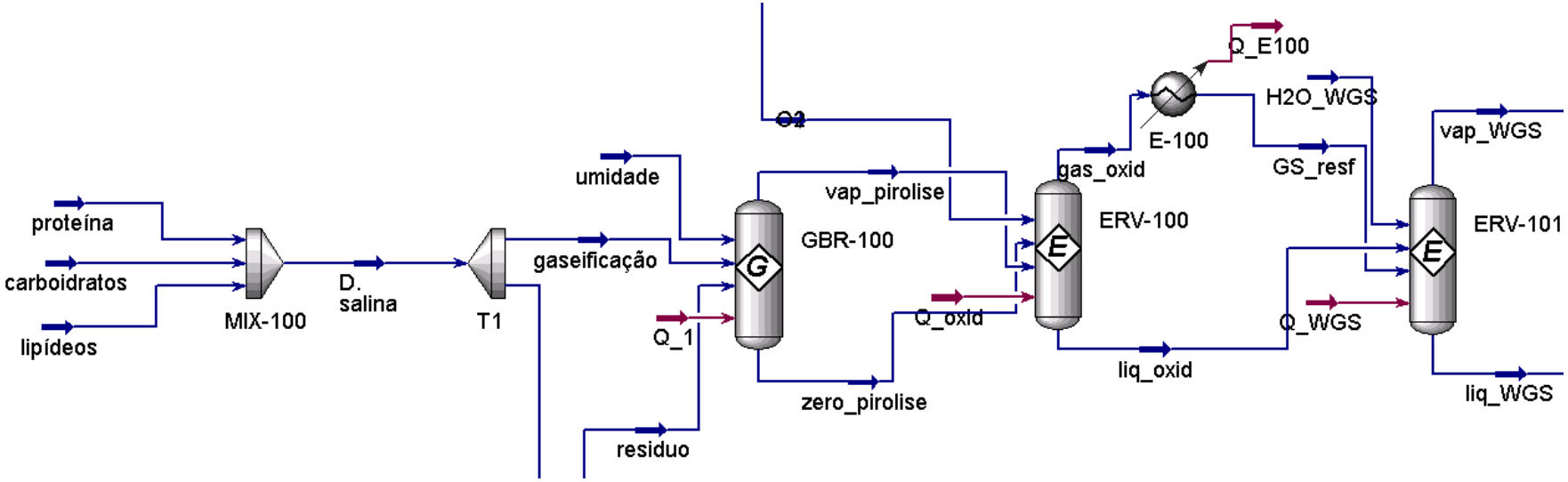
WILLIAMS, P. J. L., LAURENS, L. M. L., Microalgae as biodiesel & biomass feedstocks: review & analysis of of biochemistry, energetics & economics. Energy Environ. Sci. 3, 554-590, 2010.

WOOD, D.A., Journal of Natural Gas Science and Engineering 25, 2015.

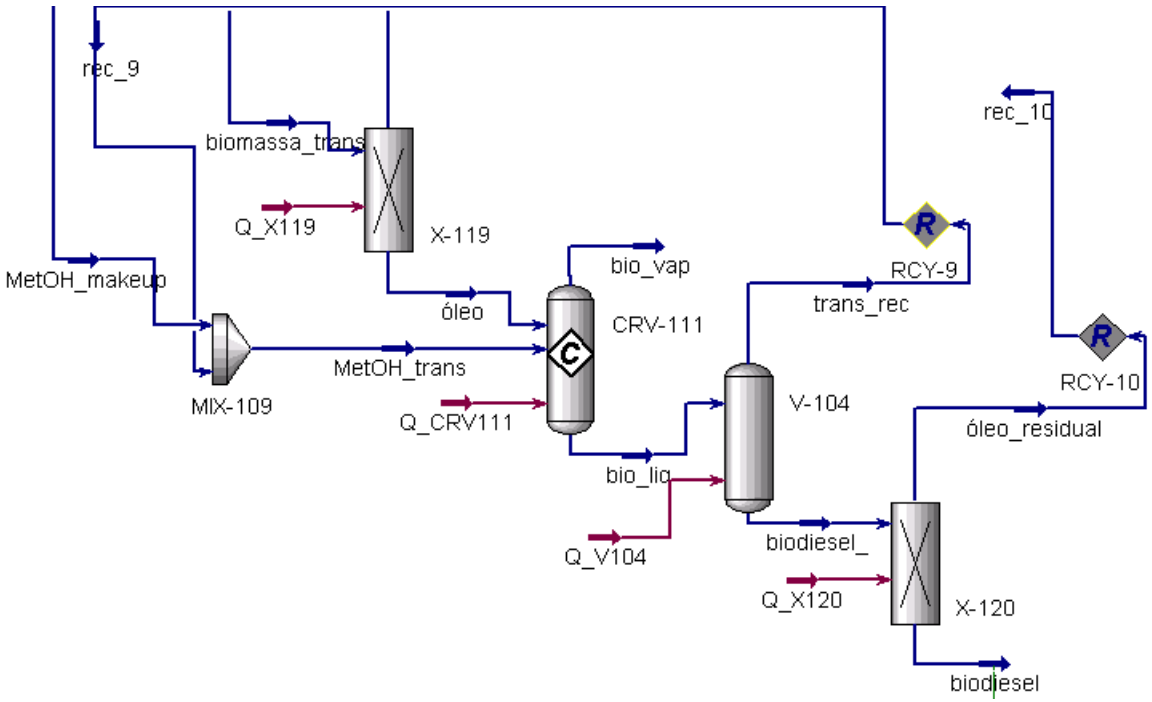
WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT. Our common future; Oxford University, 1987

8 ANEXO I – FLUXOGRAMAS DE PROCESSO

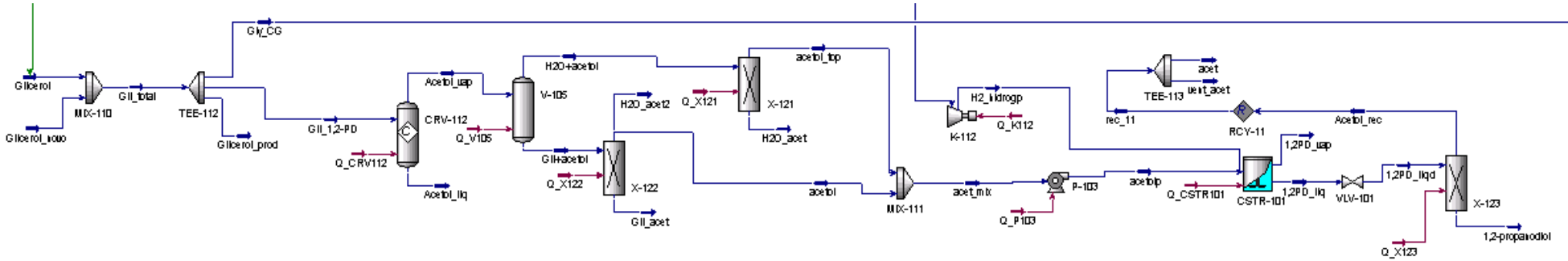
1) GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA



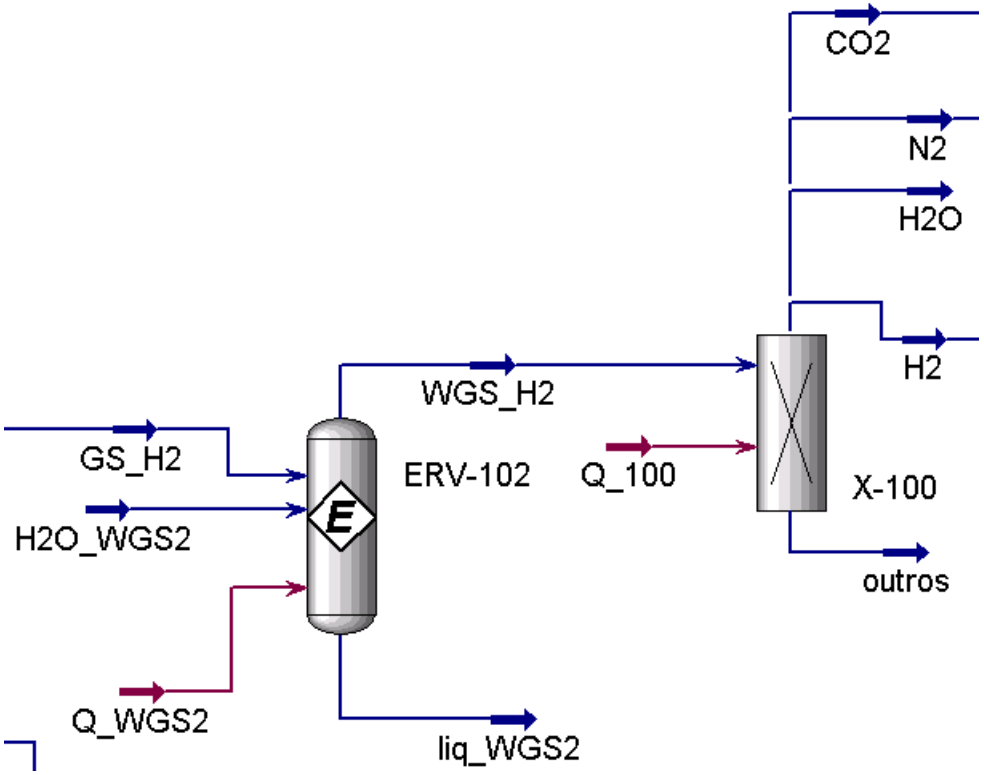
2) PRODUÇÃO DE BIODIESEL



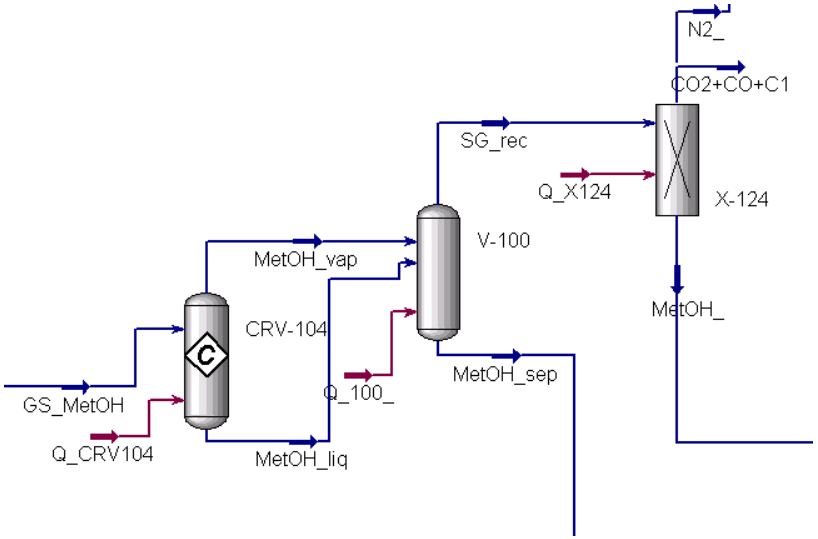
3) PRODUÇÃO DE 1,2-PROPANODIOL



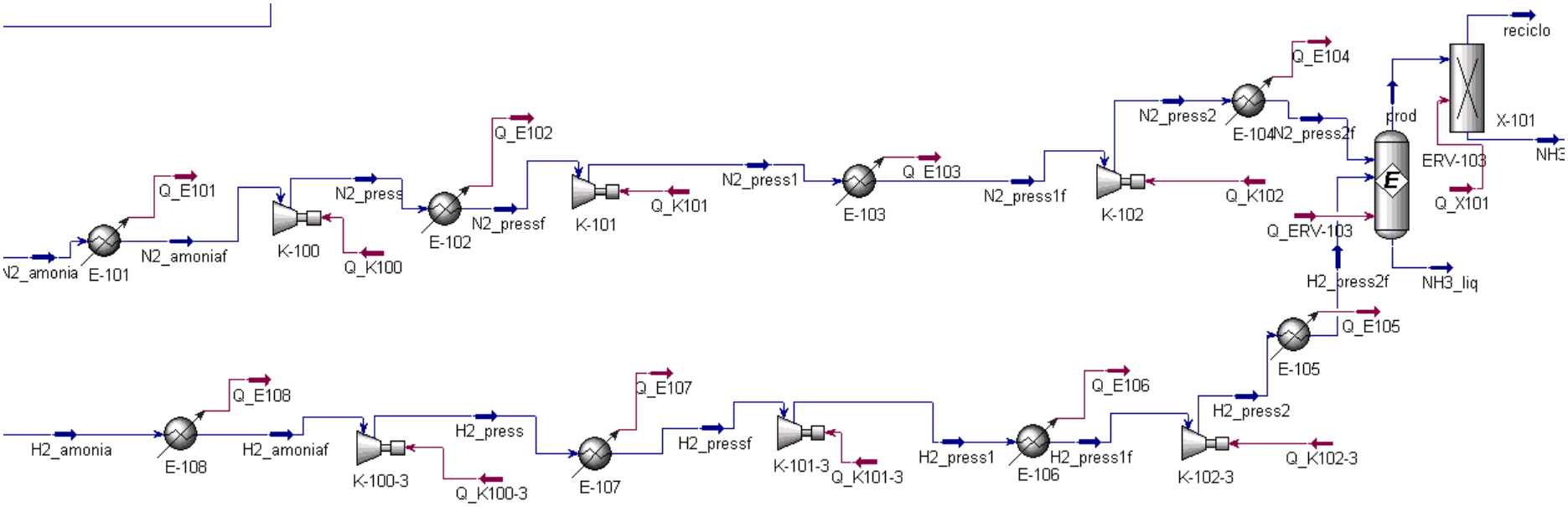
4) PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO



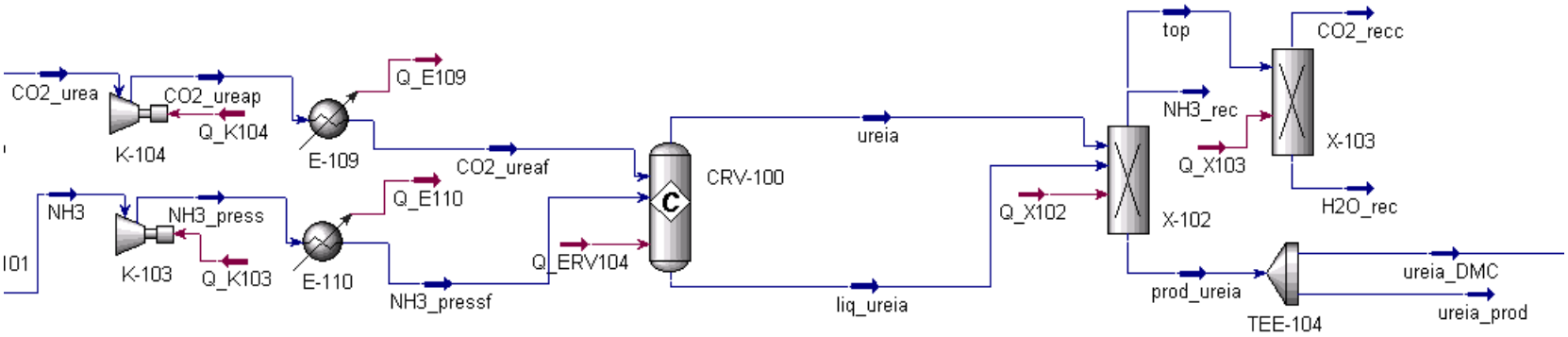
5) PRODUÇÃO DE METANOL



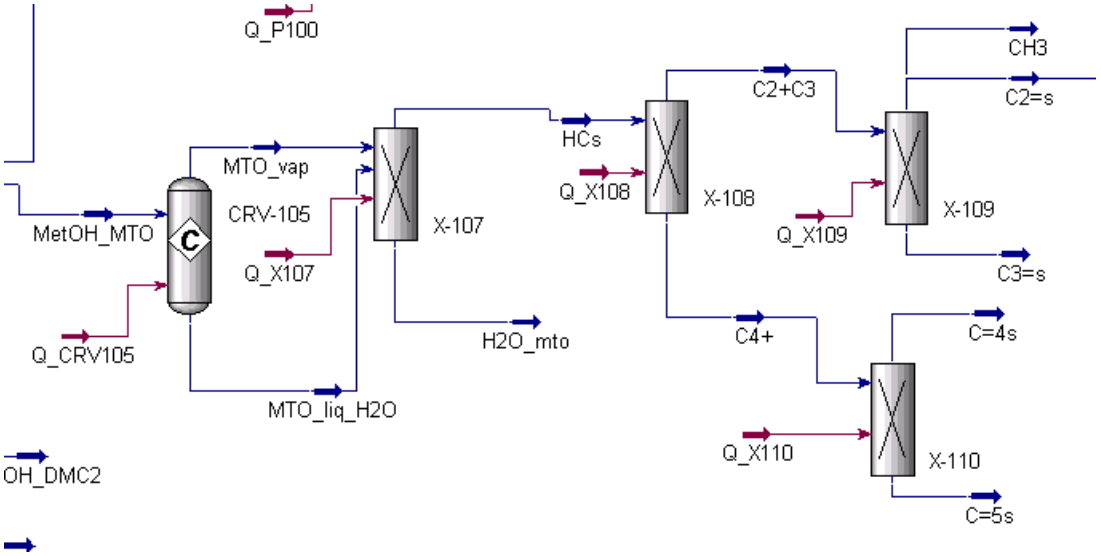
6) PRODUÇÃO DE AMÔNIA



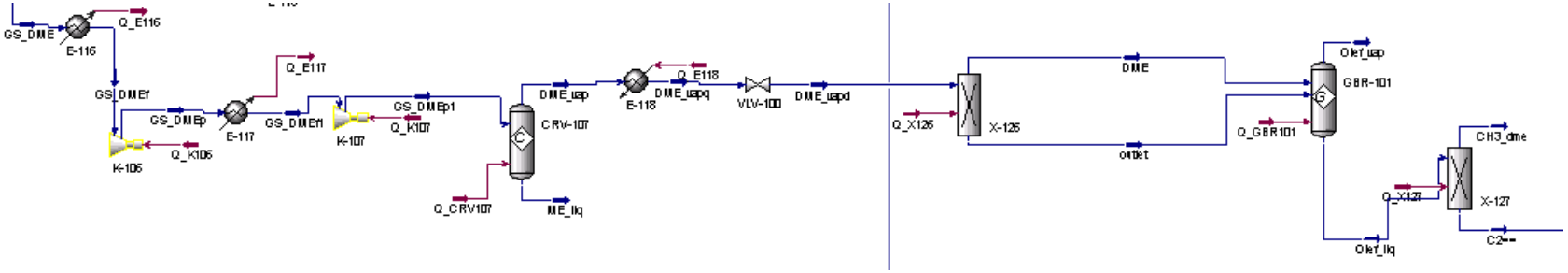
7) PRODUÇÃO DE URÉIA



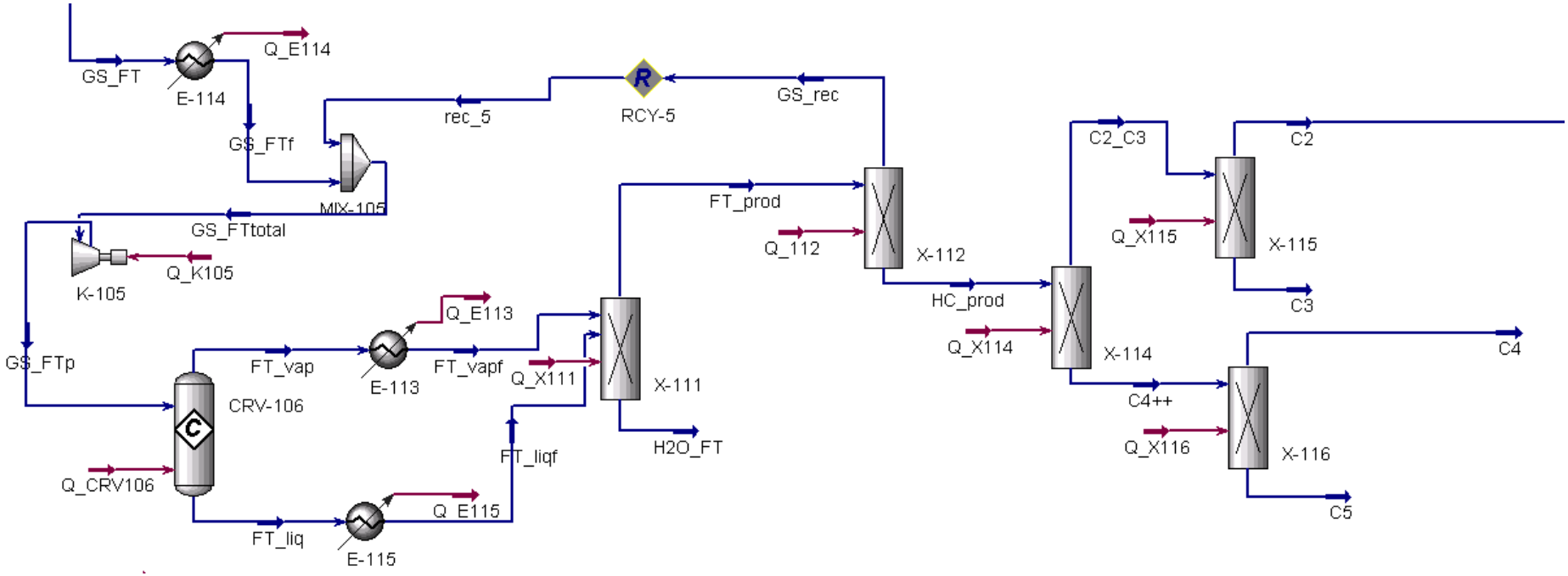
8) PRODUÇÃO DE OLEFINAS A PARTIR DO METANOL



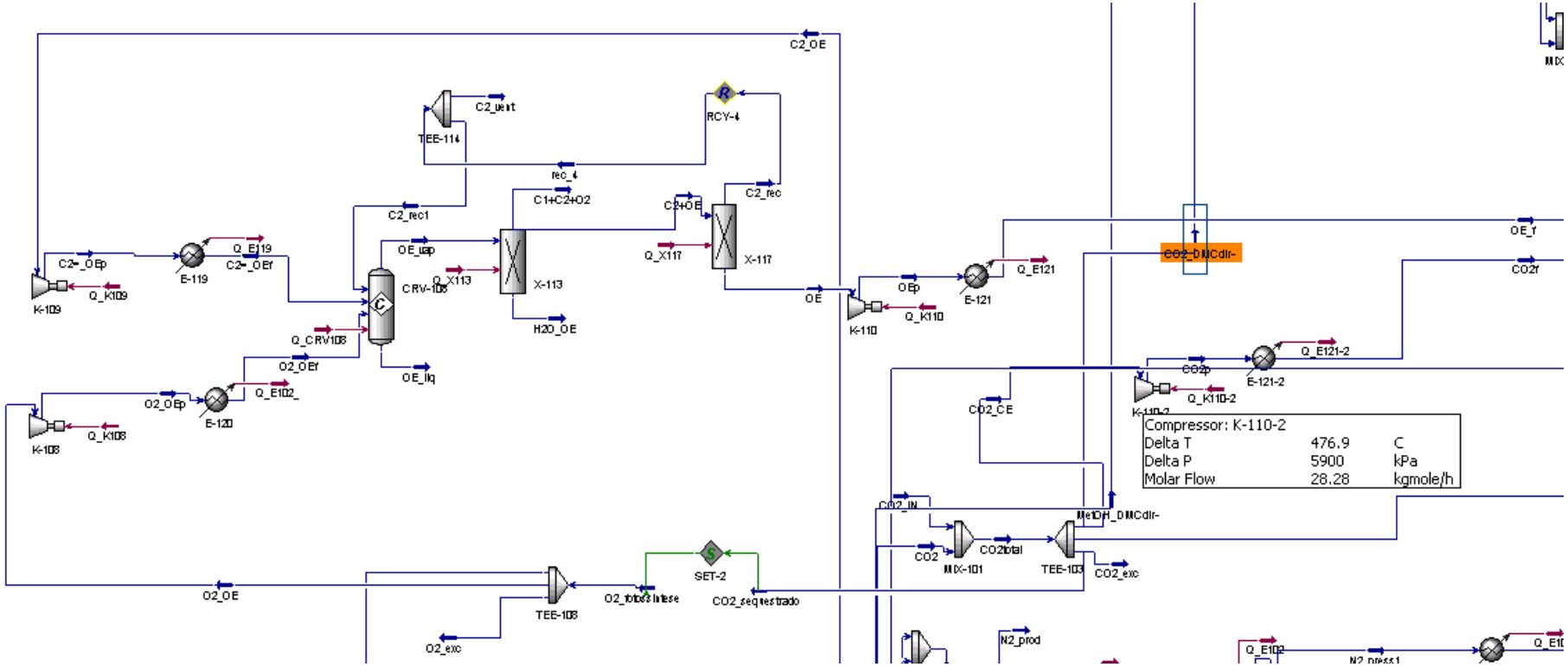
9) PRODUÇÃO DE OLEFINAS A PARTIR DE DIMETIL ETER



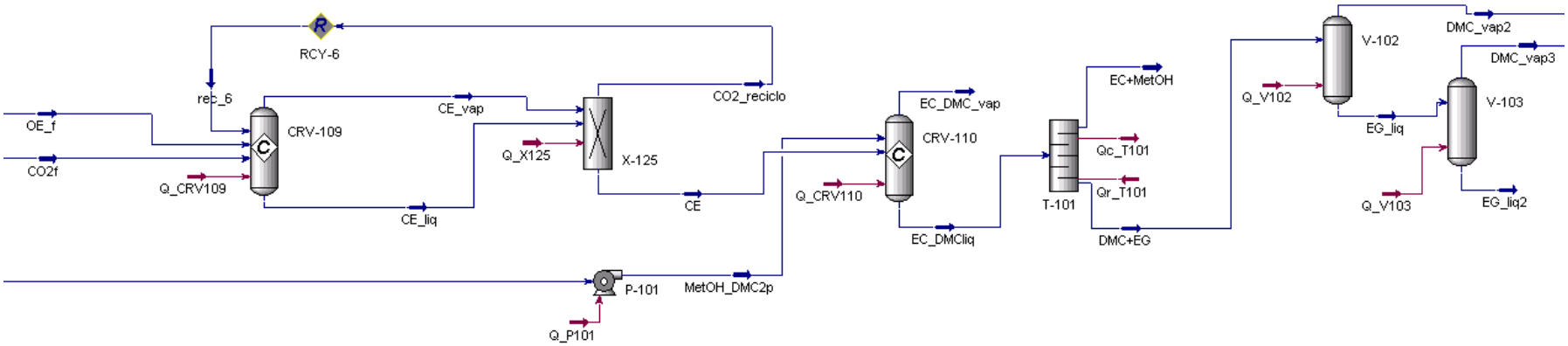
10) PRODUÇÃO DE OLEFINAS AVIA FISHER TROPSCH



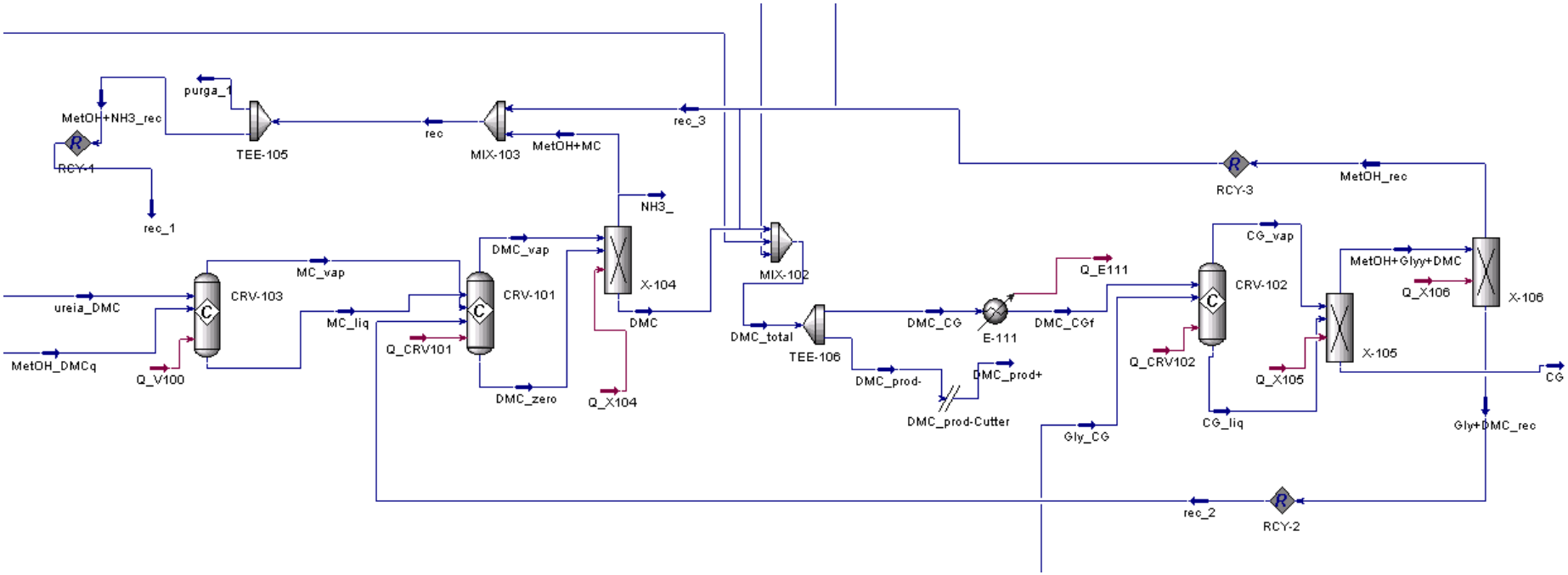
11) PPRODUÇÃO DE ÓXIDO DE ETILENO



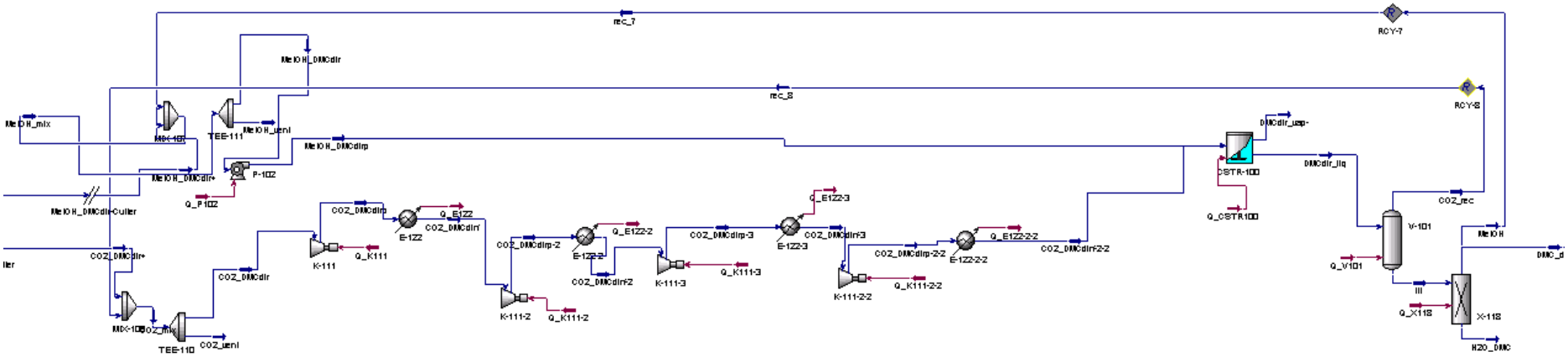
12) PRODUÇAO DE DIMETIL CARBONATO VIA ÓXIDO DE ETILENO



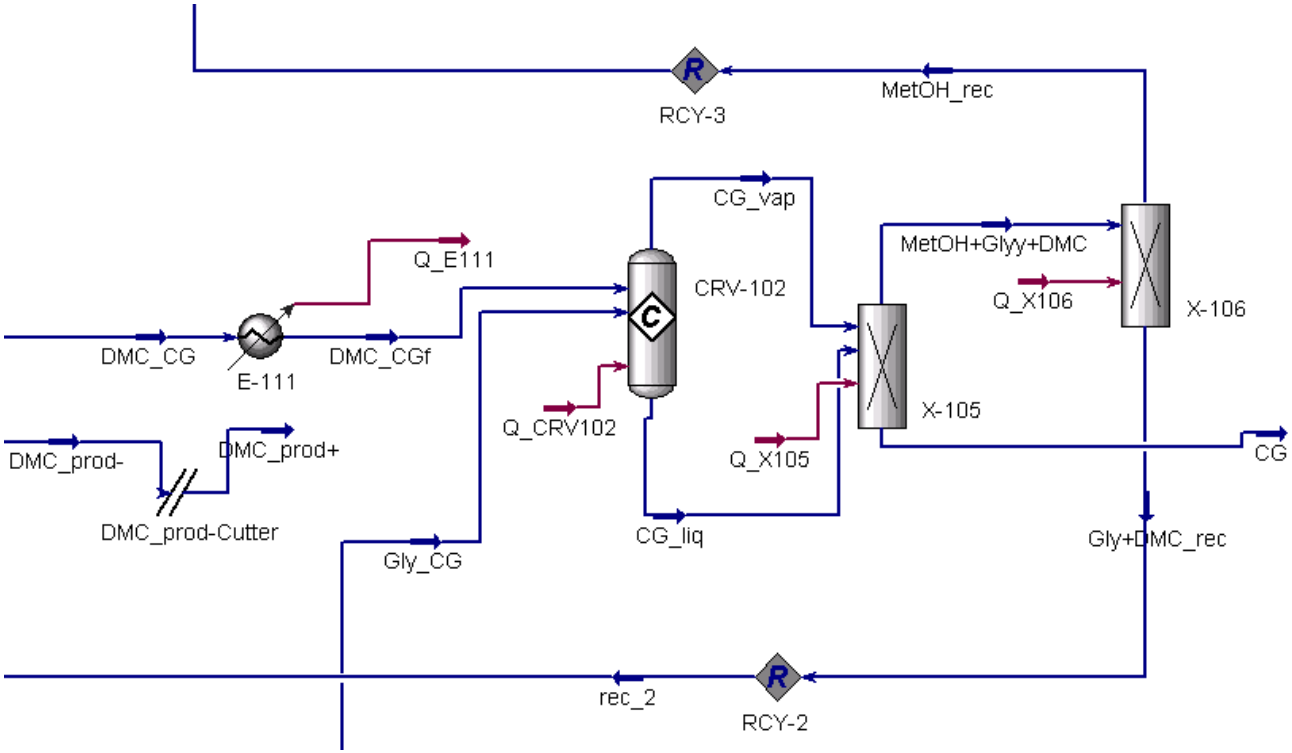
13) PRODUÇAO DE DIMETIL CARBONATO VIA URÉIA



14) PRODUÇAO DE DIMETIL CARBONATO POR ROTA DIRETA



15) PRODUÇAO DE CARBONATO DE GLICEROL



9 ANEXO II – ANÁLISE ECONÔMICA DO PROCESSO

Para uma análise econômica da Biorrefinaria, realizou-se um cálculo preliminar do desempenho econômico através da metodologia descrita neste Apêndice.Após balanço de massa e energia, dimensionam-se os equipamentos para então calcular desempenho econômico por ***CAPEX*** e ***OPEX***. Asmetodologias de cálculo e dimensionamento dos equipamentos são dispostas por tipo deequipamento, baseadas principalmente em Campbell (2001).

9.1 Dimensionamento dos Equipamentos

Vasos de Pressão

O volume dos vasos do projeto foi encontrado através da vazão volumétrica que chegava ao mesmo e o uso de um tempo de residência típico necessário para cada operação.

A partir daí, calculou-se a espessura do vaso com base em pressão e temperatura assumida para o projeto. O diâmetro foi obtido utilizando-se uma razão ***L/D*** (comprimento/diâmetro) igual a 4, sendo esse um valor típico, e considerando tampos dos vasos como elípticos.

Bombas

As bombas foram dimensionadas de acordo com a velocidade típica de escoamento do fluido em tubulação encontrada na literatura, dimensionando-se assim o diâmetro de sucção e descarga das bombas para tal serviço.

Compressores

Assumiu-se que todos os compressores são centrífugos, e que todos os motores são do tipo *totally enclosed*. A potência requerida por cada máquina foi dada através de simulação em UniSim.

Reatores e Outros

O reator, o extrator e o separador utilizados na simulação foram calculados através da multiplicação do dobro da vazão volumétrica de alimentação pelo tempo deresidência no equipamento, de forma a se obter o seu volume.

Para cálculo do custo do reator considerou-se que ele se encontra somente 50% preenchido com líquido. Então, seu volume final foi calculado a partir do tempo deresidência de meia hora.

Trocadores de Calor

De acordo com as condições de processo, definidas as temperaturas de entrada e saída do equipamento, calculou-se a área de troca térmica pelo método LMTD.

$$Q = UA\Delta T$$

$$LMTD = \frac{(T_{h1} - T_{c2}) - (T_{h2} - T_{c1})}{\ln\left(\frac{T_{h1} - T_{c2}}{T_{h2} - T_{c1}}\right)}$$

Visando a facilidade de manutenção, todos os trocadores foram considerados casco e tubo do tipo cabeçote flutuante.

Os equipamentos foram dimensionados a partir da definição de outros dados de projeto, como fluido escoando em cada aparato.

9.2 Cálculo do CAPEX

O CAPEX ou *capital expenditure* é o montante de investimentos realizados em equipamentos e instalações de forma a manter a produção de um produto ou serviço ou manter em funcionamento um negócio ou um determinado sistema ou corresponde ao custo associado para construção de uma nova planta ou a modificações em uma planta existente. Neste trabalho, a estimativa do ***CAPEX*** será dada através da técnica segundo TURTON et al. (2009).

Pela metodologia utilizada em muitos trabalhos, faz-se necessário atualizar o custo de compra de um equipamento ao longo do tempo, tendo-se um valor de referência. A equação para tal, abaixo:

$$C_2 = C_1\left(\frac{I_2}{I_1}\right)$$

Onde:
$\boldsymbol{C_1}$é o custo do equipamento baseado em um tempo conhecido;

C_2 é o custo do equipamento baseado em um tempo desejado;

I_1 é o índice de custo em um tempo conhecido;

I_2 é o índice de custo no tempo desejado.

Para equipamentos como trocadores de calor, vasos e bombas, faz-se a correção do valor base de um módulo para uma capacidade diferente de acordo com a equação abaixo.

$$logCB = K_1 + K_2 \times logA + K_3 \times (logA)^2$$

Onde:

A é o parâmetro de capacidade ou tamanho do equipamento;

K_1, K_2 e K_3são valores tabelados e apresentados por Turton et al. (2009) para cada um desses equipamentos (trocadores de calor, vasos e bombas).

O procedimento consiste em calcular o custo do equipamento emquestão nas condições-base, o chamado custo base(CB). Em seguida, emprega-se fatores de correção (adaptando o material de construção, a pressão etc.) eencontra-se o custo nas condições do problema em questão, ou seja, o custo instaladoou do modulo (CM).

$$CM = CB \times \left(B_1 + B_2 \times F_p \times F_M\right)$$

Onde:

B_1 e B_2 são parâmetros tabelados em Turton et al. (2009) para cada um dos equipamentos mencionados.

F_M é o fator de material, igualmente tabeladoem Turton et al. (2009)

F_Pé o fator de pressão, calculado com as equações abaixo:

Para vasos $$F_P = \frac{\frac{(P+1)D}{2(850-0,6(P+1))} + 0,00315}{0,0063}$$

Para trocadores e bombas $$logF_P = C_1 + C_2 \times logP + C_3 \times (logP)^2$$

Onde:P é a pressão, em barg; D é o diâmetro do vaso, em m; C_1, C_2e C_3 são valores tabelados e apresentados por Turton et al. (2009).

Para compressores, motores de compressores e torres de pratos, o CM é calculado segundo a equação abaixo.

$$CM = C_P^0 \times F_{BM}$$

Onde:

$\boldsymbol{C_p^0}$ é o custo do equipamento nas condições base;

$\boldsymbol{F_{BM}}$ o fator de custo do módulo.

Por fim, o CAPEX é obtido multiplicando-se a soma dos módulos CM pelo fator 1,18 (sendo 15% do CM e 3% para outras taxas) e acrescendo o resultado de metade do valor do somatório de todos os módulos calculados em seus valores base, chamado de "Grass Roots", pela equação abaixo:

$$CAPEX = 1{,}18 \sum_{i=1}^{n} CM + 0{,}5 \sum_{i=1}^{n} CB$$

9.3 Cálculo do OPEX

O OPEX ou *operational expenditure*refere-se ao custo associado à manutenção dos equipamentos e aos gastos de consumíveis e outras despesas operacionais, necessários à produção e à manutenção em funcionamento do negócio ou sistema. Sendo assim, este é função dos custos diretos de produção, custos fixos de produção e gastos gerais, correspondentes ao custo associado à operação diária de uma planta de processo. Na tabela a seguir a descrição dos itens que compõem as três classes de custos e apresentada.

COMPONENTES DO CUSTO	VARIÁVEL	FATORES
CUSTO DIRETO DE PRODUÇÃO (CDP)		
Matérias-primas	CRM	

Tratamento de efluentes	CWT	
Utilidades	CUT	
Mão-de-obra	COL	
Supervisão direta	a*COL	0,1 a 0,25
Manutenção e reparos	b*CAPEX	0,02 a 0,1
Suprimentos operacionais	c*CAPEX	0,002 a 0,02
Taxas de laboratório	d*COL	0,1 a 0,2
Patentes e Royalties	e*OPEX	0 a 0,06
CUSTO FIXO DE PRODUÇÃO (CFP)		
Depreciação	0,1*CAPEX	0,1
Impostos locais e seguros	0,032*CAPEX [1]	0,014 a 0,05
Custos indiretos da planta	f*(COL+a*COL+b*CAPEX)	0,5 a 0,7
GASTOS GERAIS		
Custos administrativos	0,15*(COL+a*COL+b*CAPEX)	
Custos de distribuição e vendas	0,11*OPEX	0,02 a 0,2
P&D	0,05*OPEX	0,05
[1]Os impostos adotados por esta metodologia tomam como base valores de mercado para os EUA		

Com isto, o cálculo do OPEX é dado pela equação a seguir:

$$OPEX = 0{,}18CAPEX + 2{,}73COL + 1{,}23(CRM + CUT + CWT)$$

Os custos com matéria-prima (***CRM***), utilidades (***CUT***) e tratamentode efluentes (***CWT***) são calculados com as vazões das correntes envolvidas e os seusrespectivos preços. Por fim, para o cálculo do custo com mão-de-obra (***COL***) é necessária uma estimativa do número de operadores necessário para a planta. Essa estimativa podeser feita com a equação abaixo

$$N_{OP} = 4{,}5(6{,}29 + 31{,}7P^2 + 0{,}23N_{eq})^{0{,}5}$$

Onde:

$\boldsymbol{N_{op}}$é o número de operadores;
$\boldsymbol{P}$ é o número de operações envolvendo sólidos;
$\boldsymbol{N_{eq}}$ é o número de equipamentos principais.

9.4 Indicador de Desempenho

Para, enfim, avaliar economicamente a tecnologia apresentada, adotou-se o método do fluxo de caixa descontado. O fluxo de caixa descontado é um fluxo de caixa do qual, a cada

ano, desconta-se uma taxa associadaao risco do investimento. Abaixo a tabela de componentes do fluxo de caixa, segundo Turton et al. (2009).

	DESCRIÇÃO	FÓRMULA
CUSTOS	OPEX + depreciação	= OPEX + d
IMPOSTOS	(Receita – Custos)*taxa	= (R–OPEX–d)*t
LUCRO LÍQUIDO	Receita – Custos – Impostos	= (R–OPEX–d)*(1–t)
FLUXO DE CAIXA	Lucro Líquido + depreciação	= (R–OPEX–d)*(1–t) + d

10 ANEXO III - BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA

	Unit	**proteína**	**carboidratos**	**lipídeos**	**D, salina**	**gaseificação**	**biomassa_trans**	**nutrientes**
Temperature	*C*	25	25	25	25	25	25	200
Pressure	*kPa*	101	101	101	101	101	101	500
Molar Flow	*kgmole/h*	324,296606	14,876204	109,533926	448,706736	224,353368	224,353368	100
Mass Flow	*kg/h*	48375	5092,11	30000	83467,11	41733,555	41733,555	1801,510048
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	46,386668	3,362638	33,147696	82,897002	41,448501	41,448501	1,805146
Heat Flow	*kJ/h*	-162943930,1	-34406130,52	-71534175,73	-268884236,4	-134442118,2	-134442118,2	-23525419
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	65828,76781	64175,58	71912,39882	76890,33375	76890,33375	76890,33375	37952,98255
Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	8,006793	4,404169	3,258398	5,918037	5,918037	5,918037	<empty>
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	0,1271
Vapour Fraction		0	0	0	0	0	0	1
		CO2total	**CO2_urea**	**CO2_sequestrado**	**CO2_ureap**	**CO2_ureaf**	**NH3_pressf**	**ureia**
Temperature	*C*	90,252241	90,252241	90,252241	566,862289	200	200	200
Pressure	*kPa*	100	100	100	4000	3970	3970	3970
Molar Flow	*kgmole/h*	505,98476	85	170	85	85	119,802275	116,89345
Mass Flow	*kg/h*	21624,36192	3632,660326	7265,320652	3632,660326	3632,660326	2149,142927	3142,138502
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	26,528511	4,456505	8,913009	4,456505	4,456505	3,382061	3,858145
Heat Flow	*kJ/h*	-188124478,8	-31602889,98	-63205779,96	-29753798,02	-31218103,19	-4240311,757	-25419120,51
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	25030,20427	25030,20427	25030,20427	24094,75397	24097,06816	42830,34956	50832,64521

Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	55,555556
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	0,033097	0,033097	0,033097	0,572727	1,009171	1,009171	1,009171
Vapour Fraction		1	1	1	1	1	1	1
		MetOH_p	**MetOH_DMCq**	**MTO_vap**	**MTO_liq_H2O**	**HCs**	**H2O_mto**	**C2+C3**
Temperature	*C*	15,029344	200	25	25	25	25	25
Pressure	*kPa*	1600	1600	100	100	100	100	100
Molar Flow	*kgmole/h*	88,510212	88,510212	10,899093	48,852045	31,711374	28,039763	31,215846
Mass Flow	*kg/h*	4234,542606	4234,542606	441,992666	1939,935725	1847,95948	533,968911	1814,365403
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	5,81045	5,81045	0,86211	2,60654	2,90464	0,564011	2,853511
Heat Flow	*kJ/h*	-7025160,021	-2660566,237	557158,5909	-5374607,194	3203643,944	-7788701,124	3193366,153
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	25620,78993	25620,78993	37810,98426	40201,16597	<empty>	40946,40416	50781,55076
Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	15,669875	<empty>	<empty>	<empty>	10,107312	<empty>	10,116017
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	<empty>	0,406719	0,04034	0,04034	0,04034	<empty>	0,04034
Vapour Fraction		0	1	1	0	0,629269	0	0,629634
		C2_prod	**C2=_OEf**	**O2_OEf**	**OE_liq**	**OE_vap**	**C1+C2+O2**	**H2O_OE**
Temperature	*C*	35,332139	130	130	250	250	10	10
Pressure	*kPa*	100	1800	1800	600	600	600	600
Molar Flow	*kgmole/h*	117,366138	469,464554	165,119305	0	560,417536	98,141291	0,034545
Mass Flow	*kg/h*	3296,119249	13184,477	5283,817751	0	18468,32446	3126,63242	0,622334
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	8,611613	34,446452	4,644379	0	33,554357	3,165952	0,000624
Heat Flow	*kJ/h*	5946832,066	25955121,41	514841,3114	0	14628400,2	-654364,8237	-9880,829249
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	16635,17479	16383,26175	5663,938306	38090,42066	32643,64584	13568,11025	37556,06025

Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	<empty>	<empty>	<empty>	55,555556	55,555556	<empty>	<empty>
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	0,038989	0,537006	0,537006	0,137943	0,137943	0,254864	<empty>
Vapour Fraction		1	1	1	0	1	1	0
		CO2_vent	**MetOH_vent**	**MetOH_mix**	**DMC_vap2**	**EG_liq**	**DMC_prod+**	**EG_liq2**
Temperature	*C*	84,769512	8,984399	8,984399	105	105	89,111796	135
Pressure	*kPa*	100	100	100	100	100	100	100
Molar Flow	*kgmole/h*	2,65	3,311199	66,22398	36,239109	127,873887	117,700668	82,241693
Mass Flow	*kg/h*	113,714569	145,430125	2908,602497	2808,660019	8705,629882	9207,189175	5335,388947
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	0,139874	0,196513	3,93026	3,892283	9,878272	12,754656	5,326398
Heat Flow	*kJ/h*	-975145,295	-398248,6345	-7964972,69	-6273872,985	-43344095,99	-18851855,53	-32585692,57
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	26631,48177	34446,4151	34446,4151	35208,50523	55730,96178	37479,38862	59232,27254
Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	<empty>	27,590491	27,590491	11,656061	11,656061	<empty>	13,835279
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	0,033685	<empty>	<empty>	0,031806	0,031806	0,033962	0,029468
Vapour Fraction		1	0	0	1	0	1	0
		N2_t	**NH3_rec**	**C2_vent**	**C2_rec1**	**rec_4**	**CO2_exc**	**DME**
Temperature	*C*	52,161399	200	150	150	150	90,252241	650
Pressure	*kPa*	100	1500	700	700	700	100	100
Molar Flow	*kgmole/h*	64,859257	21,977206	0	0	0	0	132,664281
Mass Flow	*kg/h*	1816,902408	374,27184	0	0	0	0	6111,710795
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	2,253176	0,607515	0	0	0	0	9,117847
Heat Flow	*kJ/h*	51460,05998	-858335,5715	0	0	0	0	-15755620,04
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	5585,457008	19921,50514	12167,02457	12167,02457	12167,02457	25030,20427	21532,84436

Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	0,036972	0,381299	0,198965	0,198965	0,198965	0,033097	0,013029
Vapour Fraction		1	1	1	1	1	1	1

	Unit	**O2**	**beta caroteno**	**GS_resf**	**zero_pirolise**	**umidade**	**gas_oxid**	**liq_oxid**
Temperature	*C*	25	<empty>	750	600	30	1200	1200
Pressure	*kPa*	101	<empty>	100	100	100	100	100
Molar Flow	*kgmole/h*	0,001	<empty>	3241,554	0	257,3986	3241,554	0
Mass Flow	*kg/h*	0,032	11881,59	73105,29	0	4637,062	73105,29	0
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	0,000028	<empty>	148,6679	0	4,646419	148,6679	0
Heat Flow	*kJ/h*	0	<empty>	-4,3E+07	0	-7,3E+07	41578060	0
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	6834,508	<empty>	<empty>	7902,749	40668,47	<empty>	<empty>
Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	<empty>	<empty>	<empty>	55,55556	<empty>	55,55556	55,55556
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	0,040744	<empty>	0,011755	0,013775	<empty>	0,008164	0,008164
Vapour Fraction		1	<empty>	1	0	0	1	0
		liq_ureia	**prod**	**reciclo**	**ureia_prod**	**ureia_DMC**	**MC_vap**	**MC_liq**
Temperature	*C*	200	200	70	200	200	80	80

Pressure	*kPa*	3970	2650	2650	1500	1500	1000	1000
Molar Flow	*kgmole/h*	43,95441	186,6684	66,86609	0	43,95441	24,32834	108,1363
Mass Flow	*kg/h*	2639,722	2283,945	134,802	0	2639,722	594,7211	6279,509
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	1,97732	5,311688	1,929628	0	1,97732	0,919067	8,756328
Heat Flow	*kJ/h*	-9883618	-3905247	85679,87	0	-9883618	-529172	-5334727
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	24692,84	<empty>
Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	55,55556	55,55556	<empty>	<empty>	<empty>	11,41732	11,41732
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	1,009171	0,673628	0,928828	<empty>	<empty>	0,340576	0,340576
Vapour Fraction		0	1	1	0	0	1	0
		C4+	**C2=s**	**C3=s**	**C=4s**	**C=5s**	**CH3**	**FT_vap**
Temperature	*C*	25	25	25	25	25	25	750
Pressure	*kPa*	100	100	100	100	100	100	1000
Molar Flow	*kgmole/h*	0,495528	4,672309	25,72557	0,030591	0,464937	0,817966	662,1793
Mass Flow	*kg/h*	33,59408	131,076	1670,167	2,206705	31,38737	13,12255	16246,56
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	0,051128	0,342033	2,467648	0,00354	0,047589	0,04383	20,8865
Heat Flow	*kJ/h*	8857,306	244500,9	2782143	-5486,55	14419,2	-61265,6	-7,7E+07
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	25547,68	13928,38	30160,26	24741,35	25592,39	8199,793	43484,66

Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	9,567586	<empty>	10,14972	8,542837	9,646899	<empty>	55,55556
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	0,04034	0,04034	0,04034	<empty>	0,04034	0,04034	0,117553
Vapour Fraction		0,491106	1	0,210645	0	0,52964	1	1
		C2+OE	**C2_rec**	**OEp**	**OE_f**	**OE**	**CO2p**	**CO2f**
Temperature	*C*	10	150	313,5443	120	150	633,2367	120
Pressure	*kPa*	600	600	6000	6000	600	6000	6000
Molar Flow	*kgmole/h*	462,2417	313,9091	148,3326	148,3326	148,3326	200,9848	200,9848
Mass Flow	*kg/h*	15341,07	8806,423	6534,646	6534,646	6534,646	8589,522	8589,522
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	30,38778	22,97956	7,408224	7,408224	7,408224	10,53752	10,53752
Heat Flow	*kJ/h*	5972738	18350946	-4910176	-1E+07	-6748952	-7E+07	-7,4E+07
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	25388,46	12363,08	15421,3	15421,3	23364,05	23955,89	23955,89
Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	19,95493	<empty>	<empty>	16,30547	<empty>	<empty>	<empty>
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	0,254864	0,170542	1,230021	<empty>	0,170542	0,796179	1,83555
Vapour Fraction		0,800034	1	1	0	1	1	1

		DMC_vap3	**DMC_dir+**	**DMC_CGf**	**residuo**	**óleo**	**bio_vap**	**bio_liq**
Temperature	*C*	135	10	70	25	25	25	25
Pressure	*kPa*	100	100	100	101	101	37,5	37,5
Molar Flow	*kgmole/h*	45,63219	9,592954	13,55566	169,5864	54,76696	0	125,6177
Mass Flow	*kg/h*	3370,241	864,1198	1052,678	26733,56	15000	0	18188,11
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	4,551874	1,217082	1,443885	24,87465	16,57385	0	20,74508
Heat Flow	*kJ/h*	-8611397	-1915274	-2762140	-9,9E+07	-3,6E+07	0	-4,6E+07
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	40375,22	30209,47	37167,63	72142,53	71912,4	50688,05	138567,8
Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	13,83528	7,939464	8,747538	7,778575	3,258398	6,064351	6,064351
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	0,029468	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	0,015128	0,015128
Vapour Fraction		1	0	0	0	0	1	0
		outlet	**pro_WGS**	**C2==**	**CH3_dme**			
Temperature	*C*	650	800	25	25			
Pressure	*kPa*	100	100	100	100			
Molar Flow	*kgmole/h*	727,829	4637,168	343,8144	27,58125			
Mass Flow	*kg/h*	18708,49	82734,75	9645,453	456,7062			
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	31,73432	179,835	25,16918	1,455712			

Heat Flow	*kJ/h*	-3,9E+07	-5,1E+07	17944956	-2041545			
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	44826,78	<empty>	16814,14	10333,11			
Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	55,55556	55,55556	<empty>	<empty>			
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	0,013029	0,011208	0,04034	0,04034			
Vapour Fraction		0,684945	0,844401	1	1			

	Unit	**vap_WGS**	**liq_WGS**	**H2O_WGS**	**WGS_H2**	**liq_WGS2**	**H2O_WGS2**	**vap_pirolise**	**H2**	**CO2**
Temperature	*C*	800	800	140	200	200	150	600	200	200
Pressure	*kPa*	100	100	100	100	100	101	100	100	100
Molar Flow	*kgmole/h*	3915,631	721,5366	534,5	613,7169	0	150	2936,122	330,9931	185,9848
Mass Flow	*kg/h*	63045,28	19689,47	9629,071	10975,7	0	2702,265	73105,25	667,282	7541,258
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	128,0165	51,81852	9,648503	25,12218	0	2,707718	139,6696	9,551826	9,465011
Heat Flow	*kJ/h*	-1,2E+08	72652357	-1,3E+08	-5,8E+07	0	-3,6E+07	-1,3E+08	1658602	-6,2E+07
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	<empty>	25832,42	40668,47	<empty>	208137,8	40654,95	42187,3	1305,059	23106,95
Phase	*kgmole/*	55,55556	55,5555	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	55,55556	<empty>	<empty>

Molar Density (Liquid Phase)	*m3*		6							
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	0,011208	0,011208	0,029112	0,02542	0,02542	0,028708	0,013775	0,02542	0,02542
Vapour Fraction		1	0	1	1	0	1	1	1	1
		DMC_vap	**DMC_zero**	**top**	**prod_urea**	**H2O_rec**	**DMC**	**MetOH+MC**	**MetOH+NH3_rec**	**NH3_**
Temperature	*C*	80	80	200	200	200	80	80	44,65485	80
Pressure	*kPa*	101	101	1500	1500	1500	1000	1000	101	1000
Molar Flow	*kgmole/h*	146,6809	0,633304	94,91624	43,95441	59,52587	44,09233	47,44397	40,32737	55,77793
Mass Flow	*kg/h*	7301,187	42,60229	2767,867	2639,722	1210,347	3483,759	2910,132	2473,612	949,8982
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	10,39151	0,053098	3,25063	1,97732	1,363494	4,777609	4,125134	3,506364	1,541867
Heat Flow	*kJ/h*	-4048585	-144203	-2,5E+07	-9883618	-1,1E+07	-7592614	3097236	2632651	-2438048
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	37928,43	49747,67	50054,49	<empty>	56052,69	28222,1	28196,87	34261,1	20624,55
Phase Molar Density (Liquid	*kgmole/m3*	10,89456	10,89456	<empty>	<empty>	<empty>	8,513179	10,54114	11,49242	<empty>

Phase)										
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	0,034398	0,034398	0,381299	<empty>	0,381299	<empty>	<empty>	0,038224	0,340576
Vapour Fraction		1	0	1	0	1	0	0	0,199964	1
		FT_liq	**GS_FTp**	**MetOH_make up**	**GS_FTf**	**FT_vapf**	**H2O_FT**	**FT_prod**	**FT_liqf**	**HC_prod**
Temperature	*C*	750	448,1889	14,03265	100	50	50	50	50	50
Pressure	*kPa*	1000	1000	100	100	1000	1000	1000	1000	1000
Molar Flow	*kgmole/h*	346,8139	1391,15	60,85077	1391,15	662,1793	276,6515	732,3418	346,8139	282,554
Mass Flow	*kg/h*	8574,705	24820,42	2911,248	24820,42	16246,56	4983,904	19837,36	8574,705	9100,544
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	23,15105	53,95051	3,994685	53,95051	20,8865	4,993962	39,04359	23,15105	21,65716
Heat Flow	*kJ/h*	20191767	-3,6E+07	-4837567	-5,4E+07	-1,1E+08	-7,8E+07	-2,6E+07	3624936	11499929
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	10142,42	<empty>	32787,15	<empty>	43484,66	36297,49	<empty>	10142,42	18143,27
Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	55,55556	55,55556	15,66447	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	7,213793
Phase Molar Density	*kgmole/m3*	0,117553	0,166738	<empty>	0,032232	0,372194	<empty>	0,372194	0,372194	0,372194

(Vapour Phase)										
Vapour Fraction		0	0,96028	0	1	0,554383	0	1	1	0,998835
		CE_vap	**CE_liq**	**CE**	**CO2_recicl o**	**rec_6**	**CO2_recc**	**EC_DMCliq**	**EC_DMC_vap**	**MetOH_DMC2p**
Temperature	*C*	180	180	150	150	150	200	180	180	17,946
Pressure	*kPa*	6000	6000	6000	6000	6000	1500	6000	6000	6000
Molar Flow	*kgmole/h*	54,86616	148,9751	148,4761	55,36519	3	35,39038	379,0276	0	304,2539
Mass Flow	*kg/h*	2746,742	12454,69	13075,22	2126,213	77,39994	1557,52	27631,54	0	14556,24
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	3,693674	17,49876	18,45822	2,734205	0,121103	1,887137	36,80293	0	19,97342
Heat Flow	*kJ/h*	-1,4E+07	-2,8E+07	-2,6E+07	-1,7E+07	-284462	-1,4E+07	-4,1E+07	0	-2,4E+07
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	46699,55	30609,31	<empty>	20114,52	18706,62	14575,79	31739,5	20412,07	19313,72
Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	6,051521	6,051521	6,468787	<empty>	<empty>	<empty>	8,02028	8,02028	15,68607
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	1,592511	1,592511	<empty>	1,705415	1,705415	0,381299	1,592511	1,592511	<empty>
Vapour		1	0	0	1	1	1	0	1	0

Fraction										
		MetOH_trans	**trans_rec**	**biodiesel_**	**rec_9**	**óleo_residual**	**biodiesel**	**C2_total**	**rec_10**	**Glicerol**
Temperature	*C*	29,92255	135	135	135	25	25	35,33214	25	25
Pressure	*kPa*	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	100	37,5	100
Molar Flow	*kgmole/h*	70,85077	66,02768	59,59005	10	23,90041	35,68964	586,8307	23,90041	11,89655
Mass Flow	*kg/h*	3188,101	2578,118	15609,99	276,8534	5456,739	10153,25	16480,6	5456,739	1095,613
Std Ideal Liq Vol Flow	*m3/h*	4,331652	3,409182	17,3359	0,336967	6,046308	11,28959	43,05807	6,046308	0,868996
Heat Flow	*kJ/h*	-6883997	-4874979	-3,5E+07	-2046430	-1,4E+07	-2,4E+07	29734160	-1,4E+07	-8061944
Heat Of Vapourization	*kJ/kgmole*	41507,43	44867,97	200986,3	44864,2	189664,8	93377,52	16635,17	189664,8	61281,4
Phase Molar Density (Liquid Phase)	*kgmole/m3*	17,30937	3,099152	3,099152	<empty>	3,89774	3,142997	<empty>	3,89774	14,01967
Phase Molar Density (Vapour Phase)	*kgmole/m3*	0,014882	0,011051	0,011051	0,011051	<empty>	<empty>	0,038989	<empty>	<empty>
Vapour Fraction		0,148434	1	0	1	0	0	1	0	0

Unit	**H2O**	**N2**	**outros**	**GS_H2**	**N2_prod**	**H2_amonia**
C	200	200	200	800	52,161399	200
kPa	100	100	100	100	100	100
kgmole/h	8,073745	16,214827	72,450468	463,716795	0	231,695136
kg/h	145,449326	454,225962	2167,480519	8273,474806	0	467,097402
m3/h	0,145743	0,563294	5,396302	17,983505	0	6,686279
kJ/h	-1896947,185	83992,74027	4435715,495	-5071075,13	0	1161021,148
kJ/kgmole	40668,47353	5585,457008	17090,78733	<empty>	5585,457008	1305,059334
kgmole/m3	<empty>	<empty>	<empty>	55,555556	<empty>	<empty>
kgmole/m3	0,02542	0,02542	0,02542	0,011208	0,036972	0,02542
	1	1	1	0,844401	1	1
	rec_1	**purga_1**	**DMC_total**	**DMC_CG**	**DMC_prod-**	**CG_vap**
C	44,654851	44,654851	89,111796	89,111796	89,111796	70
kPa	101	101	100	100	100	100
kgmole/h	40,327372	7,116595	135,556583	13,555658	122,000924	0
kg/h	2473,612043	436,519772	10526,77975	1052,677975	9474,101778	0
m3/h	3,506364	0,61877	14,438849	1,443885	12,994964	0
kJ/h	2632654,286	464585,4231	-24393157,78	-2439315,778	-21953842	0
kJ/kgmole	34261,09914	34261,09914	37167,63123	37167,63123	37167,63123	36341,45777
kgmole/m3	11,492431	11,492424	9,311427	9,311427	9,311427	11,632238
kgmole/m3	0,038224	0,038224	0,033201	0,033201	0,033201	0,03505
	0,199967	0,199964	0,658991	0,658991	0,658991	1
	GS_rec	**GS_FTtotal**	**rec_5**	**C2_C3**	**C4++**	**C2**
C	50	100	50	50	50	50
kPa	1000	100	1000	1000	1000	1000

kgmole/h	449,787763	1391,150385	0	260,635235	21,918787	238,344008
kg/h	10736,81899	24820,42442	0	7659,403955	1441,140296	6704,067596
m3/h	17,386429	53,950514	0	19,382879	2,274283	17,546849
kJ/h	-37577921,97	-53667489,39	0	11515921,65	-511322,7333	11544703,68
kJ/kgmole	10581,88394	<empty>	12914,30561	14796,57042	25553,4035	12633,73777
kgmole/m3	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	9,152158	<empty>
kgmole/m3	0,372194	0,032232	0,372194	0,372194	<empty>	0,372194
	1	1	1	1	0	1
	DMC+EG	**EC+MetOH**	**MetOH_DMCdir+**	**DMCdir_vap-**	**DMCdir_liq**	**MetOH_DMCdir-**
C	233,23862	167,134008	14,03265	120	120	14,03265
kPa	2000	2000	100	12000	12000	100
kgmole/h	164,112996	214,914584	49,786994	0	102,867908	49,786994
kg/h	11514,2899	16117,24517	2381,930216	0	4923,75138	2381,930216
m3/h	13,770556	23,03237	3,268378	0	6,506378	3,268378
kJ/h	-46624533,94	6980645,544	-3945874,008	0	-21165516,16	-3958009,188
kJ/kgmole	41685,16179	22226,54236	33123,90605	<empty>	1847,953037	32787,148
kgmole/m3	8,453721	6,862631	29,772423	11,114582	11,114582	15,664474
kgmole/m3	0,475028	0,546349	<empty>	10,54812	10,54812	<empty>
	0	0	0	1	0	0
	Glicerol_novo	**Gli_total**	**Gli_1,2-PD**	**Glicerol_prod**	**Acetol_vap**	**Acetol_liq**
C	25	25	25	25	240	240
kPa	100	100	100	100	100	100
kgmole/h	1	12,896547	6,448274	0	11,752624	0
kg/h	92,095001	1187,707555	593,853777	0	593,850064	0
m3/h	0,073046	0,942042	0,471021	0	0,542329	0
kJ/h	-677670,8822	-8739614,698	-4369807,349	0	-3692337,92	0

kJ/kgmole	61281,39713	61281,39713	61281,39713	61281,39713	54667,60739	105686,5279
kgmole/m3	14,019669	14,019669	14,019669	14,019669	55,555556	55,555556
kgmole/m3	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	0,023438	0,023438
	0	0	0	0	1	0

Unit	**N2_press**	**N2_press1**	**N2_press2**	**N2_amonia**	**H2_press**	**H2_press1**
C	265,947669	222,768107	210,974921	52,161399	275,599122	229,935036
kPa	300	900	2700	100	300	900
kgmole/h	64,859257	64,859257	64,859257	64,859257	231,695136	231,695136
kg/h	1816,902408	1816,902408	1816,902408	1816,902408	467,097402	467,097402
m3/h	2,253176	2,253176	2,253176	2,253176	6,686279	6,686279
kJ/h	465255,6774	380442,2851	357385,756	51460,05998	1668319,601	1361457,862
kJ/kgmole	5286,060181	4847,85775	3828,602795	5585,457008	1218,661981	1059,802285
kgmole/m3	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
kgmole/m3	0,066931	0,218277	0,670781	0,036972	0,065754	0,215167
	1	1	1	1	1	1
	CG_liq	**CG**	**MetOH+Glyy+DMC**	**Gly_CG**	**MetOH_rec**	**Gly+DMC_rec**
C	70	70	70	25	70	70
kPa	100	101	101	100	101	101
kgmole/h	26,452206	11,602607	14,849599	6,448274	0	14,849599
kg/h	1646,526587	1176,963347	469,56324	593,853777	0	469,56324
m3/h	2,094859	1,522061	0,572798	0,471021	0	0,572798
kJ/h	-6259489,065	-2611115,558	-3246441,832	-4369807,349	0	-3246441,832
kJ/kgmole	46576,14754	50600,70046	38948,22453	61281,39713	26130,14472	38948,22453
kgmole/m3	11,632238	7,046443	24,009621	14,019669	<empty>	24,009621
kgmole/m3	0,03505	<empty>	0,035401	<empty>	0,035401	0,035401
	0	0	0,762169	0	1	0,762169

	C3	**C4**	**C5**	**GS_DME**	**DME_vap**	**ME_liq**
C	50	50	50	800	265	265
kPa	1000	1000	1000	100	4000	4000
kgmole/h	22,291227	2,377841	19,540946	1391,150385	860,493261	0
kg/h	955,336359	164,700237	1276,440059	24820,42442	24820,19884	0
m3/h	1,83603	0,265013	2,00927	53,950514	40,852166	0
kJ/h	-31842,88777	-328679,0579	-182643,6755	-15213225,39	-74615670,84	0
kJ/kgmole	19071,43775	32061,45557	24356,90829	<empty>	2819385,267	51744549,25
kgmole/m3	7,750226	8,538172	9,232849	55,555556	<empty>	<empty>
kgmole/m3	0,372194	<empty>	<empty>	0,011208	0,893984	0,893984
	0,995123	0	0	0,844401	1	0
	CO2_DMCdir-	**MetOH_DMCdirp**	**CO2_DMCdir+**	**CO2_DMCdirp**	**CO2_DMCdirf**	**CO2_DMCdirp-2**
C	90,252241	11,460207	90,252241	349,187774	25	25
kPa	100	12000	100	1000	1000	1000
kgmole/h	50	62,912781	50	50,35	50,35	50,35
kg/h	2136,859015	2763,172372	2136,859015	2160,576803	2160,576803	2160,576803
m3/h	2,621473	3,733747	2,621473	2,657612	2,657612	2,657612
kJ/h	-18589935,28	-7509279,143	-18591241,98	-17945761,73	-18664330,75	-18664330,75
kJ/kgmole	25030,20427	<empty>	28554,85866	27703,11356	27703,11356	27703,11356
kgmole/m3	<empty>	27,883274	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
kgmole/m3	0,033097	<empty>	0,03317	0,193156	0,423562	0,423562
	1	0	1	1	1	1
	H2O+acetol	**Gli+acetol**	**acetol**	**acetol_top**	**H2O_acet**	**H2O_acet2**
C	120	120	100	120	120	100

kPa	100	100	100	100	100	100
kgmole/h	2,178176	9,574448	4,830406	0,473944	1,704231	3,601045
kg/h	65,879954	527,97011	357,832579	35,109427	30,770527	64,873195
m3/h	0,063251	0,479078	0,330583	0,032436	0,030815	0,065004
kJ/h	-574642,0052	-3689225,063	-1959547,027	-190475,571	-405596,7074	-859068,1793
kJ/kgmole	42575,543	56545,41114	42862,09557	42862,09557	41107,45136	40668,47353
kgmole/m3	16,206537	16,206537	13,089389	12,707617	<empty>	<empty>
kgmole/m3	0,030593	0,030593	<empty>	<empty>	0,030593	0,032232
	1	0	0	0	1	1

Unit	**H2_press2**	**NH3**	**NH3_liq**	**N2_press2f**	**H2_press2f**	**N2_press1f**
C	217,509004	70	200	200	200	50
kPa	2700	2650	2650	2650	2650	870
kgmole/h	231,695136	119,802275	0	64,859257	231,695136	64,859257
kg/h	467,097402	2149,142927	0	1816,902408	467,097402	1816,902408
m3/h	6,686279	3,382061	0	2,253176	6,686279	2,253176
kJ/h	1278187,79	-4830639,45	0	335970,6944	1161021,148	47355,77162
kJ/kgmole	<empty>	42249,73264	<empty>	3866,43098	<empty>	4865,106288
kgmole/m3	<empty>	<empty>	55,555556	<empty>	<empty>	<empty>
kgmole/m3	0,661847	0,928828	0,673628	0,673628	0,673628	0,323809
	1	1	0	1	1	1
	rec_3	**rec_2**	**rec**	**GS_MetOH**	**GS_FT**	**MetOH_vap**
C	70	70	44,654851	800	800	230
kPa	101	101	101	100	100	100
kgmole/h	0	14,849599	47,443967	1391,150385	1391,150385	855,133088
kg/h	0	469,56324	2910,131815	24820,42442	24820,42442	24820,15643
m3/h	0	0,572798	4,125134	53,950514	53,950514	39,883062

kJ/h	0,000075	-3246441,832	3097236,154	-15213225,39	-15213225,39	-73678438,28
kJ/kgmole	26130,14472	38948,22453	34261,09914	<empty>	<empty>	34675,50131
kgmole/m3	<empty>	24,009621	11,492424	55,555556	55,555556	55,555556
kgmole/m3	0,035401	0,035401	0,038224	0,011208	0,011208	0,023904
	1	0,762169	0,199964	0,844401	0,844401	1
	GS_DMEp	**GS_DMEf**	**GS_DMEf1**	**GS_DMEp1**	**DME_vapq**	**DME_vapd**
C	382,322899	60	150	362,921173	355	354,349847
kPa	1000	100	1000	4000	4000	100
kgmole/h	1391,150385	1391,150385	1391,150385	1391,150385	860,493261	860,493261
kg/h	24820,42442	24820,42442	24820,42442	24820,42442	24820,19884	24820,19884
m3/h	53,950514	53,950514	53,950514	53,950514	40,852166	40,852166
kJ/h	-39589673,22	-55490723,36	-51331571,66	-40626619,72	-70393903,02	-70393903,02
kJ/kgmole	-12940,98916	<empty>	-12940,98916	20013,16004	2819385,267	31313,12462
kgmole/m3	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
kgmole/m3	0,183493	0,036102	0,284236	0,75636	0,765896	0,019167
	1	1	1	1	1	1
	CO2_DMCdirf-2	**CO2_DMCdirp-3**	**CO2_DMCdirf-3**	**CO2_DMCdirp-2-2**	**CO2_DMCdirf-2-2**	**MetOH**
C	25	160,073816	25	131,083967	25	10
kPa	1000	4000	4000	12000	12000	100
kgmole/h	50,35	50,35	50,35	50,35	50,35	16,437106
kg/h	2160,576803	2160,576803	2160,576803	2160,576803	2160,576803	526,676105
m3/h	2,657612	2,657612	2,657612	2,657612	2,657612	0,661886
kJ/h	-18664330,75	-18408304,77	-18736993,17	-18569973,38	-19136332,07	-4019127,859
kJ/kgmole	27703,11356	21894,33421	21894,33421	<empty>	<empty>	38135,99458
kgmole/m3	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	14,928081	25,013297
kgmole/m3	0,423562	1,157396	2,052546	4,211821	<empty>	<empty>

	1	1	1	1	0	0
	Gli_acet	**1,2PD_vap**	**1,2PD_liq**	**H2_hidrogp**	**acet_mix**	**acetolp**
C	100	275	275	1647,139995	101,807751	106,115552
kPa	100	8000	8000	8000	100	8000
kgmole/h	1,142997	14,285211	3,213206	16,549653	5,30435	5,30435
kg/h	105,264336	183,753457	242,556365	33,3641	392,942006	392,942006
m3/h	0,083491	0,50308	0,232389	0,477591	0,363018	0,363018
kJ/h	-753699,1064	-709146,6046	-1357174,643	829033,6613	-2150022,598	-2145742,926
kJ/kgmole	61281,39713	<empty>	35258,94669	<empty>	42862,09557	<empty>
kgmole/m3	12,535211	8,784751	8,784751	<empty>	13,055321	13,025403
kgmole/m3	<empty>	1,75535	1,75535	0,501068	<empty>	<empty>
	0	1	0	1	0	0

Unit	**N2_pressf**	**N2_amoniaf**	**H2_press1f**	**H2_pressf**	**H2_amoniaf**	**H2_hidrogenólise**
C	50	50	50	50	50	200
kPa	270	70	870	270	70	100
kgmole/h	64,859257	64,859257	231,695136	231,695136	231,695136	16,549653
kg/h	1816,902408	1816,902408	467,097402	467,097402	467,097402	33,3641
m3/h	2,253176	2,253176	6,686279	6,686279	6,686279	0,477591
kJ/h	47355,77162	47355,77162	164802,2001	164802,2001	164802,2001	82930,08202
kJ/kgmole	5319,033722	5666,090083	1069,088242	1228,253366	1328,564359	1305,059334
kgmole/m3	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
kgmole/m3	0,100492	0,026054	0,323809	0,100492	0,026054	0,02542
	1	1	1	1	1	1
	MetOH_liq	**SG_rec**	**MetOH_sep**	**GS_excesso**	**MetOH_novo**	**MetOH_total**

C	230	2	2	800	25	14,03265
kPa	100	100	100	100	101	100
kgmole/h	0	575,242262	279,890826	0	250	553,188824
kg/h	0	16130,77798	8689,378449	0	17030,00069	26465,89129
m3/h	0	29,013383	10,869679	0	24,507476	36,315315
kJ/h	0	-25579953,77	-67751800,76	0	29413601,88	-43977879,86
kJ/kgmole	62957,73697	19786,77502	40685,68599	<empty>	26130,14472	32787,148
kgmole/m3	55,555556	26,291773	26,291773	55,555556	10,065132	15,664474
kgmole/m3	0,023904	0,043712	0,043712	0,011208	<empty>	<empty>
	0	1	0	0,844401	0	0
	Olef_liq	**Olef_vap**	**CO2_CE**	**O2_fotossintese**	**O2_OE**	**O2_exc**
C	800	800	90,252241	25	25	25
kPa	100	100	100	101	101	101
kgmole/h	371,395626	624,627098	200,98476	165,120305	165,119305	0
kg/h	10102,1588	14718,02745	8589,521923	5283,849751	5283,817751	0
m3/h	26,624894	17,382102	10,537524	4,644407	4,644379	0
kJ/h	37004681,49	-82664972,83	-74725873,58	0	0	0
kJ/kgmole	6995,499394	41228,08581	25030,20427	6834,507504	6834,507504	6834,507504
kgmole/m3	55,555556	55,555556	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
kgmole/m3	0,011208	0,011208	0,033097	0,040744	0,040744	0,040744
	0	1	1	1	1	1
	H2O_DMC	**CO2_rec**	**lll**	**DMC_dir-**	**rec_7**	**rec_8**
C	80	10	10	10	10	10
kPa	1000	100	100	100	100	100
kgmole/h	26,009233	50,828615	52,039292	9,592954	16,436986	3
kg/h	1132,613568	2400,341861	2523,409519	864,119846	526,672281	137,432357

m3/h	1,527861	3,099548	3,40683	1,217082	0,661881	0,176013
kJ/h	-2060437,657	-13690015,53	-8198312,589	-1953161,002	-4019098,682	-911663,9182
kJ/kgmole	35572,30216	33231,77678	41005,33796	33429,27569	38135,99458	32188,14086
kgmole/m3	9,41276	11,322314	11,322314	7,939464	25,013297	<empty>
kgmole/m3	<empty>	0,042895	0,042895	<empty>	<empty>	0,042836
	0	1	0	0	0	1
	1,2PD_liqd	**1,2-propanodiol**	**Acetol_rec**	**rec_11**	**acet**	**vent_acet**
C	182,329581	140	140	140	140	140
kPa	100	100	100	100	100	100
kgmole/h	3,213206	2,783682	0,429524	0,429524	0,386572	0,042952
kg/h	242,556365	210,737546	31,818819	31,818819	28,636937	3,181882
m3/h	0,232389	0,202993	0,029396	0,029396	0,026456	0,00294
kJ/h	-1357174,643	-1302795,842	-170958,0703	-170958,0703	-153862,2633	-17095,80703
kJ/kgmole	<empty>	<empty>	42862,09557	42862,09557	42862,09557	42862,09557
kgmole/m3	10,754645	11,51068	12,313669	12,313669	12,313669	12,313669
kgmole/m3	0,026406	0,029112	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
	0,505996	0,00648	0	0	0	0

Unit	**H2_prod**	**NH3_press**	**CO2_IN**
C	200	114,681081	25
kPa	100	4000	101
kgmole/h	82,748263	119,802275	320
kg/h	166,820501	2149,142927	14083,10425
m3/h	2,387957	3,382061	17,0635
kJ/h	414650,4101	-4633906,549	-126012800
kJ/kgmole	1305,059334	42841,90351	17634,02563
kgmole/m3	<empty>	<empty>	<empty>

kgmole/m3	0,02542	1,240483	0,040744
	1	1	1
	MetOH_DMC	**MetOH_MTO**	**MetOH_DMC2**
C	14,03265	14,03265	14,03265
kPa	100	100	100
kgmole/h	88,510212	49,786994	304,253853
kg/h	4234,542606	2381,930216	14556,24021
m3/h	5,81045	3,268378	19,973423
kJ/h	-7036460,778	-3958009,188	-24187833,93
kJ/kgmole	32787,148	32787,148	32787,148
kgmole/m3	15,664474	15,664474	15,664474
kgmole/m3	<empty>	<empty>	<empty>
	0	0	0
	O2_OEp	**C2=_OEp**	**C2_OE**
C	488,226812	267,403535	35,332139
kPa	1800	1800	100
kgmole/h	165,119305	469,464554	469,464554
kg/h	5283,817751	13184,477	13184,477
m3/h	4,644379	34,446452	34,446452
kJ/h	2399202,105	29755833,42	23787328,26
kJ/kgmole	5663,938306	16383,26175	16635,17479
kgmole/m3	<empty>	<empty>	<empty>
kgmole/m3	0,284346	0,400504	0,038989
	1	1	1
	CO2_DMCdir	**MetOH_DMCdir**	**CO2_mix**

C	84,769512	8,984399	84,769512
kPa	100	100	100
kgmole/h	50,35	62,912781	53
kg/h	2160,576803	2763,172372	2274,291372
m3/h	2,657612	3,733747	2,797486
kJ/h	-18527760,61	-7566724,055	-19502905,9
kJ/kgmole	26631,48177	34446,4151	26631,48177
kgmole/m3	<empty>	27,590491	<empty>
kgmole/m3	0,033685	<empty>	0,033685
	1	0	1
	N2_	**CO2+CO+C1**	**MetOH_**
C	2	2	2
kPa	100	100	100
kgmole/h	48,64443	503,299833	23,297998
kg/h	1362,676445	14021,58939	746,512149
m3/h	1,689881	26,385342	0,938159
kJ/h	-32532,68029	-20834749,27	-5639680,986
kJ/kgmole	5585,457008	20524,3385	35314,9683
kgmole/m3	<empty>	<empty>	25,265327
kgmole/m3	0,043712	0,043712	<empty>
	1	1	0