

Engenharia Química 2016

Trabalhos de Graduação -
Campus Campinas - Universidade
São Francisco (USF)



USF
UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO

Sumário

Extração e purificação da glicerina proveniente da produção de biodiesel	4
Comparação entre trocadores de calor de casco e tubo e placas no processo de fabricação de cerveja	66
Avaliação do uso de energia limpa através de célula combustível em residências	122
Caracterização da água e sua influência sensorial para produção de cerveja artesanal	210
Otimização de processos químicos industriais pela metodologia Lean Seis Sigma – DMAIC	270
Simulação da obtenção de álcool isoamílico a partir do óleo fúsel via destilação	352
Aplicação de técnica de integração energética no sistema de pré-tratamento de matéria-prima para a produção de biodiesel	426
Estudo da biorreação do herbicida glifosato como nutriente via H ₂ O ₂ como agente catalítico bioativo	479

Apresentação

O curso de Engenharia Química da USF iniciou sua primeira turma no ano de 2012 tendo como objetivo principal possibilitar o acesso de alunos da região metropolitana de Campinas a uma formação profissional abrangente e multidisciplinar, promovendo sua capacitação para que possa estar à frente de quaisquer das atribuições propostas para este profissional. Para isso, busca pautar-se pelo princípio da indissociabilidade entre o ensino, a pesquisa e a extensão, os quais também não podem estar dissociados da regionalidade, da comunicação dialógica e da qualidade do fazer educativo que se concretiza pela interação entre teoria e prática profissional; atualização constante do projeto pedagógico do curso; qualificação de seus docentes; uso sistemático da biblioteca e dos laboratórios gerais e específicos, e a incorporação da tecnologia no processo de formação profissional.

Muitos foram os desafios enfrentados pela primeira turma de formandos do curso, tanto no âmbito de implementação do curso como na responsabilidade que lhes coube de deixar uma marca para as turmas vindouras. Neste sentido, essa turma foi excepcional! Tivemos alunos comprometidos não somente com sua própria formação, mas também envolvidos com o crescimento do curso, o conteúdo das disciplinas e atividades que agregaram qualidade ao seu aprendizado, que foram desde projetos inovadores a propostas de melhoria.

Este livro é a concretização do esforço de 10 semestres desses alunos, mais intensamente do último ano do curso, que contou com a ajuda de seus orientadores e professores que os acompanharam nesta jornada. Cada trabalho me fez sentir muito orgulho como professora e coordenadora de curso, da qualidade dos textos redigidos, de sua exposição oral e arguição perante a Banca de Professores Avaliadores.

Vê-los crescer emocional e profissionalmente foi um grande presente. Lembrar-me das primeiras apresentações de projetos, antes tímidas e com palavras embaralhadas, e ver que se transformaram em exposições eloquentes e cheias de propriedade, deixa explícita a sensação de dever cumprido, de que a USF cumpriu sua missão, conforme descrita no artigo 4º de seu Estatuto:

"[...] a USF, sob inspiração de seu Patrono, São Francisco de Assis, tem por missão produzir e difundir o conhecimento, libertar o ser humano pelo diálogo entre a ciência e a fé e promover a fraternidade e a solidariedade, mediante a prática do bem e conseqüente construção da paz".

Agradeço à Universidade São Francisco por me dar a oportunidade de fazer parte de uma parcela da vida desses alunos e presenciar a conclusão de uma fase tão importante de suas vidas. Dedico, portanto, esta obra à primeira turma de alunos formados do curso de Engenharia Química, campus Campinas, da Universidade São Francisco e desejo a todos muito sucesso e prosperidade em suas carreiras. Que suas atitudes possam refletir suas convicções.

Sinceramente,

Prof. Rosana Zanetti Baú
Coordenadora do Curso

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO - USF
Engenharia Química

**ESTELA B. A. MARCHIORE
RAPHAEL CAVALCANTI
RENAN ROSSI DA SILVA**

**EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DA GLICERINA
PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Campinas
2016

ESTELA B. A. MARCHIORE - R.A. 004201200319
RAPHAEL CAVALCANTI - R.A. 004201200325
RENAN ROSSI DA SILVA - R.A. 004201200339

EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DA GLICERINA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Trabalho de graduação apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade São Francisco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Mario Eusebio Torres Alvarez

Campinas
2016

662.754/.756	Marchiore, Estela.
M265e	Extração e purificação da glicerina proveniente da produção de biodiesel / Estela Marchiore, Raphael Cavalcanti, Renan Rossi. - - Campinas, SP: [s.n.], 2016.
	60 f.
	Trabalho de conclusão do curso (Engenharia Química).
	Orientação: Mário Eusebio Torres Alvarez
	1. Biodiesel. 2. Glicerina. 3. Carvão ativado. I. Cavalcanti, Raphael. II. Rossi, Renan. III. Alvarez, Mário Eusebio Torres. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelas Bibliotecárias do Setor de
Processamento Técnico da Universidade São Francisco.

**ESTELA B. A. MARCHIORE
RAPHAEL CAVALCANTI
RENAN ROSSI DA SILVA**

EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DA GLICERINA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Trabalho de graduação aprovado ao Curso de Engenharia Química da Universidade São Francisco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Data de Aprovação:

Banca examinadora:

Dr. André Augusto Gutierrez Fernandes Beati (Co-orientador/Presidente)
Universidade São Francisco

Dr. Mario Eusebio Torres Alvarez (Orientador/Examinador)
Universidade São Francisco

Ms. Rosana Zanetti Baú (Examinadora)
Universidade São Francisco

Ms. José Pedro Thompson Junior (Examinador)
Universidade São Francisco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente queremos agradecer a Deus por ter nos concedido saúde e força para superar as dificuldades e buscar as melhores soluções para os problemas encontrados durante a realização deste trabalho.

Queremos também agradecer a Universidade São Francisco, seu corpo docente, direção, administração e funcionários do laboratório, que nos deram a oportunidade de utilizar os domínios da faculdade para a ampliação do nosso conhecimento técnico e teórico.

Ao nosso orientador Mario Eusebio Torres Alvarez, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas suas correções, ideias e incentivos.

Ao nosso co-orientador André Beati, pela ajuda e esclarecimentos de dúvidas.

Aos nossos pais, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da nossa formação, o nosso sincero agradecimento.

*“Minha energia é o desafio,
minha motivação é o impossível,
e é por isso que eu preciso
ser, à força e a esmo, inabalável.”*

Augusto Branco

RESUMO

O presente trabalho tem a finalidade de desenvolver e pesquisar metodologias usuais e inovadoras para a extração da glicerina como subproduto da reação de transesterificação do óleo de soja refinado. Com base nas pesquisas realizou-se um planejamento experimental seguindo a rota de produção de biodiesel, a fim de encontrar as variáveis mais significativas que afetam a reação de transesterificação a partir de óleo de soja, visando a maior produção de glicerina. A reação de transesterificação de óleo de soja com metanol produz o biodiesel e como produto secundário a glicerina. Primeiramente realizou-se a remoção do biodiesel e do álcool empregado na reação de transesterificação, em seguida, ácido fosfórico 85% foi usado para hidrólise ácida da glicerina, como parte da pré-purificação, para retirar impurezas como catalisador (NaOH) e ácidos graxos. Após a realização da hidrólise ácida, a glicerina foi extraída por separação de fases, a fim de obter um produto com parâmetros e especificações para comparação com a glicerina padrão, testes físico-químicos foram realizados para avaliação de resultados. Obteve-se resultado esperado nas amostras 3.A e 3.B com maior temperatura que especificado na literatura, e menor quantidade de catalisador.

Sendo assim, o parâmetro ideal para que a reação aconteça satisfatoriamente com rendimento próximo a 10%, especificado na literatura, é com a temperatura a 65°C e catalisador básico, hidróxido de sódio inferior a proporção de 0,5% da quantidade de massa de óleo, ou seja, a quantidade ideal estudada foi de 1,5g de NaOH

Para verificação de eficácia dos procedimentos utilizados, foi realizada análise em laboratório especializado na amostra que obteve maior rendimento final, a amostra 3A, cujo resultado foi de 99,71% de teor de glicerol.

Palavras-chave: Biodiesel, glicerina, carvão ativado, hidrólise ácida, catalisador.

ABSTRACT

The present work has the purpose of developing and researching usual and innovative methodologies for the extraction of glycerin as a byproduct of the transesterification reaction of refined soybean oil. Based on the research, an experimental design was carried out following the route of biodiesel production in order to find the most significant variables that affect the reaction of transesterification from soybean oil, aiming at the greater production of glycerin. The reaction of transesterification of soybean oil with methanol produces biodiesel and as a by-product of glycerin. First the removal of the biodiesel and the alcohol used in the transesterification reaction was carried out, then 85% phosphoric acid was used for acid hydrolysis of the glycerin, as part of the pre-purification, to remove impurities as catalyst (NaOH) and fatty acids. After the acid hydrolysis was carried out, the glycerin was extracted by phase separation, in order to obtain a product with parameters and specifications for comparison with the standard glycerin, physical-chemical tests were performed to evaluate the results. The expected result was obtained in samples 3.A and 3.B with higher temperature than specified in the literature, and less amount of catalyst.

Thus, the ideal parameter for the reaction to occur satisfactorily with yield close to 10%, specified in the literature, is with the temperature at 65 ° C and basic catalyst, sodium hydroxide less than the proportion of 0.5% of the mass amount of oil, therefore, the ideal amount studied was 1.5g of NaOH.

To verify the efficacy of the procedures used, a specialized laboratory analysis was carried out in the sample that obtained the highest final yield, the sample 3A, which resulted in 99.71% glycerol content.

Keywords: Biodiesel, glycerine, activated carbon, acid hydrolysis, catalyst.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1: CRESCIMENTO MUNDIAL NA PRODUÇÃO DE BODIESEL.....	17
FIGURA 2: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	18
FIGURA 3: ÓLEOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE BODIESEL	19
FIGURA 4: DISTRIBUIÇÃO REGIONAL DAS OLEAGINOSAS	20
FIGURA 5: FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DO BODIESEL	21
FIGURA 6: EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	22
FIGURA 7 : FÓRMULAS DO GLICEROL.....	24
FIGURA 8: PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICA DO GLICEROL	24
FIGURA 9: PROJEÇÃO DE PRODUÇÃO DE GLICEROL	26
FIGURA 10: REAÇÃO ORGÂNICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO	28
FIGURA 11: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO (HIDRÓXIDO DE SÓDIO + METANOL – CATALISADOR BÁSICO)	30
FIGURA 12: HIDRÓLISE ÁCIDA DO SABÃO, FORMANDO ÁCIDOS GRAXOS E SAL DE NaCl OU Na ₃ PO ₄	31
FIGURA 13: IMAGEM ILUSTRATIVA DO CARVÃO ATIVADO.	33
FIGURA 14: FLUXOGRAMA DE PROCESSO	35
FIGURA 15: SEPARAÇÃO DAS FASES LÍQUIDAS AOS 10MINUTOS NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.	37
FIGURA 16: SEPARAÇÃO DE FASES.	38
FIGURA 17: EXTRAÇÃO DE GLICERINA BRUTA.....	39
FIGURA 18: HIDRÓLISE ÁCIDA DA GLICERINA COM ÁCIDO FOSFÓRICO	40
FIGURA 19: AMOSTRAS DE CARVÃO EM REPOUSO	41
FIGURA 20: GLICERINA FINAL OBTIDA	42
FIGURA 21: GRÁFICO DE RENDIMENTO QUANTITATIVO DE GLICERINA GERADA	46

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	36
TABELA 2: RESULTADOS DOS ENSAIOS REALIZADOS EM LABORATÓRIO	44
TABELA 3: GLICERINA GERADA EM FUNÇÃO DAS DUAS VARIÁVEIS (TEMPERATURA E NaOH)	45
TABELA 4: RENDIMENTO DE GLICERINA GERADA	45
TABELA 5: ANÁLISE COMPARATIVA COM GLICERINA PADRÃO	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PNPB – Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

RPM – Rotação Por Minuto

PP – Polipropileno

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
1.1 JUSTIFICATIVA	14
1.2 OBJETIVOS.....	15
1.2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	15
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 Biodiesel	16
2.1.1 Histórico.....	16
2.1.2 Crescimento da indústria de biodiesel.....	17
2.1.3 Fabricação.....	18
2.2 Glicerina.....	22
2.2.1 Histórico.....	22
2.2.2 Propriedades	23
2.2.3 Produção	25
2.2.4 Uso e aplicações	26
2.3 Transesterificação	28
2.3.1 Reação de transesterificação.....	29
2.4 Processo de purificação da glicerina	30
2.4.1 Hidrolise ácida	31
2.4.1.1 Acido fosfórico.....	31
2.4.2 Meios adsorventes	32
2.4.2.1 Carvão ativado	33
3 METODOLOGIA	35
3.1 Planejamento experimental.....	36
3.2 Materiais utilizados	37
3.2.1 Reação de transesterificação.....	37
3.2.2 Separação de fases	38

3.2.3 Hidrólise ácida no laboratório.....	39
3.2.4 Adsorção física por carvão ativado.....	40
3.2.5 Filtração simples.....	41
4 RESULTADOS	43
4.1 Análise de teor de glicerol.....	47
4.2 Dificuldades encontradas na parte experimental	48
5 CONCLUSÃO.....	49
6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	50
7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	51
8 ANEXOS.....	58

INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje a busca por fontes de energias renováveis se tornou imprescindível, seja por fatores econômicos, ambiental ou por recurso limitado, um exemplo disso são os bicomcombustíveis. No Brasil, foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) para que o setor tenha um enfoque na geração de empregos, renda e desenvolvimento regional além de apoiar o avanço em pesquisas em fontes alternativas de energia, o biodiesel aparece como fonte de energia derivada da biomassa, visto que o país possui em torno de 50 usinas aptas a produzir e comercializar biodiesel, o que favorece a pesquisa e desenvolvimento no setor e por ter tradição no setor agrícola e clima favorável aparece como potência na produção do mesmo. Desde o início do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), em 2009 o Brasil produziu 8,2 milhões de metro cúbicos de biodiesel.

O biodiesel é produzido principalmente por uma reação de transesterificação onde triacilglicerídeos são convertidos em uma mistura de ésteres utilizando um álcool e um catalisador para estimular a reação. Como subproduto desta reação é gerado a glicerina, para cada 1000 quilos de biodiesel gerado na reação de transesterificação é gerada aproximadamente 100 kg de glicerina, uma quantidade considerável se tratando de subproduto. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, que é o caso da proveniente do biodiesel que deve conter pelo menos 95% de glicerol. A glicerina resultante deste processo contém água, álcool, sais e sabões e impurezas. O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. Por estes fatores relacionados ao grau de pureza, é necessário pesquisas e melhorias no desenvolvimento de estudos para a purificação, aplicação e uso deste subproduto (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Os setores da indústria que podem ser atendidos com o refino da glicerina bruta destacam-se os fármacos, alimentação de animais, cosméticos e outros ainda não explorados. Visto que, com tamanha produção de glicerina de biodiesel é preciso uma recuperação da mesma de forma que ela se enquadre nos padrões pedidos pelo mercado, a tendência é eliminar parte da produção de glicerina de outras fontes. Os processos realizados para obtenção e recuperação da glicerina com índice de pureza aceitável comercialmente se baseiam em extração e purificação, sendo que existem diversas metodologias para que se realizem tais procedimentos.

Os processos envolvidos para sua purificação incluem filtração, destilação a vácuo, descoloração e troca de íons para a remoção principalmente de sais utilizados como

catalisadores. No entanto, os tratamentos de purificação são de custo excessivamente elevados para pequenos e médios produtores nacionais de biodiesel.

Dessa forma surge a necessidade de pesquisas relacionadas a melhorias no processo de extração e da purificação, e qual setor da indústria esta glicerina irá suprir as necessidades exigidas, estudos aprofundados nas questões relacionados ao custo do processo, eficiência e tempo, analisar se melhorias serão possíveis em larga escala e se a glicerina obtida será competitiva no mercado mundial.

No presente trabalho foi estudada a produção da glicerina a partir do óleo de soja visando a maior produção de glicerina, para isto, um planejamento de experimentos foi utilizado para determinar quais são as variáveis que afetam mais o processo na produção de biodiesel e quais os níveis ótimos para atingir uma maior produção de glicerina.

1.1 JUSTIFICATIVA

Diante da crescente produção de biodiesel nos últimos anos incentivado por programas governamentais a questão da glicerina gerada como subproduto fez com que estudos direcionados encontrassem diferentes rotas para o tratamento da mesma aumentando assim seu valor comercial. Por este fato, o presente trabalho baseou-se nos processos de obtenção e extração da glicerina após a reação de transesterificação e na purificação da mesma, procurando sempre avaliar o desempenho e eficiência de cada processo, visando à melhoria dos mesmos para que se tornem viáveis economicamente. A ideia surgiu pelo fato do interesse do grupo em assuntos como extração, purificação e reaproveitamento de produtos. Por meios de experimentos práticos baseados na pesquisa teórica, o trabalho apresenta os resultados obtidos, de forma que possam apresentar alguma melhoria a ser utilizado na indústria.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVOS GERAIS

Identificar pontos a serem melhorados nos processos de purificação e extração e comprovar através de aplicações práticas a eficiência dos processos, assim como avaliar e comparar quais melhores condições do método extração com base em pesquisa bibliográfica.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Pesquisar qual melhor processo de extração da glicerina proveniente da produção de biodiesel para que se tenha um produto com uma menor quantidade de impurezas.
- Avaliar as variáveis que contribuem na maior produção de glicerina.
- Analisar a glicerina obtida como produto final e verificar a eficiência do processo de purificação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biodiesel

2.1.1 Histórico

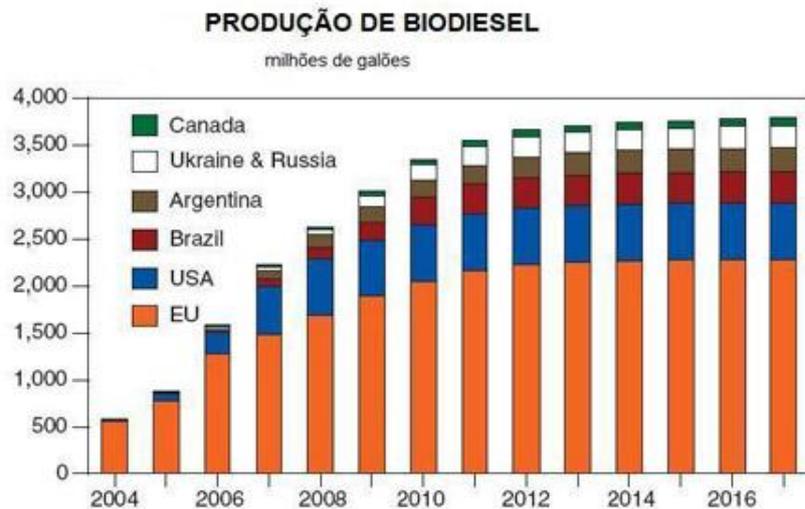
Rudolf Diesel desenvolveu um motor a diesel na época de 1890. No início, este motor conseguiria atuar em uma variação de combustíveis, como um deles o óleo vegetal. Em Paris no ano de 1890, foi lançado um motor a diesel com óleo de amendoim. (ACIOLI, 1994).

Em 1930 obteve-se a ideia de retirar os ácidos da glicerina, com intuito de deixar mais fina e, parecida com o produto proveniente do petróleo. No ano de 1937, foi apresentada uma patente da Bélgica com um éster etílico de óleo de palmiste, similar ao biodiesel atual. (ACIOLI, 1994)

Na Segunda Guerra Mundial, quando o fornecimento de combustível de petróleo foi estagnado, o óleo vegetal foi usado como combustível em vários países, incluindo o Brasil, Argentina, China, Índia e Japão. Entretanto, quando a guerra terminou o abastecimento de petróleo voltou novamente acessível, no qual o óleo vegetal combustível foi esquecido. Na década de 1970, o aumento do imposto no petróleo fez muitos países olharem para o óleo vegetal como um combustível secundário. Cientistas na Áustria, Estados Unidos, África do Sul e muitos outros países pesquisaram e descobriram que o óleo vegetal refinado poderia ser usado para o funcionamento de motores diesel. No entanto, eventualmente, a fraca qualidade do pulverizador de combustível causada pela espessura (viscosidade) do óleo vegetal causava danos aos motores. Em seguida, realizaram experiências para converter o óleo vegetal em biodiesel. O termo "biodiesel" foi utilizado pela primeira vez em 1980. (VAN GERPEN, 2005)

2.1.2 Crescimento da indústria de biodiesel

O biodiesel e outros biocombustíveis podem ajudar os países a reduzir sua dependência de combustíveis fósseis importados, e porque os biocombustíveis produzem menos poluição ao ar e menos emissões líquidas de carbono do que os combustíveis fósseis, os governos de todo o mundo tornaram-se interessados em promover a sua utilização. Governos emitiram mandados que requerem o uso de biocombustíveis e ofereceu créditos fiscais para a sua utilização. Como resultado, a produção de biodiesel cresceu rapidamente. Em 2004, havia 25 usinas de biodiesel nos Estados Unidos, e até 2009, o National Biodiesel Board listou mais de 200 fabricantes em seu site. A produção mundial de biodiesel cresceu de cerca de um bilhão de litros em 2001 para 6 bilhões de litros em 2006 (LOVATELLI, 2001), na figura 1 pode-se notar o crescimento mundial na produção de biodiesel ao longo dos últimos 12 anos.



Fonte: USDA, 2008 ¹

FIGURA 1: Crescimento mundial na produção de biodiesel

Por conta dos benefícios do biodiesel os cientistas estão pesquisando formas de produzir biodiesel utilizando novas matérias-primas que são menos limitados pela disponibilidade de terras. Há experimentos que visam à produção de combustível a partir de

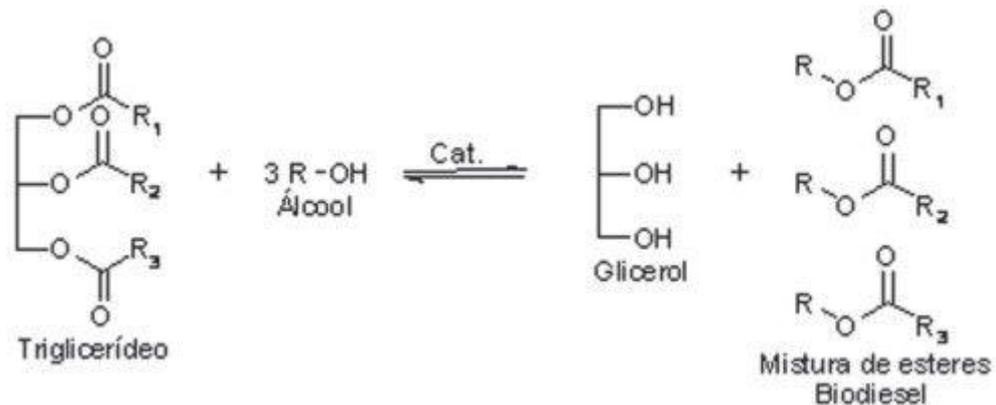
¹ USDA (United States Department of Agriculture). **Global Agricultural Supply and Demand: Factors Contributing to the Recent Increase in Food Commodity Price**. Disponível em: < <http://ers.usda.gov>. 2008 >. Acesso em: 15 de novembro de 2016.

matérias-primas não oleaginosas, como a biomassa de baixo custo, não comestíveis (resíduos agrícolas, resíduos da indústria de produtos de madeira) que pode ser convertido em uma substituição diesel.

É um processo bastante simples para converter óleo vegetal ou gordura animal em biodiesel, a conversão de matérias-primas celulósicas de combustível é mais complexa e tem um custo elevado. Para produzir um combustível de hidrocarbonetos, a biomassa é geralmente convertida em um gás sintético usando o calor elevado. Em seguida, o gás pode ser convertido em um líquido combustível para motores diesel.

2.1.3 Fabricação

Como já visto anteriormente o biodiesel é um biocombustível derivado de fontes renováveis como gorduras animais e óleos vegetais, ele é definido como um mono-álquil éster de ácidos graxos (VAN GERPEN, 2005). Obtido através de uma reação de transesterificação mostrada na figura 2, nesta reação os triglicerídeos sofrem uma transformação e se projetam em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (COSTENARO, 2011).



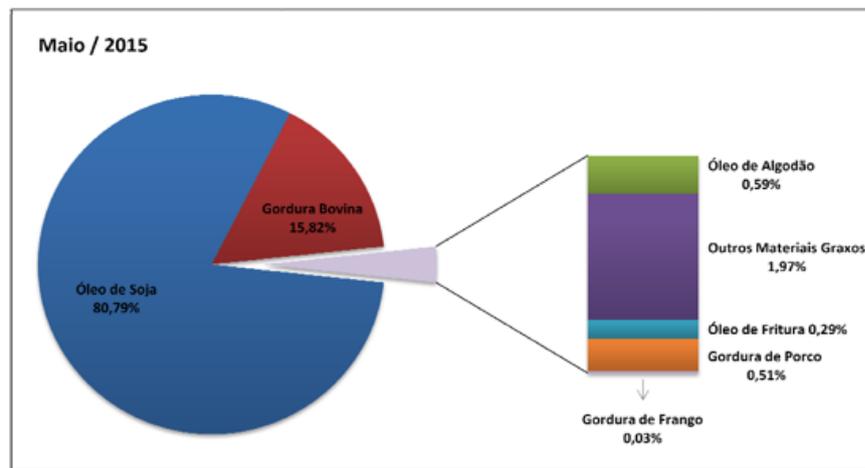
Fonte: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais com missão de Biodiesel ²

FIGURA 2: Reação de transesterificação

² ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – Disponível em: < www.abiove.com.br >. Acesso em: 20 de outubro de 2016.

A primeira etapa da reação de transesterificação é quando ocorre a conversão de triglicerídios em diacilglicerídios, que logo após é convertido em monoacilglicerídios que por sua vez se converte em glicerol.

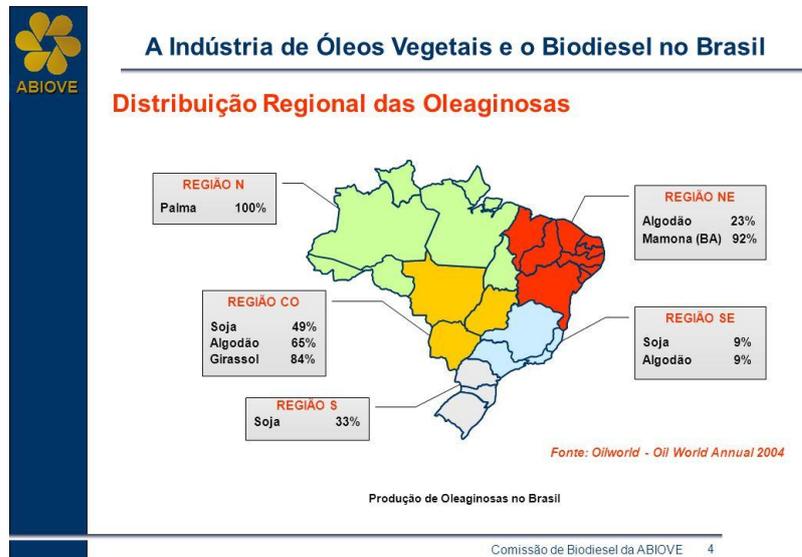
Os óleos vegetais (óleos de soja, algodão, mamona, dendê, girassol) é a matéria prima mais utilizada para a produção de biodiesel, visto que os óleos vegetais apresentam maior número de carbonos insaturados na cadeia. Óleo residual e gordura animal também podem ser utilizados na reação de transesterificação. Na figura 3 observa-se as quantidades de óleos utilizadas na produção de biodiesel em maio de 2015.



Fonte: Sociedade Nacional de Agricultura, 2015³
FIGURA 3: Óleos utilizados na produção de biodiesel

O Brasil produz cerca de 57 milhões de toneladas de soja por safra, é o segundo maior produtor mundial, é cultivado em todas as regiões do país, na figura 3 podemos ver a produção específica de cada região do país, em especial o óleo de soja é considerado o principal óleo para produção do biodiesel, levando em conta também sua disponibilidade. Além do óleo de soja refinado ser considerado como apropriado para ser utilizado como insumo para produção devido ao baixo teor de ácidos graxos livres (VUJICIC, 2010). Uma vez que ácidos graxos tendem a reagir com catalisadores que apresentam sítios básicos, o óleo de soja refinado, que já sofre uma neutralização prévia, geralmente apresenta baixo índice de acidez, o que o torna adequado para uso na transesterificação. Na figura 4 é possível observar a produção específica de cada região do país.

³ SNA. Sociedade nacional de agricultura. **Falta de matéria-prima e aumento dos custos afetam setor de graxarias**. Rio de Janeiro, RJ. Brasil; 25/02/2015. Disponível em: <http://sna.agr.br/falta-de-materia-prima-e-aumentodos-custos-afetam-setor-de-graxarias/>. Acesso em: 18 de setembro de 2016.



Fonte: Associação Brasileira das indústrias de óleos vegetais com missão de biodiesel⁴

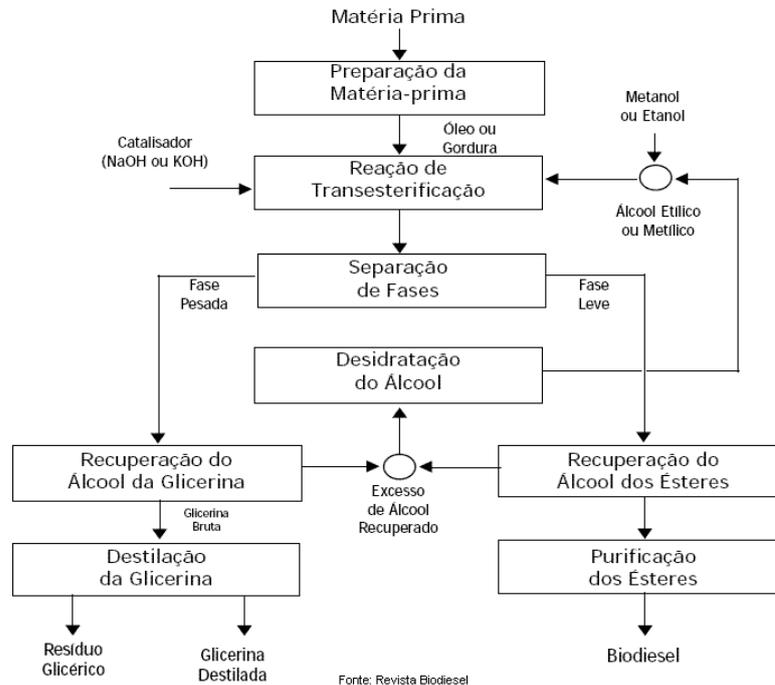
FIGURA 4: Distribuição regional das oleaginosas

Como o óleo, diversos alcoóis como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol ou álcool amílico podem ser utilizados para produção de biodiesel, a preferência e maior utilização ficam com o metanol e etanol que são majoritariamente empregados devido às suas propriedades físico-químicas, menor cadeia carbônica e com polaridade maior. Estes podem reagir rapidamente com os triacilglicerídeos e dissolver facilmente o catalisador. (SOLDI, 2009)

No mundo a maior parte de biodiesel produzido a partir da combinação de óleo de soja com metanol, mesmo tendo seu índice de toxicidade maior que o etanol, o custo de produção do metanol é mais barato e por este motivo a sua escolha é preferência. A figura 5 apresenta um fluxograma exemplificando a produção do biodiesel.

⁴ ABIOVE - Associação Brasileira das Industrias de Óleos Vegetais – Disponível em: < www.abiove.com.br >. Acesso em: 20 de outubro de 2016.

Fluxograma do Processo de Produção de Biodiesel



Fonte: Revista Biodiesel, 2008 ⁵

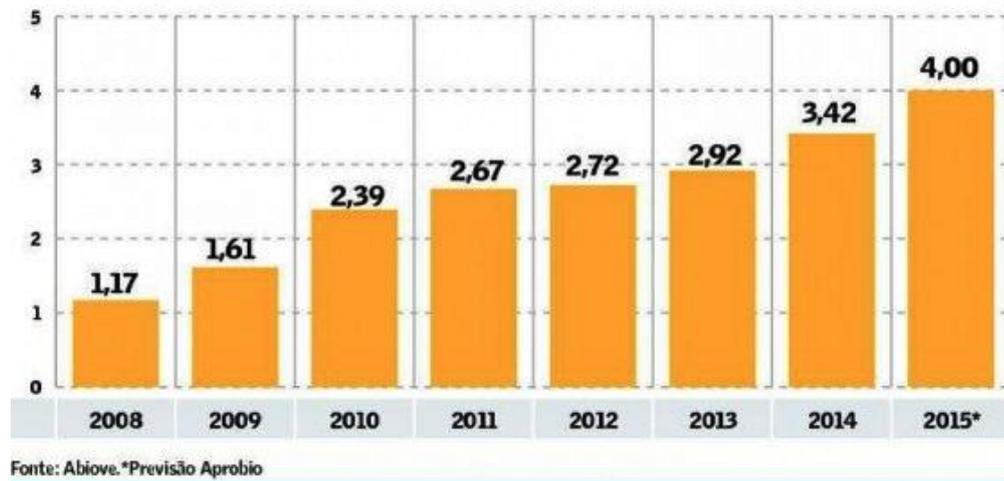
FIGURA 5: Fluxograma de produção do biodiesel

Com as pesquisas apoiadas pelo governo, a produção de biodiesel vem crescendo e é possível notar o crescimento a partir do ano de 2008, na figura 6 mostra como vem sendo a evolução da produção do biocombustível. Em maio de 2014 o governo brasileiro instalou uma medida provisória para aumentar a mistura de 5% para 6% do biodiesel ao óleo diesel vendido nas bombas a partir de 1º de julho, e para 7% em 1º de novembro.

⁵ REVISTA BIODIESEL. (s.d.). Disponível em: < <http://revistapesquisa.fapesp.br/2016/07/14/oleo-para-o-biodiesel/> >. Acesso em: 14 de outubro de 2016.

Biodiesel no Brasil

Evolução da produção do biocombustível (bilhões de litros)



Fonte: Associação Brasileira das indústrias de óleos vegetais com missão de biodiesel, 2015 ⁶

FIGURA 6: Evolução da produção de biocombustíveis

Com a crescente na produção de biodiesel, houve também um aumento no glicerol produzido no país, visto que o mesmo é gerado como subproduto da reação de transesterificação, com toda essa glicerina gerada a pesquisa por métodos de purificação abriu novos campos de estudos para melhor aproveitamento desse subproduto.

2.2 Glicerina

2.2.1 Histórico

A origem, estrutura química e a utilidade de glicerina são conhecidas há pouco mais de dois séculos. A glicerina foi descoberta acidentalmente em 1779 por K. W. Scheele, um químico sueco, enquanto ele estava aquecendo uma mistura de azeite. O químico acabou chamando a glicerina de "doce princípio da gordura". (PINHEIRO, 2011)

⁶ ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – Disponível em: < www.abiove.com.br >. Acesso em: 20 de outubro de 2016.

O imenso potencial de glicerina foi largamente inexplorado até Chevreul, o pioneiro investigador francês de gorduras e óleos, começou estudá-la no início do século 19.

Anos mais tarde, Pelouze, outro investigador francês, anunciou a fórmula empírica como CH_8O_3 . A fórmula estrutural aceita foi estabelecida por Berthelot e Lucea quase cinquenta anos depois, em 1883.

A glicerina não se tornou economicamente ou industrialmente significativa até Alfred Nobel inventar a dinamite em 1866, após vinte anos de experimentos. Nobel inventou e estabilizou com sucesso a nitroglicerina, um composto altamente explosivo, o que permitiu o manuseio e transporte seguro. A invenção da dinamite foi o impulso da glicerina em importância econômica e militar. (ARRUDA, 2007)

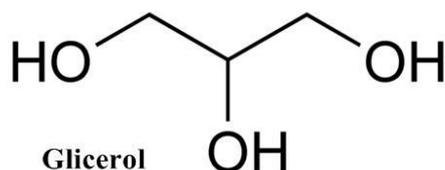
2.2.2 Propriedades

O glicerol (também conhecido como glicerina) é um subproduto importante no processo de fabricação de biodiesel. Em geral, para cada 100 quilogramas de biodiesel produzido, cerca de 10 quilogramas de glicerina bruta é gerada. Como a indústria de biodiesel está se expandindo rapidamente, um excesso de glicerina bruta é produzido, e levando em conta que ela tem um alto custo em seu processo de purificação para o uso nas indústrias de alimentos, farmacêutica, ou cosméticos, e por conta desta problemática os produtores de biodiesel tiveram que procurar métodos alternativos para purificação. Vários métodos de eliminação e utilização desta glicerina bruta foram testados, incluindo a combustão, compostagem, digestão anaeróbica, rações animais, termoquímicos, conversões biológicas para produtos de valor agregado.

Existem quatro tipos de glicerina que podem ser obtidas: a Bruta (contém muito catalisador da transesterificação, bastante etanol, água, ácido graxos e sabões); a Loira (a bruta após receber tratamento ácido, seguido de remoção dos ácidos graxos. Possui de 75 a 85% de glicerol. O restante é composto de sais, água e traços de etanol); Grau farmacêuticos (a loira após ser bidestilada a vácuo e tratada com absorventes. Tem mais de 99% de pureza); e Grau alimentício (completamente isenta de etanol, pode ser obtida pela hidrólise de óleos/gorduras). (BIODIESELBR, 2008)

O glicerol é classificado como um composto orgânico, líquido que pertence à função álcool, viscoso, incolor, inodoro, higroscópico (MOTA, 2009). O nome glicerina refere-se ao glicerol com pureza acima de 95% (APPLEBY, 2006), o “termo” glicerol é aplicado ao produto puro, podendo este nome variar de acordo com seu grau de pureza e refinamento

(APPLEBY, 2006), de acordo com União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o nome químico oficial é 1,2,3-propanotriol. Na figura 7 apresenta-se a fórmula do glicerol representada a seguir.



Fonte: Biodiesel BR, 2008 ⁷

FIGURA 7: Fórmula do glicerol

As principais propriedades físico-químicas do glicerol são apresentadas na figura 8.

Fórmula Química	C ₃ H ₈ O ₃
Massa Molar	92,09382 g mol ⁻¹
Densidade	1,261g cm ⁻³
Viscosidade	1,5 Pa S
Ponto de Fusão	18,2 ° C
Ponto de Ebulição	290° C
Calorias	4,32 kcal g ⁻¹
Ponto de Fulgor	160° C
Tensão Superficial	64 mN m ⁻¹
Coefficiente de Temperatura	-0,0598 Mn (mK) ⁻¹

Fonte: SOUZA, 2013 ⁸

FIGURA 8: Propriedades físico-químicas do glicerol

Trata-se de uma molécula reativa que pode ser submetida a todas as reações habituais dos alcoóis. Possui condições neutras ou alcalinas, o glicerol pode ser aquecido a 250 °C sem formação de acroleína. Os dois grupos de hidroxila primários são mais reativos

⁷ BIODIESELBR. **Glicerina, o tamanho do problema** – Ano1, nº3 – Fev/Mar – 2008

⁸ SOUZA. C. A. **Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual**. In: 6º CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA E ENERGIA NO MEIO RURAL. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2013.

do que o grupo hidroxila secundário interna. As reações com glicerol são, portanto, melhor conduzidas sob condições alcalinas ou neutras, com temperatura em torno de 180°C o glicerol alcalino começa a desidratar formando poligliceróis ligados por éter. Importante ressaltar que em temperatura ambiente o glicerol absorve rapidamente a água. Quando diluído é atacado por micro-organismos. Existem diversas metodologias já conhecidas para produção de glicerina, mas em função do aumento na demanda de biodiesel, o setor foi obrigado a pensar em rotas para a extração e purificação da mesma para que assim seu valor comercial se tornasse atraente economicamente.

2.2.3 Produção

A glicerina é um subproduto de quatro processos produtivos (APPLEBY, 2006), sendo eles um sintético a partir do polipropileno, outro relacionado à fabricação de sabão, um por meio de hidrólise para a produção de ácidos graxos, e por último a reação de transesterificação para produção de biodiesel que produz em torno de 10 % do total de biodiesel produzido.

Em função do aumento na demanda de biodiesel, o setor foi obrigado a pensar em rotas para a extração e purificação da mesma para que assim seu valor comercial se tornasse atraente economicamente.

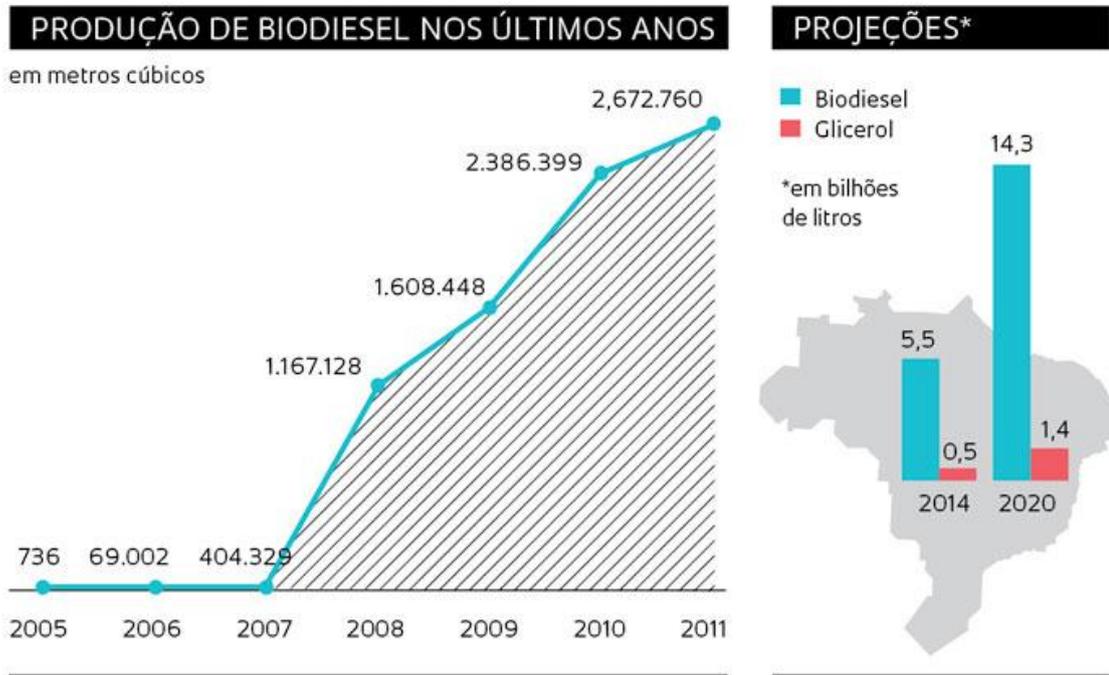
A chamada glicerina loira é o nome utilizado para caracterizar a glicerina obtida a partir da produção de biodiesel, onde a mesma sofre um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo. Em geral, esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos. (MOTA, 2009)

A glicerina purificada (grau farmacêutica) é um produto com percentual de pureza acima de 95 %, as indústrias que mais utilizam esta glicerina são a de cosméticos (48,9 %), alimentícia (24 %), farmacêutica (14, 5 %) e de tintas e vernizes (11,9 %) (ABIQUIM, 2008).

Apesar dessas características em sua forma pura, existem poucos estudos para sua utilização, tendo em vista que a mesma contém quantidades variáveis de sabão, álcool (metanol ou etanol), monoacilglicerol, diacilglicerol, oligômeros de glicerol, polímeros e água (FIORILLO, 2004).

Sendo assim, a utilização do glicerol será possível apenas após tratamento para purificação que incluem desde processos físicos como filtrações e destilações a vácuo, como processos químicos para a remoção de íons como K^+ e Na^+ , que foram utilizados

como catalisadores da reação para obtenção da mesma. Como apresentado na figura 9 a projeção mostra a quantidade de glicerol que estará sendo produzida em 2020, que terá um aumento significativo de 0,5 para 1,4 bilhões de litros.



Fonte: Revista Biodiesel, 2008⁹

FIGURA 9: Projeção de produção de glicerol

Na figura 9 é possível observar a glicerina gerada em função da produção de biodiesel, e com uma quantidade significativa e maior que a demanda, aplicações alternativas foram estudadas para a utilização do produto.

2.2.4 Uso e aplicações

As empresas vêm buscando alternativas para este excesso de glicerina. Muitas empresas estão estocando o produto, a fim de encontrar uma finalidade viável, uma vez que

⁹ REVISTA BIODIESEL. (s.d.). Disponível em: < <http://revistapesquisa.fapesp.br/2016/07/14/oleo-para-o-biodiesel/> >. Acesso em: 14 de outubro de 2016.

o produto não pode ser descartado livremente no meio ambiente, devido este composto ser altamente poluidor.

Com o crescimento da oferta da glicerina, o mercado de sorbitol poderá ser substituído pelo glicerol nas aplicações de drogas, cosméticos e outros, aumentando a demanda de glicerina de biodiesel. Outro mercado relevante é a aplicação de glicerol para síntese de moléculas de alto valor agregado, como por exemplo, a produção de polímeros, ou na utilização na fabricação do propanodiol (BIODIESELBR, 2008).

O grande aumento na produção do biodiesel e conseqüentemente da glicerina, fez com que o preço deste coproduto caísse consideravelmente, tendo em vista que a demanda no mercado é relativamente menor que a produção. A decadência da glicerina pode ser evidenciada no mercado internacional onde o preço da tonelada reduziu no período de 1995-1998, com uma tendência de queda ainda maior. Esta queda provocou o fechamento de várias fábricas de glicerina sintética na Europa e Estados Unidos, pois do ponto de vista econômico, para as indústrias farmacêuticas e de cosméticos a utilização da glicerina oriunda do processo de fabricação do biodiesel é muito mais interessante (SILVA; GONÇALVES; MOTA, 2007).

A glicerina produzida pelo processo tradicional de saponificação é de melhor qualidade do que a originada na produção de biodiesel. Esta diferença deve-se ao elevado grau de impurezas presentes nesta última. Esta situação alterou-se em 2008. Neste ano o preço da glicerina obtida por saponificação voltou a subir. (BIODIESEL, 2008)

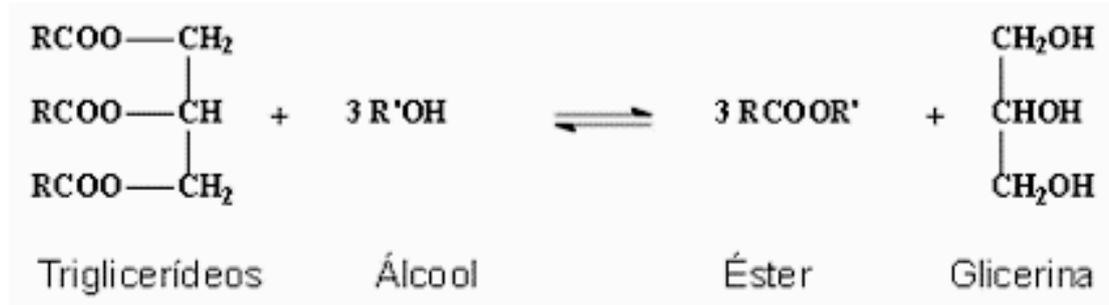
Demonstra-se que, com o uso dos equipamentos e técnicas apropriados, a glicerina bruta, pela quantidade e variedade de produtos que é capaz de fornecer, no qual é considerado muito mais a uma matéria prima nobre, como por exemplo, o petróleo, que precisa ser refinado para ser consumido, do que com um resíduo de produção (BONI, 2008).

A glicerina, após a purificação, é utilizada como aditivos na indústria alimentícia, na farmacêutica, de cosméticos e até na fabricação de tabaco por dar resistência às fibras que são as mais conhecidas. Pode ser empregada também na indústria têxtil, na fabricação de tintas, explosivos, detergentes, pesticidas. Além de poder produzir polióis, adesivos, regeneração de filmes de celulose, papel, solventes, fluidos hidráulicos, resinas.

No Brasil, uma recente novidade é o uso da glicerina para produzir o propeno, resina obtida até aqui de derivados de petróleo e utilizada para fazer polipropileno (PP). (OLIVEIRA, 2008)

2.3 Transesterificação

O termo transesterificação é utilizado para descrever uma reação orgânica figura 10 na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (URIOSTE, 2004).



Fonte: Embrapa, 2008 ¹⁰

FIGURA 10: Reação orgânica de transesterificação

A transesterificação é um dos processos para a produção do biodiesel, é a reação de um óleo vegetal com um álcool simples, em geral, metanol ou etanol.

Essa reação é de caráter reversível, sendo necessário um excesso de álcool na reação (1:6 molar) para aumentar o rendimento e permitir a formação de uma fase separada de glicerol. O álcool mais utilizado na obtenção do biodiesel é o metanol, que promove melhores rendimentos, e há menor formação de sabões, por ser um álcool anidro, uma vez que a água é um dos agentes causadores de reações paralelas de saponificação, consumindo o catalisador e reduzindo a eficiência da reação de transesterificação. (EMBRAPA, 2008)

É importante ressaltar a escolha do álcool, etanol ou metanol, no caso, o metanol é vantajoso, permite a separação espontânea do glicerol, o processo empregado é mais simples e o rendimento é alto empregando tanto metóxidos quanto hidróxidos de sódio ou potássio. (VICENTE, 2004)

Um ponto negativo para o metanol é que o mesmo apresenta elevada toxicidade. A transesterificação utilizando o etanol é mais trabalhosa, pois o uso do álcool etílico, mesmo que anidro, implica em problemas na separação do glicerol do meio reacional.

¹⁰ EMBRAPA, Empresa brasileira de informação tecnológica. **Glicerol**. 2012. Disponível em < <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html> > . Acesso em: 17 de novembro de 2016.

A reação pode ser catalisada por bases (NaOH, e KOH), ácidos (HCl, H₂SO₄ e HSO₃-R) ou enzimas (lipases). Ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos.

O catalisador mais utilizado é o hidróxido de sódio (NaOH), os catalisadores básicos aceleram a reação em torno de 4 mil vezes a mais que catalisadores ácidos e para que a reação ocorra satisfatoriamente o indicado é utilizar cerca de 0,5% em relação ao peso do óleo.(EMBRAPA, 2008)

A catálise básica homogênea é a mais empregada comercialmente, devido a ser mais viável economicamente a partir desta reação que as moléculas principais dos óleos e gorduras, os triacilgliceróis, são separados em ácidos graxos e glicerina (LARSEN, 2009).

Embora a transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos seja uma reação relativamente simples, que ocorre a pressão atmosférica e temperaturas amenas (25 a 70 °C aproximadamente), vários parâmetros tais como tipo de catalisador, razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura, agitação e pureza dos reagentes influenciam tanto o curso da reação quanto o processo de separação entre o glicerol e os ésteres monoalquílicos. (GARCIA, 2006)

2.3.1 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação deve ser conduzida em um reator com agitação, porém uma agitação muito rápida pode provocar a formação de sabão, podendo dificultar sua separação.

A temperatura do processo pode variar até 70 °C, para que não haja desprendimento do álcool por evaporação. Em geral temperaturas fixadas em 45° apresentam bons rendimentos para o processo, porém quanto maior a temperatura, menor é o tempo de reação. Uma mistura entre o álcool e o catalisador deve ser preparada e adicionada ao óleo previamente aquecido. O tempo reacional pode variar conforme a solução, matéria prima e catalisadores utilizados, mas a reação é considerada completa quando há um retorno à coloração original após o escurecimento da mistura.

A decantação da mistura deve ser feita para que ocorra a separação das fases, sendo a fase superior correspondente ao produto principal, o biodiesel, e a fase inferior, encontra-se glicerina (subproduto da reação), resíduo de catalisador, excesso de álcool que

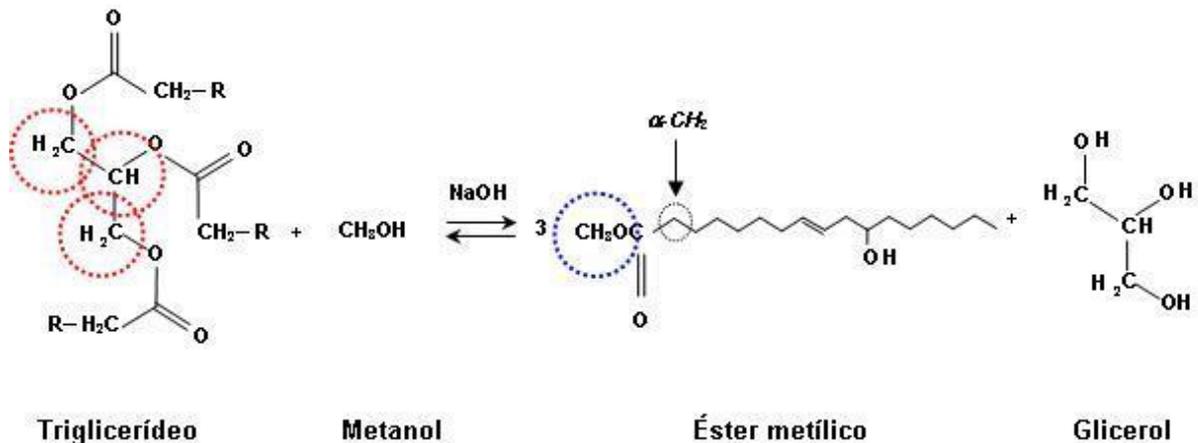
não reagiu, água, sabão formado durante a reação e alguns traços de ésteres e glicerídeos. (EMBRAPA, 2008)

2.4 Processo de purificação da glicerina

Para a glicerina tornar-se economicamente viável é necessário ser purificada, para a retirada de impurezas oriundas do processo de produção do biodiesel.

Diferentes métodos têm sido usados para purificar a glicerina, tais como neutralização, remoção de metanol, destilação a vácuo, resinas de troca iônica, adsorção, adsorção por carvão ativado, membranas de separação e centrifugação.

Apesar de glicerol gerado na reação, éster metílico e impurezas do catalisador ainda estão presentes no produto. A reação utilizando metanol e hidróxido de sódio pode ser vista conforme figura 11.



Fonte: ABQ - Química orgânica, 2007 ¹¹

FIGURA 11: Reação de transesterificação (hidróxido de sódio + metanol – catalisador básico)

Após a reação de transesterificação o método convencional de purificação da glicerina consiste na adição de solução ácida à glicerina bruta para eliminar impurezas orgânicas, seguida de filtração dos ácidos graxos formados.

¹¹ ABQ - Associação Brasileira de Química – Reação de Transesterificação. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/> >. Acesso em 20 de setembro de 2016.

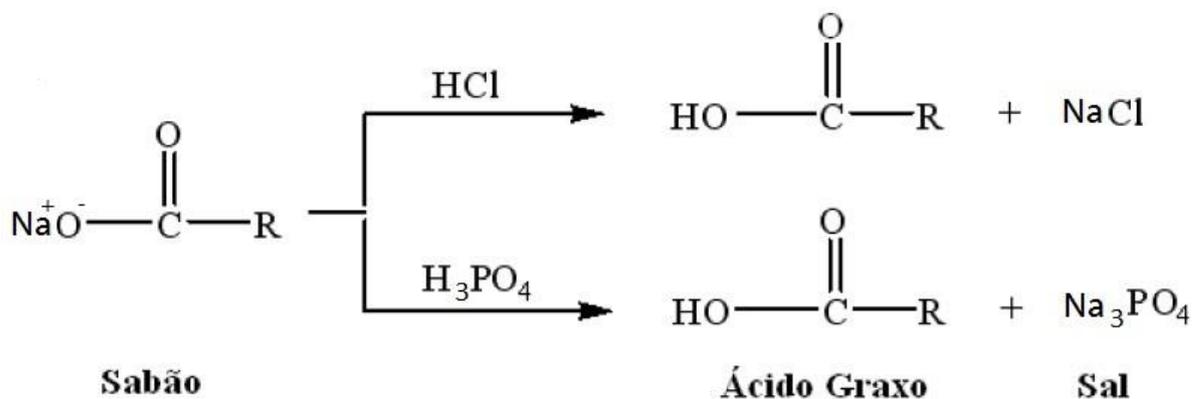
2.4.1 Hidrólise ácida

A palavra hidrólise significa decomposição pela água. Para que essa reação seja rápida e completa é indispensável um catalisador, seja básico, ácido ou enzimas.

A hidrólise se aplica, entre outras reações, na saponificação de ácidos graxos e outros ésteres, quebra de proteínas, etc. Por conveniência, tem-se considerado como hidrólise a reação onde um álcali é utilizado no lugar da água. (COSTENARO, 2009)

2.4.1.1 Ácido fosfórico

O ácido fosfórico na extração líquido-líquido conforme figura 12 é utilizado para purificação do glicerol. Em uma solução de H_3PO_4 a 85% é adicionado à glicerina bruta extraída do processo de transesterificação e em uma segunda fase, o meio é agitado com aquecimento para completa homogeneização no qual se obtém da conversão de produtos saponificados (sabão) em ácidos graxos livres e consequente separação da mistura em três fases distintas distribuídas em fosfato de sódio no fundo da mistura glicerina e metanol no meio e ácidos graxos livres no topo.



Fonte: SOUZA, 2013 ¹²

FIGURA 12: Hidrólise ácida do sabão, formando ácidos graxos e sal de NaCl ou Na_3PO_4 .

¹² SOUZA, C. A. **Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual.** In: 6º CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA E ENERGIA NO MEIO RURAL. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2013.

Mesmo após a separação das fases, impurezas e resíduo do ácido fosfórico ainda estão presentes na glicerina, a alternativa é a utilização de agentes adsorventes para obter um rendimento significativo no teor de glicerol final.

2.4.2 Meios adsorventes

Adsorventes são partículas sólidas porosas que retêm moléculas na superfície utilizadas no processo de adsorção. Há uma variedade de adsorventes, entre os mais são utilizados adsorventes micro porosos como carvão ativado, filtros poliméricos, sílica e alumina ativada. (RUTHVEN, 1984)

Os materiais adsorventes, normalmente empregados, são de partículas sólidas amorfas, possuindo uma estrutura com poros de diâmetro variável (AGUIAR; NOVAES, 2002).

A purificação quando utilizados agentes adsorventes alcança resultados desejados, pois utiliza adsorventes que eliminam a necessidade de utilizar água no processo, além de não gerar nenhum efluente líquido. Alguns estudos mostraram que a utilização destes adsorventes permite a sua reutilização, dependendo da sua capacidade de adsorção (FACCINI, 2008).

A adsorção é considerada um processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) (RUTHVEN, 1984).

Na a adsorção, retêm-se substâncias na superfície ou região limite entre as duas fases. O caso mais comum é quando uma das fases é sólida e a outra líquida ou gasosa. (CARUBELLI, 2010).

A interação entre o meio e a superfície do adsorvente resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido. As ligações envolvidas, a adsorção pode ser classificada em: adsorção física e adsorção química (CURBELO, 2002).

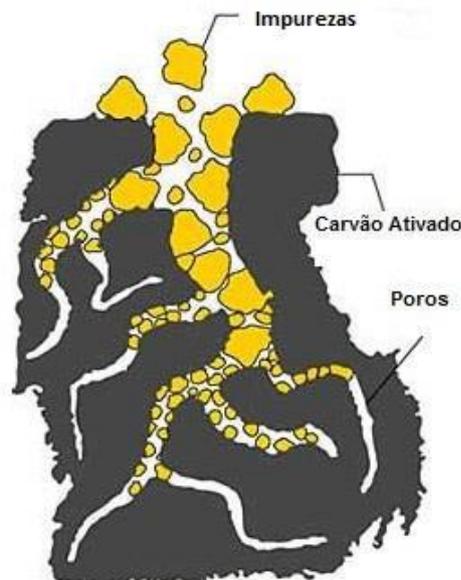
Na adsorção, os resultados que ocorrem entre o adsorvente e o meio são relativamente fracos envolvendo, principalmente, interações de Van der Waals. Já na adsorção química o contato entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente é muito mais intensa, quase tão forte, quanto à de uma reação envolvendo ligação química. As interações são mais específicas e mais fortes do que as forças de adsorção física e são limitadas à cobertura monocamada (CURBELO, 2002).

Em substituição à etapa de lavagem, a adsorção desponta como uma técnica promissora para a remoção dos contaminantes presentes no biodiesel, devido ao seu baixo custo, simplicidade de projeto e operação, e também devido à seletividade de alguns adsorventes (VASQUES 2010).

O processo de adsorção pode ser reversível, na maioria dos casos. Considera-se que o processo é reversível quando a substância adsorvida pode ser dissolvida, até que se estabeleça um estado de equilíbrio.

2.4.2.1 Carvão ativado

O carvão ativado é um adsorvente com grande quantidade de microporos (figura 13) que podem ser de várias origens de materiais carbonáceos, incluindo madeira, hulha, lignina, casca de coco, açúcares etc. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. A estrutura do carvão ativado é basicamente constituída por uma base grafítica em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais. (GUILARDUCI, 2006)



Fonte: Natural Tec – Carvão Ativado , 2010 ¹³

FIGURA 13: Imagem ilustrativa do carvão ativado

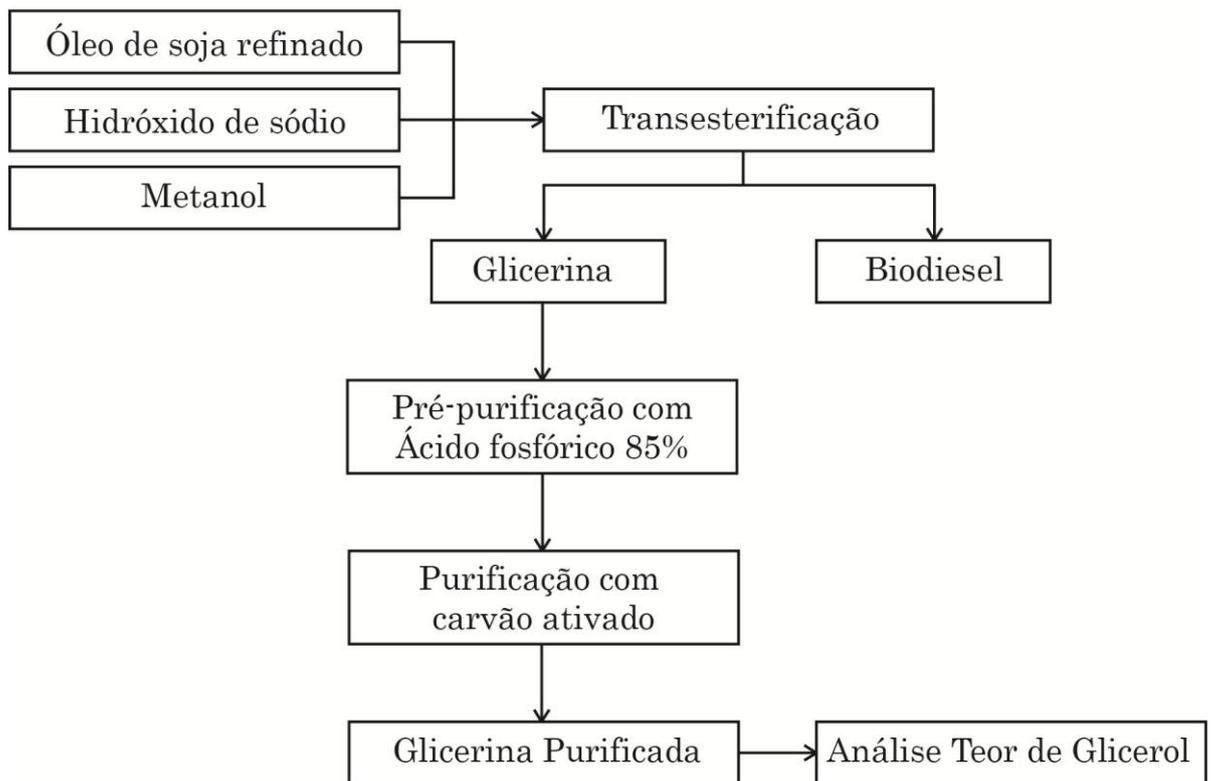
¹³ CARVÃO ATIVADO CARBONAT. 2016. Disponível em: <<http://www.naturaltec.com.br/Carvao-Ativado.html>>. Acesso em: 25 de outubro de 2016.

Na figura 13 é possível observar a diferença de tamanho das impurezas em relação aos poros, tal diferença ajuda na eficiência no processo de purificação, podendo reter uma quantidade significativa de matéria indesejada, principalmente orgânica.

O carvão ativado apresenta poro de diâmetro entre 40 e 5.000 Angstroms equivalente a 0,004 μm a 0,5 μm (MUCCIACITO, 2006).

3 METODOLOGIA

Com base na pesquisa bibliográfica de técnicas de extração e purificação de glicerina, foram selecionadas algumas rotas com o objetivo de aplicá-las em laboratório instituindo a elas melhorias possíveis, tendo em vista alterações de concentrações e parâmetros principais, para que melhorem a eficiência. A rota escolhida é descrita no fluxograma a seguir.



Fonte: Autor, 2016.

FIGURA 14: Fluxograma de processo

Os parâmetros principais a serem alterados foram escolhidos diante de um planejamento experimental, o qual definiu os valores mínimos e máximos para obter uma sensível variação nos resultados finais para considerações notáveis.

3.1 Planejamento experimental

Foi realizado planejamento experimental a fim de determinar os resultados, diante da modificação dos padrões que mais afetam a produção de glicerina. Para isso foi feito um planejamento experimental em dois níveis, ou seja, com duas variáveis (ou fatores) controladas, sendo elas a temperatura e a quantidade em massa do catalisador (hidróxido de sódio).

Com essas alterações, obteve-se a variável resposta como a massa de glicerina produzida.

Realizaram-se os experimentos em diferentes níveis desses fatores, sendo neste trabalho a utilização do tipo 2^k , onde “k” é o número de fatores e “2” é o nível escolhido. Com isso realizaram-se experimentos em que foi possível observar tendências importantes para a realização de investigações posteriores (SILVA, 2008, p. 14).

Sendo assim, com as duas variáveis estudadas, foram realizados $2^2 = 4$ experimentos, em duplicatas, o que ocasionou 8 resultados finais.

Realizaram-se todas as reações de transesterificação com 140 ml de metanol e variou-se a concentração de NaOH em escamas de 1,5g e 2,5g e temperatura de 45°C e 65°C medidas em termômetro de mercúrio.

TABELA 1: Planejamento de experimentos

	Temperatura (°C)		NaOH (g)	
	-	+	-	+
	45	65	1,5	2,5

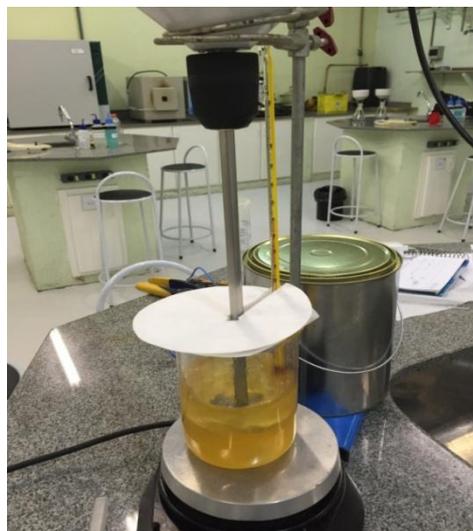
Experimento	Temperatura	NaOH
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

3.2 Materiais utilizados

Agitador mecânico, óleo de soja, béqueres de 1 L, 100ml e 50ml, funil de separação de 1 L, chapa aquecedora, hidróxido de sódio em escamas, ácido fosfórico 85%, carvão ativado e papel de filtro.

3.2.1 Reação de transesterificação

Para a reação de transesterificação, foi colocado 500g de óleo de soja refinado (massa molar de 861,54 g·mol⁻¹ e densidade de 0,92 kg/m³) em um béquer de 1L, adicionou-se uma solução de 140 ml de metanol, com base na sua densidade de 0,792g/mL e massa molar 32 g/mol, consideramos uma proporção 1:6 em razão molar com o óleo utilizado, adicionou-se 1,5g de hidróxido de sódio e sob aquecimento a 45°C em uma chapa aquecedora, sob agitação constante a 650RPM, e com medição de temperatura constante com termômetro de mercúrio. A mistura ficou sob agitação durante 30 minutos (FERRARI, 2005). Aos 10 minutos observou-se separação de duas fases, como pode ser observado na figura 15, onde a superior apresenta aspecto translúcido e a inferior aspecto mais viscoso. A mistura manteve aspecto opalescente e amarelado durante todo o processo. A conversão dos ésteres ocorre entre 5 e 10 minutos de reação, estabilizando-se após 30 minutos. (FERRARI, 2005)



Fonte: Autor, 2016.

FIGURA 15: Reação de transesterificação realizada em laboratório.

Na figura 15 mostra como foi adaptado um papel filtro para que impedisse o óleo quente de espirrar.

As reações foram feitas em dois dias, no primeiro foram realizadas as duplicatas para 1,5g de hidróxido de sódio em metanol, e no segundo dia as reações com 2,5g do catalisador na solução.

3.2.2 Separação de fases

Logo após a reação de transesterificação, o equipamento foi desligado e a mistura foi transferida rapidamente para um funil de separação, para decantação das fases e posterior separação, conforme mostra figura 16.

No momento em que a mistura é colocada no funil, ela volta a ficar em uma única fase, porém após alguns minutos a mesma se separa como é visto na figura 16.



Fonte: Autor, 2016.

FIGURA 16: Separação de fases

Na fase superior, com densidade menor estão os ácidos graxos, gorduras, sabões e pré-biodiesel. A fase inferior é composta pela glicerina bruta, ou também chamada de glicerina loura.

As separações foram realizadas 03 dias depois da mistura ser colocada no funil de 1L, ou seja, as amostras ficaram em repouso por três dias e todas as oito separações foram realizadas no mesmo dia.

A glicerina loura foi coletada em béqueres de 100 ml como mostra figura 17.



Fonte: Autor, 2016.

FIGURA 17: Extração de glicerina bruta

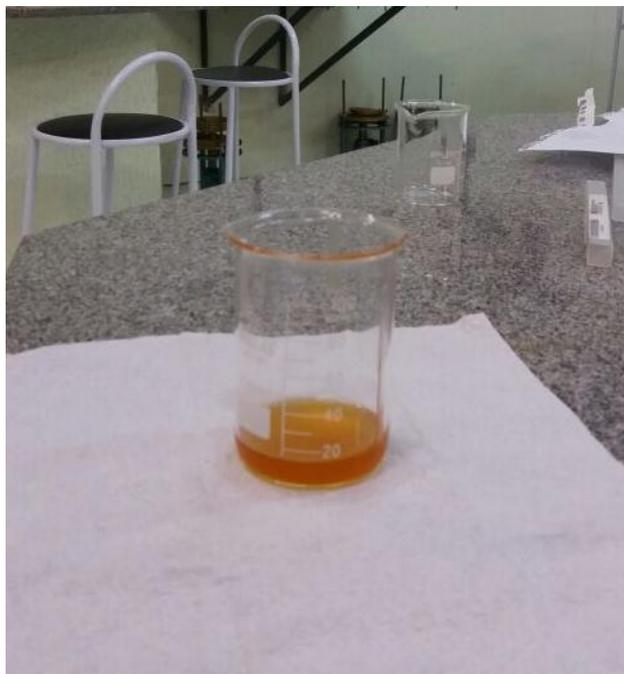
As amostras colhidas de glicerina bruta eram viscosas, dificultando o processo de separação.

Após separação, as amostras foram deixadas sob bancada para resfriamento natural, aguardando a hidrólise ácida.

3.2.3 Hidrólise ácida no laboratório

Foi adicionado o ácido fosfórico (H_3PO_4), 85% em todas as amostras de glicerina bruta obtidas. Utilizou-se 10ml de ácido em todas as amostras. Aqueceu-se a mistura sob

agitação magnética por 30 min a 65°C, e logo após, a amostra (figura 18) foi colocada em repouso com aquecimento por mais 30 min.



Fonte: Autor, 2016.

FIGURA 18: Hidrólise ácida da glicerina com ácido fosfórico

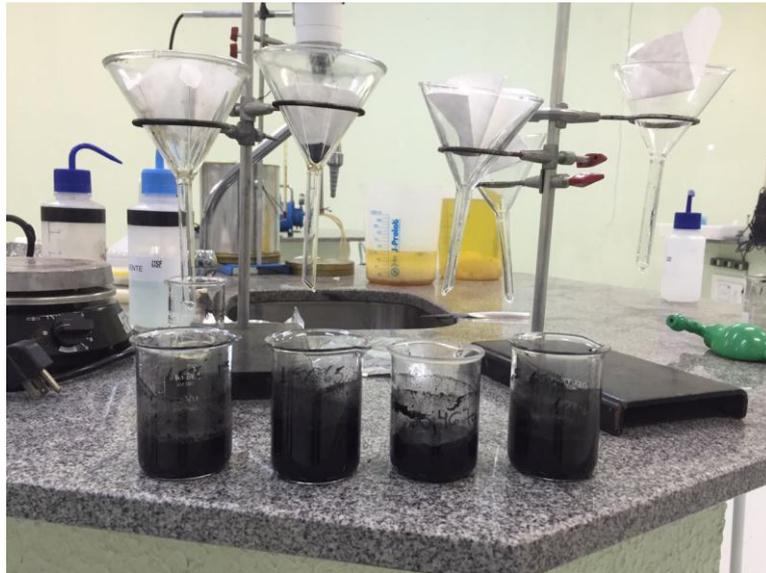
O tempo de repouso foi igual para todas as amostras, e foi essencial para que houvesse nítida, apesar de mínima, separação das três fases necessárias para que conseguisse ser realizada a adsorção por carvão ativado.

3.2.4 Adsorção física por carvão ativado

Após repouso de uma semana a amostra foi submetida à separação da fase mediana. Para isso, a fase superior, composta por ácidos graxos, foi retirada com pipeta de Pasteur, e descartada, para em seguida haver a retirada da segunda fase, ou fase mediana.

A segunda fase, composta por glicerina e metanol, foi colocada em béqueres de 100 ml, também com pipeta de Pasteur. A terceira fase, fosfato de sódio, ou corpo de fundo também foi descartada.

Adicionou-se 0.3 g de carvão ativado e agitou-se a amostra, até mistura completa da solução, como mostra figura 19.



Fonte: Autor, 2016.

FIGURA 19: Amostras de carvão em repouso

A amostra ficou em repouso por 03 dias e depois foi filtrada em funil e papel filtro pregueado.

3.2.5 Filtração simples

Foram montados em um suporte universal com argolas, funis de filtração simples, com papel filtro pregueado, para que fosse colocada uma amostra em cada funil. Toda a mistura de glicerina e carvão foi colocada no funil e foi esperado 05 dias para obtenção da glicerina filtrada. A amostra obtida tinha característica translúcida e viscosa como pode ser visto na figura 20.



Fonte: Autor, 2016.

FIGURA 20: Glicerina final obtida

Após a verificação e obtenção de todas as amostras, as mesmas foram cobertas com papel alumínio, e guardadas em dessecador para evitar contato com a umidade e ambiente.

4 RESULTADOS

Nas etapas citadas anteriormente, obteve-se oito amostras de glicerina loura, sendo quatro duplicatas. Durante a reação a temperatura foi verificada constantemente, porém sofreu variação de 5° para mais ou para menos.

As amostras foram colhidas após três dias para separação de fases, para que então fosse feita a hidrólise ácida.

O ácido fosfórico foi medido em proveta volumétrica e as amostras colocadas sob aquecimento constante. A temperatura foi medida em todo o processo e houve alteração de 5° para mais ou para menos, devido a dificuldade de adaptação da chapa aquecedora. Foi observado que após o repouso sem aquecimento, duas fases ficavam de fácil visualização, e uma terceira de corpo de fundo.

Para que a fase mediana fosse retirada, as amostras foram deixadas em repouso, nesta etapa já foi possível perceber que as amostras obtidas a partir da reação com menor quantidade de catalisador, isto é, 1,5 g de hidróxido de sódio, foram as com maior rendimento visível, em relação as outras. Neste momento, a amostra estava turva e amarelada.

Após a adição do carvão ativado, e breve agitação para possível homogeneização, notou-se imediata aglutinação de partículas, e ao fundo foi visto uma solução transparente. A amostra repousou por mais três dias como preparação para filtração.

Na etapa, de filtração, foi colocado a solução de glicerina bruta e carvão ativado em pó, porém a amostra não foi filtrada imediatamente devido a grande aglutinação de impurezas no carvão. O sistema de filtração ficou montado por cinco dias, para que se obtivesse o máximo de glicerina filtrada.

O béquer de 100 ml foi pesado ao início do experimento, e foi anotado valor de 45,55g. Todas as amostras foram coletadas em béqueres semelhantes, portanto o peso citado foi considerado para todas elas.

Os béqueres com a glicerina filtrada foram pesados e realizou-se uma comparação entre os valores, que pode ser verificado na tabela 2.

TABELA 2: Resultados dos ensaios realizados em laboratório

RESULTADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO			
EXPERIMENTO	DUPLICATAS	MATÉRIAS-PRIMAS	GLICERINA GERADA
1	1.A	500 g de Óleo de Soja 140 mL de Metanol 2,5 g de NaOH 65 ° C	10,786 g
	1.B	500 g de Óleo de Soja 140 mL de Metanol 2,5 g de NaOH 65 ° C	8,971 g
2	2.A	500 g de Óleo de Soja 140 mL de Metanol 2,5 g de NaOH 45 ° C	28,284 g
	2.B	500 g de Óleo de Soja 140 mL de Metanol 2,5 g de NaOH 45 ° C	17,919 g
3	3.A	500 g de Óleo de Soja 140 mL de Metanol 1,5 g de NaOH 65 ° C	45,866 g
	3.B	500 g de Óleo de Soja 140 mL de Metanol 1,5 g de NaOH 65 ° C	45,855 g
4	4.A	500 g de Óleo de Soja 140 mL de Metanol 1,5 g de NaOH 45 ° C	34,503 g
	4.B	500 g de Óleo de Soja 140 mL de Metanol 1,5 g de NaOH 45 ° C	31,713 g

Fonte: Autor, 2016.

Na tabela 2 é possível observar a quantidade de glicerina gerada em cada experimento relacionando todas as medidas e quantidades utilizadas nos procedimentos,

para melhor visualização do resultado quantitativo em gramas de glicerina obtida foi montada a tabela 3.

TABELA 3: Quantidade da glicerina gerada em função das duas variáveis (temperatura e NaOH)

Temperatura (°C)	NaOH (g)	Rendimento Quantitativo de Glicerina (g)
45	2,5	28,284
45	2,5	17,919
45	1,5	34,503
45	1,5	31,713
65	2,5	10,786
65	2,5	8,971
65	1,5	45,866
65	1,5	45,855

Fonte: Autor, 2016.

Após obtenção dos pesos, por diferença entre peso do béquer final e peso do béquer inicial, como visto nas tabelas acima, foi calculado o rendimento de cada experimento pela razão entre a quantidade de glicerina obtida e a quantidade do óleo utilizada para cada experimento.

A análise dos resultados tabela 4, foi essencial para que fosse possível confrontar os resultados dos rendimentos obtidos com o rendimento da literatura (EMBRAPA, 2008).

TABELA 4: Rendimento de glicerina

EXPERIMENTO	DUPLICATAS	Temperatura (°C)	Massa de NaOH (g)	Rendimento de Glicerina (Peso da Glicerina / Peso do Óleo)
1	1.A	65	2,5	2,16 %
	1.B	65	2,5	1,79 %
2	2.A	45	2,5	5,66 %
	2.B	45	2,5	3,58 %
3	3.A	65	1,5	9,17 %
	3.B	65	1,5	9,17 %
4	4.A	45	1,5	6,10 %
	4.B	45	1,5	6,34 %

Fonte: Autor, 2016.

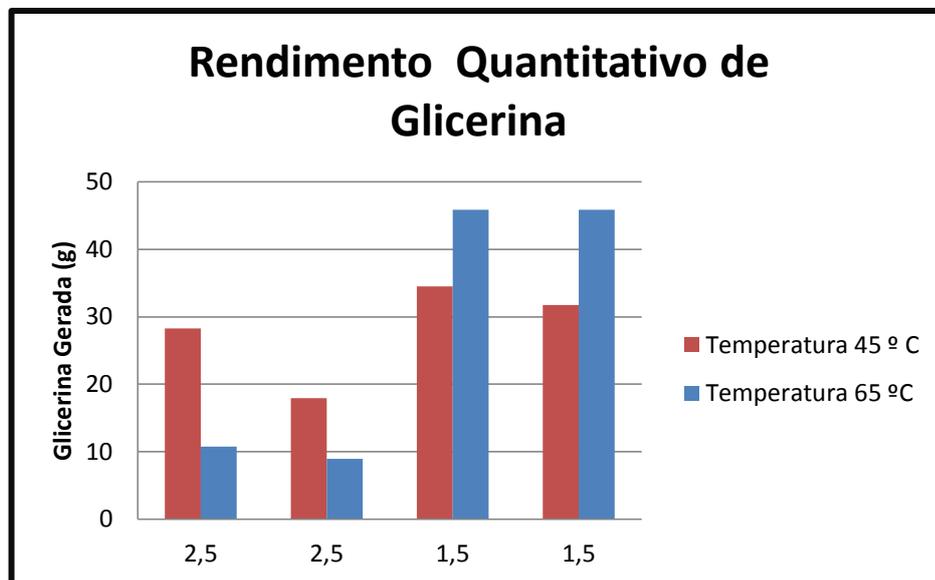
Pelos resultados citados nas tabelas 2 e 4, pode-se observar que houve uma diferença discrepante entre as duplicatas chamadas anteriormente, de 3° e 4° experimento.

Essa diferença notada pode ser explicada pelo fato de que no 4° experimento foi utilizada outra solução de metanol, pois o reagente reservado pela faculdade não foi suficiente para realização dos quatro experimentos no primeiro dia.

As amostras foram pesadas em uma única balança analítica e por uma mesma pessoa. Ao término das pesagens, as mesmas foram fechadas com papel alumínio para que fosse evitada a reação com a umidade do ar.

Abaixo, pode ser estudado o gráfico comparativo e quantitativo de glicerina filtrada obtida nas oito amostras.

Com os resultados obtidos, avaliou-se que com a temperatura de trabalho a 65°C e 1,5g de catalisador gerou melhor rendimento de massa conforme podemos observar na figura 21.



Fonte: Autor, 2016.

FIGURA 21: Gráfico de rendimento quantitativo de glicerina gerada

Pode-se explicar que com o aumento da temperatura no sistema a reação aconteceu mais rapidamente, sendo considerado também a menor concentração de NaOH utilizado, de 0,5% em gramas em relação ao peso do óleo, houve uma menor reação de saponificação, o que foi visível durante o experimento. Sendo assim, a rapidez da reação com baixa concentração de catalisador, foi o ponto ótimo para obter-se maior rendimento no experimento.

Nas amostras de glicerina obtidas a partir da reação com maior quantidade de catalisador, foi notado maior viscosidade em comparação às obtidas com menor quantidade de hidróxido de sódio. Em contrapartida, a quantidade final e gramas segue a linha oposta.

Foi realizado uma análise de parâmetros físico-químicos para comparação com os resultados em laudo oficial de uma glicerina padrão. Para esses testes foi utilizada a amostra 3.B, citada na tabela 2, e os resultados obtidos foram organizados na tabela 5 abaixo.

TABELA 5: Análise comparativa com glicerina padrão

ANÁLISE COMPARATIVA DE ASPECTOS FÍSICOS COM GLICERINA PADRÃO		
TESTES REALIZADOS	GLICERINA PADRÃO	GLICERINA EXPERIMENTAL
ASPECTO	LÍQUIDO TRANSPARENTE E INCOLOR	LÍQUIDO TRANSPARENTE E INCOLOR
DENSIDADE	1260 g/cm³	1361 g/cm³
pH	6.45	5.9
SOLUBILIDADE	Miscível em água e etanol. Insolúvel em éter e clorofórmios.	Miscível em água e etanol. Insolúvel em éter e clorofórmios.
INDICE DE REFRAÇÃO	1.470	1.438

Fonte: Autor, 2016.

Os testes foram realizados em laboratório pelo grupo, utilizou-se refratômetro, picnômetro e fitas de pH, bem como reagentes como éter, clorofórmios, água e álcool.

Os resultados da tabela 5 foram comparados com as especificações de uma glicerina padrão, laudo (ANEXO A). Com esses resultados, notou-se grande semelhança da amostra com a glicerina padrão, porém para confirmação de que se obteve-se realmente glicerina, foi realizada análise do teor de glicerol.

4.1 Análise de teor de glicerol

A amostra 3.A foi levada para análise de teor de glicerol em laboratório específico de análises de pureza e teor de ativos, esta amostra foi escolhida devido ao fato de apresentar o maior rendimento em laboratório específico de análises de pureza e teor de ativos.

A análise foi realizada em cromatografia Líquida (HPLC) no qual sua fase estacionária foi utilizada uma coluna C18 (ACE) com diâmetro 0,5 µm a uma temperatura de 40°C. Os gradientes usados foram 0,1% TFA (Tetrahidrofurano Acético) como solução A e Acetonitrila com água na proporção 90:10 como solução B. O Fluxo de arraste estabelecido foi de 1.0mL/minuto.

A amostra foi enviada dentro de um saco estéril lacrado, para que não houvesse contato com o ar.

O laudo de análise (ANEXO C) teve como resultado de teor de glicerol 99,71%. Sendo assim, a amostra obtida teve resultados satisfatórios, confirmando a pureza do resultado.

4.2 Dificuldades encontradas na parte experimental

A primeira dificuldade foi com relação à quantidade limitada de reagente disponível para as reações, o que pode ter ocasionado diferença nas soluções preparadas, consequentemente nas duplicatas de cada experimento.

A chapa aquecedora foi outro fator que causou dificuldades, pois a mesma não se mantinha em temperatura constante, fazendo com que as temperaturas variassem para mais ou para menos, devido a grande quantidade de vezes que foi necessária mudança no termostato.

O tempo de repouso entre uma amostra e outra pode ter sido um fator que interferiu positiva ou negativamente no rendimento das amostras finais.

Pode ter havido grande formação de sabão devido à alta rotação no início dos experimentos.

Devido à grande quantidade de reações com fases distintas, perdeu-se muita massa de produto principal nas paredes dos béqueres, espátula, pipetas e funil.

5 CONCLUSÃO

Foram realizados quatro experimentos com suas respectivas duplicatas, conforme o planejamento experimental formulado. Foram variadas em um mínimo e máximo a temperatura e quantidade de NaOH e como variável de resposta foi a massa de glicerina produzida na reação de transesterificação.

Como ressaltado no objetivo, o trabalho iniciou-se com o intuito de avaliar as condições mais favoráveis para a produção da glicerina, tornando-a produto principal de uma reação comum que inicialmente era obtida como subproduto.

Os resultados obtidos mostram que maior rendimento de glicerina produzida e purificada, ou seja, quantidade de amostra ao final de todo o experimento, foi usando 1,5 g de NaOH e uma temperatura de 65°C.

Segundo referencia bibliográfica, o melhor ambiente para que a reação fosse satisfatória com geração de 10% de glicerina purificada (SOUZA, 2013) ao final do experimento, era a uma temperatura de 45°C e com 2,5g de catalisador, pois, como citado anteriormente, deve ser utilizado 0,5% de hidróxido de sódio a partir do peso do óleo, no caso 500g de óleo de soja (EMBRAPA, 2008).

No entanto foi reproduzida a reação de transesterificação com rendimento superior ao da literatura com diminuição do catalisador e aumento na temperatura. Sendo assim, com o planejamento experimental avaliou-se que a melhor condição para obtenção da glicerina como principal produto, proveniente uma reação de transesterificação é uma reação que se utiliza 1,5g de catalisador a cada 500g de óleo de soja a uma temperatura de 65°C.

Nessas condições, é possível afirmar que a glicerina gerada é de grau de pureza superior a 99%, podendo ser utilizada em indústrias farmacêuticas, cujo mínimo necessário é de 95% de pureza.

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de tornar este trabalho mais completo, recomendado e eficiente, é importante salientar a seguinte recomendação para a possível utilização da glicerina proveniente da produção de biodiesel, a principal rota indicada se baseia nos seguintes termos:

- Seguir com a pesquisa e o desenvolvimento de testes de extração, pré-purificação e purificação da glicerina com hidróxido de sódio, ácido fosfórico e o carvão ativado, desejando encontrar outras condições e outras variáveis como as concentrações do catalisador, o ácido utilizado e o material adsorvente.
- Avaliar e definir relação entre catalisador e óleo utilizado, realizando experimentos com as variáveis de quantidade de catalisador e quantidade de óleo de soja.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – Disponível em: < www.abiove.com.br >. Acesso em: 20 de outubro de 2016.

ABIQUIM, **Comissão setorial de termoplásticos**, Levantamento anual 2007, São Paulo 2008 – Disponível em: < <http://www.abiquim.org.br/home/associacao-brasileira-da-industria-quimica> > Acesso em: 16 de novembro de 2016.

ABQ - Associação Brasileira de Química – **Reação de Transesterificação**. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/> >. Acesso em 20 de setembro de 2016.

ACIOLI, J. L. **Fontes de energia**. Brasília: Editora Universidade de Brasília, 1994.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Química Nova, v. 25, n. 6. São Paulo, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422002000700015&script=sci_arttext>. Acesso em: 03 de maio de 2016.

APPLEBY D. B. Glicerol. In: KNOTHE et al. **Manual do biodiesel**. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. p.295-309.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. DAS G. A., **Glicerol: Um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica**. São Paulo, 2007.

BIODIESELBR. **Glicerina, o tamanho do problema** – Ano1, nº3 – Fev/Mar – 2008

BIODIESELBR. **Ministério da Agricultura apóia cadeia produtiva para atender demanda crescente**. 2010. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/mapa-cadeia-produtiva-demanda-crescente-170310.htm> > Acesso em:14 de abril 2016.

BONI, Luis A. B. **Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel**. 2008. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2008. Disponível em < http://www.deboni.he.com.br/trabalho_de_boni.pdf>. Acesso em: 15 de outubro de 2016.

CARUBELLI, A., **Físico-Química Experimental- IV**. Curitiba, 2010

CARVÃO ATIVADO CARBONAT. 2016. Disponível em: <<http://www.naturaltec.com.br/Carvao-Ativado.html>>. Acesso em: 25 de outubro de 2016.

CLAUDIO J. A. MOTA,* Carolina X. A. da Silva e Valter L. C. Gonçalves. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**. Disponível em: < http://quimicanova.sbgq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=319 > Acesso em: 03 de março de 2016.

COSTENARO, H. S., **Hidrólise ácida e retirada de sais da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel**. Dissertação Mestrado. São Paulo, 2009.

CURBELO, F. D. S., **Adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação de mestrado. Natal, 2002.

EMBRAPA, Empresa brasileira de informação tecnológica. **Glicerol**. 2012. Disponível em < <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html> > . Acesso em: 17 de novembro de 2016.

FACCINI, C. S., **Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja**. Porto Alegre, 2008. Dissertação Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

FAGUNDES, F., COSTA, M., SILVA, A., ARAÚJO, R., & GARCIA, R. (2007). **ABQ-QUÍMICA ORGÂNICA**. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/1/1-366-444.htm> > Acesso em: 10 de novembro de 2016.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 19-23. Ponta Grossa, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v28n1/23031.pdf>>. Acesso em: 17/09/2016.

FIORILO, R.; SILVA, S. S. **Glicerol de biodiesel: Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel.** *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, n. 37, p. 44-51, 2008.

GARCÍA, L. J. A; GARCÍA C.J.M. **BIOCARBURANTES LÍQUIDOS: BIODIESEL Y BIOETANOL**, Espanha, Círculo de Innvación em tecnologias medioambientales y energia, 2006. Disponível em: <
http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/Publicacion/doc/VT/vt4_Biocarbu. >
 Acesso em: 17 de outubro de 2016.

GERPEN, V. J. **Biodiesel and processing and production.** *Fuel processing Technology*, Amsterdam, v. 86, p- 1097, 2005.

GUILARDUCI, V. V. DA S.; MESQUITA, J. P. DE; MARTELLI, P. B. M.; GORGULHO, H. DE F. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino.** São João Del Rei/ MG, 2006.

ITAL – **Instituto de tecnologia de alimentos** – Disponível em: <<http://www.ital.sp.gov.br/>>. Acesso em: 29 de setembro de 2016.

LAMMES, Peter J et al. **Energy value of crude glycerol fed to pigs.** Mississippi State University Starkville MS, 2007. Disponível em: <
<http://www.ans.iastate.edu/report/air/2007pdf/R2225.pdf>>. Acesso em: 14 de setembro de 2016.

LEÃO, Raphael. **Biodiesel e agricultura familiar: um modelo para otimização da cadeia de suprimento.** Disponível em: < http://docplayer.com.br/21639322-lbp2386_10-biodiesel-e-agricultura-familiar-um-modelo-para-otimizacao-da-cadeia-de-suprimento-raphael-c-leao-1-silvio-hamacher-2-resumo.html>. Acesso em 30 de outubro de 2016.

LOPES, A. P.; Canesin, E. A.; Suzuki, R. M.; Tonin, L. T. D.; Palioto, G. F.; Seixas, F. L. **Purificação de glicerina residual obtida na produção de Biodiesel a partir de óleos residuais.** Disponível em: < <http://rvq.sbgq.org.br/index.php/rvq> > Acesso em: 03 de março de 2016.

LOVATELLI, C. **Situação do biodiesel no mundo: anais do Seminário Biodiesel**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, 2001.

MOTA, Claudio. **Glicerina**. Disponível em: www.biodiesel.gov.br/docs/05_claudiomotaglicerina.ppt . Acesso em: 30 de abril de 2016.

MUCCIACITO, J. C., **Conceitos e aplicações do carvão ativado**. Revista Meio Filtrante, ano V, edição n. 12. Santo André, 2006.

OLIVEIRA, M., **Novo uso para a glicerina se desenvolve**. Revista Pesquisa FAPESP, 2008.

OPPE, Evelyn. **Desidratação por destilação azeotrópica da glicerina obtida como subproduto da produção do biodiesel**. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-30052008-141527/pt-br.php> > Acesso em: 03 de março de 2016.

PARENTE, Expedito José de Sá. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/37824523/20319248-Livro-Biodiesel>>. Acesso em: 02 de setembro de 2016.

PEDUZZI, Pedro. **Governo estuda ampliar percentual de biodiesel no diesel por meio de lei**. Disponível em < <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/governoestuda-percentual-biodiesel-diesel-meio-lei-10-11-09.htm>>. Acesso em: 03 de novembro 2016.

PERA, Ramon F. et. al. **Purificação da glicerina residual da produção de biodiesel**. Disponível em http://www.furb.br/temp_sbqsul/app/FILE_RESUMO_CD/1047.pdf. Acesso em 20 de abril de 2016.

PETROBRAS. **Produção de biocombustível**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/producaode-biocombustiveis/>>. Acesso em: 16 de maio de 2016.

PINHEIRO, R. S. **Processos de inovação tecnológica para a glicerina produzida no processo de obtenção de biodiesel no Brasil**. 2011. 97f. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos, 2011.

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL (PNPB). Brasília-DF; 2014. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.html> Acesso em: 14 de outubro de 2016.

REVISTA BIODIESEL. (s.d.). Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2016/07/14/oleo-para-o-biodiesel/>>. Acesso em: 14 de outubro de 2016.

RUTHVEN, D.M., **Principles of adsorption and adsorption process**. John Willy & Sons. New York, 1984.

SILVA, A. S. **Avaliação da secagem do bagaço de Cajá usando planejamento fatorial composto central**. 2008. 83f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SOLDI, C ; LANA, F A ; PIZZOLATTI, M G . **Avaliação das propriedades físico-químicas do óleo de Jacatupé para potencial produção de biodiesel**. In: II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005, Varginha - MG. Anais do evento, 2005.

SOUZA. C. A. **Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual**. In: 6º CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA E ENERGIA NO MEIO RURAL. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2013.

SNA. Sociedade nacional de agricultura. **Falta de matéria-prima e aumento dos custos afetam setor de graxarias**. Rio de Janeiro, RJ. Brasil; 25/02/2015. Disponível em: <http://sna.agr.br/falta-de-materia-prima-e-aumentodos-custos-afetam-setor-de-graxarias/>>. Acesso em: 18 de setembro de 2016.

TAQUEDA, M.E.S; OPPE, E.E.G; SALVAGNINI, W.M. **Desidratação da glicerina obtida a partir do biodiesel por destilação azeotrópica com tolueno**. In: 4º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, 2007, Varginha - MG. CD do Congresso, 2007.

THIAGO PEREIRA BUENO; Joel Dias da Silva. **Obtenção e aproveitamento do glicerol durante a produção de biodiesel em um aparato experimental de escalada de bancada a partir de óleos de girassol e soja descartados.** Disponível em: <<http://www.grupouninter.com.br/revistameioambiente/index.php/meioAmbiente/article/view/61>>. Acesso em: 03 de março de 2016.

TOMAZIN, Celso Jr. **Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica na miscela.** 2008. 64 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/64/64135/tde.../Mestrado.pdf>. Acesso em: 20 de abril de 2016.

URIOSTE, Daniele. **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta.** 2004. 123 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Pós Graduação da Engenharia Química, Faculdade De Engenharia Química De Lorena, Lorena, 2004.

USDA (United States Department of Agriculture). **Global Agricultural Supply and Demand: Factors Contributing to the Recent Increase in Food Commodity Price.** Disponível em: < <http://ers.usda.gov>. 2008 >. Acesso em: 15 de novembro de 2016.

VASQUES, E. de C., **Adsorção de glicerol, mono e diglicerídeo presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja.** Curitiba, 2010.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.** Bioresource Technology. 92: 2004. p 297-305.

VIESSER, Renan V. **Purificação da fase glicerina obtida da produção de biodiesel do óleo de girassol semirefinado.** 2010. 31 f. Iniciação científica – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010. Disponível em: <<http://www.google.com.br/#pq=purifica%C3%A7%C3%A3o+da+fase+glicerina+obtida+da+produ%C3%A7%C3%A3o+de+biodiesel+do+%C3%B3leo+de+girassol+semirefinado&hl=pt->>. Acesso em: 14 de agosto de 2016.

VUJICIC, Dj.; COMIC, D.; ZARUBICA, A.; MICIC, R.; BOSKOVIC G. **Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. Fuel**, v. 89, n. 8, p. 2054-2061, 2010.

8 ANEXOS

ANEXO A – LAUDO DA GLICERINA PADRÃO UTILIZADA



LAUDO DE ANÁLISE

PRODUTO: GLICERINA BIDESTILA - INDUSTRIAL
LOTE: TC16301
DATA DE FABRICAÇÃO: 27.10.2016
DATA DE VALIDADE: 12 meses da data de fabricação

ANÁLISE	RESULTADO	PERMITIDOS
ASPECTO	CONFORME	LÍQUIDO XAROPOSO, INCOLOR E LÍMPIDO (*)
ODOR	CARACTERÍSTICO	CARACTERÍSTICO (*)
COR APHA	16	INFORMATIVO (****)
TEOR DE GLICEROL	99,78%	MÍN.: 99,00% (***)
SOLUBILIDADE	CONFORME	MISCÍVEL EM ÁGUA E ETANOL. INSOLÚVEL EM ÉTER, CLOROFÓRMIO E EM ÓLEOS FIXOS E VOLÁTEIS (*)
CLORETOS	< 10 ppm	MÁX: 10 PPM (****)
COMPOSTOS CLORADOS	< 30,0 ppm	MÁX: 30 PPM DE CLORETO (****)
DENSIDADE (25°C)	1260 g/cm ³	MÍN.: 1249 g/cm ³ (****)
CINZAS SULFATADAS	< 0,05%	MÁX.: 0,05% (*)
DIETILENOGLICOL	0,05%	MÁX.: 0,10% (****)
SULFATOS	< 10 ppm	MÁX.: 20 PPM (****)
ÍNDICE DE ACIDEZ	0,08 mg/KOH	INFORMATIVO (**)
ACROLEÍNA, GLICOSE E COMPOSTOS	NEGATIVO	NEGATIVO (*)
ÁCIDOS GRAXOS E ÉSTERES	0,8 mL	MÁX.: 1 ML DE NaOH 0,5 N SÃO CONSUMIDOS (****)
ARSENÍO	< 1,5 ppm	MÁX: 1,5 PPM (****)
UMIDADE	0,49%	MÁX: 0,5%
PH	6,45	MIN. 5,0; MÁX. 7,5
METAIS PESADOS	< 5 ppm	MÁX.: 5 PPM (****)
Obs: - Impróprio para o consumo humano.		RESULTADO: (APROVADO)

MÉTODOS:

(*) Farmacopéia Brasileira 4a Edição - Parte II, pág. 95

(**) Farmacopéia Brasileira 4a Edição - Parte I, V 3.3.7

(****) USP 31, pág.2286

(*****) Hach 2ª Ed., Método 8025, pág. 265

EMITIDO ELETRONICAMENTE

CONTROLE DE QUALIDADE

DATA

27/10/2016

ANEXO B – LAUDO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZADO

Análise	Metodologia	Unidade	Especificações	Resultados
Acidez	AOCS Ca-40	%	0,030 Max	0,03
Umidade/voláteis	AOCS Ca 2d-25	%	0,03 máx	0
Impureza	AOCS Ca 3-46	%	-	0
Sabões	AOCS Cc 17-79	PPM	1,0 máx	0
Índice de Peróxido	AOCS Cd /-53	Meq/kg	2,5 máx	0
Densidade a 25°	AOCS Cc 10 a-25	Kg/m3	-	0,92
Índice de iodo (Wijs)	AOCS Cd 1-25	-	124 ~143	129,5g /100 g
Índice de Saponificação	AOCS Cd 3-25	-	189 ~195	191,00 mg KOH/g
Fósforo	AOCS Ca 12-55	PPM	3,0 máx	2,3
Ponto de Fumaça	AOCS Cc -9a-48	°C	230°C min.	230
Cor - Tintômetro Lovibond	AOCS 13b-45	-	-	12,0 amarelo 1,2 vermelho

ANEXO C – LAUDE DE ANÁLISE DA AMOSTRA 3.A



Relatório de Ensaio

Número: 016.042.329/00

Cliente:		ESTELA MARIA BAPTISTA ANGARTEN MARCHIORE		
Contato:		Estela		
Endereço:		RUA DOS JAPONESES	CIDADE: VALINHOS / SP	
Origem da Amostra:		ESTELA MARIA BAPTISTA ANGARTEN MARCHIORE		
Contato:		Estela		
Endereço:			CIDADE: VALINHOS / SP	
Amostra:		GLICERINA	Controle:	
Fornecedor:			NF:	
Fabricante:			Quantidade:	
Lote:		Data Fabricação:	Data Validade:	
Data da Coleta	Data Envio 26/10/2016	Data Recebimento 26/10/2016	Data Inicio: 26/10/2016	Data Liberação 28/11/2016

ANÁLISES

RESULTADOS

ESPECIFICAÇÃO

Mínimo

Máximo

Método

Glicerol	99,71	%
----------	-------	---

Comentários:

Cliente:
Fornecedor:USF

MÉTODOS:

Campinas, segunda-feira, 28 de novembro de 2016

Sidnei A. Mencasi
Responsável pela Liberação
Sidnei A. Mencasi
CRQ IV 04414672

Responsável Técnico: Onelda Vieira - CRQ IV 04219427

Os resultados deste relatório de ensaio referem-se somente à amostra enviada. O relatório de ensaio só pode ser reproduzido por completo. A amostragem é de responsabilidade do cliente. Os campos em branco não foram informados. R=Repetição.

Rua Waldemar José Strazza Ceppa, 272 - Jardim Indianópolis - Campinas / SP - CEP 13050-215
Fone/Fax: (19) 3229-8888 e-mail: suporte@cboanalise.com.br - site: www.cboanalise.com.br

Versão: 1

Pag: 1/1

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
Curso de Engenharia Química

DANIEL BELMUDES MARTINEZ
GABRIEL RIBEIRO PRUDENTE BATISTA
RODRIGO MALDI PASSINI

**COMPARAÇÃO ENTRE TROCADORES DE CALOR DE
CASCO E TUBO E PLACAS NO PROCESSO DE
FABRICAÇÃO DE CERVEJA**

Campinas
2016

DANIEL BELMUDES MARTINEZ – R.A. 004201201550
GABRIEL RIBEIRO PRUDENTE BATISTA – R.A.004201300850
RODRIGO MALDI PASSINI – R.A. 004201301654

**COMPARAÇÃO ENTRE TROCADORES DE CALOR DE
CASCO E TUBO E PLACAS NO PROCESSO DE
FABRICAÇÃO DE CERVEJA**

Monografia apresentada ao curso de Engenharia Química – Modalidade Engenharia Química da Universidade São Francisco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Mario Eusebio Torres Alvarez.

Campinas

2016

**DANIEL BELMUDES MARTINEZ
GABRIEL RIBEIRO PRUDENTE BATISTA
RODRIGO MALDI PASSINI**

**COMPARAÇÃO ENTRE TROCADORES DE CALOR DE
CASCO E TUBO E PLACAS NO PROCESSO DE
FABRICAÇÃO DE CERVEJA**

Monografia apresentada ao curso de Engenharia Química – Modalidade Engenharia Química da Universidade São Francisco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Química

Data de aprovação:

Banca examinadora:

Dr. André Augusto Gutierrez Fernandes Beati (Coorientador/Presidente)

Dr. Mario Eusébio Torres Alvares (Orientador/Avaliador)

Ms. Rosana Zanetti Baú (Avaliadora)

Ms. José Pedro Thompson Junior (Avaliador)

AGRADECIMENTOS

Agradecemos, em primeiro lugar, à Deus por nos capacitar e nos dar saúde e muita força para superar todas as dificuldades. Aos nossos pais, por todo o apoio, educação, ensinamentos e oportunidades, que nos propiciaram essa conquista. À universidade, em especial o corpo docente e a coordenação, que nos dirigiram ao longo da graduação para que alcançássemos os nossos objetivos. Ao nosso orientador (Mário Eusébio Torres Alvarez), pela dedicação e paciência a nos ajudar durante o processo de realização deste trabalho. E, enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, seja de forma direta ou indireta, fica registrado aqui, o nosso muito obrigado!

EPÍGRAFE

*“Investir em conhecimento rende
sempre os melhores juros.”*

Benjamin Franklin

RESUMO

O presente trabalho visa a comparação técnica e de rendimento entre trocadores de calor comumente utilizados na indústria de fabricação de cervejas. Foram avaliados os trocadores de calor casco e tubo com escoamento contracorrente e paralelo e de placas. As suas eficiências foram comparadas para que se possa concluir qual dentre estes equipamentos apresenta o melhor custo benefício para utilização no momento em que há a necessidade de uma redução drástica de temperatura do produto durante sua fabricação. Foram escolhidos estes três tipos de trocadores de calor, devido ao fato de serem os mais apropriados e utilizados nesse processo. Ao final do projeto, visa-se obter uma clara ideia de qual é o equipamento mais indicado para uso e do porquê utilizá-lo. O trocador tipo placas é o trocador de calor ideal para o processo, pois além de ser de fácil manuseio para limpeza, sua área de dimensionamento é menor.

Palavras-chave: Produção de cerveja, trocadores de calor, casco e tubo, placas.

ABSTRACT

This paper intends to develop a technical comparison regarding the efficiency between heat-exchangers commonly used in the production of beer. Shell-and-tube (counter-flow and parallel flow) and plate heat-exchangers will be compared in order to determine which is most cost-efficient to be used during the most critical step in the production of beer, in which there is the need of a drastic temperature drop. Three types of heat-exchangers were chosen, due to the fact that they are the most suitable and most used in the production of beer. However, there are no direct comparisons of their characteristics and efficiency for a better assessment. At the end, this project aims to obtain a clear view of what equipment is most suitable and the reasons for its application.

Keywords: Beer production, heat-exchanger, shell-and-tube, plates.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Panorama geral do processo produtivo.

Figura 2: Cevada maltada.

Figura 3: Cor do malte versus cor da cerveja.

Figura 4: Visão tridimensional de um trocador de calor do tipo placas com fluxo dos fluidos demonstrado por setas.

Figura 5: Trocador de calor casco e tubo de fluxo contra corrente.

Figura 6: Comparação entre trocadores de calor de fluxo concorrente e contracorrente acompanhado de gráfico de Temperatura X Tempo no Trocador.

Figura 7: Passagem dos fluidos no trocador de calor de tubos concêntricos com escoamento contra corrente.

Figura 8: Trocador de calor de tubos concêntricos com escoamento paralelo.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados específicos dos fluidos

Tabela 2: Diâmetro interno e externo do trocador de calor

Tabela 3: Comprimento do trocador de calor tipo placas x número de canais.

Tabela 4: Cálculos e resultados do trocador de calor casco e tubo com escoamento contra corrente e tipo placas

Tabela 5: Cálculos de variações nas vazões do trocador de calor casco e tubo com escoamento contra corrente

Tabela 6: Cálculos de variações nas vazões do trocador de calor do tipo Placas

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Comprimento do trocador de calor tipo placas X números de canais

Gráfico 2: Variação do comprimento L(m) X Vazão (kg.s-1)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A = Área

a = Espessura dos canais entre as placas

$c_{p,c}$ = Capacidade específica do fluido frio

$c_{p,h}$ = Capacidade específica do fluido quente

D_e = Diâmetro externo

D_h = Diâmetro hidráulico

D_i = Diâmetro interno

h_e = Coeficiente de convecção externa

h_i = Coeficiente de convecção interna

K = Constante

L = Comprimento

m_c = Vazão mássica do fluido frio

m_h = Vazão mássica do fluido quente

N = Número de canais

Nu_D = Número de Nusselt

Pr = Número de Prandt

Re_D = Número de Reynolds

$T_{c,e}$ = Temperatura do fluido frio que entra

$T_{c,s}$ = Temperatura do fluido frio que sai

$T_{h,e}$ = Temperatura do fluido quente que entra

$T_{h,s}$ = Temperatura do fluido quente que sai

U = coeficiente global de transferência de calor

ΔT_{LMTD} = Média logarítmica das temperaturas

$\pi = 3,1415$

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS GERAIS	16
3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
4. JUSTIFICATIVA.....	17
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
5.1 Historia da cerveja	18
5.2 Evolução da cerveja.....	19
5.3 Cerveja no Brasil.....	19
5.4 O Trocador de Calor na Produção da Cerveja	20
5.5 Componentes da Cerveja	20
5.5.1 Água.....	21
5.5.2 Malte	21
5.5.3 Lúpulo	22
5.5.4 Levedura	23
5.6 Processo de Fabricação	24
5.6.1 Malteação.....	25
5.6.2 Brassagem	26
5.6.3 Fermentação	27
5.6.4 Maturação e Filtragem.....	28
5.7 Transferência de Calor.....	28
5.7.1 Condução.....	29
5.7.2 Convecção	30
5.7.3 Escoamento	30
5.8 Trocadores de Calor	31
5.8.1 Tipos de Trocadores de Calor	32
5.8.2 Trocadores Tipo Placas.....	32
5.8.3 Trocadores Tipo Casco e Tubo	34
6. METODOLOGIA	37
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
7.1 Trocador de Calor de Tubos Concêntricos Com Escoamento Contra Corrente	40
7.2 Trocador de Calor de Tubos Concêntricos Com Escoamento Paralelo	45
7.3 Trocador de Calor Tipo Placas.....	46
8. CONCLUSÃO	53
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1. INTRODUÇÃO

A cerveja é uma das bebidas alcoólicas mais consumidas no mundo e no Brasil, está em terceiro lugar quanto a este consumo (em litros), ficando atrás apenas de China e Estados Unidos. Em 2014, essa bebida teve participação de 1,6% na geração do PIB do país.

Genericamente, define-se cerveja como uma bebida carbonatada de determinado teor alcoólico (geralmente entre 3 e 12% (v/v)), preparada a partir de, ao menos, quatro elementos: malte de cevada, lúpulo, fermento e água. O uso de outras matérias primas, tais como: arroz, milho, trigo e especiarias também são permitidas, porém tem sua validade de acordo com o lugar do mundo onde se encontra.

Não se sabe ao certo a origem das primeiras cervejas, porém há indícios de que na prática, os primeiros processos de produção tenham se originado na região da Mesopotâmia, onde, como no Egito, a cevada cresce em estado selvagem. Há evidências de que a cerveja feita de cevada maltada já era consumida na Mesopotâmia em 6.000 a.C e que a cerveja nesta época não era usada somente na dieta, mas também exercia função cosmética e medicinal.

O processo de produção de cerveja inicia-se com a moagem do malte e sua adição e a de possíveis adjuntos já moídos à água. Normalmente os adjuntos são produtos do beneficiamento de cereais ou de outros vegetais ricos em carboidratos, mas também pode haver adições de infinitos “temperos” principalmente mais adiante durante o processo de fervura. Esta mistura é então cozida, processo este chamado de mostura, e nesse período, o amido do malte é transformado em açúcar pelas enzimas, que são responsáveis por reduzir o amido em açúcares fermentáveis e conseqüente desenvolvimento microbiano durante a fermentação, portanto são fundamentais para processo de fabricação de cerveja. O resultado é um líquido turvo e grosso, chamado de mosto.

Finalizado este cozimento, ou cocção, esse mosto é filtrado, para que seja clarificado e, em seguida, fervido. Neste momento é adicionado o lúpulo (*Humulus lupulus L.*), trepadeira perene originária de países com climas temperados, o responsável pelo sabor amargo da cerveja.

Para seguir para seu próximo estágio, o mosto precisa ser resfriado rapidamente para que se evite ao máximo a proliferação de microrganismos.

Uma vez resfriado, ao se atingir a temperatura correta, pode-se adicionar a levedura ao mosto, para que, sob temperatura controlada, se inicie o processo de fermentação.

A descrição tradicional do processo de fermentação em cervejarias é a conversão processada pela levedura (fermento) de glicose, em etanol e gás carbônico, sob condições anaeróbicas.

Uma vez fermentado o líquido, já passível de ser chamado de cerveja, deve maturar. Ou seja, “descansar” em baixas temperaturas para que se apurem os sabores e eliminem os compostos indesejados e em suspensão. Esse processo em uma cerveja sem adjuntos, dura em média 15 dias.

Por fim, deve-se apenas gaseificar o líquido, que pode ser feito através de carbonatação forçada, que pode ser utilizado para fabricação de chopes, onde não há pasteurização, geralmente são embarrilados e devem ser consumidos rapidamente, ou por refermentação na garrafa (processo muito utilizado em cervejas especiais onde se adiciona uma pequena quantidade de açúcar ao líquido para que a levedura remanescente se reative e gere uma pequena quantidade de álcool e gás carbônico que sob a pressão da garrafa lacrada, se misturará com o líquido).

No presente trabalho foi estudada a transferência de calor envolvida no processo de produção de cerveja, mais especificamente na etapa de resfriamento do mosto e fim de melhorar e propor qual o melhor equipamento para se efetuar a transferência de calor entre os fluidos quente e frio.

A transferência de calor é uma operação unitária comumente necessária na indústria de processos químicos, ou seja, com bastante frequência a temperatura de uma corrente de fluido deve ser alterada. Para prover tal alteração, deve ocorrer a passagem do fluido por um trocador de calor, no qual haverá um contato térmico (mas normalmente não físico direto) entre este e outro fluido com temperatura diferente.

Existem infinitos tipos de trocadores de calor utilizados pelos engenheiros químicos. Porém, o que se tem de comum entre todos eles é a transferência de calor de uma fase quente para uma fase fria com as duas fases separadas por uma fronteira sólida. Neste caso, quer-se verificar qual seria o melhor trocador de calor para tal troca comparando os trocadores de calor casco e tubo com escoamento contracorrente, casco e tubo com escoamento paralelo e tipo placas.

2. OBJETIVOS GERAIS

O trabalho em questão tem por objetivo conhecer as características dos trocadores de calor da indústria de produção de cervejas e, a partir de então, analisar os diferentes tipos de equipamentos e as suas propriedades, com base em cálculos e dados disponíveis na literatura.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar as propriedades que influenciam no rendimento do trocador de calor na fase de resfriamento do mosto, pós-fervura;
- Estudar os parâmetros requeridos para troca térmica adequada, tais como o tempo mínimo, vazão dos fluidos envolvidos, e o gasto energético no processo;
- Fazer uma comparação dos resultados obtidos para validar os métodos existentes;
- Definir o tipo de trocador mais adequado para o processo de resfriamento do mosto.

4. JUSTIFICATIVA

O processo de fabricação de cervejas demanda um controle minucioso de todas as variáveis e a não adequação de algum parâmetro dentro dos limites de especificação necessários implica numa qualidade inferior no produto final ou até perda de um lote. Dentro desse contexto, as operações de trocas térmicas se fazem essenciais e, portanto, devem ser consideradas com destaque. Uma operação unitária de troca térmica extremamente importante é a da redução da temperatura pós-fervura, pois dentre outras questões, impede o ataque e proliferação de microrganismos indesejados.

O projeto em questão visa buscar oportunidades de otimização da troca térmica da parte do processo citada a partir da análise dos trocadores de calor, as possíveis configurações de fluxo da água como fluido refrigerante, para que assim as possibilidades de irregularidades diminuam e interessados do ramo de atuação possam adquirir tais conhecimentos e os implementem em seus processos e, ao mesmo tempo, adquirir-se-á conhecimentos técnicos que poderão ser adotados nesse e em tantos outros processos da indústria química.

As informações para tal trabalho serão oriundas de material bibliográfico e visita(s) técnica(s) que permitirão a avaliação dos dados e obtenção dos parâmetros de trabalho necessários.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 Historia da cerveja

É provável que os processos de maltagem e fermentação - tão essenciais na produção de cerveja - foram descobertos por acidente cerca de 6.000 anos atrás no Oriente Médio. Acredita-se que grão maltado foi descoberto em primeiro lugar quando a água da chuva caiu em frascos de armazenamento de grãos feitos de barro. Após o grão ter secado, verificou-se que ele apresentava-se mais doce, e por isso foi usado para fazer pão. Quando o pão tornou-se molhado, a mistura pastosa de fermento e malte resultou em fermentação (RABAN e FORGET, 1998).

A história da cerveja deve incluir muito mais do que simplesmente a análise da natureza do próprio produto e da tecnologia em torno da sua produção. Comer e beber, e ainda mais particularmente, o consumo de álcool é geralmente muito fortemente impregnado de ideologias sociocultural, uma vez que tendem na maioria das sociedades não ser atividades solitárias, mas os sociais realizadas em um contexto social (NELSON, 2005).

Durante o curso do século XIX, foi descoberto a levedura que converte o açúcar em etanol (ou álcool etílico) e dióxido de carbono, no processo conhecido como fermentação.

Os povos antigos não tinham uma compreensão adequada de qualquer um dos quatro produtos básicos envolvidos no processo produtivo (fermento, açúcar, etanol, e dióxido de carbono), embora haja alguma evidência de que era sabido que a levedura, que fornece o álcool, era necessária para fazer pelo menos algumas bebidas intoxicantes (NELSON, 2005).

Assim, como indicado acima, o termo 'cerveja' servirá para designar aqui qualquer tipo de bebida alcoólica fermentada feita, essencialmente, de cereal maltado, água e fermento (RABAN e FORGET, 1998).

5.2 Evolução da cerveja

Apesar de haver divergências quanto às primeiras origens da cerveja, a maior parte dos especialistas de hoje acredita que a bebida como conhecemos hoje foi desenvolvida em meados do século XVI na Alemanha. Os cervejeiros alemães da época adotavam cinco etapas no processo de fabricação: malteação, trituração, brassagem, fermentação e maturação.

Por conta de grandes discrepâncias do produto final obtido pelos diferentes produtores, bem como riscos de intoxicação, o governo alemão foi o primeiro a controlar o processo produtivo da cerveja, quando promulgou a Lei de Pureza, ou *Reinheitsgebot*, em 1516. Esta lei delimitava o produto a quatro ingredientes básicos: água, cevada, lúpulo e levedura. De acordo com a lei, as cervejas que continham outros ingredientes foram proibidas de venda na Alemanha até 1987, quando a lei foi anulada (RABAN e FORGET, 1998).

Hoje as cervejas produzidas comercialmente são quase em sua totalidade feitas a partir de malte de cevada (por vezes com a adição de outros cereais maltados, ou não, tais como o trigo ou de centeio), bem como lúpulo, mergulhando-os em água fervente (NELSON, 2005).

A cerveja deveria conter somente água, cevada, lúpulo, malte e levedo em sua composição, isso devido a Lei da Pureza Alemã (MORADO, 2011).

5.3 Cerveja no Brasil

No Brasil o hábito do consumo de cerveja foi trazido pela família real portuguesa no início do século XIX quando a realeza instalou-se no país (RAFAELA FREITAS DO RIO, 2013). Toda bebida consumida na época era importada da Europa (GARCIA, 2012). Somente em 1853 o país tem sua primeira cerveja fabricada, a Bohemia, hoje produzida pela American Beverage Company (AMBEV).

Segundo (RAFAELA FREITAS DO RIO, 2013, p. 14) através do Sindicato Nacional da Indústria da Cerveja (SINDICERV, 2012), verificou-se que o Brasil ocupa a terceira posição mundial na fabricação de cerveja, com cerca de 12,4 bilhões de litros e o consumo nacional oscila em torno dos 50L per capita/ano, estando a produção concentrada na AMBEV que detém cerca de 70% do mercado nacional (e é oriunda da fusão das cervejarias Antártica e Brahma ocorrida em 2001) e atualmente ocupa a primeira posição na produção mundial após uma série de aquisições sendo a última da americana Anheuser-Busch.

5.4 O Trocador de Calor na Produção da Cerveja

Com o controle dos ingredientes utilizados, havia a necessidade de se padronizar a forma de produção, para garantir, durante todo o ano, uma melhor maneira de controlar temperaturas de fermentação. Foi então em meados do século 19 que foi compreendido que para se garantir uma cerveja com um bom sabor, a levedura funcionaria melhor numa gama de temperaturas muito estreita (GERMAN BEER INSTITUTE, 2004).

Através da invenção de um engenheiro alemão, Carl von Linde, finalmente permitiu-se que cervejeiros pudessem substituir as casas de gelo tradicionais pela refrigeração mecânica. A descoberta veio em 1873, quando Linde, com o apoio financeiro de Gabriel Sedlmayr, mestre cervejeiro no 'Munich Spaten Brewery' completou o primeiro modelo do que era então chamado de uma máquina fria de amoníaco (GERMAN BEER INSTITUTE, 2004).

Linde descobriu que, quando é permitida a sua expansão, um gás comprimido, ou um sólido quando ele é liquefeito, absorve o calor do seu ambiente. Assim, amoníaco, CO₂, freon, ou vários outros produtos químicos voláteis poderiam ser usados como fluidos refrigerantes, passando por um ciclo de condensação e a evaporação num sistema fechado.

Dependendo das fontes, pessoas diferentes, incluindo Linde, foram creditadas com a invenção da refrigeração, mas foi o trabalho de Linde, com a nova tecnologia e o apoio entusiástico do mestre cervejeiro Sedlmayr que levou à adoção universal de refrigeração pela indústria cervejeira.

Assim, passou a ser possível o controle mais rígido das temperaturas de fermentação no processo de fabricação de cerveja, por meio de um sistema de refrigeração mecânica: o trocador de calor.

5.5 Componentes da Cerveja

Cerveja é uma bebida alcoólica, produzida a partir da fermentação de cereais maltados ou não maltados.

Conforme descrito na "história da cerveja", no século XVI, foi promulgada a Lei de Pureza Alemã, ou Reinheitsgebot. Essa lei delimitava o produto a quatro ingredientes básicos: água, malte, lúpulo e levedura, pois segundo o método alemão de fabricação, esses são os únicos ingredientes permitidos para o processo de fabricação.

Apesar de outras “escolas cervejeiras” permitirem o uso de outros adjuntos na produção, de fato, sem os ingredientes da lei, não é possível a manufatura da bebida.

Para melhor entendimento, abaixo segue uma descrição detalhada.

5.5.1 Água

A água corresponde 92% a 95% da formulação de uma cerveja, sendo considerada assim seu ingrediente principal (HUGHES, P. S.; BAXTER, 2001). A qualidade da água é totalmente vinculada à qualidade da cerveja e, por essa razão até hoje cervejarias se instalam perto de fontes de água, uma vez que para cada litro de cerveja produzida se utilizam cerca de 10 litros de água (CRUZ, 2008). Porém, independente da fonte utilizada, procedimento para controle de qualidade devem ser utilizados e, devido ao avanço da tecnologia, é possível e necessário realizar adequações em qualquer água captada que vão de correções na dureza, pH e alcalinidade, até a adoção de sistemas de tratamento completos para que a fonte se torne adequada e não comprometa o processo de fabricação de cerveja (BOTELHO, 2009).

Para poder ser utilizada, ela deve conter algumas características básicas como estar livre de contaminações e conter a dureza correta (teor de cálcio e magnésio) para servir de nutriente para as leveduras fermentativas. A água deve ser também clorada e sem presença de ferro. O pH deve ser ajustado para 5.0 e este ajuste é importante para duas finalidades: potencializar o efeito do cloro (que deve estar entre 0,1 a 0,2 ppm de cloro livre, pois acima deste valor há formação de compostos indesejados na cerveja) e pelo efeito da ação enzimática, pois as α e β amilases e as proteases presentes nos grãos só atuam em pH baixo. As análises microbiológicas de controle que são realizadas na água cervejeira, a fim de se evitar contaminações no produto são: Coliformes totais e fecais, bolores e leveduras (RABELLO, 2009).

5.5.2 Malte

O malte é o resultado da germinação artificial com posterior dessecação de cereais que podem ser usados para a produção de cervejas ou outros alimentos com o objetivo de desenvolver enzimas e modificar o amido, tornando-o mais macio e solúvel (CRUZ, 2008).

Conforme descrição de RABELLO, 2009, o processo de malteação desses grãos, que geralmente são de cevada (mas podem ser de trigo, centeio ou outros) ocorre da seguinte forma: Ao chegar na indústria, o grão seco (4% de umidade) é coberto com água até o entumescimento (inchamento) máximo da mesma. Depois, a água é escorrida e a temperatura é elevada a 30°C entre 30 e 60 minutos. O grão é então ativado, liberando uma radícula (germinação) externa. Nesse momento, interrompe-se o processo, injetando ar frio e seco. Assim, o processo é paralisado e só prossegue no momento em que aumentar a umidade novamente. Pode-se também, torrar o grão, como é feito para o processamento de café, caramelizando-o. Esse processo melhora a estabilidade da cerveja, porém, por outro lado, haverá indisponibilidade de alguns aminoácidos para a nutrição das leveduras, o que pode levar à formação de certos ésteres que comprometem o buquê da bebida. A ausência do aminoácido valina, leva à formação de diacetil, conferindo um sabor de ranço. Os maltes torrados dão origem a cervejas com cores diferentes. Na Alemanha, é comum a cerveja escura com alto grau de fermentação. Já na Inglaterra, é comum o uso de malte caramelo, que origina cerveja vermelha. Como na Alemanha a legislação não permite o uso de corantes, os cervejeiros torram o próprio malte para obter a coloração mais escura, porém na dose certa para não comprometer a nutrição das leveduras pela destruição de alguns aminoácidos importantes.

5.5.3 Lúpulo

Lúpulo, cujo nome científico é *Humulus Lupulus L.*, é uma planta dióica, ou seja, que produz flores masculinas e femininas da família das trepadeiras, Cannabinaceae. Ela pode ser encontrada em regiões de clima temperado como a Ásia, Europa e América do Norte.

Para o processo de produção de cerveja são utilizados apenas as plantas com flores femininas pois estas são ricas nas glândulas que contém os óleos e ácidos responsáveis pelo aroma e sabor característico da cerveja (MEGA, et al., 2011).

Há essencialmente duas variáveis de lúpulo interessantes ao processo de produção de cerveja, aquelas que são ricas em alfa-ácidos e aquelas que são ricas em aroma, que são oriundas de ésteres, álcoois e carbonila (REINOLD, 1997). Neste caso, o composto de maior importância acaba sendo o alfa-ácido, pois é ele que atribui o amargor à cerveja quando isomerizado durante a fervura. A unidade utilizada para medição da quantidade de alfa-ácido (*a.a.*) presente na planta é a porcentagem (%). Existem plantas com diversas variações nessa quantidade de *a.a.* contendo elas desde 2% até pouco mais do que 20%, sendo que, quanto maior a porcentagem de *a.a.* maior será o amargor caracterizado a cerveja proporcionalmente a quantidade de lúpulo adicionada (REINOLD, 1997).

As principais formas de comercialização do lúpulo são em pellets ou em flor, onde o primeiro é a compactação da planta para ocupação de menor espaço e a segunda são os próprios pedaços da planta (MEGA et al, 2011).

5.5.4 Levedura

Leveduras são fungos, seres unicelulares pouco maiores que as bactérias. Sua descoberta ocorreu por Louis Pasteur, no final do século XIX.

Na produção de cerveja as leveduras mais utilizadas são as *Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces uvarum*, que são chamadas respectivamente de: leveduras de alta fermentação, pois atuam na superfície do mosto, com alta atividade fermentativa; e leveduras de baixa fermentação, devido ao fato de atuarem na parte inferior do mosto.

O processo de fermentação do mosto ocorre conforme a seguinte reação:



A *Saccharomyces* é capaz de fermentar uma grande variedade de açúcares tais como glicose, frutose e sacarose. A equação acima descreve a capacidade da levedura de transformar o açúcar do mosto em álcool e gás carbônico, através de uma reação exotérmica, posteriormente floculando e sedimentando, permitindo assim, que a cerveja obtida ao final do processo seja separada do inócuo (Oetterer, M. 2004).

A levedura é o quarto e último ingrediente indispensável para a produção de uma boa cerveja. Assim para se entender melhor o processo será feita uma descrição minuciosa do mesmo a seguir.

5.6 Processo de Fabricação

O processo de produção de cerveja envolve, basicamente, as etapas de malteação, brassagem, fermentação, maturação e filtragem, que serão detalhadas na Figura a seguir:

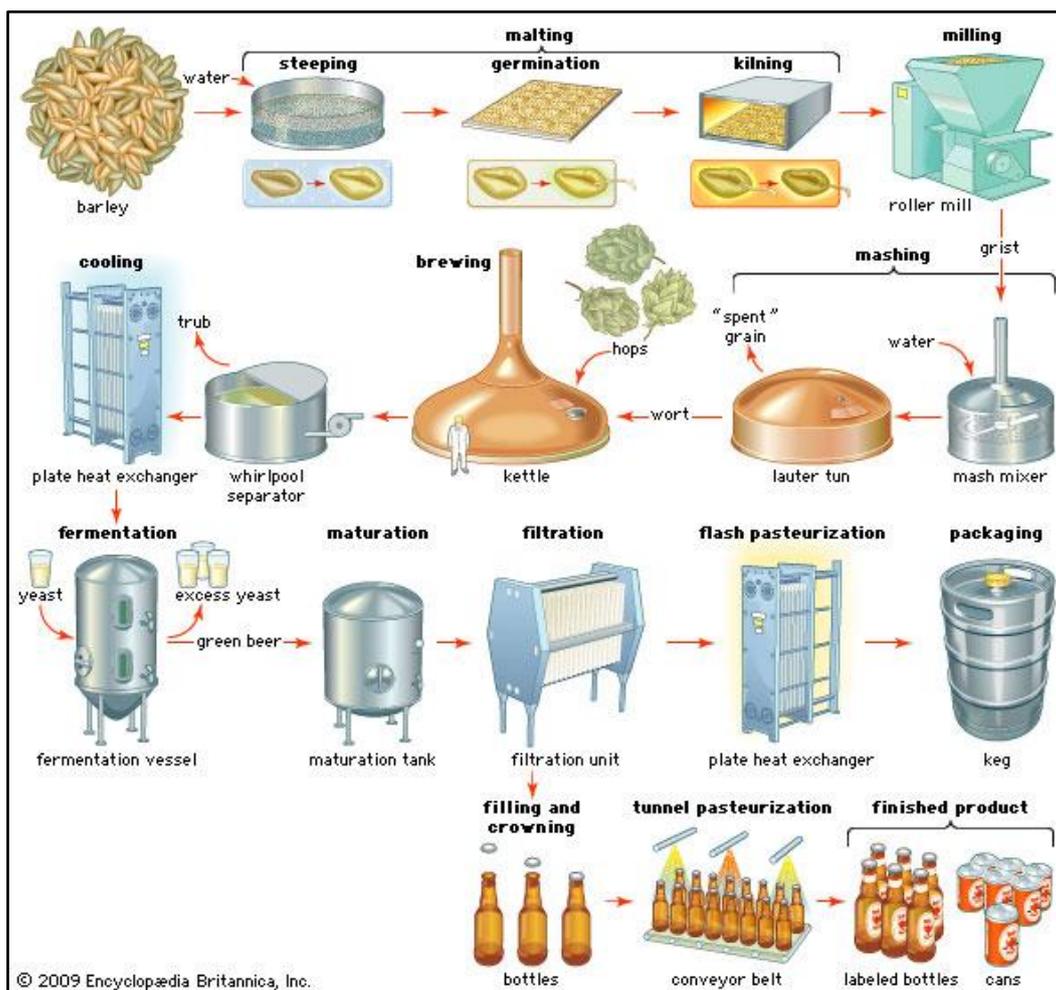


Figura 1: Panorama geral do processo produtivo.

A Figura 1 descreve as diversas etapas de tal processo de produção, porém, para se entender melhor, abaixo segue uma descrição detalhada.

5.6.1 Malteação

O processo de malteação ou maltagem transforma os amidos da cevada em açúcares. Os amidos são grandes moléculas hidrófobas, o que significa que não se dissolvem facilmente em água. Depois de ser submetido ao processo de maltagem, a maior parte do amido de cevada é convertido em moléculas menores, hidrofílicas, que são prontamente solúveis em água e também estão disponíveis para a fermentação por leveduras.

O processo envolve a imersão da cevada em água, em seguida, a secagem da cevada durante vários dias a temperaturas frias com controles diários de umidade para germinar as sementes (Fig. 2), sendo este o processo pelo qual as sementes da planta estarão aptas a realizar a conversão do amido em açúcar, de modo que a planta possa crescer.



Figura 2: Cevada maltada.

O malte é, em seguida, seco e aquecido lentamente. O processo de secagem é essencial para o sabor da cerveja: cervejas escuras, tais como as stout, usam malte que é seco a uma temperatura mais elevada para que se torne torrado, conforme imagem a direita da figura 3. No processo é muito importante que a cevada seja adequadamente umedecida e torrada ao seu estado ideal de malteação, pois qualquer erro de cálculo pode influenciar negativamente na qualidade da cerveja.



Figura 3: Cor do malte versus cor da cerveja.

Em seguida, os grãos são moídos, para que o mestre cervejeiro possa realizar a separação sólido-líquido do malte. A cevada de germinação tem as suas raízes removidas e é, então, esmagada, de modo que os açúcares no malte possam dissolver-se na água.

O processo de malteação é, talvez, o processo mais crítico na produção de cerveja. Embora haja variações intencionais nesse processo de acordo com o estilo da cerveja a ser produzida, muitos aspectos da malteação devem permanecer inalteradas. A cevada deve ser germinada até ao ponto em que está prestes a brotar. Ela deve ser cozida até certo ponto, a fim de expelir a água e escurecer o malte para se adequar ao estilo de cerveja; e deve ser moído de modo a que os açúcares possam dissolver-se na água mais facilmente durante a fase de moagem.

5.6.2 Brassagem

Este processo envolve a mistura de malte com água e lúpulo, com a fervura a temperaturas que podem variar entre 40°C e 80°C durante várias horas.

A brassagem não é uma ciência exata. Assim, é o dever do mestre cervejeiro acompanhar atentamente o processo de moagem, a fim de controlar a qualidade. Se o malte é amassado por tempo ou em temperatura errada, o resultado do produto final pode ficar prejudicado.

O produto da brassagem é um líquido chamado mosto, que é crítico para o teor de doçura e de álcool da cerveja.

Os açúcares de malte dissolvem-se mais facilmente a temperaturas elevadas, no processo de brassagem o mosto é aquecido de modo a que mais açúcares podem dissolver-se em menos tempo.

O aumento na quantidade de malte na cerveja torna o produto final mais doce e com maior teor alcóolico.

5.6.3 Fermentação

Após a separação de partículas sólidas, precedentes dos grãos de malte o mosto é enviado a um trocador de calor, de modo que ele possa ser resfriado rapidamente a uma temperatura adequada para a adição da levedura, para assim, evitar contaminações por fungos ou bactérias.

Após ser resfriado a temperaturas inferiores a 20°C é adicionado ao mosto as leveduras e, então, o processo de fermentação se inicia.

A levedura usa os açúcares do malte para crescer e multiplicar-se e, por sua vez, expelir seus resíduos para a bebida: etanol e dióxido de carbono.

Assim, as reações bioquímicas de fermentação resultam tanto na carbonatação e no teor de álcool da cerveja.

Existem dois tipos de fermentação, a inferior e a superior. Na fermentação inferior a maior parte da levedura se deposita no fundo do tanque. Esse tipo de processo, normalmente usado na fabricação de cervejas do tipo *lager*, ocorre a temperaturas mais baixas (entre 1°C e 12°C) e geralmente dura cerca de duas semanas. Em contrapartida, a fermentação de topo ocorre principalmente na parte superior do recipiente e, tipicamente, adota temperaturas mais elevadas (entre 15°C e 25°C) e leva cerca de uma semana. A levedura usada de fermentação de topo tem uma tolerância maior ao álcool resultando por consequência, em cervejas mais adocicadas e fortes, chamadas de *ale*.

Embora leveduras sejam organismos unicelulares simples que suportam, em média, concentrações de álcool de cerca de 12% a 13%, muitos tipos diferentes de levedura foram desenvolvidas com o passar do tempo à partir de mutações, as quais influenciam nos aspectos do produto final e, inclusive, na resistência a teores alcóolicos mais elevados.

O processo de fermentação requer que o mestre cervejeiro escolha a levedura correta e mantenha uma temperatura uniforme e impeça que o mosto entre em contato com o oxigênio. Quando a fermentação está completa a levedura é removida e pode ser reutilizada.

É de grande importância ao processo de produção a densidade do mosto, pois esta indica o teor alcoólico do produto, uma vez que o álcool é menos denso do que a água. Ao medir a densidade de cerveja e compará-la à densidade original, o mestre cervejeiro calcula o teor de álcool e determina quando o processo de fermentação deve ser interrompido.

5.6.4 Maturação e Filtragem

Tal como o vinho, a cerveja deve ser maturada de modo a desenvolver o seu sabor.

No passado, os fabricantes de cerveja muitas vezes permitiam que a cerveja fosse maturada durante meses, a fim de remover o sabor de enxofre e permitir a decantação da levedura para que a cerveja tivesse uma aparência menos turva.

Ao longo do tempo, avanços no processo produtivo encurtaram o processo de maturação de a pouco menos de um mês.

Logo após a produção a cerveja em seu estado 'jovem' pode apresentar um certo aroma de enxofre em seu sabor devido à presença de H_2S e outros compostos contendo enxofre. Durante a maturação, as moléculas de H_2S desprendem-se do líquido na forma de gás e são removidas da cerveja. Para evitar a formação de outros compostos químicos que contenham enxofre a partir de reações químicas iniciadas pela ação de luz ultravioleta, a cerveja é tipicamente armazenada em latas de alumínio ou frasco de vidro escuro.

No passado, o processo de maturação envolveu o arrefecimento da cerveja a temperaturas muito baixas durante longos períodos de tempo, a fim de remover a levedura e outros produtos químicos que pudessem tornar o líquido turvo. No entanto, os avanços modernos em tecnologia de filtração permitem que a levedura e outras moléculas possam ser facilmente e rapidamente removidas da cerveja.

5.7 Transferência de Calor

O termo transferência de calor é a chave e também o primeiro passo para conseguir dimensionar um trocador de calor. Transferência de calor nada mais é do que a energia térmica em transe com diferentes temperaturas em um meio. Toda vez

que ocorrer diferença de temperatura entre espaços ou meios, haverá transferência de calor, podendo ser sólido ou até mesmo um fluido. A condução nada mais é que a transferência de calor pelo meio e a convecção é a transferência de calor entre a superfície e o fluido. (INCROPERA e DE WITT, 2006).

5.7.1 Condução

Condução é a transferência de calor que se dá através de um material para a sua vizinhança (INCROPERA e DE WITT, 2006).

Podemos descrever três tipos de condução, a unidimensional, a bidimensional e por fim a transiente. A condução Unidimensional cujo significado é o fato de que é necessário apenas uma coordenada para descrever as variáveis dependentes, ou seja, o sistema é realizado através de um regime estacionário se a temperatura for independente do tempo. Esses modelos apesar de serem simples, podem ser usados com precisão para numerosos cálculos. Para efeitos multidimensionais utilizamos a forma bidimensional, as abordagens para esse tema abrangem desde abordagens de soluções exatas até métodos aproximados, ao se deparar com alguns tipos de problemas bidimensionais devemos verificar primeiramente se existe uma solução exata previamente estabelecida, contudo na maioria dos casos essas condições não são estabelecidas, mas pode ser conhecida através de experimentos. Para as condições nas quais ocorre mudança com o tempo utilizamos o sistema transiente, isso se dá muitas vezes quando acontece mudança do contorno do sistema. (INCROPERA e DE WITT, 2006).

A lei de Fourier é a base para a transferência de calor através da condução, definida por experimentos. Ela é uma expressão vetorial que pode ser aplicada no estado sólido, líquido ou gasoso. É possível usar a lei de Fourier quando a condutividade térmica do material através da difusão é dada. Pode-se abranger diversos tipos de sistemas como, por exemplo, os sistemas cilíndricos e esféricos, assim como a forma unidimensional, bidimensional e transiente. (INCROPERA e DE WITT, 2006).

5.7.2 Convecção

A convecção é a transferência de calor pelo movimento de massa de um fluido, tal como ar ou água quando aquecidos e forçados a afastar-se da fonte de calor, levando energia com ele (INCROPERA e DE WITT, 2006).

Apesar de, em geral, a convecção de calor ser definida de uma forma mais abrangente, através da presença de movimento macroscópico do fluido, para que se entenda melhor este fenómeno se requer o conhecimento da dinâmica do escoamento de fluidos. O movimento pode ser provocado por agentes externos, como por exemplo, pela atuação de uma ventoinha, de um agitador ou de uma bomba centrífuga, a chamada de convecção forçada, ou por diferenças de densidade resultantes do próprio aquecimento do fluido, a convecção natural ou livre (WELTY, 2008).

Assim, mesmo que do ponto de vista macroscópico, um fluido se encontre em repouso, há uma diferença de temperaturas que gera desigualdades na densidade em seu interno, e estas poderão ser suficientes para induzir um movimento ascendente do fluido mais quente (WELTY, 2008).

A convecção desempenha papéis importantes no transporte de energia como, por exemplo, a partir do centro do Sol à superfície, e em movimentos do magma quente por baixo da superfície da terra (WELTY, 2008).

5.7.3 Escoamento

Durante o escoamento se determina os coeficientes convectivos de diversas formas de escoar. Para compreender melhor os escoamentos deve-se conhecer o número de Nusselt que é uma grandeza adimensional o qual é utilizada para calcular e determinar o coeficiente de transferência de calor através da convecção, sendo assim o número de Nusselt está em função de outras duas grandezas adimensionais como o número de Reynolds que determina o regime do escoamento do fluido sobre a superfície e o número de Prandtl que expressa determinada relação entre a difusão do movimento e a difusão do calor dentro de um fluido. (INCROPERA e DE WITT, 2006).

Nos escoamentos externos podemos dizer que seu limite de camada é livre de restrições impostas pela superfície, onde variáveis como concentração, temperatura e velocidade são desprezíveis. O método empírico pela qual a relação entre a transferência de calor por convecção ocorre na superfície para o fluido é uma tarefa pouco complexa, ou seja, para medir as temperaturas, assim como a potência elétrica que é igual à taxa de transferência de calor total, o coeficiente convectivo que pode

ser calculado pela lei do resfriamento e conhecendo o comprimento, número de Nusselt, Reynolds e Prandtl que são determinados a partir de equações definidas. Já no método alternativo para o cálculo de escoamento externo deve-se analisar todas as propriedades referentes à temperatura do fluido e multiplicar o lado direito da equação de Nusselt por um parâmetro adicional. (INCROPERA e DE WITT, 2006).

Existem diversos tipos de correlações que podem ser usadas para estimar as taxas de transferências convectivas em vários tipos de escoamento externo, para geometrias simples como citadas acima, esses resultados conseguem ser analisados através de um estudo sobre a camada limite, mas em muitos casos eles se derivaram de experimentos e para estudo de trocadores de calor é de extrema importância saber utilizar coerentemente as expressões e a metodologia. (INCROPERA e DE WITT, 2006).

Ao contrário do escoamento externo, o escoamento interno como o escoamento dentro do tubo, é aquele onde o fluido está cercado por uma determinada superfície. A geometria deste tipo de escoamento é dada para o aquecimento ou resfriamento de fluidos e o efeito da camada limite é considerado pelo balanço de energia global, determinando modificações na temperatura do fluido e correlações que estimem a transferência de calor por convecção. (INCROPERA e DE WITT, 2006).

Os escoamentos internos são encontrados em numerosas aplicações na engenharia e sua importância para cálculos como balanço de energia e algumas correlações são de extrema importância, deve-se ter em mente se a determinação do escoamento é laminar ou turbulento pelo número de Reynolds e encontrar ou determinar o comprimento das regiões de entrada e saída do fluido. Após tomar as decisões acima as correlações devem ser usadas de forma ao diagnóstico do balanço de energia para a resolução do problema, porém existem diversas características que podem dificultar o escoamento interno, dentre elas evitam-se variação axial, o impedimento de uma região plenamente desenvolvida e efeitos causados por rugosidade ou fluxo térmico. (INCROPERA e DE WITT, 2006).

5.8 Trocadores de Calor

Um trocador de calor é um dispositivo que permite que o calor a partir de um fluido (líquido ou gás) passe para um segundo fluido (líquido ou outro gás), sem os dois fluidos entrem em contato entre si ou estejam em contato direto.

Existem diversos tipos de trocadores de calor e estes, podem ter diversas aplicações, tais como: aquecimento de ambientes e ar condicionado, produção de potência, recuperação de calor perdido e processamento químico.

5.8.1 Tipos de Trocadores de Calor

Os trocadores de calor são essenciais nas indústrias químicas, suas variadas aplicações e ajuda no processo industrial estão evidentes. Devido as essas condições, diversas pesquisas estão relacionadas ao assunto para otimizar seu projeto e desempenho. A classificação dos trocadores de calor está ligada especificamente a seu escoamento e construção e se dá pela troca de calor entre dois fluidos que estão separados por uma “parede”.

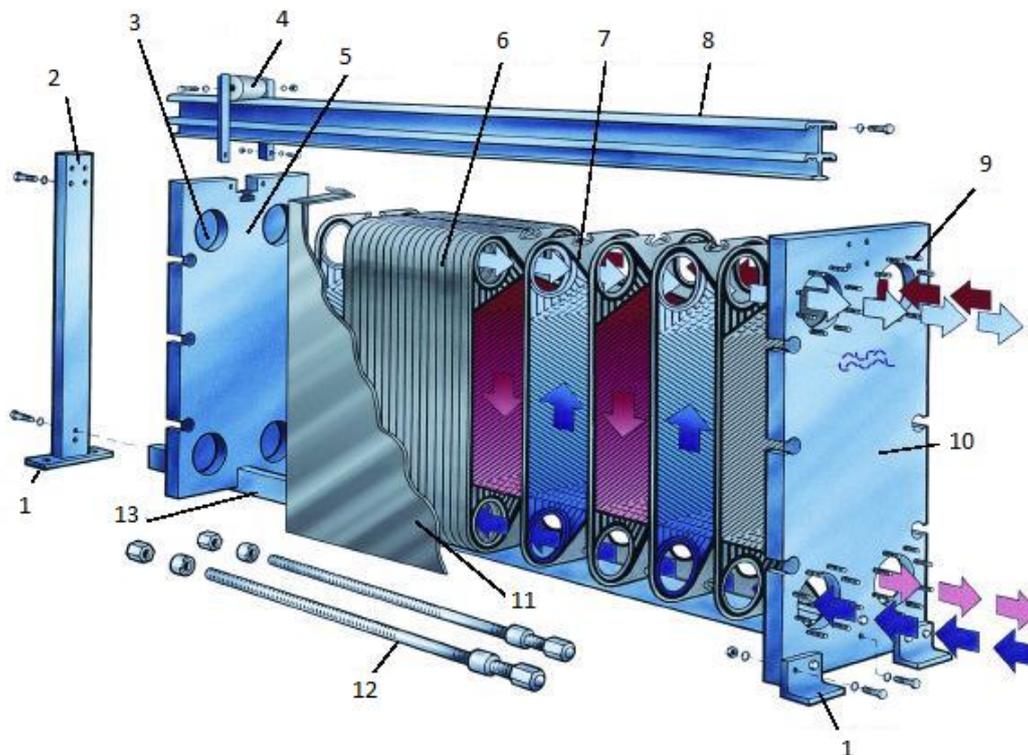
Existem diversos tipos de trocadores de calor, os mais simples estão ligados a construção de um tubo concêntrico ou duplo onde os fluidos quente e frio entram e saem pela mesma extremidade e se movem no mesmo sentido, esses são denominados paralelos. Os fluidos que escoam em sentidos opostos são denominados de correntes contrárias, ou contracorrente, esse por sua vez tem seus fluidos quente e frio entrando e saindo por extremidades opostas. Existe também a troca de calor por corrente cruzada, onde o trocador de calor pode ser aletado ou não-aletado.

Algumas classes de trocadores de calor são “especiais”, os trocadores de calor compactos, esses utilizam placas ou tubos aletados e são usados quando pelo menos um dos fluidos está em seu estado gasoso e são caracterizados por um pequeno coeficiente de convecção, onde o escoamento normalmente é laminar.

5.8.2 Trocadores Tipo Placas

Atualmente os trocadores de placas são amplamente utilizados nas operações líquido-líquido com temperaturas e pressões moderadas, exigindo eficiência térmica, alta flexibilidade. Conforme exemplificado na Figura 4, o trocador de placas é constituído por placas finas suportadas em uma armação, entre as placas há gaxetas que formam canais de escoamento, onde os fluidos quente e frio circulam, trocando de

calor através de placas metálicas, a área de troca térmica pode ser atingida pela adição ou subtração de placas.



(1) suporte de fixação; (2) coluna de suporte; (3) bocal de inspeção; (4) caixa de rolamento; (5) placa de pressão; (6) pacote de placas; (7) gaxetas; (8) barramento superior; (9) prisioneiros; (10) placa de estrutura; (11) chapa de proteção; (12) tirantes; (13) barramento inferior.

Figura 4 - Visão tridimensional de um trocador de calor do tipo placas com fluxo dos fluidos demonstrado por setas. Bohorquez, 2014.

Para esses trocadores de calor do tipo placas, normalmente utiliza-se a sigla PHE (plate heat exchanger), já a sigla para o trocador de calor a placas com gaxetas é “gasketed plate heat exchanger” ou “plate and frame heat exchanger”. Porém, existem ainda outros tipos menos comuns desse equipamento, como o espiral ou o de lamela. Todos eles se utilizam do mesmo princípio: os fluidos escoam por estreitos canais e trocam calor através de finas chapas metálicas (GANGHIS, anos 2000).

As comuns desvantagens encontradas no trocador de calor tipo placas são alta perda de carga devido ao pequeno espaço de escoamento entre elas, limitações de pressão e temperatura, proporcionadas pelo extenso uso de gaxetas propiciando vazamentos, somente aplicações líquido-líquido e vazamentos nas placas porque as placas são finas ocasionando corrosão nelas. Já suas vantagens são a alta flexibilidade que possibilita redimensionar, facilidade de versatilidade, economia de espaço, facilidade de limpeza, manutenção, alto rendimento térmico e controle (INCROPERA e DE WITT, 2006).

Os trocadores do tipo placas foram introduzidos comercialmente na década de 30 devido a necessidade de atendimento das exigências de limpeza e higiene das indústrias alimentícias e farmacêuticas, devido ao fato de que eles podem ser facilmente desmontados, limpos e inspecionados. Entretanto, com os aperfeiçoamentos tecnológicos, o PHE tornou-se um forte concorrente aos trocadores tradicionais como os de casco-e-tubos ou o duplo-tubo em várias outras aplicações industriais. Atualmente, são amplamente empregados em diversos processos de troca térmica entre líquidos com pressões e temperaturas moderadas (até 1,5 MPa e 150°C) quando se deseja alta eficiência térmica (GANGHIS, anos 2000).

5.8.3 Trocadores Tipo Casco e Tubo

São chamados de Trocadores tipo casco e tubo (shell and tube, Figura 5), aqueles que são constituídos basicamente de um feixe de tubos envolvidos por um casco, que normalmente é cilíndrico, onde é circulado um dos fluidos externamente ao feixe e o outro pelo interior dos tubos. Os componentes principais dos trocadores tipo casco e tubo são representados pelo cabeçote de entrada, casco, feixe de tubos e cabeçote de retorno ou saída (GANGHIS, anos 2000).

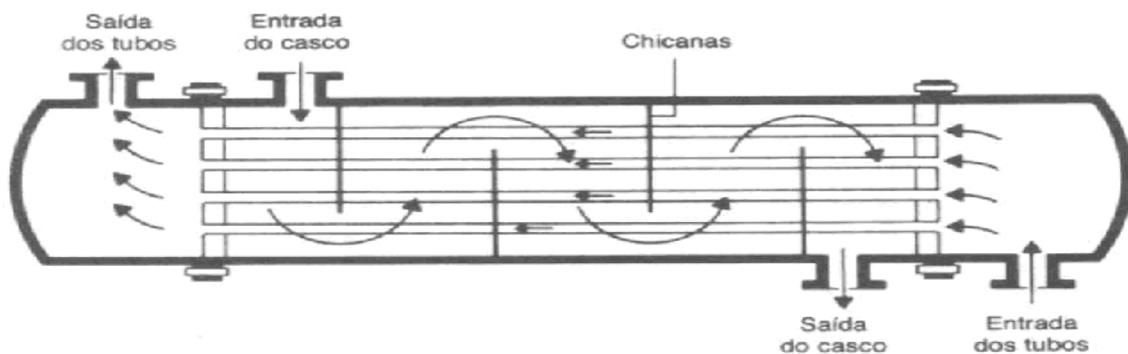


Figura 5 - Trocador de calor Casco e tubo de fluxo contra corrente. GANGHIS, anos 2000.

São os trocadores mais utilizados em processos industriais tanto para o resfriamento, aquecimento, evaporação e condensação de variados tipos de fluidos. Suas vantagens são relatadas e vistas diretamente na fabricação, rendimento térmico e custo, tendo ampla faixa de temperatura e pressão (INCROPERA e DE WITT, 2006).

Conforme figura 6, em um trocador de contracorrente, os fluidos entram por extremidades opostas. Dessa forma, a transferência de calor passa a ser mais

eficiente, a troca de calor é maior e uma maior diferença de temperaturas é atingida quando comparada à configuração em paralelo, ou seja, quando fluidos entram pela mesma extremidade do trocador. Geralmente o fluido circula pelos cascos e a água de resfriamento, pelos tubos.

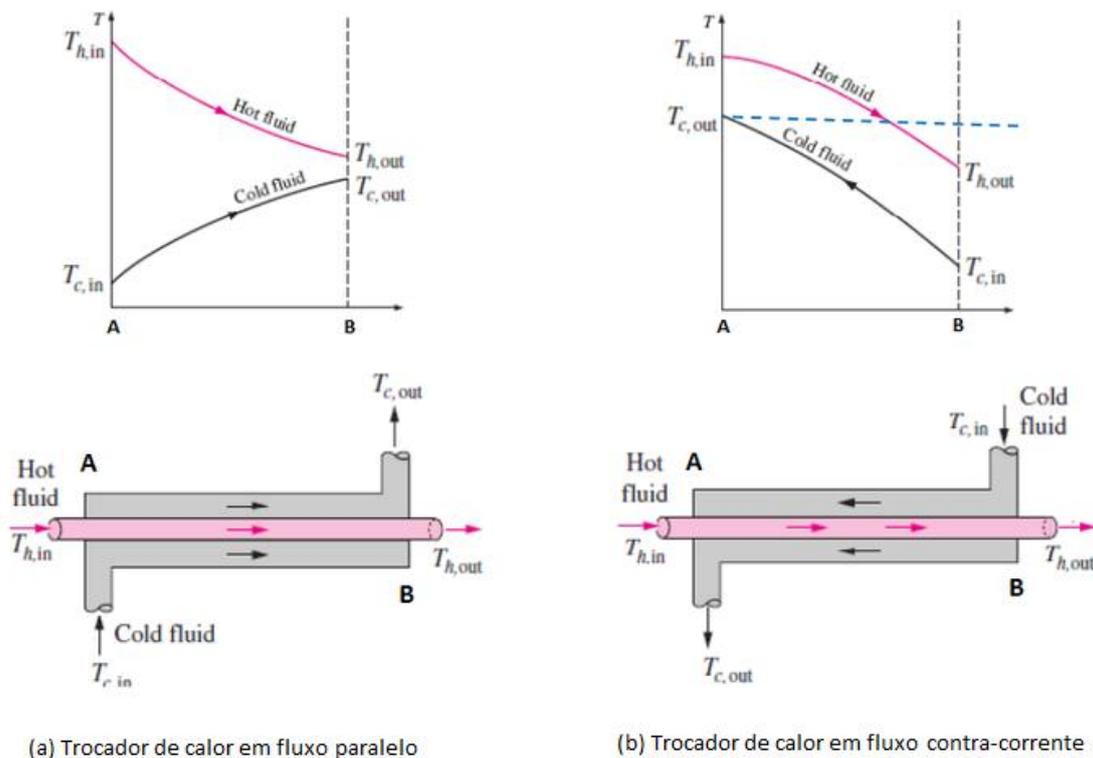


Figura 6: Comparação entre trocadores de calor de fluxo concorrente e contracorrente acompanhado de gráfico de temperatura *versus* tempo no trocador. Incropera e De Witt, 2006.

É possível dispor a área de troca térmica de diversas formas diferentes, por exemplo, pode-se ter um equipamento com determinado diâmetro de casco e com tubos longos ou então, com a mesma área construir outro trocador com tubos curtos. Em geral, é mais conveniente e mais econômico construir trocadores longos com diâmetros de casco e de tubos menores.

A distribuição dos tubos é padronizada e o número de tubos que é possível alocar em um determinado diâmetro, depende, da distância, do diâmetro externo do tubo e arranjo dos tubos que compõe o feixe e do número de passagens no lado do tubo.

Para aumentar o coeficiente de convecção do fluido por indução as chicanas são frequentemente instaladas. A distância entre as chicanas é padronizada e sua redução, apesar de tender a elevar o coeficiente de troca de calor do lado do casco,

também aumenta a perda de carga, algo que pode sobrecarregar o sistema que movimentava o fluido. Diferentes tipos de chicanas fazem com que o escoamento seja perpendicular ou paralelo aos tubos (GANGHIS, anos 2000).

6. METODOLOGIA

Para projetar um trocador de calor, primeiramente será necessário conhecer os dois fluidos que serão utilizados na troca térmica, as temperaturas e suas vazões, que normalmente são especificadas pela literatura.

Uma vez conhecendo os fluidos, é preciso descobrir a quantidade de calor para o fluido quente e assim a temperatura de saída no trocador de calor. Para o fluido frio (água) devemos conhecer no mínimo a temperatura de entrada.

Para calcular o comprimento do trocador de calor, ainda existem algumas variáveis que serão calculadas, como a área (A), coeficiente global de energia (U) e a média logarítmica das temperaturas (ΔT_{LMTD}).

Será descrito passo a passo e discutido o dimensionamento de três tipos diferentes de trocador de calor para o processo de resfriamento do mosto na indústria cervejeira. Para isso serão selecionados os tipos de trocadores de calor mais utilizados na indústria alimentícia, conforme citados abaixo:

1. Trocador de calor de tubos concêntricos com escoamento dos fluidos contra-corrente;

Neste caso, serão definidos os seguintes parâmetros:

- Reynolds
- Regime de escoamento
- Nusselt
- Coeficiente convectivo interno
- Coeficiente convectivo externo
- Coeficiente de transferência de calor
- Comprimento do trocador

2. Trocador de calor de tubos concêntricos com escoamento dos fluidos paralelo;

- Definição da diferença entre as médias logarítmicas das temperaturas de acordo com o escoamento.
- Discussão sobre as dificuldades do dimensionamento.

3. Trocador de calor tipo placas.

- Equacionar a dimensão global do trocador de calor
- Equacionar a transferência de calor
- Nusselt
- Coeficiente de convecção
- Comprimento do trocador

Após calcular o dimensionamento desses três tipos de trocadores de calor, serão discutidas algumas variações, juntamente como a eficiência e o comprimento de cada um.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A dificuldade de se projetar um trocador de calor se deve ao fato da dimensão e do tipo de trocador de calor a ser utilizado no devido processo, devido a diversos tipos diferentes de trocadores de calor e também pelo desenvolvimento atual da tecnologia na área.

Para se desenvolver o dimensionamento de um trocador de calor, primeiramente é necessário conhecer os dois fluidos que serão utilizados na troca térmica. No processo de resfriamento do mosto, os fluidos utilizados são o próprio mosto e a água. Para o fluido quente, o principal fluido do processo (mosto) sabe-se a temperatura de entrada e saída no trocador de calor e para o fluido frio (água) deve-se conhecer no mínimo a temperatura de entrada. A tabela 1 descreve os dados específicos necessários de cada fluido (Capacidade específica, viscosidade, constante, vazão mássica e densidade). Os dados da água foram obtidos a partir da tabela A.6 do livro Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa (INCROPERA e DE WITT, 2006) e os dados do mosto foram obtidos a partir da monografia de Limberger, 2013 ao departamento de Engenharia mecânica da escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e experimentos realizados no laboratório da Universidade São Francisco-Campinas.

TABELA 1: Dados Específicos dos Fluidos

DADOS	MOSTO	ÁGUA
Capacidade específica (Cp)	4288 J/(Kg.K)	4178J/(Kg.K)
Viscosidade	$699 \cdot 10^{-6}$ N.s/m ²	$725 \cdot 10^{-6}$
Constante de Condutividade Térmica (K)	$0,630 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$0,625 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Densidade	1010 Kg/m ³	1000 Kg/m ³
Vazão mássica	0,1 Kg/s	0,2 Kg/s
Temperatura de entrada	100 °C	25 °C
Temperatura de saída	26 °C	—

Fonte: Autor, 2016

Na tabela 2, pode se encontrar as dimensões fixas do diâmetro externo e diâmetro interno dos trocadores de calor.

TABELA 2: Diâmetro Interno e Externo do Trocador de Calor

Diâmetro interno	25 mm
Diâmetro externo	45 mm

Para iniciarmos o dimensionamento dos trocadores de calor, o primeiro caminho que devemos escolher é calcular a taxa de transferência de calor do fluido quente, pois temos sua vazão, seu calor específico e a temperatura de entrada e saída no trocador de calor. Com isso utilizamos a equação de balanço global de energia.

$$q = m_h C_{p,h} (T_{h,e} - T_{h,s}) \quad (1.0)$$

$$q = 0,01 \frac{\text{kg}}{\text{s}} * 4288 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{k}} * (100 - 26) \quad (1.1)$$

$$q = 31731,2 \text{ W} \quad (1.2)$$

Podemos através do resultado da equação 1.0, calcular a temperatura com que a água sai do trocador de calor.

$$q = m_h C_{p,h} (T_{c,s} - T_{c,e}) \quad (2.0)$$

$$T_{c,s} = \frac{q}{m_c C_{p,c}} + T_{c,e} \quad (2.1)$$

$$T_{c,s} = \frac{31731,2}{0,2 \frac{\text{kg}}{\text{s}} * 4178 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{k}}} + 25 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2.2)$$

$$T_{c,s} = 62,97 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2.3)$$

7.1 Trocador de Calor de Tubos Concêntricos Com Escoamento Contra Corrente

De acordo com Incropera e De Witt (2006), no escoamento em contracorrente o fluido quente entra no lado oposto do fluido frio, tal como mostra a figura 7.

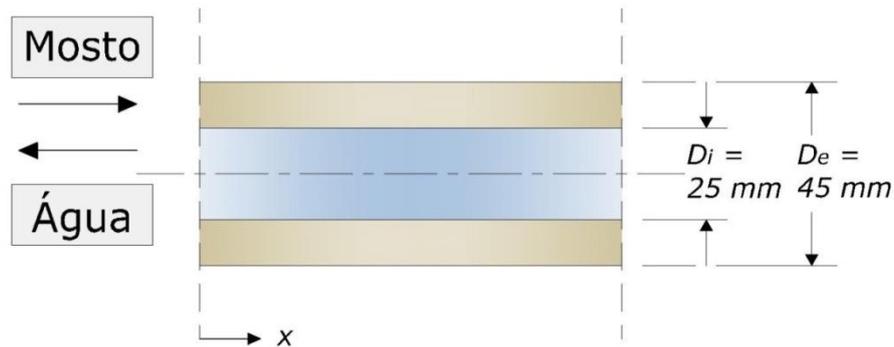


Figura 7: Passagem dos fluidos no trocador de calor de tubos concêntricos com escoamento contra corrente.

Inicia-se calculando a média logarítmica das temperaturas, para obter-se a força em que as temperaturas conduzem na transferência calor, obtida através da equação:

$$|\overline{\Delta T}| = \Delta T_{LMTD} = \frac{\Delta T_a - \Delta T_b}{\ln\left[\frac{\Delta T_a}{\Delta T_b}\right]} \quad (3.0)$$

Onde,

$$\Delta T_a = T_{h,e} - T_{c,s} \quad (3.1)$$

$$\Delta T_b = T_{h,s} - T_{c,e} \quad (3.2)$$

$$|\overline{\Delta T}| = \frac{(100-62,974)-(26-25)}{\ln\left[\frac{100-62,974}{26-25}\right]} \quad (3.3)$$

$$|\overline{\Delta T}| = 9,97^\circ\text{C} \quad (3.4)$$

Para calcular o coeficiente global de energia (U) precisamos encontrar o número de Reynolds, o regime de escoamento e também o número de Nusselt de cada fluido.

Para a água escoando através do tubo temos os valores de Reynolds:

$Re < 2000$, regime laminar;

$2000 > Re > 2400$, regime de transição;

$Re > 2400$, regime turbulento

$$Re_D = \frac{4m_c}{\pi \mu D_i} \quad (4.0)$$

$$Re_D = \frac{4 \cdot 0,2}{\pi \cdot 725,10 \cdot 0,025} \quad (4.1)$$

$$Re_D = 14050 \quad (4.2)$$

Logo, o regime é turbulento.

Nusselt:

$$Nu_D = 0,023 Re_D^{4/5} Pr^{0,4} \quad (5.1)$$

$$Nu_D = 0,023 \cdot 14050^{4/5} \cdot 4,85^{0,4} \quad (5.2)$$

$$Nu_D = 90 \quad (5.3)$$

A partir do número de Nusselt calculado, o coeficiente convectivo interno pode ser calculado usando a equação 6.0.

$$h_i = Nu_D \frac{k}{D_i} \quad (6.0)$$

$$h_i = 90 * \frac{0,625}{0,025} \quad (6.1)$$

$$h_i = 2250 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}) \quad (6.2)$$

Assim, o valor do coeficiente de transferência de calor por convecção para a água de resfriamento do trocador de calor tem o valor de 2250W/m².K, considerando que o líquido de resfriamento entra pelo tubo interno, isto para aumentar também a troca térmica pelo tubo externo do fluido quente.

2) Para o escoamento do mosto através da região anular, tem-se:

Reynolds

$$Re_D = \frac{4m_h}{\pi\mu(D_e+D_i)} \quad (7.0)$$

$$Re_D = \frac{4*0,1}{\pi*699.10*0,07} \quad (7.1)$$

$$Re_D = 2602,165 \quad (7.2)$$

Logo o regime é turbulento

Assim, o número de Nusselt para um valor de Reynold de 2602, pode ser calculado através da equação 8.0.

$$Nu_D = 0,023 Re_D^{4/5} Pr^{0,4} \quad (8.0)$$

$$Nu_D = 0,023 * 2602,165^{\frac{4}{5}} * 4,436^{0,4} \quad (8.1)$$

$$Nu_D = 22,53 \quad (8.2)$$

Com o valor do Nusselt calculado igual a 22,53, o coeficiente convectivo de transferência de calor por convecção para o mosto, pode ser determinado a partir da equação 9.0.

$$h_e = Nu_D \frac{k}{D_h} \quad (9.0)$$

$$h_e = 22,367 * \frac{0,630}{(0,045-0,025)} \quad (9.1)$$

$$h_e = 709,695 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}) \quad (9.3)$$

A equação do coeficiente de transferência de calor global pode ser obtida dos conhecimentos dos coeficientes de transferência de calor por convecção dos fluidos quente e frio. Contudo pode-se obter de acordo com a equação 10.0.

$$U = \frac{1}{(1/h_i)+(1/h_e)} \quad (10.0)$$

$$U = \frac{1}{(1/2250)+(1/709,625)} \quad (10.1)$$

$$U = 539,519 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}) \quad (10.2)$$

Com o cálculo do coeficiente de transferência de calor, conseqüentemente pode-se calcular o comprimento do trocador de calor, a partir da equação 11.0.

$$L = \frac{q}{\pi * U * D_i * \Delta T_{LMTD}} \quad (11.0)$$

$$L = \frac{31731,2}{\pi * 536,547 * 0,025 * 9,976} \quad (11.1)$$

$$L = 75,06 \text{ m} \quad (11.2)$$

7.2 Trocador de Calor de Tubos Concêntricos Com Escoamento Paralelo

No escoamento em paralelo, os fluidos quente e frio entram e saem na mesma extremidade e escoam no mesmo sentido, como mostra a figura 2. Sendo assim a diferença de temperatura é grande, mas diminui com o aumento de x , aproximando-se de zero. A figura 8 mostra o escoamento paralelo para os fluidos do mosto e água.

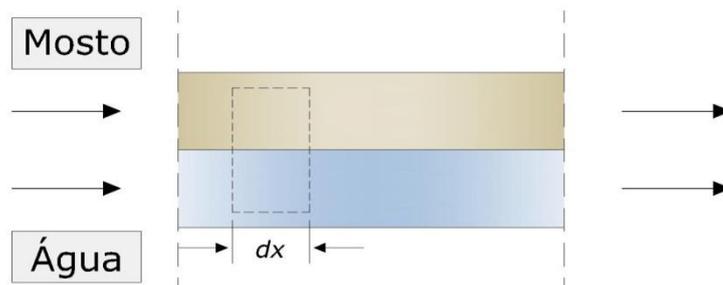


Figura 8: Trocador de calor de tubos concêntricos com escoamento paralelo.

O que realmente diferencia o escoamento contracorrente para o escoamento paralelo, é a fórmula que calculamos a média logarítmica das temperaturas (ΔT_{LMTD}). Podemos dizer que a equação para o cálculo é a mesma, como abaixo, porém a forma de calcular o ΔT_a e o ΔT_b são diferentes.

$$|\overline{\Delta T}| = \Delta T_{LMTD} = \frac{\Delta T_a - \Delta T_b}{\ln \left[\frac{\Delta T_a}{\Delta T_b} \right]} \quad (12.0)$$

Onde, sabe-se que as temperaturas do mosto que entra e sai do trocador de calor são 100°C e 26°C e as temperaturas da água que entra e sai do trocador de calor são 25°C e $62,974^\circ\text{C}$ respectivamente.

$$\Delta T_a = T_{h,e} - T_{c,s} \quad (12.1)$$

$$\Delta T_b = T_{h,s} - T_{c,s} \quad (12.2)$$

Logo tem-se:

$$|\overline{\Delta T} = \Delta T_{LMTD} = \frac{(100-25)-(26-62,974)}{\ln\left[\frac{(100-25)}{(26-62,967)}\right]} \quad (12.3)$$

$$|\overline{\Delta T} = \Delta T_{LMTD} = \frac{75-(-36,974)}{\ln\left[\frac{75}{-36,974}\right]} \quad (12.4)$$

$$|\overline{\Delta T} = \Delta T_{LMTD} = \text{ERROR} \quad (12.5)$$

Ao calcular a média logarítmica do trocador de calor com escoamento paralelo, percebemos que a temperatura de saída do fluido frio é maior que a temperatura de saída do fluido quente, deixando o ln negativo e impossível de ser calculado. Ou seja no processo de resfriamento do mosto não é possível dimensionar um trocador de calor com escoamento paralelo. De acordo com a literatura, para utilizar um trocador de calor paralelo a temperatura de saída do fluido quente não pode ser menor que a temperatura de saída do fluido frio, pois significaria que o trocador de calor teria um comprimento indeterminado.

Logo, para o processo de resfriamento do mosto o trocador de calor de tubos concêntricos com escoamento paralelo é completamente inviável.

7.3 Trocador de Calor Tipo Placas

De acordo com Incropera e De Witt (2006), este tipo de trocador de calor é formado por um conjunto de placas finas de metal, separadas por canais (N), onde nos fluidos quente e frio o escoamento é em sentido oposto e subdividido em N/2 correntes individuais. O ideal é que a forma do trocador de calor tipo placas seja cúbica, como mostra a figura 3. Sendo assim pode-se determinar as dimensões externas do trocador de calor em função dos números de canais entre as placas.

No trocador de calor tipo placas, é possível calcular as espessuras dos canais entre as placas através da equação da dimensão global do trocador de calor e a área de transferência de calor. Tem-se que :

Equação da dimensão global do trocador de calor:

$$a = L/N \quad (13.0)$$

Equação da área de transferência de calor:

$$A = L^2(N - 1) \quad (14.0)$$

Considerando que a equação da dimensão global do trocador de calor é menor que o comprimento e que o regime de escoamento é turbulento, pois o número de Reynolds é maior que 2400, pode-se obter o número de Nusselt através da equação:

$$Nu_D = 0,023 Re_D^{4/5} Pr^{1/3} \quad (15.0)$$

$$Nu_D = 0,023 * 4047,813^{4/5} 4,436^{1/3} \quad (15.1)$$

$$Nu_D = 29,051 \quad (15.2)$$

Logo se tem que para a água

$$h_f = 29,051 * 0,625 W/(m.k) * N/2L \quad (16.0)$$

$$h_f = (9,078 W/(m.K))N/L \quad (16.1)$$

Para o mosto

$$h_q = 29,051 * 0,630 W/(m.k) * N/2L \quad (17.0)$$

$$h_q = (9,151W/(m.K))N/L \quad (17.1)$$

Como os fluidos escoam em sentidos contrários, ou seja, contracorrente a média logarítmica das diferenças de temperatura é igual ao do exemplo um (1) no trocador que equivale à 9,976°C e a taxa de transferência de calor equivale à 31731,2W. Logo da equação abaixo, podemos rearranjar, e encontrar o valor do comprimento de acordo com L:

$$UA = \frac{L^2(N-1)}{1/h_f + 1/h_q} = \frac{q}{\Delta T_{ml}} \quad (18.0)$$

Rearranjo da equação:

$$L = \frac{q}{\Delta T_{ml}(N-1)N} \left[\frac{1}{h_f L} + \frac{1}{h_q L} \right] \quad (18.1)$$

$$L = \frac{31731,2}{9,976(N-1)N} \left[\frac{1}{9,078} + \frac{1}{9,151} \right] \quad (18.2)$$

$$L = \frac{697,966}{(N-1)N} \text{ m} \quad (18.3)$$

Podemos perceber que na medida em que os números de canais (N) entre as placas aumentam, o comprimento (L) diminui, como mostra na tabela e no gráfico abaixo. De acordo com Incropera e De Witt (2006), o aumento do número de canais, também significa o aumento do produto UA, isso se deve à maior disponibilidade da área e do aumento dos coeficientes de transferência de calor de acordo com o escoamento dos fluidos. A Tabela 3 representa o comprimento do trocador de calor tipo placas variando o número de canais, podemos perceber que com o aumento do número de canais, ocorre a diminuição do comprimento do trocador de calor.

TABELA 3: Comprimento do trocador de calor tipo placas com X número de canais.

L(m)	Número de canais (N)
34,898	5
7,755	10
3,324	15
1,837	20
1,163	25
0,802	30
0,587	35
0,447	40
0,353	45
0,285	50
0,235	55
0,197	60

Fonte: Autor, 2016

Pelo Gráfico 1, percebemos a variação visualmente representada na Tabela 3. Podemos perceber que o aumento do número de canais tem uma representação bastante significativa com a troca térmica e o comprimento do trocador de calor.

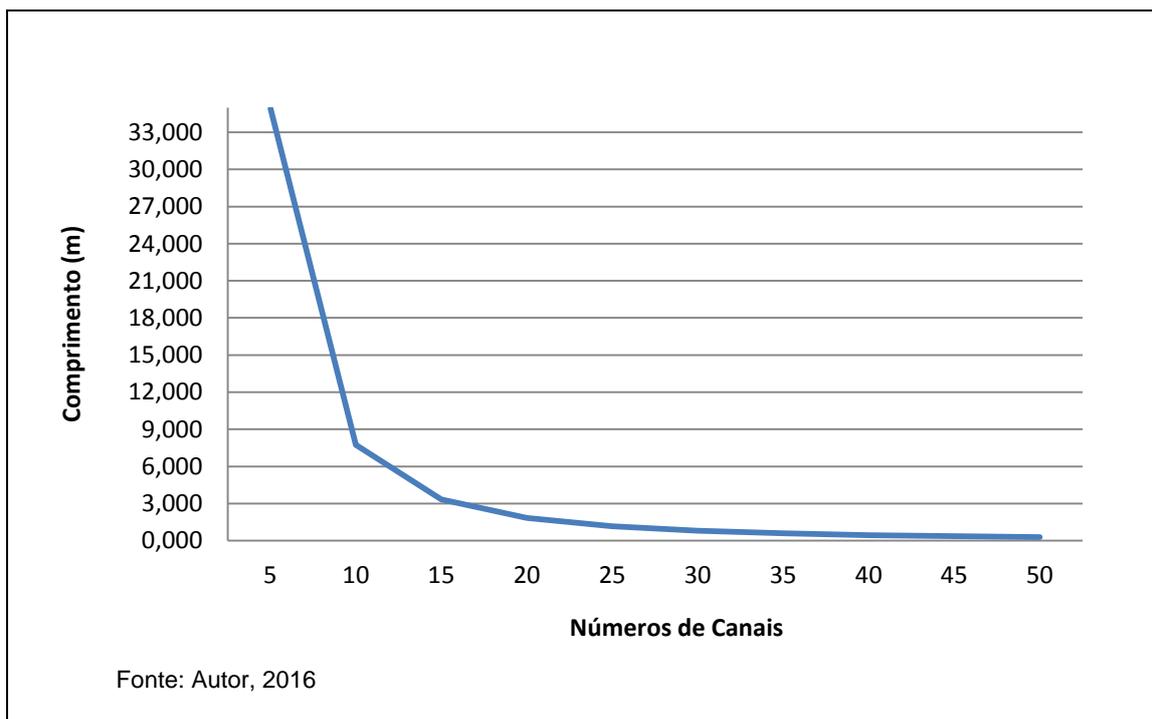


GRÁFICO 1: Comprimento do trocador de calor tipo placas X números de canais

Na Tabela 4 estão os resultados obtidos do dimensionamento do trocador de calor casco e tubo com escoamento contra corrente e o trocador de calor tipo placas. Ao analisar a Tabela 4, podemos perceber que o comprimento do trocador de calor tipo placas, depende do número de canais, ao contrário do trocador de calor casco e tubo que temos o resultado direto.

TABELA 4: Cálculos e resultados do trocador de calor casco e tubo com escoamento contra corrente e tipo placas

CÁLCULOS E RESULTADOS		
Calculado	Casco e tubo	Placas
Coeficiente convectivo externo (mosto)	709,695 W/(m ² .K)	9,151 W/(m.K)N/L
Coeficiente convectivo interno (água)	2250 W/(m ² .K)	9,078 W/(m.K)N/L
Coeficiente de transferência de calor	539,519 W/(m ² .K)	
Comprimento	75,06 m	697,97 [m] (N-1).N
Média Logarítmica	9,976°C	9,976°C
Nusselt (água)	90	-
Nusselt (mosto)	22,53	29,051
Reynolds (água)	14050	14050
Reynolds (mosto)	2602,165	2602,165
Taxa de transferência de calor do fluido quente	31731,2 W	31731,2 W
Temperatura de saída do fluido frio	62,974°C	62,974°C

Fonte: Autor, 2016

Os resultados até agora demonstrados se referem a cálculos fixos efetuados com base em valores obtidos na literatura e em dados experimentais.

Porém, quando tratamos do dimensionamento de uma fábrica/processo, temos a possibilidade de considerar variações nos valores conforme a disponibilidade dos equipamentos, espaço, tecnologia, etc.

Sendo assim, para que se encontrem valores mais possíveis e prováveis no processo real, devem-se considerar tais variações conforme disponibilidade do fabricante, sobretudo da vazão, que é a variável de maior influência. Na Tabela 5, demonstramos o impacto destas variações:

TABELA 5: Cálculos de variações nas vazões do trocador de calor casco e tubo com escoamento contra corrente

Taxa de transferência de calor Watts	Vazão da água Kg/s	Vazão do mosto Kg/s	Temperatura de saída da água °C	Temperatura Logarítmica °C	Coefficiente de transferência de calor W/(m ² .K)	Comprimento metros
317312,00	3,0	1,0	50,32	12,46	3646,4248	88,8875
349043,20	3,0	1,1	52,85	11,98	3878,2596	95,6756
380774,40	3,0	1,2	55,38	11,48	4099,4594	102,9761
412505,60	3,0	1,3	57,91	10,99	4311,0225	110,8869
444236,80	3,0	1,4	60,44	10,48	4513,7951	119,5245
475968,00	3,0	1,5	62,97	9,97	4708,5029	129,0305
507699,20	3,0	1,6	65,51	9,46	4895,7754	139,5807
539430,40	3,0	1,7	68,04	8,94	5076,1637	151,3983
571161,60	3,0	1,8	70,57	8,41	5250,1536	164,7724
602892,80	3,0	1,9	73,10	7,87	5418,1770	180,0863
634624,00	3,0	2,0	75,63	7,32	5580,6197	197,8614
666355,20	3,0	2,1	78,16	6,76	5737,8287	218,8284
698086,40	3,0	2,2	80,70	6,18	5890,1170	244,0493
729817,60	3,0	2,3	83,23	5,59	6037,7689	275,1364
761548,80	3,0	2,4	85,76	4,99	6181,0433	314,6778
793280,00	3,0	2,5	88,29	4,35	6320,1766	367,1450
825011,20	3,0	2,6	90,82	3,69	6455,3858	441,0873
856742,40	3,0	2,7	93,35	2,98	6586,8707	555,5221
888473,60	3,0	2,8	95,89	2,20	6714,8153	765,0914
920204,80	3,0	2,9	98,42	1,27	6839,3900	1349,5223

Fonte: Autor, 2016

Neste caso, podemos perceber que, considerando uma vazão de água constante em $3 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$, conforme variamos a vazão do mosto, temos alterações significativas nos parâmetros do processo desencadeando, sobretudo no valor do comprimento do trocador de calor, uma grande diferença que pode ser contornada aumentando o número de passes.

Analogamente, foram efetuados simulações para o trocador de calor do tipo placas, conforme a Tabela 6.

TABELA 6: Cálculos de variações nas vazões do trocador de calor do tipo placas

Taxa de transferência de calor Watts	Vazão da água Kg/s	Vazão do mosto Kg/s	Temperatura de saída da água °C	Temperatura logarítmica °C	Comprimento metros
317.312,00	3,0	1,0	50,32	12,46	1,5780
349.043,20	3,0	1,1	52,85	11,98	1,8065
380.774,40	3,0	1,2	55,38	11,48	2,0552
412.505,60	3,0	1,3	57,91	10,99	2,3273
444.236,80	3,0	1,4	60,44	10,48	2,6266
475.968,00	3,0	1,5	62,97	9,97	2,9578
507.699,20	3,0	1,6	65,51	9,46	3,3269
539.430,40	3,0	1,7	68,04	8,94	3,7415
571.161,60	3,0	1,8	70,57	8,41	4,2116
602.892,80	3,0	1,9	73,10	7,87	4,7503
634.624,00	3,0	2,0	75,63	7,32	5,3757
666.355,20	3,0	2,1	78,16	6,76	6,1128
698.086,40	3,0	2,2	80,70	6,18	6,9983
729.817,60	3,0	2,3	83,23	5,59	8,0875
761.548,80	3,0	2,4	85,76	4,99	9,4693
793.280,00	3,0	2,5	88,29	4,35	11,2969
825.011,20	3,0	2,6	90,82	3,69	13,8624
856.742,40	3,0	2,7	93,35	2,98	17,8144
888.473,60	3,0	2,8	95,89	2,20	25,0114
920.204,80	3,0	2,9	98,42	1,27	44,9354

Fonte: Autor, 2016

É importante salientar que a taxa de transferência de calor também varia pois, conforme demonstrado na equação (1.0), ela se relaciona diretamente à vazão mássica utilizada como referência.

No caso dos trocadores do tipo Placas (Tabela 6), o comprimento do trocador também aumenta consideravelmente e, para obter um valor concreto para avaliação, deve-se levar em consideração também o número de canais. O projeto foi dimensionado considerando-se 60 canais envolvidos, porém este número pode ser

determinado a partir da vazão, propriedade física dos fluidos, perda de carga e programa de temperatura, comumente pode ser utilizados na indústria trocadores que variam entre 25 e 70 canais.

O Gráfico 2 mostra a variação do comprimento dos tubos no trocador de calor com a variação da vazão do mosto.

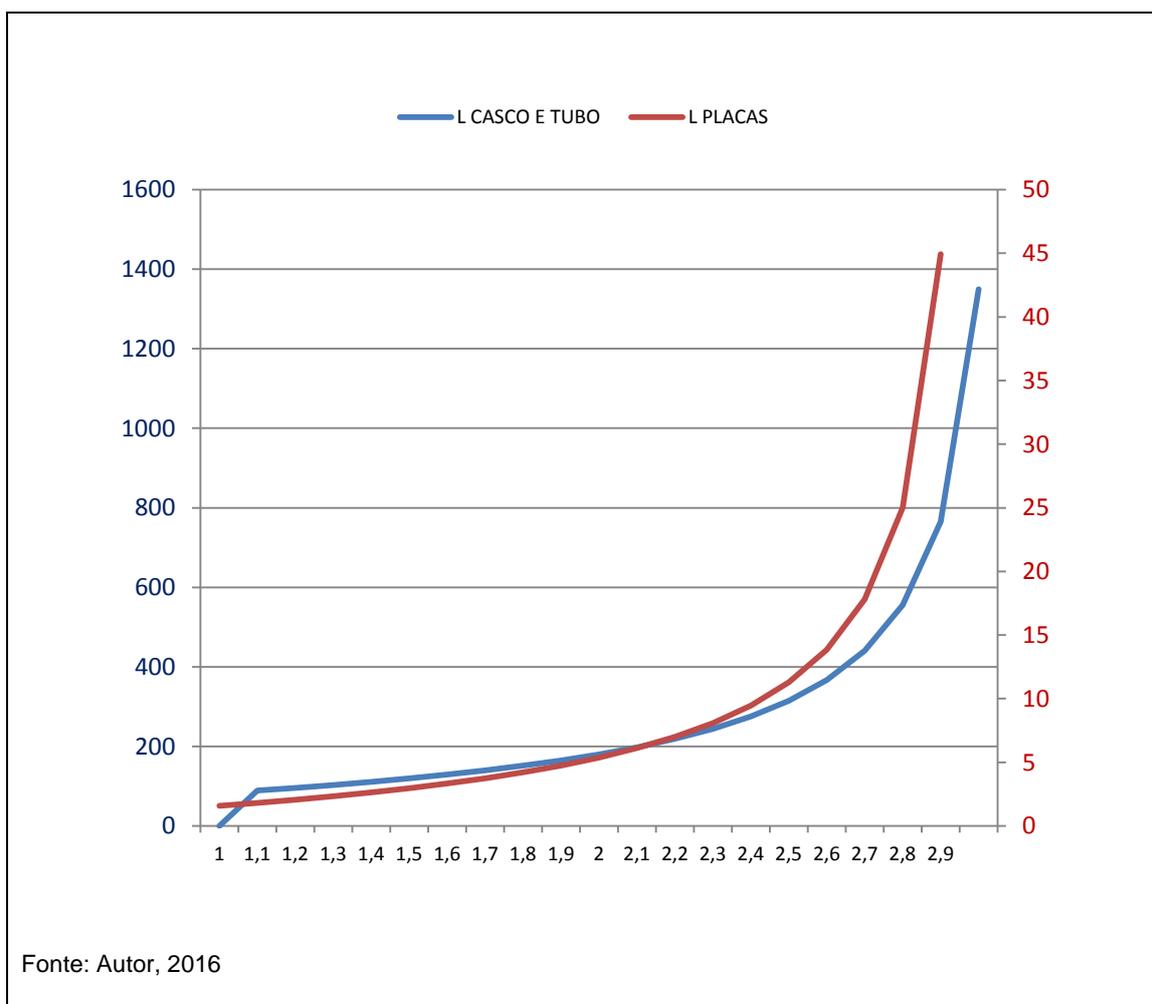


GRÁFICO 2: Variação do comprimento L(m) versus Vazão (kg.s-1)

Conforme figura no Gráfico 2, pode-se verificar o que foi descrito quanto as variações das vazões mássicas dos dois trocadores de calor é possível perceber que para o trocador do tipo placas, tem-se valores mais plausíveis pois, seriam necessários muitos passes no trocador do tipo casco e tubo considerando os altos comprimentos em função do aumento da vazão.

8. CONCLUSÃO

Ao final deste trabalho pode-se chegar à conclusão sobre os aspectos dos tipos de trocador de calor estudados e qual trocador é o mais eficiente para o processo de resfriamento do mosto na indústria cervejeira.

Pode-se perceber que não é possível calcular um trocador de calor com o escoamento paralelo para o processo, pois a temperatura de saída da água é maior que a temperatura de saída do mosto, tornando fisicamente inviável o seu cálculo. Sendo assim, como já esperado, o escoamento utilizado deve ser o contra corrente. De acordo com os resultados obtidos e estudos relacionados aos trocadores de calor, percebe-se que o tipo placas foi o mais eficiente para o processo estudado, isso se deve ao fato de seu dimensionamento mais versátil e apropriado à indústria alimentícia, pois estes, por serem desmontáveis e ocuparem menor espaço, geram uma facilidade melhor na limpeza e inspeção de todas as partes do trocador que estão em contato com o fluido, o que acarreta em menos problemas de contaminação e tendo também uma flexibilidade relativa para ser redimensionado para novas condições do processo, uma vez que, para isso, basta à adição ou remoção dos números de seus canais.

Por serem compactos, podem ser utilizados materiais mais nobres para a fabricação das placas, materiais estes que favoreceriam a troca térmica conforme a variação do coeficiente, gerando uma economia considerável em relação ao tempo de resfriamento e também o aumento da eficiência térmica na troca. Isso já não seria possível no trocador de calor casco e tubo, devido sua robustez.

Apesar dos trocadores de calor tipo placas suportarem uma pressão e uma temperatura inferior ao tipo casco e tubo, isso não tem influência no resultado final desse específico processo de resfriamento do mosto, pois as condições de pressão e temperatura não chegam ao limite do trocador de calor.

Porém, é importante salientar que trocadores de calor do tipo casco e tubo também são extremamente importantes na indústria química como um todo, tendo suas principais aplicabilidades em processos como os da indústria de petróleo e de alta pressão.

Sendo assim, pode-se reiterar que os trocadores de calor tipo placas são mais eficientes e indicados nos processos da indústria de fabricação de cerveja para o resfriamento do mosto, tendo um melhor custo benefício e, em seu principal objetivo, garantir o tratamento térmico eficiente e confiável, para que o resultado final deste resfriamento tenha alta qualidade.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INCROPERA F. P., DEWITT. D. P. Fundamentos de transferência de calor e de massa. 5ª ed. Rio de Janeiro: Livros técnicas e Científicos Editora, 2006.

GANGHIS, DIÓGENES. Apostila de trocadores de calor - centro federal de educação tecnológica. CEFET/BA. Disponível em http://www.ifba.edu.br/professores/diogenesgaghis/TC_Transfer%C3%A2ncia%20de%20Calor/Apostila%20de%20Trocadores%20de%20Calor.doc. Acessado em 12/05/2016.

MEGA, et al. 2011 “A PRODUÇÃO DA CERVEJA NO BRASIL”. Revista CITINO, Hestia, Associação Nacional de Pesquisa e Tecnologia. Disponível em: <http://www.hestia.org.br/wp-content/uploads/2012/07/CITINOAno1V01N1Port04.pdf>. Acessado em 19/04/2016.

SIQUEIRA, P.B.; BOLINI, H.M.A.; MACEDO, G.A. Beer production and its effects on the presence of polyphenols. Alim. Nutr., v.19, n.4, p. 491-498, out./dez. 2008. Disponível em: <http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewFile/660/556>. Acessado em 13/05/2016.

OETTERER, M. 2004 “TECNOLOGIA DE OBTENÇÃO DA CERVEJA”. Departamento de agroindústria, Alimentos e Nutrição, USP. 2004. Disponível em: <http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/Tecnologia%20de%20obtencao%20cerveja.pdf> Acessado em 13/05/2016.

HUGHES, P. S.; BAXTER, E. D. Beer-quality, safety and nutritional aspects. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry. Cap. 5: Nutricional Aspects of Beer, 2001.

CRUZ. I. et al. Produção de Cerveja. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Eng. Química e Eng. de alimentos. Florianópolis, Santa Catarina. out. 2008.

BOTELHO, B.G. Perfil e teores de amins bioativas e características físico-químicas em cervejas. 2009. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

RABELLO, F.F. Produção de Cerveja. Instituto Federal do Sul de Minas Gerais – Campus Inconfidentes, (Revista Agrogeoambiental), 2009. Disponível em: <<https://agrogeoambiental.ifsuldeminas.edu.br/index.php/Agrogeoambiental/article/viewFile/224/220>> Acessado em 18/08/2016.

REINOLD, M. R. Manual prático de cervejaria. São Paulo: Aden Editora, 1997.

MORADO, RONALDO. Larousse da Cerveja. Editora Lafonte Ltda. Cidade São Paulo 2011.

BELTRAMELLI, MAURICIO. Cervejas Brejas & Birras. Editora Tainã Bispo. Cidade São Paulo: Editora Leya 2013.

D. RABAN AND C. FORGET. The Dictionary of Beer and Brewing. 2nd ed. Chigago: Brewers Publications, 1998, pp. viii, xi, 50, 180, 266.

S. PARKES. "Flavor Maturation the Journey from Green Beer to Great Beer." Brew, pp.45-48, Jan.-Feb. 2003.

R.P. BATES. Home Beer Making Chemistry in the Kitchen in Beer and Wine Production. H. Gump, Ed. Washington, DC: American Chemical Society, 1993, pp. 224-52.

RIO, RAFAELA. Desenvolvimento De Uma Cerveja Formulada Com Gengibre (Zingiber Officinalis) E Hortelã Do Brasil (Mentha Arvensis): Avaliação De Seus Compostos Bioativos E Comparação Com Dois Estilos De Cerveja Existentes No Mercado. Rafaela Freitas Do Rio, 2013. Disponível em: <http://www.ifrj.edu.br/webfm_send/7052>. Acessado em 14/08/2016.

SILVA, JULIANA. Tecnologia Em Gastronomia: Cerveja Artesanal. Juliana Souza Silva. Faculdade Método de São Paulo. 2014. Disponível em: <http://famesp.com.br/novosite/wp-content/uploads/2014/tcc/famesp_juliana_souza_silva.pdf>. Acessado em 10/03/2017.

GERMAN BEER INSTITUTE. Three Millennia of German Brewing. Alemanha. 2004. Disponível em <<http://www.germanbeerinstitute.com/history.html>>. Acessado em 27/06/2016.

NELSON, MAX. The Barbarian's Beverage: A History of Beer in Ancient Europe. 2005. Disponível em: <<http://scholar.uwindsor.ca/lcpub/26>>. Acessado em 23/06/2016

WELTY J. R., WICKS C. E., RORRER G. L., WILSON R.E. Fundamentals of momentum, heat and mass transfer, 5ª ed. Nova Iorque, NY. EUA. 2008

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
ENGENHARIA QUÍMICA

GUSTAVO DE MELO RUBIO

HENRIQUE MELO DE OLIVEIRA

LUCAS MELO DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DO USO DE ENERGIA LIMPA ATRAVÉS DE
CÉLULA COMBUSTÍVEL EM RESIDÊNCIAS: ESTUDO
COMPARATIVO COM O ATUAL FORNECIMENTO DE
ENERGIA**

Campinas
2016

GUSTAVO DE MELO RUBIO – RA. 004201401912

HENRIQUE MELO DE OLIVEIRA – RA. 004201401870

LUCAS MELO DE OLIVEIRA – RA. 004201401871

**AVALIAÇÃO DO USO DE ENERGIA LIMPA ATRAVÉS DE
CÉLULA COMBUSTÍVEL EM RESIDÊNCIAS: ESTUDO
COMPARATIVO COM O ATUAL FORNECIMENTO DE
ENERGIA**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química da Universidade São Francisco, como requisito parcial para obtenção título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador. Prof. Dr. Mario Eusébio Torres Alvarez

Co-orientador. Prof. Dr. André Beati

Campinas
2016

GUSTAVO DE MELO RUBIO
HENRIQUE MELO DE OLIVEIRA
LUCAS MELO DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DO USO DE ENERGIA LIMPA ATRAVÉS DE
CÉLULA COMBUSTÍVEL EM RESIDÊNCIAS: ESTUDO
COMPARATIVO COM O ATUAL FORNECIMENTO DE
ENERGIA**

Monografia aprovada pelo Programa de Graduação em Engenharia Química da Universidade São Francisco, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico em Engenharia Química.

Data de aprovação: ___/___/___

Banca Examinadora:

Prof. D.r Mario Eusebio Torres Alvarez (Orientador)
Universidade São Francisco

Prof. D.r André Augusto Gutierrez Fernandes Beati
Universidade São Francisco

Prof. Ms. Rosana Zanetti Baú
Universidade São Francisco

Prof. Ms. José Pedro Thompson Junior
Universidade São Francisco

Aos professores deste país, pelo
idealismo, confiança e coragem.

AGRADECIMENTOS

Queremos agradecer a todos que nos apoiaram durante todos esses anos, não foi fácil. E durante a elaboração deste trabalho nos ausentamos de reuniões familiares, de momentos com os amigos, abrimos mão dos momentos de lazer, no entanto podemos comemorar essa realização.

Esse sonho só foi possível com a compreensão de todos. E com o auxílio dos professores e orientador sempre tão atenciosos e prontos a nos conduzir pelo caminho do saber.

Obrigado a todos!!!!

RESUMO

O presente trabalho teve como finalidade estudar através de um levantamento bibliográfico o uso de células combustíveis, movidas a hidrogênio industrial como fonte de energia limpa em residências e o estudo comparativo para viabilidade econômica com relação a atual forma de energia elétrica utilizada. As aplicações das fontes de energias renováveis é um assunto bastante discutido. Fica evidente que o maior problema em relação a utilização dessas fontes, que traria um bem já estudado e comprovado por muitos, é o custo elevado para aquisição dos equipamentos e operação do sistema. A preocupação com o meio ambiente e seus recursos, levou a alternativa de aprofundar o conhecimento nas células a combustível (CaC), essas são células que convertem energia para uso doméstico, fato que quando consolidado também trará vantagens de sustentabilidade significativas. Conforme proposto, analisamos 4 modelos residenciais e seu respectivo consumo. Os modelos residenciais foram nomeados do A ao D, onde o A é uma casa de pequeno porte enquanto a modelo D é uma casa maior e com mais eletrodomésticos. Ficou claro que o consumo de energia elétrica no modelo A é inferior às demais, por ser uma residência menor, com menos aparelhos eletrônicos e recursos. Enquanto no modelo D a estrutura é maior e a quantidade de recursos são maiores.

Palavras chave: energia limpa, células combustíveis, sustentabilidade.

ABSTRACT

The present work aimed to study through a bibliographical survey the use of fuel cells, moved to industrial hydrogen as a source of clean energy in residences and the comparative study for economic feasibility in relation to the current form of electric energy used. The applications of renewable energy sources are a subject much discussed. It is evident that the biggest problem in the use of these sources, which would bring a good already studied and proven by many, is the high cost to purchase the equipment and operation of the system. Concern for the environment and its resources has led to the alternative of deepening knowledge in fuel cells (CaC), these are cells that convert energy for domestic use, a fact that when consolidated will also bring significant sustainability advantages. As proposed, we analyzed 4 residential models and their consumption. The residential models were named from A to D, where A is a small size house while model D is bigger and with more appliances. It was clear that the consumption of electric energy in model A is lower than the others, because it is a smaller residence with fewer electronic devices and resources. While in model D the structure is larger and the amount of resources is larger.

Key words: clean energy. fuel cell. sustainability

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Capacitação dos tipos de energia.....	18
Figura 2: Capacidade de energia em 2015.....	19
Figura 3: Capacidade de energia em 2030.....	20
Figura 4: Usina termonuclear.....	23
Figura 5: Captação de energia eólica.....	26
Figura 6: Produtores de etanol no mundo.....	27
Figura 7: Usina Hidrelétrica Belo Monte fica localizada no rio Xingu, no Pará.....	29
Figura 8: Cores das bandeiras.....	32
Figura 09: Carro movido a hidrogênio.....	36
Figura 10: Cadeia polimérica do Nafion.....	40
Figura 11: Resumo do tipo de célula.....	42
Figura 12: Célula a combustível a hidrogênio e oxigênio.....	43
Figura 13: Funcionamento da célula a combustível.....	45
Figura 14: Célula a combustível com alimentação direta.....	50
Figura 15: Casas do projeto “Minha casa minha vida.....	52
Figura 16: Sistema de geração de energia elétrica para uma residência.....	57
Figura 17: Sistema fotovoltaico para residência.....	59
Figura 18: Célula combustível modelo H-500 da empresa Horizon.....	65
Figura 19: Planta baixa do modelo A.....	67
Figura 20: Planta baixa do modelo B.....	67
Figura 21: Planta baixa do modelo C.....	68
Figura 22: Planta baixa do modelo D.....	70
Figura 23: Custo Mensal modelo residencial A.....	71
Figura 24: Custo mensal modelo residencial B.....	72
Figura 25: Custo mensal modelo residencial C.....	73
Figura 26: Custo mensal do modelo residencial D.....	73
Figura 27: Comparação dos modelos de residências por tipo de classificação de bandeiras	75
Figura 28: Cálculo da quantidade de hidrogênio utilizado por faixa de potência.....	76
Figura 29: Custo do Kwh e custo mensal do sistema CaC dimensionado pelos quatros modelos.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características de células a combustíveis.....	39
Tabela 2: Modelo residencial localizado na região metropolitana de Campinas, interior de São Paulo.....	53
Tabela 3: Consumo no modelo residencial.....	54
Tabela 4: Especificações técnicas da célula combustível utilizado no estudo de caso.....	55
Tabela 5: Especificações técnicas do Inverso.....	57
Tabela 6: Consumo médio de energia por região.....	60
Tabela 7: Consumo de energia elétrica mensal do Modelo A.....	63
Tabela 8: Consumo de energia elétrica mensal do Modelo B.....	63
Tabela 9: Consumo de energia elétrica mensal do Modelo C.....	64
Tabela 10: Consumo de energia elétrica mensal do Modelo D.....	64
Tabela 11: Valor por Km de bandeira.....	69
Tabela 12: Consumo médio residencial.....	70
Tabela 13: Consumo médio residencial B.....	71
Tabela 14: Consumo médio residencial C.....	71
Tabela 15: Consumo médio residencial D.....	73
Tabela 16: Potência de trabalho da célula em cada modelo.....	75
Tabela 17: Dados de operação de célula com consumo de hidrogênio para os diferentes modelos de residência.....	76
Tabela 18: Quantidade de células e custo mensal do sistema para cada residência.....	76
Tabela 19: Custo geral CaC para modelo A.....	77
Tabela 20: Quantidade total de toneladas de CO ₂ emitidas pelas principais usinas brasileiras.....	78
Tabela 21: Comparação da geração de energia com Co ₂ liberados e CO ₂	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Mv = Miliampere

MW = megawatts

KWh = quilowatt horas

CaC = Célula(s) à combustível

OECD = Organização para a cooperação e desenvolvimento econômico

PAC = Programa de aceleração de crescimento

GW = gigawatts

EPE = Empresa de pesquisa energética

Proinfa = Programa de incentivo as fontes alternativas de energia elétrica

H₂ = Hidrogênio

PA = Pará

Aneel = Agência Nacional de Energia Elétrica

H₂O = Hidrogênio

PEMFC = Proton Exchange Membrane Fuel Cell

IBGE = Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ONS = Operador Nacional do Sistema elétrico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
1.1 JUSTIFICATIVA.....	13
1.2 OBJETIVO GERAL.....	14
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1 CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA.....	15
2.2 O PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL.....	16
2.2.1 Panorama energético Brasileiro.....	17
2.3 OS TIPOS DE ENERGIA.....	19
2.3.1 Energias não renováveis.....	19
2.3.2 Energias renováveis.....	20
2.4 IMPACTOS NEGATIVOS DA ENERGIA HÍDRICA	28
2.5 SISTEMA BRASILEIRO DE FORNECIMENTO DE ENERGIA.....	30
2.5.1 Determinantes da tarefa energética do Brasil.....	30
2.5.2 As tarifas Brasileiras em relação a outros países.....	31
2.5.3 O sistema brasileiro de bandeiras tarifárias	33
2.6 HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL.....	33
2.6.1 Produção de hidrogênio.....	34
2.6.2 Distribuição de hidrogênio.....	35
2.6.3 Hidrogênio e o futuro.....	36
2.6.4 Economia do hidrogênio.....	36
2.7 CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS.....	37
2.7.1 Tipos e especificações de uma célula a combustível.....	39
2.7.2 Funcionamento de uma célula a combustível.....	43
2.7.2.1 Camada difusora.....	44
2.7.2.1 Camada catalisadora.....	44
2.7.3 Equações teóricas do funcionamento de uma PEMFC.....	45

2.7.3.1 Quantidade de calor liberado pela reação.....	46
2.7.3.2 Potencial elétrico teórico de uma Célula a Combustível.....	47
2.7.3.3 Membrana Polimérica.....	49
2.7.4 Principais aplicações para as células a combustíveis.....	49
2.7.5 Células a combustíveis no mundo e no Brasil.....	51
2.8 SUSTENTABILIDADE E O FUTURO.....	51
3 METODOLOGIA.....	53
3.1 PARÂMETROS DO MODELO RESIDENCIAL.....	54
3.2 PARÂMETROS DO CONSUMO DE ENERGIA MODELO RESIDENCIAL.....	54
3.3 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	55
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ESQUEMA PROJETUAL.....	55
3.4.1 Armazenamento do hidrogênio.....	56
3.4.2 Oxigênio AR.....	57
3.4.3 Célula a Combustível.....	58
3.4.4 Inversor.....	58
3.4.5 Quadro elétrico.....	58
3.4.6 Contador.....	59
3.4.7 Rede elétrica.....	59
4 ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	62
4.1 DETERMINAÇÃO DO MODELO RESIDENCIAL E CONSUMO ENERGÉTICO.....	62
4.2 DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	65
4.3 DIMENSIONAMENTO DO ESQUEMA PROJETUAL.....	67
4.4 ANÁLISE DO CUSTO DO ATUAL SISTEMA DE FORNECIMENTO DE ENERGIA POR MODELO RESIDENCIAL.....	69
4.5 ANÁLISE DO CUSTO MENSAL DO SISTEMA DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL PROPOSTO APLICADO MODELO RESIDENCIAL.....	74
4.6 ANÁLISE DO EMPENHO COMBUSTÍVEL.....	78
5 CONCLUSÃO.....	80
REFERÊNCIAS.....	85

INTRODUÇÃO

A sociedade, com o decorrer do tempo e os avanços tecnológicos passou a necessitar de energia elétrica para praticamente qualquer atividade e o custo da energia tem sofrido um aumento considerável para os consumidores. Este trabalho tem como principal foco de estudo um modelo que beneficie a sociedade, ou seja, o consumidor doméstico buscando apontar e comparar a utilização de energia limpa gerada através de uma célula combustível a fim de atingir vantagens econômica e ambiental.

Energia limpa refere-se a qualquer energia gerada através de fontes renováveis. Isto quer dizer não causa danos à atmosfera durante o processo de geração da energia, porém não significa que essa energia não polui. As fontes hidrelétricas são um exemplo. O processo de geração de energia elétrica através da movimentação das turbinas pela coluna de água não causa danos ao meio ambiente, mas o alagamento de uma enorme área sim. Para o Portal de Energia (2016) as células a combustível são consideradas uma fonte geradora de energia do futuro, com uma tecnologia promissora.

Essas células a combustíveis proporcionam vantagens e desvantagens como toda tecnologia existente, porém um ponto positivo a se enaltecer é que dependendo da origem do hidrogênio utilizado como combustível na célula o processo como um todo não causa danos ao meio ambiente, podendo ser considerada como a energia totalmente limpa. Ainda segundo o Portal de Energia (2016) as células de combustível já são usadas nos dias de hoje em centrais de produção de energia com potências reduzidas (menos de uma dezena de MW).

As células a combustíveis enfrentam o grande desafio de tornarem-se economicamente acessíveis e possíveis para soluções residenciais em ampla escala. Levando em consideração os problemas gerados pela utilização de combustíveis fósseis o homem reconheceu a necessidade em trocar os tipos de combustíveis e a tecnologia de geração de energia a fim de poluir menos e garantir um futuro sustentável.

Foram desenvolvidos sistemas que têm a capacidade de aproveitar a energia abundante existente em nosso planeta para realizar a conversão desta energia de diversas formas em energia elétrica.

Como por exemplo, os sistemas eólicos, tecnologia amplamente utilizada no mundo, este sistema utiliza a força dos ventos para movimentar grandes hélices e converter a energia mecânica em energia elétrica sem produzir nenhum poluente. Os sistemas fotovoltaicos são outro exemplo, produzem energia elétrica através dos raios solares. Esses dois tipos de tecnologia combinados com células a combustível resultam em um sistema de energia totalmente autossuficiente, no entanto o maior problema é o custo para implantação.

A importância em apontar e analisar as fontes de combustível, assim como o tipo de tecnologia empregada para a geração da energia elétrica, vem da preocupação com a sustentabilidade do processo como um todo. Esse tem sido um assunto amplamente discutido, pois o desenvolvimento e aplicação de um sistema deste tipo é o próximo passo tecnológico para o ser humano e a garantia de um planeta para as próximas gerações.

Neste trabalho é apresentada uma proposta para viabilização da aplicação estacionária de uma Célula a Combustível (CaC), tendo como objetivo a diminuição na utilização da energia elétrica fornecida pelas concessionárias e tornando uma residência um ponto de cogeração de energia limpa e renovável, utilizando hidrogênio industrial como combustível.

1.1 JUSTIFICATIVA

A preocupação com o bem estar e qualidade de vida não só dessa geração como das gerações futuras, tem aumentado consideravelmente.

Este trabalho foca a utilização das fontes renováveis. A utilização dessa energia limpa proporciona maiores benefícios para o meio ambiente.

Pensando nessa contribuição ambiental, esse estudo irá analisar a utilização das Células a Combustível (CaC) em residências visando a diminuição do consumo de energia domiciliar das fontes convencionais que agredem o meio ambiente.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é aplicação de células a combustível, alimentadas com hidrogênio industrial como fonte de energia limpa em residências e o estudo comparativo para viabilidade econômica e ambiental com relação às tecnologias convencionais.

1.3 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Definir estado de arte do sistema de célula combustível tipo PEM, movido a hidrogênio industrial;
- Definir os modelos residenciais para melhor aplicação do sistema;
- Levantar o consumo energético dos modelos residenciais definindo seus custos de operação;
- Dimensionar e caracterizar os parâmetros de operação do sistema célula a combustível movido a hidrogênio industrial;
- Aplicar os sistemas CaC previamente dimensionados e caracterizados nos modelos residenciais;
- Confrontar os dois sistemas energéticos apresentados;
- Avaliar o balanço econômico e ambiental dos dois sistemas;
- Estudar a viabilidade da implementação do sistema com hidrogênio no atual panorama brasileiro.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Energia é o motor que move toda a sociedade. Precisamos de energia para basicamente toda atividade. Assim, conforme Leitão (2013):

Ao falarmos em energia estamos falando de desenvolvimento do futuro que queremos construir para o país, para os nossos filhos e netos. Estamos discutindo se vamos alcançar o desenvolvimento revolucionando o modo como produzimos, com a incorporação de novas tecnologias, ou se vamos continuar utilizando antigos padrões e eternizar nossa dependência da exploração dos recursos naturais que dispomos. (LEITÃO, 2013, p. 209).

Por isso devemos começar a questionar a sociedade os impactos que os sistemas de geração de energia elétrica atual tem proporcionado, para que futuramente não venhamos a sofrer com a falta de recursos. Importante pontuar que a preocupação com o meio ambiente e seus recursos vem de muito tempo atrás.

Segundo Simas e Pacca (2013, p.99) “a adoção de energias alternativas tem sido amplamente buscada desde a década de 1970, quando as crises do petróleo levaram diversos países a procurar a segurança no fornecimento de energia”.

No entanto o Brasil apresenta um quadro diferente do mundo, segundo a CNI (2007) a participação das energias renováveis no Brasil é de 45%, com tendência a crescer.

2.1 O CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA

O consumo de energia é um dos fatores que indicam o crescimento de uma economia e conforme Alves (2012) deve existir um crescimento no consumo de energia mundial. Para os Países que integram a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) aumentaram em apenas 4% o crescimento no consumo de energia enquanto os países não pertencentes à OECD aumentaram em 69% entre os anos de 2010 e 2030 segundo Ecodebate (2012).

A OECD atua em âmbito internacional e intergovernamental. Reúne os países industrializados do mundo, com o objetivo de trocar informações, alinhar a política e tudo

com o objetivo de potencializar o crescimento econômico e também colaborar com os demais países em seu desenvolvimento.

Segundo British Petroleum (2016) o consumo de carvão declinou em 15% no ano de 2015, com destaque para a América do Norte e Ásia e que reduziram 10,3 e 2,9% do consumo e a China se mantém disparada sendo o país que mais consome carvão para a geração de energia.

Deve ficar claro que o consumo de energia elétrica em qualquer parte do mundo e/ou região depende do clima e do poder aquisitivo.

O consumismo tem aumentado a demanda de energia elétrica. Tanto que para a Aneel (2008, p.39):

Esse consumo reflete tanto o ritmo de atividade dos setores industrial, comercial e de serviços, quanto a capacidade da população para adquirir bens e serviços tecnologicamente avançados, como automóveis (que demandam combustíveis), eletrodomésticos e eletroeletrônicos (que exigem acesso à rede elétrica e pressionam o consumo de energia elétrica) (ANEEL, 2008, p.39):.

Fica evidente que o consumo de energia é um dos principais indicadores do desenvolvimento econômico.

2.2 O PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL

Segundo a CNI (2007) os principais insumos energéticos utilizados pela indústria no mundo são: o petróleo, o gás natural e o carvão. Esses três insumos energéticos são de fontes fósseis.

O panorama energético mundial não está agradável, ainda segundo a CNI (2007) somente 10 países do mundo concentram 85% das reservas de petróleo e a grande maioria desses países enfrentam crises geopolíticas que podem influenciar sua disponibilidade no mercado.

Nos anos de 1980 se previa o término inevitável do petróleo no começo dos anos 2000. Com enormes quantidades de óleo cru este assunto não preocupa a humanidade com tanta gravidade. Que levou a uma queda no interesse em pesquisa e desenvolvimento em fontes alternativas de geração de energia.

O petróleo não é somente utilizado para a geração de energia elétrica, grande parte da sua utilização é na forma de combustível para veículos. Drumm et al. (2014) “O setor de transporte tem uma participação considerável nas questões climáticas. Contribuem em 22% para a emissão global de gases de efeito estufa”

O carvão é responsável por 25% do consumo mundial de energia sendo dois terços usados para geração de eletricidade.

2.2.1 Panorama Energético Brasileiro

O Brasil enfrenta hoje uma crise econômica e política sem precedentes, empresas estão fechando suas portas, e muitos estão desempregados. A situação não está favorável para o mercado Brasileiro. Por isso esta é uma fase onde é necessário desenvolver meios para sobreviver em meio a essa crise.

No entanto, o Brasil possui uma posição de destaque quanto à produção de combustíveis. Para Andrade e Lorenzi (2015) o Brasil ocupa posição de destaque devido a seu potencial em utilizar fontes renováveis.

Quanto à célula de combustível, no Brasil segundo Andrade e Lorenzi (2013) há pouquíssimas normas referentes ao uso e funcionamento das células. Enquanto outros países já estão extremamente avançados, tais como a Índia.

Ainda segundo Andrade e Lorenzi (2013, p. 736) “em 2002 no governo de Fernando Henrique Cardoso, o Ministério de Ciência e Tecnologia encomendou uma prospecção de sistemas a células a combustível”. No entanto concluíram que não havia uma instituição capaz de desenvolver o projeto. No Brasil falta mão de obra especializada, tanto que nem as normas disponíveis não foram traduzidas. Fato que tem retardado o desenvolvimento das células a combustível pelas empresas brasileiras.

Por isso, ainda em 2002 o Governo, segundo Andrade e Lorenzi (2013) criou um grupo para desenvolver pesquisas e promover ações para viabilizar o desenvolvimento de tecnologia. No entanto nenhum dos projetos continua em andamento, quando o preço do petróleo caiu, os projetos foram descontinuados. Na figura 1 pode-se observar a disposição dos tipos de energias geradas atualmente, seus percentuais e quantidade gerada.

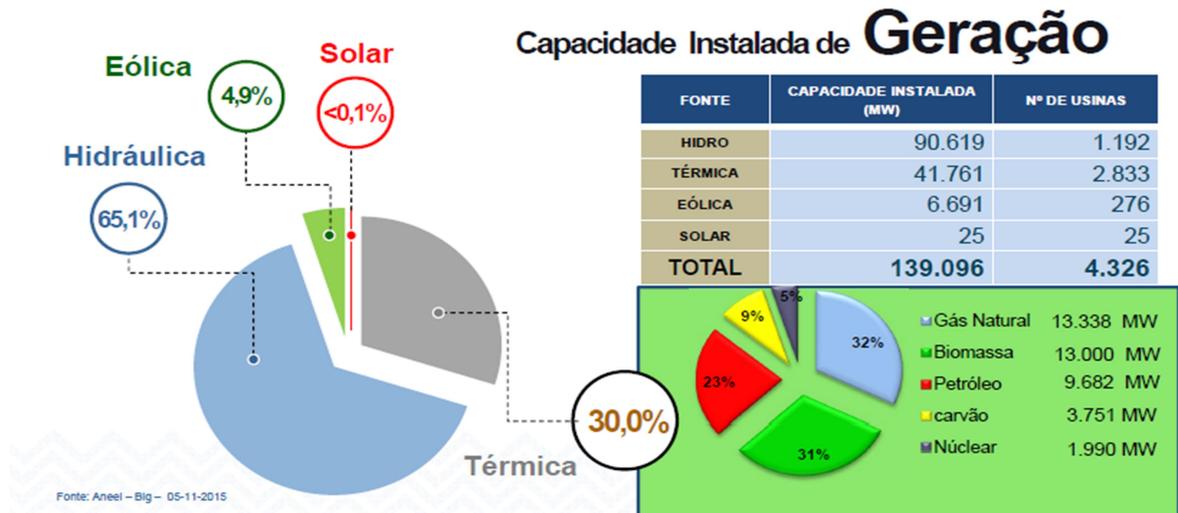


Figura 1: Capacidade dos tipos de energia
 Fonte: Aneel, 2008.

Para a Aneel (2008) a energia hidráulica atinge 65,1% da capacidade na geração de energia, enquanto a solar 0,1% e eólica 4,9%, ou seja, quase nada de energia limpa comparando com as demais.

Ainda Segundo a Aneel (2008, p.44) “Além do desenvolvimento econômico, outra variável que determina o consumo de energia é o crescimento da população “.

O Brasil é visto como uma potência energética, conforme Tolmasquim (2012, p.249) “o país é rico em alternativas de produção das mais variadas fontes, e a oferta de matéria-prima e a capacidade de produção em larga escala são exemplos para diversos países”.

2.3 OS TIPOS DE ENERGIA

Existem dois tipos de energia elétrica existente em relação a sua fonte de obtenção, sendo a energia renovável e energia não renovável.

O Brasil segundo o PAC (2014) tem a quarta maior produção de energia renovável do mundo e a quarta maior participação de fontes renováveis.

As fontes renováveis são todas aquelas que o uso é considerado infinito, podendo ser utilizada sem privações, pois não se esgota. Segundo o Portal Brasileiro de energias

renováveis¹, “são aquelas em que os recursos naturais utilizados são capazes de regenerar, ou seja, são inesgotáveis”.

Enquanto as fontes não renováveis são aquelas que algum dia ou em algum tempo terão fim. As fontes não renováveis poderão se esgotar a curto, médio ou até longo prazo, mas terão fim. Temos como exemplo, o gás natural, o carvão mineral, o petróleo entre outros.

Tolmasquim (2012) baseado em uma projeção da empresa de pesquisa energética (EPE) aponta a capacidade de produção de cada um dos tipos de energias nos anos de 2015 e 2030 conforme Figura 2 e Figura 3.

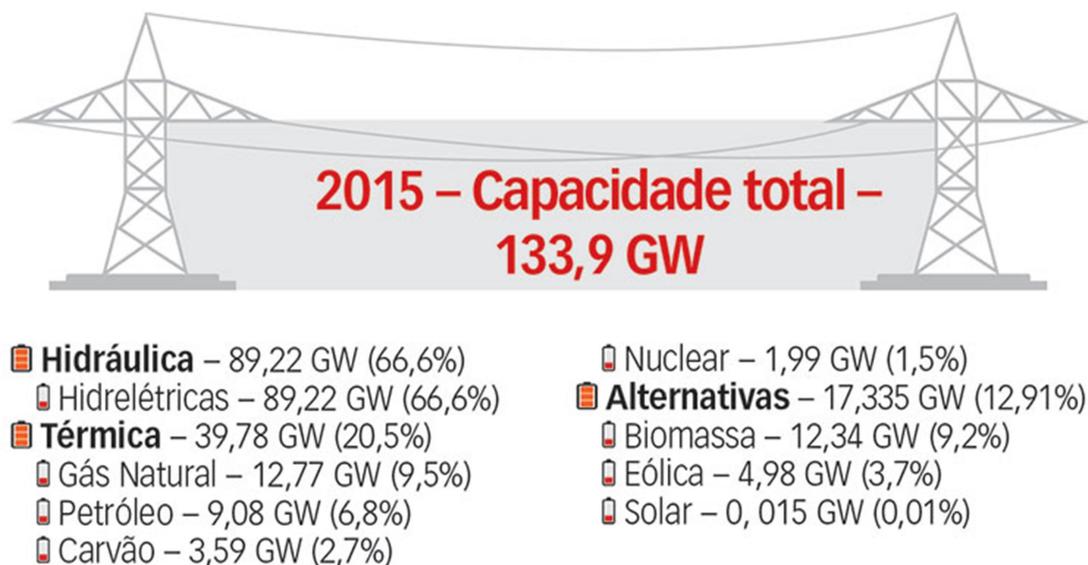


Figura 2: Capacidade de energia em 2015

Fonte: Tolmasquim (2012).

¹ **PORTAL BRASILEIRO DE ENERGIAS RENOVÁVEIS.** Disponível em:
http://www.energiarenovavel.org/index.php?option=com_content&task=view&id=17&Itemid=306. Acesso em: 28 ago.2016.

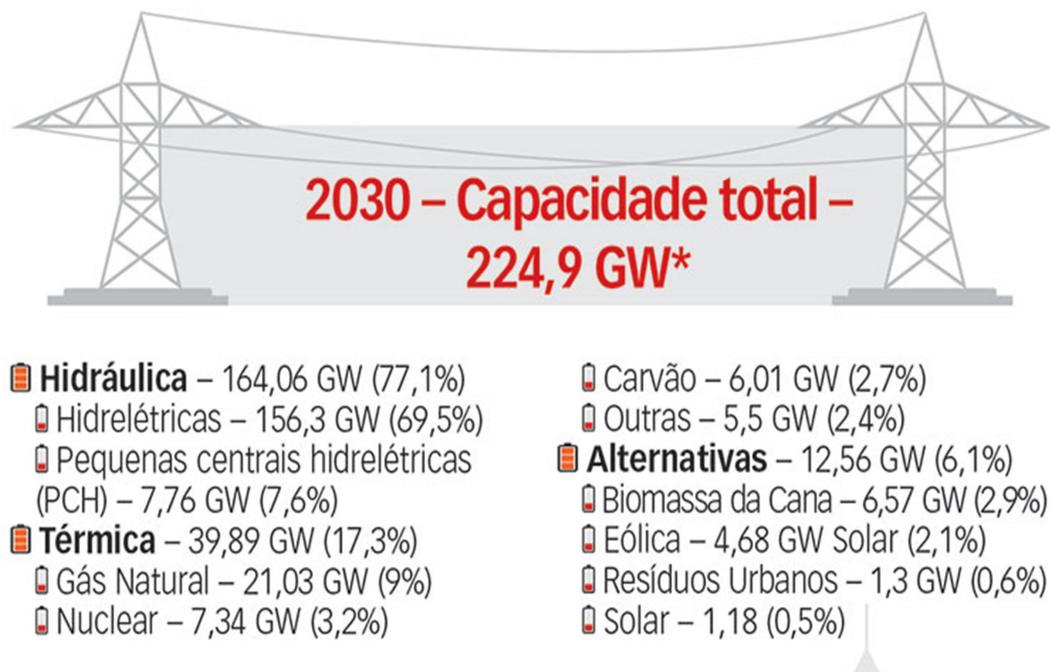


Figura 3: Capacidade de energia em 2030.

Fonte: Tolmasquim (2012).

As usinas hidrelétricas em 2010 tinham a capacidade de geração de 89,22 GW, e com o auxílio da tecnologia e também das novas fontes surgindo às hidrelétricas em 2030 chegarão em 164,06 GW de geração elétrica. Enquanto a energia solar produziu apenas 0,015GW, aumentando para 1,18GW em 2030.

É um aumento muito pequeno se levarmos em consideração o avanço tecnológico que dispomos, e prevendo o que teremos até 2030.

2.3.1 Energias não renováveis

Existem diversos tipos de energia não renováveis. Conforme o site da Ageneal² (uma agência sem fins lucrativos com o objetivo de otimizar a utilização das fontes de energia), “as fontes de energia não renováveis são aquelas que se encontram na natureza em quantidades **limitadas** e se extinguem com a sua utilização”.

² **AGENEAL**. Disponível em:

<http://www.ageneal.pt/content01.asp?BTreeID=00/01&treeID=00/01&newsID=7>. Acesso em: 16 set. 2016.

Sendo a fonte de energias não renováveis possuem seus recursos limitados. Tais como:

- **Energia do petróleo:** Este é um combustível fóssil, e pode ser dividido a fim de obter diversos componentes. Para o Ageneal [2016] essa fonte pode se esgotar em 30 ou 40 anos. Ressaltando que é uma energia nociva à saúde.

O petróleo possui papel extremamente importante na atual sociedade, seu consumo é altíssimo pois além de produzir energia nas grandes centrais termelétricas, é utilizado em veículos na forma de gasolina ou gás natural, produtos químicos e muitos outros. A maior desvantagem desse tipo de energia é o índice de poluição que ela causa, pois libera diversos gases nocivos durante sua queima. Hoje em dia com o avanço tecnológico existem equipamentos com o objetivo de reduzir a poluição e conseqüentemente os riscos à saúde humana e ambiental, no entanto ainda geram prejuízos significativos.

Segundo a Petrobras (2016) a empresa produz mais de 2 milhões de barris de petróleo por dia em aproximadamente 15 mil poços. Este óleo é transportado por 172 navios e 26 mil quilômetros de dutos. A empresa possui 15 refinarias.

- **Energia do carvão:** Para o Ageneal [2016] este é um combustível barato sendo o primeiro combustível fóssil a ser utilizado para produção elétrica. O maior problema em utilizar esse tipo de energia é a poluição gerada por ele;

Segundo a CNI (2007, p.25) “o carvão é o combustível que viabilizou a revolução industrial, e vem sendo queimado em grandes quantidades desde 1750”.

Segundo Aneel (2002, p.105) “o maior impacto negativo do uso do carvão, decorre de sua mineração, pois afeta os recursos hídricos, o solo e o relevo. As escavações provocam a emissão de óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e outros poluentes”.

O Brasil oferece uma boa reserva de carvão, no entanto segundo a CNI (2007) o maior problema na utilização do carvão são as restrições ambientais.

A maior concentração de carvão no Brasil localiza-se no Rio Grande do Sul, no entanto segundo a CNI (2007) o Estado não possui recursos abundantes de hidroeletricidade ou gás natural.

- **Energia gás natural:** é um combustível fóssil. Para a Aneel (2008) a utilização do gás natural entrou em expansão nos anos 80, antes disso era visto como um “estorvo”. A partir disso transformou-se em fonte de energia fóssil e cresceu aceleradamente.

Segundo a Aneel (2008, p.95) “o gás natural é versátil, podendo ser utilizado tanto na geração de energia elétrica, quanto em motores de combustão do setor de transportes”. Pode ser encontrado no subsolo.

Ainda para a Aneel (2008, p. 104) “o gás natural apresenta vantagem ambiental em relação a outros combustíveis, em função da menor emissão de gases poluentes”.

Segundo a Ageneral [2016] as energias não renováveis são denominadas fontes de energia convencionais, uma vez que utilizam combustíveis fósseis. E são consideradas energias sujas, pois a utilização dessas fontes gera impactos diretos ao meio ambiente.

Para Santos e Pinto (2007, p.58) “a maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo”. Fato que tem aumentado o índice de poluição e chuva ácida.

- **Energia nuclear:** Segundo Aneel (2002, p.117) “essa energia é proveniente da fissão do urânio em reator nuclear”. Seu funcionamento é parecido com o de uma usina termelétrica, onde é produzido o calor pela queima de um combustível, o vapor produzido aciona uma turbina acoplada a um gerador de corrente elétrica (ver figura 4).

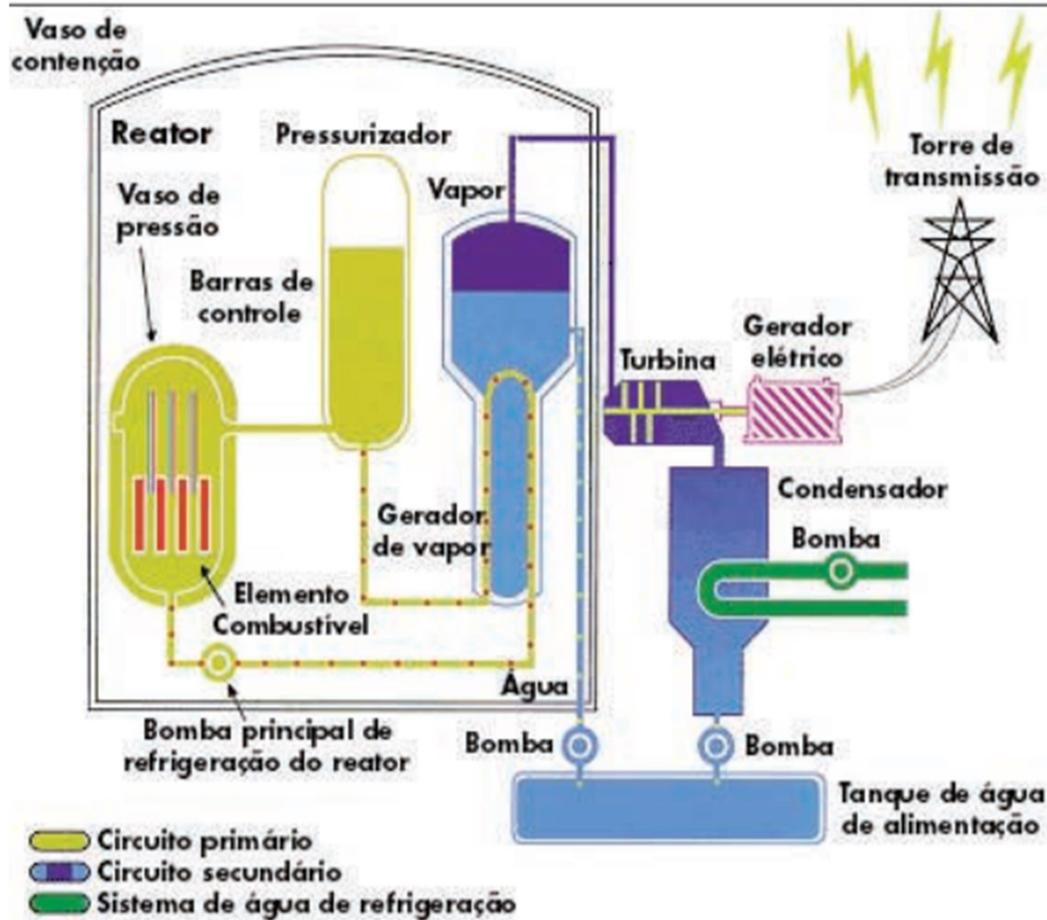


Figura 4: Usina termonuclear

Fonte: Aneel (2002, apud Eletrobrás, 2001).

Conforme Aneel (2002) esse tipo de energia apresenta problemas de segurança, e também altos custos.

Segundo Aneel (2002, p.119) “no final de 1960 o Brasil decidiu ingressar na geração termonuclear, visando adquirir experiências para um futuro supostamente promissor”.

A energia nuclear segundo Fapesp (2010, p.164) “supre aproximadamente 16% da demanda global da eletricidade, juntamente com a energia hidrelétrica, representa quota de geração de eletricidade a partir de fontes sem emissão de carbono”.

Essas usinas nucleares precisam de grande quantidade de água para manter o sistema de refrigeração, no Brasil a usina com maior capacidade se encontra em Angra dos Reis – RJ.

2.3.2 Energias Renováveis

São várias as fontes renováveis. Segundo o Portal brasileiro³ fontes renováveis “são combustíveis que provém de matéria prima renovável”. Tais como:

- **Energia hídrica:** gerada através da água corrente, proveniente dos mares e oceanos. O sistema elétrico brasileiro se constituiu a partir do código das águas de 1934.

Segundo Aneel (2002, p.44) “no Brasil, esse tipo de geração tem garantido, nos últimos anos, a produção de aproximadamente 95% de eletricidade no país. Sendo a segunda maior fonte de geração de energia elétrica do mundo”.

- **Biomassa:** é gerada pela origem vegetal, tais como o bagaço de cana de açúcar, álcool entre outros. Para a Aneel (2008, p.65) “a biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos”.

Sendo uma fonte indireta de energia solar que é produzida através da fotossíntese.

Segundo Aneel (2002, p.69) “a quantidade de biomassa existente na terra chega a dois trilhões de toneladas, em termos energéticos, isso corresponde a mais ou menos 3000 EJ por ano ou 8 vezes o consumo mundial de energia”.

Ainda segundo Aneel (2002, p.69) “a principal vantagem da biomassa é que seu aproveitamento pode ser feito diretamente, através da combustão em fornos e caldeiras. Fato que reduz o impacto socioambiental”. E a grande desvantagem é que sua eficiência é reduzida.

³ **PORTAL BRASILEIRO DE ENERGIAS RENOVÁVEIS.** Disponível em: http://www.energiarenovavel.org/index.php?option=com_content&task=view&id=17&Itemid=306. Acesso em: 28 ago.2016.

- **Energia solar:** gerada pelos raios solares, e que proporciona vantagens por não poluir e existir em abundância. O problema maior dessa fonte é o custo para armazenar.

Segundo o Portal Brasil (2015) até 2024, 700 mil consumidores residenciais e comerciais deverão ter instalado em seus telhados painéis fotovoltaicos.

- **Energia eólica:** energia gerada através do vento. O vento precisa ser captado por aerogeradores. Essa energia também tem como vantagem se apresentar abundantemente na natureza. Os custos para o armazenamento ainda é muito alto.

Para Aneel (2002) uma das desvantagens desse sistema são os ruídos sonoros e os visuais. Este sistema apresenta grandes ruídos dos rotores.

Importante destacar que a energia eólica tem crescido no Brasil, segundo Melo (2013) a energia eólica se firmou como a segunda fonte mais competitiva do país.

Esse crescimento não foi fácil, a tecnologia percorreu uma longa trajetória para atingir o atual patamar. O desenvolvimento se iniciou segundo Melo (2013) a partir do Programa de Incentivo às fontes alternativas de energia elétrica (PROINFA), lançado em 2004 onde houve financiamentos para estes tipos de geração de energia.

Segundo o PAC (2014) no ano de 2013 o Brasil passou para a 15ª posição na captação de energia eólica, subindo 5 posições no ranking mundial.

Complementando o Portal Brasil (2015) a energia dos ventos é um dos maiores destaques na geração de energia. Pode-se observar um de seus modelos na figura 5.



Figura 5: captação de energia eólica
Fonte: PAC (2014).

Segundo Simas e Pacca (2013) “o Brasil foi o país pioneiro na América Latina a instalar um aerogerador, no início da década de 1990. E durante os dez anos seguintes pouco se avançaram na consolidação da energia eólica”.

Os motivos para esse avanço ter sido insignificante podem ser variados, mas segundo Simas e Pacca (2013) em parte pela falta de políticas, e também pelo alto custo da tecnologia.

Segundo a Petrobras (2016) a Usina Eólica de Macau, no Nordeste do Brasil, produz 1,8 MW de energia elétrica e foi o primeiro projeto da empresa a receber o registro de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, concedido pela ONU. A usina começou suas operações em 2003.

Um aerogerador segundo o Portal Energia (2016) é um equipamento que utiliza a energia do vento e converte em energia elétrica. Esses equipamentos são fonte de energia renovável e não poluem.

Ainda segundo o Portal Energia (2016) existem dois tipos de rotores eólicos: os de eixo vertical e eixo horizontal. Eles se diferem pelo custo, pela eficiência e velocidade do vento.

- **Etanol:** é um combustível orgânico e é produzido na cana de açúcar, da beterraba e do eucalipto. O etanol pode ser utilizado em motores ou pode ser utilizado para produzir energia elétrica. O etanol tem por finalidade proporcionar uma alternativa para o uso do petróleo, sendo uma alternativa limpa e barata.

Como o etanol é proveniente da fermentação alcoólica do caldo da cana-de-açúcar, ele pode ser considerado um combustível renovável.

Atualmente as usinas utilizam o bagaço da cana como combustível de caldeiras para produção de vapor e energia elétrica. Esse tipo de energia já é utilizado nos grandes centros das regiões sul e sudeste.

Abaixo podemos visualizar o percentual dos produtores de etanol na figura 6.

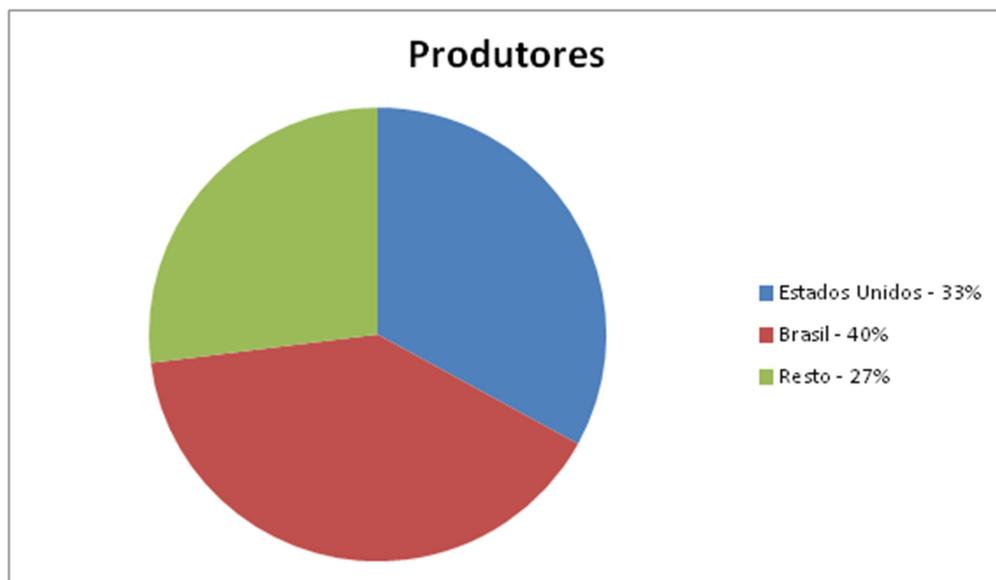


Figura 6: Produtores de etanol no mundo

Fonte: Elaborado pelos autores, baseado em CNI (2007, p.27).

O Brasil é um dos principais produtores de etanol do mundo com 40% na produtividade produzindo etanol a partir da cana de açúcar. Já os Estados Unidos produzem etanol a partir do milho, ficando em segundo lugar no ranking com 33% da produção.

Ainda segundo a CNI (2007) o biodiesel é o único biocombustível competitivo nos dias de hoje, faltando apenas estrutura para maior produção.

- **Biodiesel:** pode possuir o óleo diesel em motores. A vantagem do biodiesel é que sua fonte é renovável porém sua queima libera gases tóxicos, mesmo em quantidade menor, como o diesel.

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversos óleos vegetais, como por exemplo, a soja, o amendoim, algodão, girassol, gergelim, milho e outros.

A Lei n. 11.097 de 13 de janeiro de 2005⁴ estabelece percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao óleo diesel e o monitoramento da inserção do novo combustível no mercado. Segundo a Lei n. 11.097 o biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna.

2.4 IMPACTOS NEGATIVOS DA ENERGIA HÍDRICA

A Amazônia é um território com vasta biodiversidade, e apresenta grande equilíbrio ambiental, isso gera grande preocupação com a preservação deste local.

Há um projeto para a construção de uma usina Hidrelétrica Belo Monte no rio Xingu (PA), prevendo uma grande movimentação para as cidades próximas. Além das mudanças geográficas, haverá exploração dos recursos naturais em larga escala. Tem-se a expectativa que esse projeto interfira consideravelmente nas cidades próximas a construção.

Ainda segundo o site do projeto⁵, o projeto foi idealizado no Governo Militar, em 1975, e era nomeado *Kararaô*, hoje o Belo Monte. Na época o projeto era ainda mais grandioso. O projeto foi revisto no governo de Jânio Quadros em 1943.

Quando aconteceu o primeiro apagão em 2001, houve a necessidade de rever o projeto, que ainda continua em discussão e com algumas polêmicas.

⁴ LEI n. 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm. Acesso em: 17 out. 2016.

⁵ ALMEIDA, Lalo de. **Os impactos de Belo Monte**. Disponível em: <http://www.osimpactosdebelomonte.com.br/sobre-o-projeto/>. Acesso em: 19 out. 2016.

A presidente Dilma Rousseff inaugurou em 05 maio 2016 a usina hidrelétrica, sendo a maior hidrelétrica 100% nacional e a terceira maior do mundo, com capacidade de 11.233,1 megawatts (MW)⁶.

A obra estava suspensa na usina Hidrelétrica de Belo Monte (figura 7), no entanto segundo a G₁ (2016) no dia 15 de setembro de 2016 o Tribunal Regional Federal derrubou a liminar que suspendia a licença.



Figura 7: Usina Hidrelétrica Belo Monte localizada no rio Xingu, no Pará.
Fonte: G₁ (2016).

Ainda segundo a G₁ (2016) o empreendimento Belo Monte será a quarta maior hidrelétrica do mundo, com capacidade de abastecer 60 milhões de pessoas, em 17 estados Brasileiros.

A hidrelétrica de Itaipu, no Paraná, apresenta melhor qualidade na produção de energia limpa. Essa usina emite, por dia, apenas 10,7 miligramas de metano por metro quadrado. A emissão de gás carbônico também é pequena: 170 mg de CO₂/m²/por dia.

A hidrelétrica é vista como uma fonte de energia limpa, no entanto, o maior problema é que para a construção dessas hidrelétricas há grandes mudanças no meio ambiente. Segundo Feranside e Laurence (2002, p.7) “São altos os custos ambientais e sociais da destruição e degradação da floresta amazônica.”

⁶ **Brasil.** Dilma inaugura a hidrelétrica de Belo Monte. Portal Brasil, 2016. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/governo/2016/05/dilma-inaugura-usina-hidreletrica-de-belo-monte>. Acesso em: 18 out. 2016.

Para Melo (2002) as hidrelétricas podem emitir mais gases poluentes do que as termelétricas movidas a carvão mineral ou a gás natural.

Outro problema constatado é a liberação de CO₂ e CH₄ dos lagos da represa dessas usinas, o alagamento cobriu milhares de quilômetros com matéria orgânica e após algum tempo essa matéria orgânica entra em decomposição e libera gases.

Segundo Melo (2002) foi realizado um estudo pela Universidade do Rio de Janeiro, onde constatou-se que as barragens de hidrelétricas produzem grande quantidade de metano, gás carbônico e óxido nítrico. E esses gases contribuem para o efeito estufa.

Foi realizado um ranking com as maiores poluidoras do Brasil onde conforme Melo (2002) a maior poluidora apontada é a hidrelétrica de Três Marias, localizada em Minas Gerais.

2.5 SISTEMA BRASILEIRO DE FORNECIMENTO DE ENERGIA

A unidade que regulamenta o sistema de distribuição de energia elétrica no Brasil é a Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel).

Segundo a Aneel (2015) a capacidade do Brasil em 2014 chegou a 133,9 mil megawatts (MW), sendo provenientes de 202 Usinas Hidrelétricas, 1935 termelétricas, 228 eólicas, 2 usinas nucleares, 487 Pequenas Centrais Hidrelétricas, 497 Centrais Geradoras Hidrelétricas e 311 usinas solares.

2.5.1 Determinantes Da Tarifa Energética No Brasil

São diversos os fatores que determinam as tarifas energéticas no Brasil. Os valores das tarifas variam de acordo com a região do país, assim como as temperaturas climáticas influenciam consideravelmente. Dependendo a região a utilização do ar condicionado é maior, assim como nas regiões mais frias o uso do chuveiro elétrico é bem acentuado.

Para Castro (2015) é importante conhecer as tarifas e a estrutura da empresa para então contratar a energia.

As tarifas apresentam bastante alteração nos preços. Esses valores sofrem alteração conforme a região e o país. Segundo Castro (2015, p. 7) “a eletricidade é um produto que pode ser comercializado localmente, em uma dada rede elétrica, levando em consideração que ela não pode ser estocada”.

2.5.2 As tarifas Brasileiras em relação a outros Países

Segundo Castro et al (2015, p. 151) “a tarifa de energia cobrada do consumidor final é fixada pela Aneel. A metodologia de cálculo da tarifa precisa garantir o equilíbrio econômico-financeiro da concessão sem onerar excessivamente o consumidor”.

As tarifas sob o valor da energia elétrica no Brasil é alta na opinião dos consumidores. No entanto quando comparados com outros países, Castro afirma que (2015, p. 175) “se a referência forem os BRICS, a tarifa do Brasil é muito elevada, dessa maneira os valores do Brasil estão mais próximos dos países com mercados liberalizados”.

Ainda para Castro (2015) o que mais colabora para que os preços no Brasil sejam altos são os encargos, impostos e tributos.

BRICS é um grupo econômico, formado por Brasil, Rússia, Índia e China, e que estão em ascensão econômica.

Para Castro (2015, p.8) “os custos da cadeia de produção da eletricidade não são os mesmos nos diversos países e não há mecanismos econômicos que façam com que vantagens de custos de um país sejam transferidas para os demais”.

Quando se fala em cadeia de produção, é importante ressaltar que a eletricidade é comercializada localmente, e por isso não pode ser estocada. O que gera valor na produção de energia é que ela precisa ser produzida e transportada em tempo real.

2.5.3 O sistema brasileiro de bandeiras tarifárias

Desde janeiro de 2015, todo o mês na conta de energia vem especificada as bandeiras tarifárias.

Segundo a CPFL (2016) o Sistema de Bandeiras Tarifárias foi instituído pela Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel), na resolução nº. 547, de maio de 2013, e desde janeiro de 2015 são discriminadas nas contas de energia.

Para a CPFL (2016) as bandeiras tarifárias apresenta o custo que já está na conta de energia, mas geralmente passa despercebido. Os custos eram incluídos no cálculo de reajuste das tarifas das distribuidoras e repassados aos consumidores um ano depois de ocorridos, quando a tarifa reajustada passa a valer. Com as bandeiras, a sinalização mensal do custo de geração da energia elétrica será cobrada do consumidor com acréscimo das bandeiras amarela e vermelha.

A vantagem das bandeiras é que elas sinalizam aos consumidores o índice dos gastos, com isso o consumidor é capaz de controlar o seu consumo, trazendo um consumo consciente.

Com base nas informações cedidas pela ONS (Operador Nacional do Sistema Elétrico) a Aneel divulga todo mês a tarifa em vigor, essa tarifa é definida por região do país.

Esse sistema é formado por quatro bandeiras sendo: verde, amarela e dois níveis de bandeira vermelha. Como segue na figura 8:

Bandeira verde	Hidrelétricas operam normalmente. (geração térmica até R\$ 211,28/MWh)	Não há alteração no valor da tarifa de energia.	
Bandeira amarela	Usinas térmicas ativadas. (geração térmica de R\$ 211,28/MWh a R\$ 422,56/MWh)	Acresce na sua conta R\$ 1,50 a cada 100kWh.	
Bandeira vermelha Patamar 1	Usinas térmicas ativadas e alta demanda. (geração térmica de R\$ 422,56/MWh até R\$ 610/MWh)	Acresce na sua conta R\$ 3,00 a cada 100kWh.	
Bandeira vermelha Patamar 2	Usinas térmicas ativadas e alta demanda. (geração térmica maior ou igual a R\$ 610/MWh)	Acresce na sua conta R\$ 4,50 a cada 100kWh.	

Figura 8: Cores das bandeiras e respectivas descrições

Fonte: CPFL (2016).

Ainda para a CPFL (2016) para determinar a bandeira tarifária vigente, a Aneel considera dois parâmetros de custos do sistema: o Custo Marginal de Operação (CMO) e o encargo de Serviço de Sistema Energética (ESS). O CMO reflete o custo do sistema para atender 1 MWh adicional de consumo com a capacidade de geração existente. Já o ESS é o encargo setorial que cobre as despesas com as usinas acionadas fora da ordem de mérito (das mais baratas para as mais caras).

Segundo a Aneel (2016) Roraima é o único estado que não utilizará o sistema tarifário das bandeiras, pois não está conectada no Sistema Interligado Nacional - SIN. Esse sistema compreende todas as regiões, com exceção de Roraima, com o objetivo de centralizar a produção e transmissão de energia elétrica no País, a fim de obter ganhos e controlar o fluxo.

2.6 HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL

Vem crescendo o interesse pelo hidrogênio, devido a seus benefícios. O hidrogênio como uma alternativa para produção de energia favorece o meio ambiente, pois polui menos que os demais tipos de energia já analisados neste trabalho.

O hidrogênio possui muita energia. Para Lorenzi e Andrade (2011, p.5) possui “praticamente toda a energia da Terra (com exceção da energia proveniente dos vulcões), que se funde no núcleo do Sol (formando hélio) e chega à Terra sob a forma de luz e calor. Os combustíveis fósseis também possuem hidrogênio”.

No entanto o hidrogênio não se encontra livre na natureza, ele precisa ser extraído de outras fontes. Segundo Lorenzi e Andrade (2011) podem ser extraído da água, carvão, petróleo, gás natural, etanol, energia solar, eólica, hidráulica, etc. Atualmente, a maior parte do hidrogênio (cerca de 80%) é extraído de fontes não renováveis.

2.6.1 Produção Do Hidrogênio

Segundo Andrade e Lorenzi (2015) o hidrogênio (H_2) é o elemento mais abundante do universo e pode ser extraído de fontes diferentes, tais como água, carvão, petróleo, gás natural, etanol, energia solar, eólica, hidráulica entre outros.

Conforme Lorenzi (2012) o hidrogênio é conhecido desde o século XVI, no entanto somente no começo do século XX com o processo de síntese da amônia que o hidrogênio passou a ser produzido em larga escala.

O hidrogênio é um elemento químico e quando se encontra em condições apropriadas de temperatura, ele se torna um gás não tóxico inflamável, incolor e inodoro. Ele não é uma fonte de energia, mas sim um *vetor*, ou seja, transporta a energia.

O hidrogênio é encontrado na terra sob a forma H_2 , em pequenas quantidades, no entanto podem ser produzidos a partir de diversas matérias primas, tais como fósseis, gás natural e carvão.

Segundo Silva (2011, p.13) “a forma eletroquímica mais comum de extração de hidrogênio a partir da água é por eletrólise, separando o H_2O em hidrogênio e oxigênio”. Ainda sobre a obtenção do hidrogênio a partir da eletrólise, para Agarussi e Espinola (2016) é viável, pois pode ser produzido localmente.

Importante ressaltar que a utilização do eletrolítico em excesso consome bastante energia elétrica.

Segundo Bernardi Junior (2009, p.34):

“no estado natural e sob condições ambientes de temperatura e pressão, o hidrogênio é um gás incolor, inodoro, insípido e muito mais leve que o ar. Podendo também estar no estado líquido, ocupando um espaço 700 vezes menor do que se estivesse em forma de gás. O hidrogênio precisa ser armazenado numa temperatura de $-253^{\circ}C$ ”.

Para Kastrup (2006, p.83) “há preferência por produzir hidrogênio através do eletrolisador, com alto grau de pureza. Importante pontuar que o eletrolisador é de fácil instalação”.

2.6.2 Armazenamento De Hidrogênio

Segundo Kastrup (2006) o hidrogênio gasoso pode ser armazenado em cilindros pressurizados, e seu fornecimento é simples. Sendo conduzido a uma célula, sem energia externa.

O hidrogênio segundo Kastrup (2006) é quatorze vezes mais leve que o ar, necessitando armazenamento pressurizado, evitando que escape.

Devido a essa leveza o hidrogênio pode se dispersar rapidamente, por isso tanto o armazenamento quanto o transporte exigem cuidados, segundo Kastrup (2006) é necessário utilizar tanques reforçados com fibra de carbono que são dez vezes mais resistentes que o aço.

2.6.3 Hidrogênio e o Futuro

Devido ao aumento considerável no preço do petróleo, o hidrogênio surge como uma alternativa. Como afirma Rifkin (2003, apud ANDRADE, 2003) a pesquisa no hidrogênio está diretamente relacionada aos problemas com o abastecimento do petróleo.

Os autores Andrade e Lorenzi (2015) ainda apontam que o transporte público também pode ser beneficiado pelas CaC e também pelo hidrogênio, este com a vantagem que o hidrogênio pode ser produzido na própria garagem.

Carros movidos a hidrogênio não poluem. Atualmente existem aplicações dessa tecnologia no setor automobilístico. Segundo Grego (2014) o Mirai será o primeiro carro movido a hidrogênio vendido para o público, carro desenvolvido pela Toyota, roda com energia elétrica produzida por um conjunto de células. Ele possui dois reservatórios que são abastecidos com hidrogênio e fornecem uma boa autonomia comparando-se com os modelos convencionais. Ainda segundo o autor a Toyota informou que ele vai rodar 480 km com um tanque de hidrogênio, e seu escapamento vai soltar apenas vapor d'água.

A Hyundai já vende carros a hidrogênio para algumas empresas que são capazes de carregá-los. A maior desvantagem do veículo movido a hidrogênio será o custo. Importante pontuar que alguns já estão em testes na grande São Paulo.

O futuro do hidrogênio é um fato concreto. Veículos elétricos movidos a hidrogênio já estão sendo testados nas ruas de Londres. O que parecia longínquo já se faz presente nos países desenvolvidos. Segundo uma reportagem da G1 (2016) a União Europeia quer proibir a venda de veículos que utilizam gasolina ou diesel até 2030. Um modelo de ponto de abastecimento dos carros pode ser apresentado conforme figura 9.



Figura 09: Carro movido a Hidrogênio
Fonte: Chang (2015)

Segundo Chang (2015) a Hyundai e a Toyota já estão comercializando carros movidos a hidrogênio.

A figura 09 mostra como funciona o abastecimento nas ruas para os veículos elétricos movidos a hidrogênio onde são utilizados cabos para o abastecimento.

2.6.4 Economia do Hidrogênio

A economia do hidrogênio baseia-se no uso do hidrogênio como fonte de energia.

Segundo Rifkin (2003, apud ANDRADE, 2003, p. 258) “na economia do hidrogênio, com sua rede de energia descentralizada e democratizada, é possível estabelecer povoadamentos humanos por biorregiões, ecorregiões e georregiões”.

Linardi (2008) considera as fontes fósseis finitas e, utilizam esse fato para justificar o aumento dos preços em volta, no entanto a quantidade de energia produzida por essa fonte é ineficiente.

2.7 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL (CAC)

A grande vantagem da CaC segundo Linardi (2010) está em sua eficiência, é uma fonte silenciosa e confiável, e não poluente.

Para se utilizar o hidrogênio como fonte de energia é necessária uma célula de combustível (CaC). As células a combustível (CaC) são componentes capazes de aproveitar a energia elétrica liberada pela reação química de formação da água, combinado hidrogênio e oxigênio no estado gasoso.

Segundo Bernardi Junior (2009, p.35) “a célula a combustível é uma célula eletroquímica que converte continuamente a energia química de um combustível em energia elétrica”.

Para Went, Linardi e Arico (2002) a célula combustível é um transformador de energia eletroquímica. As células são geradoras de energia elétrica e seu funcionamento é parecido com o de uma bateria.

Segundo Bernardi Junior (2009) quando a célula a combustível funciona alimentada por hidrogênio e oxigênio, gerando água, o sistema não gera gases de efeito estufa como o gás carbônico. Se o hidrogênio utilizado na CaC for de origem fotovoltaica ou eólica podemos dizer que essa geração de energia elétrica é totalmente limpa.

As CaCs podem ser obtidas a partir da produção de hidrogênio por eletrólise de água. Segundo Gotz e Linardi (2000):

os eletrodos são condutores eletrônicos permeáveis aos gases reagentes e são separados um do outro por um eletrólito (condutor iônico). O eletrólito pode ser um líquido, um polímero condutor de cátions (geralmente saturado com um líquido) ou um sólido (GOTZ E LINARDI, 2000, p.538)..

Uma célula a combustível é segundo Andrade e Lorenzi (2015, p.6) “mais intrinsecamente eficiente que as máquinas de combustão interna por serem conversores diretos de energia”.

Nas células de baixa temperatura as reações se processam nos eletrodos de difusão gasosa. Segundo Gotz e Linardi (2000)

“possuem uma estrutura porosa condutora de elétrons do sistema eletrodo/eletrocatalisador a base de platina. A construção deste eletrodo tem como função a maximização da interface trifásica gás-líquido-sólido, aumentando consideravelmente a velocidade dos processos eletródicos. Os desenvolvimentos atuais em P&D nestes tipos de células se resumem em novos eletrocatalisadores seletivos, materiais, componentes e processos mais econômicos” (GOTZ E LINARDI, 2000, p. 540).

Os eletrocatalisadores além de econômicos também apresentam otimização da engenharia de sistemas.

Ainda para Linardi (2008) as células a combustível de alta temperatura de operação não necessita da utilização de metais nobres como catalisadores, já que nesta faixa de temperaturas, o próprio metal do eletrodo torna-se suficientemente ativo.

Conforme Linardi (2008) os principais tipos de células de alta temperatura de operação (de 200°C até 1000°C) são:

- as células a carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell*), ou MCFC, que operam a 600°C,
- as células de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*), ou SOFC operam na faixa de 800°C a 1000°C

Esses dois tipos de células, MCFC e SOFC, encontram-se em fase de desenvolvimento tecnológico.

2.7.1 Tipos e especificações de Células a Combustível

Existem diversos tipos de células a combustível, e são encontrados em diversos níveis de desenvolvimento. A Tabela 1 apresenta os diferentes tipos e as principais informações que as diferem. As Células de Membrana de Troca Protônica (PEM) é a

combustível PEM composta de uma membrana polimérica, chamada o eletrólito, que separa fisicamente dois eletrodos.

Tabela 1: Características da célula a combustível

Tipo de Célula Combustível	Portador de carga	Eletrólito	Direção do fluxo de carga	Combustível	Catalisador	Eficiência nominal do sistema (%)	Temperatura (°C)
AFC	OH ⁻	KOH diluído	Cátodo - Ânodo	H ₂	Pt/Ni/Ag	55-60	70-250
PEMFC	H ⁺	Cloro Alkali Polímeros Sulfonatos	Ânodo - Cátodo	H ₂ Reformado	Pt Pt/Ru	32-40	70-90
DMFC	H ⁺	Membrana polimérica	Ânodo - Cátodo	CH ₃ OH	Pt/Ru	35-40	50-100
PAFC	H ⁺	Ácido fosfórico	Ânodo - Cátodo	GN H ₂	Pt	36-45	150-222
MCFC	CO ₃ ⁻²	Carbonato Líquido	Cátodo - Ânodo	GN	-	50-60	550-700
SOFC	O ⁻²	Dióxido de zircônio sólido	Cátodo - ânodo	GN	-	5-60	650-1100

FONTE: Bernardi Junior (2009).

Para Braga; Seidl e Longo (2009) o núcleo de uma célula a combustível constitui-se do empilhamento (stack) de células unitárias e este é chamado de Sistema célula a combustível.

Célula Alcalina (AFC): Estas células operam com uma solução de KOH diluído e temperatura de aproximadamente 80°C. Os estudos realizados mostram que as células AFC no atual nível de desenvolvimento apresentam os melhores desempenhos. Uma grande desvantagem das células AFC é a contaminação do eletrólito de KOH por CO₂ formando carbonato. Segundo Bernardi Junior (2009) as células AFC são utilizadas em missões espaciais pela NASA. Antes era uma célula muito cara para utilização comercial, no entanto, estão estudando a possibilidade de reduzir custos.

Célula de membrana de troca de prótons ou Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC):

As células que apresentam uma membrana condutora iônica como eletrólito no lugar da solução eletrolítica são chamadas de PEMFC.

Para Linardi (1999, p,542) “as células PEMFC são conhecidas desde os tempos iniciais das pesquisas espaciais. Entretanto, somente com a introdução da membrana de Nafion, obteve-se sucesso em relação ao desempenho a longo prazo”.

Esta membrana é constituída de um polímero fluorado que contém grupos sulfônicos fixados em sua cadeia como pode ser observado na Figura 10. Segundo Villullas; Ticianelli e González (2001) esta membrana é quimicamente inerte em meios oxidantes ou redutores, e a alta condutividade que apresenta está associada ao transporte de Prótons.

As células do tipo PEMFC trabalham com temperaturas de até no máximo 80° e são classificadas como Células de baixa temperatura. Segundo Linardi (2008) os PEMFC são as mais promissoras alternativas para a eletrogeração, substituindo os motores a combustão.

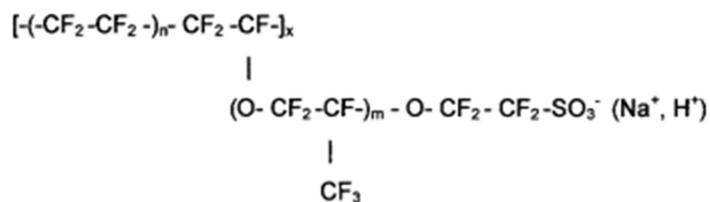


Figura 10: Cadeia polimérica do Nafion

Fonte: Villullas; Ticianelli e González (2001)

Nas células PEMFC Segundo Costa (2014, p.3):

o ânodo desempenha a função de conduzir os elétrons liberados das moléculas de hidrogênio para que sejam usados no circuito externo, cujo papel é dispersar igualmente o hidrogênio sobre o catalisador. Por outro lado o cátodo exerce a função de dispersar o oxigênio na superfície do catalisador além de encaminhar os elétrons a retornarem ao circuito externo. A membrana funciona como um eletrólito especialmente tratado que somente conduz íons positivamente carregados, bloqueando assim os elétrons. O catalisador tem como objetivo facilitar a reação entre o oxigênio e o hidrogênio, sendo geralmente feito de pó de platina finamente coado através de papel de carbono poroso.

Para Villullas; Ticianelli e González (2001) as PEMFC trabalham com alimentação de oxigênio proveniente do ar atmosférico o que faz com que a emissão de NO_x seja zero. Para Linard (1999, p.542) “as células de baixa temperatura também se aplica a unidades estacionárias. Atualmente, o fator determinante para a sua entrada no mercado é, ainda, o seu custo”.

Porém as células PEMFC encontraram maior sucesso e aceitação em aplicações para motores a combustão.

Conforme Lorenzi e Andrade (2011, p.7):

“por ter uma grande densidade de potência (mais de $600\text{mW}/\text{cm}^2$), uma PEMFC pode ser pequena, mais ou menos do tamanho de um motor. Possui ainda vantagens sobre um carro elétrico, já que é muito menor e mais leve do que as baterias necessárias a um carro deste tipo, e pode ser recarregada muito mais rápido”.

Outra vantagem é a economia, pois o carro elétrico percorre um grande caminho com poucos quilos de hidrogênio.

Com essa viabilidade o país deseja se tornar um produtor internacionalmente competitivo dessas células.

Célula a metanol direto (DMFC): esta é similar a membrana de prótons. Segundo Bernardi Junior (2009) essa célula é adequada somente para fornecer energia elétrica para aparelhos eletrônicos. Este está em fase de teste laboratorial;

Célula de ácido fosfórico (PAFC): Segundo Bernardi Junior (2009, p.45) “este tipo de célula opera de 150 a 220°C . Uma das grandes vantagens desse tipo de célula é que o hidrogênio impuro pode ser utilizado com combustível, devido a temperatura”;

Célula de carbonato fundido (MCFC): Segundo Bernardi Junior (2009, p.46) “essa célula funciona com temperatura entre 550 e 700°C ”. A maior desvantagem é que as altas temperaturas aumentam os processos de corrosão;

Célula de óxido sólido (SOFC): Conforme Bernardi Junior (2009, p.46) “o eletrólito deste tipo de célula é um óxido metálico, que opera em temperaturas de 650 a 1000⁰C, quando ocorre a condução iônica”.

Esta segundo Lorenzi (2012) é a segunda célula com alta temperatura, mais adequada para utilizar em veículos, e também em geração estacionária. Para o autor esta é a célula mais eficiente e estável.

A figura 11 apresenta um esquema visual do funcionamento com todos os constituintes do sistema, classificados por temperatura de trabalho. Pode-se observar que o lado esquerdo inferior é entrada dos combustíveis e o lado direito entrada do oxidante, as duas saídas superiores são as saídas dos produtos.

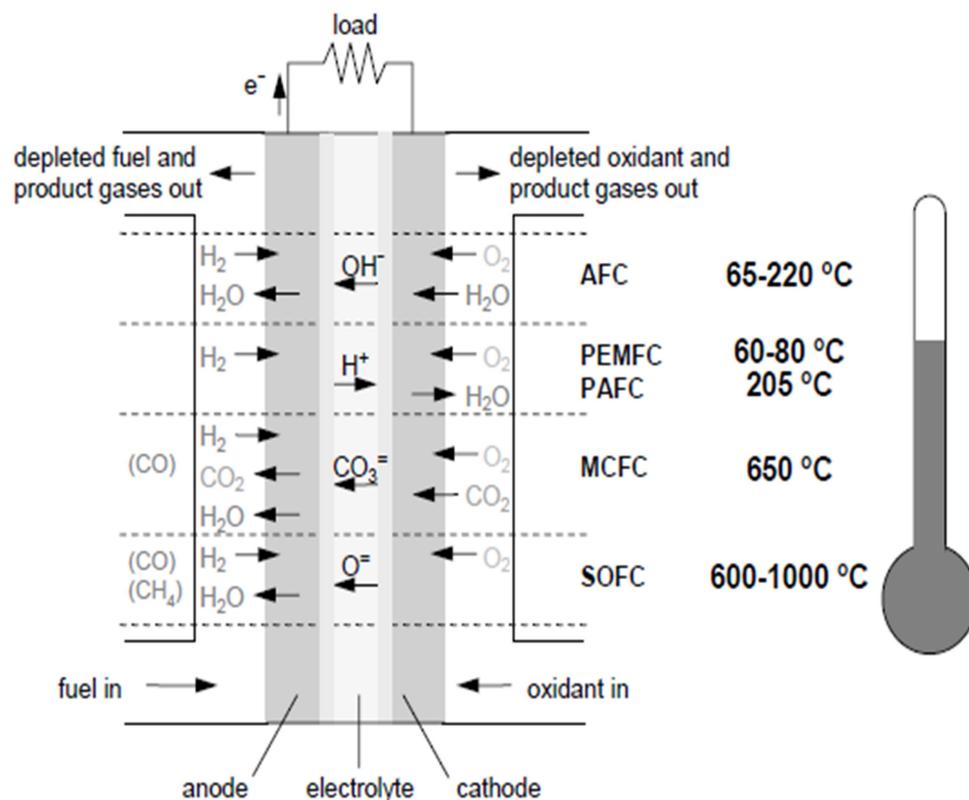


Figura 11: Resumo do tipo de Células

Fonte: Barbir (2005)

2.7.2 Funcionamento De Uma Célula Combustível PEMFC

Já foi visto que a célula a combustível funciona de forma similar à bateria ou às pilhas. Alimentam-se de combustível, de forma a converter energia química em energia elétrica de forma contínua. Segundo Costa (2007):

“o hidrogênio passa pelo lado do ânodo, enquanto o oxigênio entra pelo lado do catodo. Através de uma reação catalisada os elétrons da molécula de hidrogênio se separam do átomo e são transportados por um circuito elétrico fora da célula, gerando a corrente elétrica” (COSTA, 2007, p,6) .

Na figura 12 é possível observar o esquema de funcionamento de uma célula tipo PEMFC. O hidrogênio é alimentado na parte inferior junto com o oxigênio atmosférico, ao longo da célula o hidrogênio em contato com a membrana de troca de prótons e com o catalisador de platina em carbono é separado em seus prótons e elétrons, os prótons atravessam a membrana enquanto os elétrons são forçados a percorrem os canais coletores de corrente gerando o diferencial potencial elétrico.

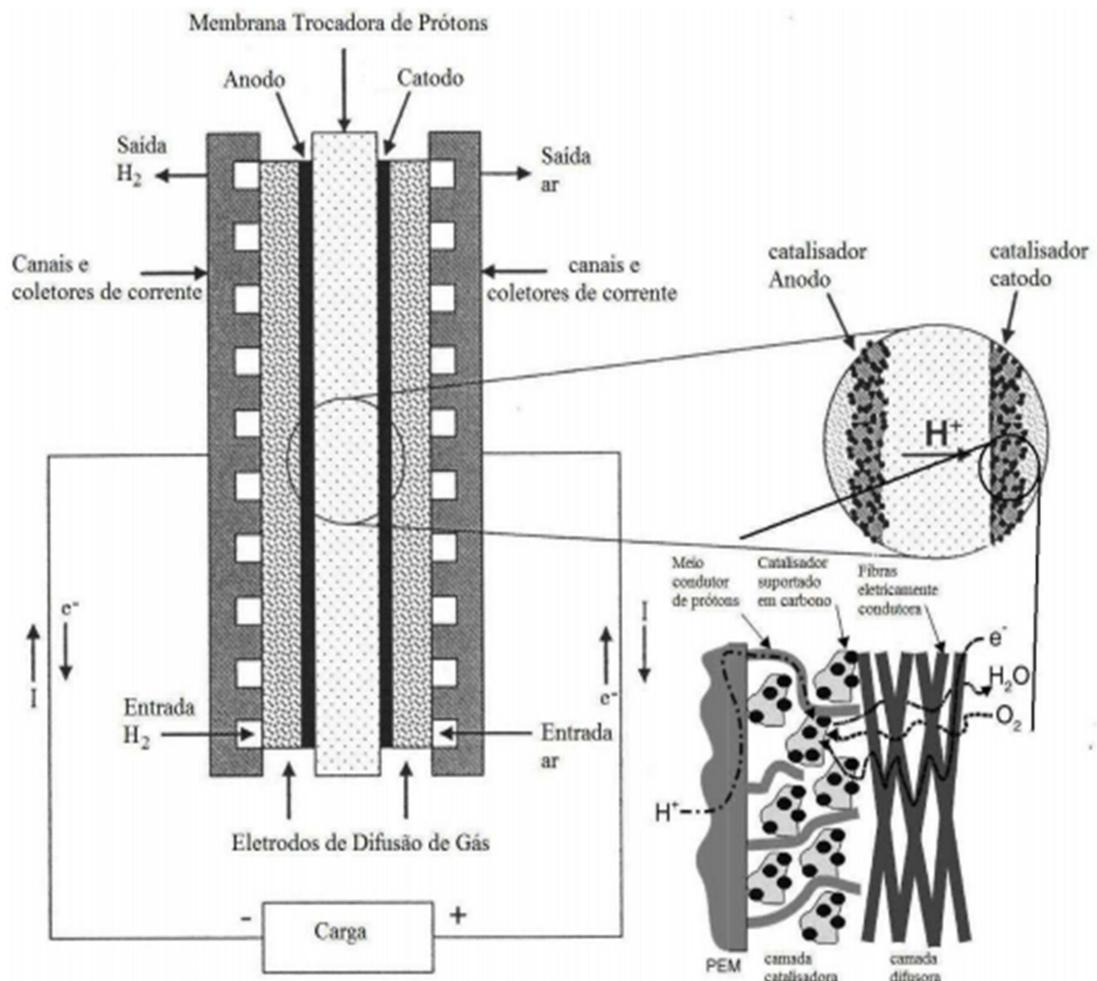


Figura 12: Célula a combustível a hidrogênio e oxigênio.
Fonte: Fernandes (2009).

O funcionamento de uma célula a combustível é complexa e seu funcionamento com o máximo de eficiência depende muito do controle dos parâmetros do processo, como pressão e temperatura de entrada dos gases, hidratação da membrana. Por isso é importante o uso de materiais específicos, mas a engenharia de processo é essencial para o sucesso da tecnologia.

2.7.2.1 Camada difusora

Segundo Fernandes (2009) a camada difusora é responsável pela distribuição dos gases reagentes assim como a camada difusora também pode atuar como suporte mecânico do eletrodo.

essa camada facilita a remoção dos produtos, conectando a camada catalisadora aos circuitos elétricos externos e servindo de suporte mecânico ao eletrodo, composta de um tecido ou papel de carbono como substrato e pó de carbono, sendo considerado um material poroso e eletricamente condutor, é um dos componentes de grande importância no bom funcionamento das células, atuando em conjunto com a membrana e eletrodos. (FERNANDES, 2009, p.12).

2.7.2.2 Camada Catalisadora

Ainda segundo Fernandes (2009) essa camada apresenta uma aplicação de platina ou ligas platina sobre a membrana ou camada difusora, ficando o mais próximo da membrana possível. Também pode ser de chamada de camada ativa, é nesta camada que ocorre a reação de semicélula em uma célula a combustível de eletrólito polimérico. Esta camada tem a função de promover com excelência a reação eletroquímica.

2.7.2.3 Membrana Polimérica

Segundo Fernandes (2009, p. 15) “a membrana eletrolítica é uma das mais importantes partes do conjunto membrana-eletrodo (ME) da PEMFC, funcionando como um condutor iônico, barreira de gás e suporte mecânico para MEA”. Um dos problemas

dessa membrana para Fernandes (2009) é que o seu desempenho e durabilidade dependem do balanço da água.

Ou seja, a membrana precisa estar adequadamente hidratada, no entanto não pode ser inundada para não causar dano no eletrodo.

Pode-se observar que as células PEMFC são formadas por um eletrocatalisador nas primeiras gerações de células do tipo PEMFC o eletrocatalisador era composto de platina finamente dispersa, porém o processo gerava muitos desperdícios. Para Linard (1999) a mudança de cenário veio com a utilização de carvão ativo, ativado com platina como é possível ver na Figura 13. A utilização da platina ativada em carvão ativo permitiu a utilização de Nafion como membrana polimérica iônica em escala comercial.

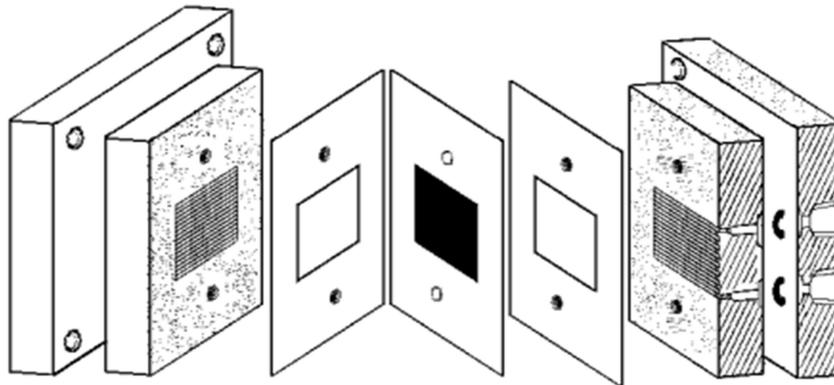


Figura 13: Funcionamento da célula a combustível
Fonte: Barbir (2005)

Para Wendt; Linardi e Aricó (2002) os principais componentes de uma célula a combustível são: a camada de eletrólito e os eletrodos de difusão gasosa. No caso das células PEMFC, os eletrodos são compostos de partículas de carvão ativado de cerca de 0,5 mm, cobertos com Pt, agregados com Nafion.

2.7.3 Equações teóricas do funcionamento de uma PEMFC

O sistema CaC tem capacidade de converter energia eletroquímica em energia elétrica. As reações acontecem simultaneamente nos dois lados (cátodo e ânodo) da

membrana e devem obedecer as leis da termodinâmica. As reações básicas do funcionamento de uma CaC podem ser descritas segundo Barbir (2005) como:

No cátodo:



No ânodo:



Reação global:



O componente principal de uma célula PEMFC é a membrana polimérica. Que separa os eletrodos, a fim de liberar a passagem para os prótons (íons).

2.7.3.1 Quantidade de calor liberado pela reação

Conforme Barbir (2005) a reação global de funcionamento de uma CaC do tipo PEMFC é uma reação exotérmica, por este motivo há liberação de calor. Reação global considerando o calor gerado:



Ainda segundo Barbir (2005) o calor proveniente de uma reação química é a diferença entre o calor de formação dos produtos e reagentes:

$$\Delta H = (H_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (H_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(H_f)_{\text{O}_2} \quad (5)$$

Para Barbir (2005) o calor de formação da água líquida a 25°C é -286 kJ mol⁻¹ e o calor de formação de elementos puro é igual a zero. Atribuindo os valores a equação acima:

$$\Delta H = (H_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (H_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{\text{O}_2} = -286 \text{ kJ/g} - 0 - 0 = -286 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (6)$$

O sinal negativo da equação comprova que o processo é exotérmico, ou seja, há liberação de 286 kJ por mol de hidrogênio.

Este valor de -286 kJ mol^{-1} é válido somente quando a temperatura está em 25°C , onde a pressão atmosférica e a água deve estar no estado líquido.

2.7.3.2 Potencial elétrico teórico de uma CaC

Toda e qualquer reação não apresenta cem por cento de conversão e na CaC não é diferente disso, nem toda energia extraída do hidrogênio é convertida em energia elétrica. Uma pequena porção dessa energia é transformada em calor e entropia. Baseado em Barbir (2005) pode-se afirmar que uma quantidade de energia retirada do hidrogênio e convertida em trabalho elétrico é definida pela equação da energia livre de Gibbs, como pode-se verificar na equação:

$$W_{el} = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Por sua vez o trabalho elétrico (W_{el}) é o produto da carga transferida na reação (q) pelo potencial elétrico teórico (E). A equação $W_{el} = qE$ descreve este processo.

Conforme Barbir (2005) a carga transferida na reação da CaC por mol de hidrogênio consumido (q) é produto do número de elétrons por molécula (n), número de Avogadro (N_{avg}) e a carga de um elétron (q_{el}), Porém o produto entre o número de avogadro e a carga de um elétron é conhecido como a constante de Faraday (F). A equação do trabalho elétrico pode ser reescrita:

$$W_{el} = nFE \text{ ou } \Delta G = nFE \quad (8)$$

Portanto o potencial elétrico de uma única célula combustível é dado por:

$$E = \frac{\Delta G}{nF} \quad (9)$$

Os valores da constante de energia livre de Gibbs e Faraday são conhecidos, e a quantidade de elétrons em uma molécula de Hidrogênio é igual a dois.

$$E = \frac{237,340 \text{ Jm}^{-1}}{2 \times 96,485 \text{ Jmol}^{-1}} = 1,23 \text{ Volts} \quad (10)$$

Sendo assim segundo Barbir (2005) o potencial elétrico teórico máximo de uma única célula combustível movida a hidrogênio industrial é de 1,23 Volts.

2.7.3.3 Eficiência teórica de uma CaC

A eficiência da CaC é medida através da relação entre energia elétrica gerada e a energia fornecida, no caso a energia fornecida é a entalpia do hidrogênio.

A eficiência teórica de uma CaC é medida com o máximo de energia química que pode ser transformada em energia elétrica ou a Energia livre de gibbs como mencionado anteriormente. Segundo Barbir (2005) a equação expressa essa relação:

$$\eta = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = \frac{\frac{-\Delta G}{nF}}{\frac{-\Delta H}{nF}} = \frac{1.23}{1.482} = 0.83 \text{ ou } 83\% \quad (10)$$

2.7.4 Principais aplicações para células a Combustível

Segundo a Cemig⁷ as principais aplicações das células a combustíveis são para:

- Veículos espaciais;
- Energia de backup;
- Energia veicular;
- Geração estacionária em indústrias
- Geração estacionária em residências
- Geração portátil para eletrônicos

Mais acima foi visto que as células a combustíveis podem ser utilizados em automóveis, e que inclusive esses automóveis já estão sendo testados em alguns países, tais como Londres (fig. 09).

⁷ CEMIG. Companhia de energia elétrica de minas gerais. Células a combustível. [s.d]. Disponível em: https://www.cemig.com.br/pt-br/A_Cemig_e_o_Futuro/inovacao/Alternativas_Energeticas/Paginas/celula_a_combustivel.aspx. Acesso em: 19 out. 2016.

Para Santos e Santos [s.d, p.147] “as células de combustível já são usadas em centrais de produção de energia com potências reduzidas (menos de uma dezena de MW). Colocadas perto dos equipamentos consumidores, podem ser consideradas tecnologia de geração distributiva”.

Conforme material da Universidade Federal de Viçosa (1999) pequenas células combustíveis estão sendo utilizadas em aparelhos eletrônicos portáteis, como telefone celular e computadores notebook.

Para Chum (2002) o hidrogênio é o melhor combustível para pilhas e pode ser produzido por vários recursos fósseis (tais como: carvão, petróleo e gás natural), e também por recursos renováveis, tais como a biomassa, e a partir de eletricidade, por eletrólise da água, utilizando as energias renováveis (como: eólica, fotovoltaica, hidráulica, geotérmica ou outras, e energia nuclear).

Para Wendt; Linardi e Aricó (2002) as pequenas instalações de células a combustível em residências abrirão um novo mercado no ramo de serviços de energia e de fornecimento de gás. Isso se o investimento em relação às demais for competitivo. Na figura 14, visualiza-se um pequeno sistema.

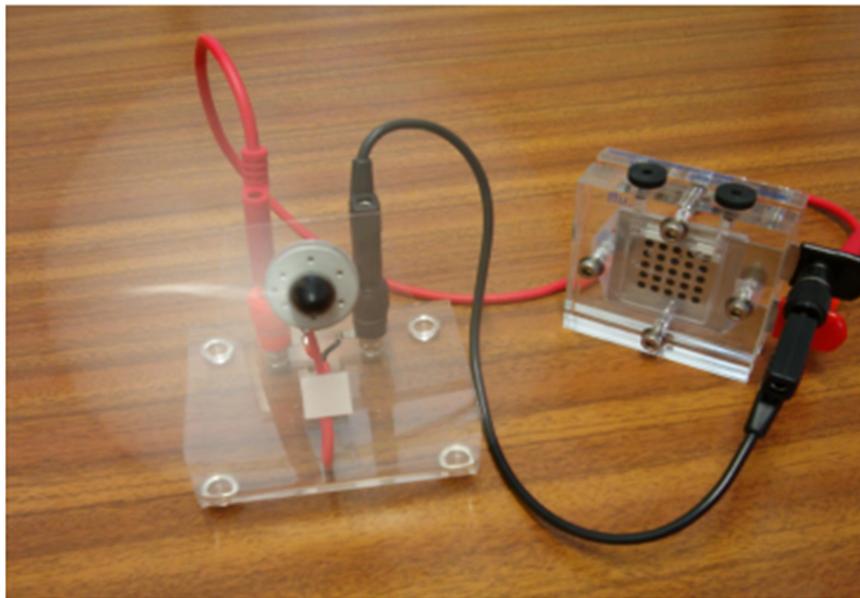


Figura 14: Célula de Combustível com alimentação direta

Fonte: Santos ([s.d], p.147).

Ressaltando que independente do tipo de células escolhido, seja AFC; PEMFC; PAFC; MCFC; SOFC, o custo dessas células ainda é um pouco acima do desejado, mas

suas vantagens são inúmeras e pesa nessa decisão. Esse tipo de energia não polui o meio ambiente.

2.7.5 Célula a Combustível no Mundo e Brasil

Os países desenvolvidos têm apresentado interesse nas células a combustíveis. No entanto, no Brasil ainda há pouco interesse devido ao grande potencial hidroelétrico.

O maior problema da produção de hidrogênio é a quantidade de energia necessária para produzi-lo. Segundo Kastrup (2006, p.72) “usando processos convencionais o hidrogênio requer pelo menos duas vezes mais energia elétrica, duas vezes a quantidade de carvão ou duas vezes o número de painéis fotovoltaicos para gerar uma unidade”.

As células a combustível representam hoje a mais importante ferramenta de geração de energia que utiliza principalmente o hidrogênio como combustível. Afirma Cham (2002, p.3) “não se pode hoje fazer qualquer análise da situação das células a combustível no mundo que não contemple uma avaliação do cenário mundial do hidrogênio, sua produção, armazenamento, distribuição e uso”.

Todo o mundo está se preocupando com o futuro. E ao que se refere a sustentabilidade, o setor de energia traz o hidrogênio que pode revolucionar esse setor, por não poluir o meio ambiente.

Para Rifkin (2003, apud ANDRADE, 2003, p.3) “as células combustíveis e a geração distributiva na produção de energia baseada no hidrogênio, apresentam grande importância”. Ainda segundo o autor essas células podem produzir eletricidade em abundância.

Essas células segundo Rifkin (2003, apud ANDRADE, 2003) não precisam ser carregadas para produzir eletricidade, diferente de baterias, as células combustíveis produzem eletricidade a medida que são alimentadas por combustíveis externos.

É um tipo de energia com custo elevado, no entanto são capazes de produzir energia em grande quantidade.

2.8 SUSTENTABILIDADE E FUTURO

Atualmente ouve-se muito sobre sustentabilidade, mas nem sempre sabemos exatamente o que isso significa.

A sustentabilidade tem a finalidade da utilização dos recursos naturais de forma inteligente e racional visando à preservação dos recursos para as gerações futuras.

Para Cabrera (2009) “sustentabilidade tem um conceito que correlaciona e integra de forma organizada os aspectos econômicos, sociais, culturais e ambientais da sociedade”.

Segundo Cabrera (2009) o conceito utilizado pelo Norueguês Gro Brundtland em 1987 é o que se utiliza até hoje, onde ele diz: “Desenvolvimento sustentável significa suprir as necessidades do presente sem afetar a habilidade das gerações futuras de suprirem as próprias necessidades”.

Todos os tipos de energia renováveis podem ser nomeadas de energia limpa, esse tipo de energia emite o mínimo possível de poluição.

É uma ideologia pensar que existe atualmente algum tipo de energia 100% limpa, pois em algum momento do processo de produção, armazenamento ou transporte ela irá apresentar nem que seja um mínimo de poluente. No entanto as energias renováveis podem contribuir para o bem estar das gerações futuras e conseqüentemente para a sustentabilidade do planeta.

A maior preocupação do protocolo de Quioto se refere ao efeito estufa, apesar de ser um fenômeno natural tem gerado conseqüências irreversíveis ao meio ambiente, devido ao aumento das emissões de gases.

Com o surgimento do protocolo de Quioto em 1997, segundo o Ministério do Meio Ambiente⁸, ficou evidente o comprometimento em relação a redução dos gases que causam o efeito estufa. O protocolo entrou em vigor apenas em fevereiro de 2005, pois precisava atender às condições exigidas pelo protocolo.

Todos os esforços são para encontrar um tipo de energia 100% limpa em todos os processos, a fim de evitar o aquecimento global e reduzir todos os danos ambientais.

⁸ **MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/protocolo-de-quioto>. Acesso em: 17 out. 2016.

Segundo Thuswohl (2015) o governo é obrigado a entregar as casas populares do projeto minha casa minha vida, todas com placas solares como na figura 15. Dessa maneira fica evidente, que o Governo tem se esforçado para seguir as propostas ambientais.



Figura 15: Casas do projeto “Minha casa minha vida”.
Fonte: Thuswohl (2015).

A humanidade tem buscado a sustentabilidade ambiental, e tem se preocupado com as futuras gerações. A sustentabilidade busca o equilíbrio na utilização dos recursos naturais.

3 METODOLOGIA

A ideia principal é a descrição do sistema de geração de energia elétrica através de célula combustível em paralelo com a concessionária de força e luz, a CPFL, caracterização dos pontos principais do sistema e a determinação dos métodos estudados.

Foi realizado o levantamento bibliográfico, buscando em diversos tipos de suporte, tais como artigos, livros e portais de buscas que abordam o tema em questão. Foi apresentado o atual panorama brasileiro de utilização de energia elétrica, hidrogênio como combustível e as aplicações das CAC para situações estacionárias quanto móveis, foi realizada a explicação teórica de todas as partes constituintes do sistema CAC e o detalhamento do estado de arte da mesma.

Buscando as vantagens e desvantagens de cada fonte de energia, assim como o que pode favorecer o desenvolvimento econômico, além de preservar os recursos naturais.

Pesquisa bibliográfica segundo Gil (2007, p.44) “é desenvolvida a partir de material já elaborado, constituído principalmente de livros e artigos científicos”.

3.1 PARÂMETROS DO MODELO RESIDENCIAL

Para o correto dimensionamento do sistema, a tabela 2 mostra as características básicas definidas para o modelo residencial.

Tabela 2: Modelo Residencial localizada na região metropolitana de Campinas, interior do estado de São Paulo.

MODELOS	A	B	C	D
Área de unidade m ²	60 a 80	80 a 100	120	Acima de 150
Número de quartos	2	2	3	4
Renda familiar	Até 3 salários mínimos	De 3 a 5 salários mínimos	De 4 a 10 salários mínimos	de 10 a 20 salários mínimos
N. habitantes	1	2	3	4
Consumo kwh/mês de eletricidade	150	150 a 200	200 a 300	300 a 500

Fonte: Elaborado pelos autores

3.2 PARÂMETROS DO CONSUMO DE ENERGIA DO MODELO RESIDENCIAL

Na tabela 3 são demonstrados os equipamentos existentes na residência modelo, que demandam consumo energético bem como a potência média com estes equipamentos em funcionamento.

Tabela 3: Consumo no modelo residencial

Consumo Médio Por Equipamento Em Uma Residência	
Aparelhos Elétricos	Potência Média (kWh)
Lâmpada Fluorescente	0,011
Televisor	0,19
Ferro elétrico	1,00
Refrigerador	0,89
Ventilador	0,12
Liquidificador	0,30
Aparelho de som	0,02
Chuveiro Elétrico	3,50
Lava Roupas	0,50
Batedeira	0,12
Forno Micro-ondas	1,20
Cafeteira elétrica	0,60
Secadora de roupa	2,00
Aspirador de pó	0,20
Boiler de água	1,50
Bomba d'água	0,33
Freezer	0,17
Exaustor	0,17
Máq. Costura elétrica	0,10
Impressora	0,14
Microcomputador	0,14
Videogame	0,015
Forno elétrico	0,12
Torneira elétrica	3,50
Lava louças	1,50
Ar condicionado	0,75

Fonte: SINFHA, 1999.

Dos aparelhos domésticos o que mais consome energia é a torneira elétrica, seguida do ar condicionado.

Dentre os eletrodomésticos mais utilizados, temos a Televisão, é um aparelho que normalmente fica ligado por bastante tempo nas residências, e muitas vezes, fica ligado sem ninguém estar usando.

3.3 DESCRIÇÃO DO SISTEMA CELULA A COMBUSTIVEL

Para atender a demanda energética do modelo residencial foi escolhido o sistema de células a combustível da empresa Horizon modelo H-500 a tabela 4 abaixo apresenta as especificações técnicas:

Tabela 4: Especificações técnicas da célula combustível utilizada no estudo de caso.

Especificações Técnicas: Célula combustível Horizon 500 PEM	
Número de células	24
Potência nominal	500W
Desempenho avaliado	14,4V @ 35A
Reagentes	Hidrogênio e Ar
Temperatura ambiente	5 - 30C (41 - 86F)
Temperatura Máxima Operação	65 C (149 F)
Pressão de hidrogênio	0,45-0,55 Bar
Resfriamento	Ar (ventilador de refrigeração integrado)
Peso total	2520g 50g ±
Consumo de Hidrogênio Máximo	6,5 L / min
Dimensões	268 x 130 x 122,5 milímetros
Pureza do Hidrogênio	≥ 99,995% (H2 seco)
Hora de início	≤ 30 (temperatura ambiente)
Eficiência de sistema	40% a 14,4V
Proteção de Tensão Baixa	12V
Proteção de Corrente Alta	42 ^a
Proteção de Temperatura Alta	65 C
Fonte de Alimentação Externa	13V (± 1V), 5A

Fonte: Elaborado pelos autores

Este é um sistema de geração de energia elétrica elaborado para uma residência, dotado de armazenamento de hidrogênio, célula a combustível, inversor, quadro elétrico contador e rede elétrica.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ESQUEMA PROJETUAL

O sistema de geração de energia elétrica dimensionado para o modelo de residência selecionado consiste em sete principais etapas como pode ser visualizado na Figura 16:

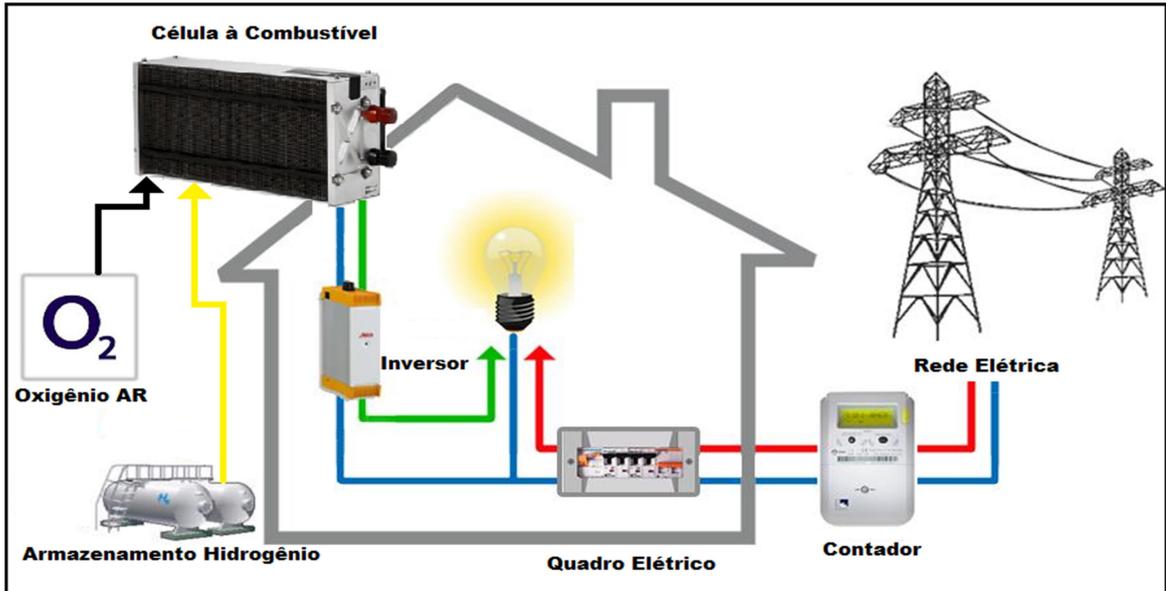


Figura 16: Sistema de geração de energia elétrica para uma residência

Fonte: Elaborado pelos autores

Sendo as sete etapas: Armazenamento de hidrogênio; Oxigênio AR; Célula a combustível; inversor; quadro elétrico; contador e rede elétrica. Ressaltando que cada uma das etapas desenvolve uma função específica e fundamental para o processo.

3.4.1 Armazenamento do Hidrogênio

A principal fonte de alimentação do sistema CaC é o hidrogênio industrial. O mesmo foi armazenado em reservatório de Gás Hidrogênio comprimido. O cilindro de aço, fabricado com tubo de aço SAE 4130, sem costura, beneficiado com tratamento térmico foi escolhido para realizar a armazenagem do hidrogênio. O espaço útil utilizado para a estocagem de 6 cilindros foi considerado no planejamento da residência modelo.

3.4.2 Oxigênio AR

O Oxigênio também utilizado como combustível de alimentação no sistema e oxidante durante o processo de geração de eletricidade será proveniente da própria atmosfera através de um *blower* (sistema de admissão de ar).

3.4.3 Célula a Combustível

Célula a combustível da empresa Horizon de modelo H-500 com capacidade de geração de 500 watts de potência, opera à 14,4 volts e 35 amperes de corrente. Recebe o hidrogênio a uma pressão de 0,45 ~ 0,55 bar e apresenta consumo de 6,5 litros de hidrogênio por minuto. Ficará armazenada próximo ao estoque de hidrogênio no modelo residencial. Conectada com os cilindros de Hidrogênio via tubulação e ao inversor. O processo de geração de energia acontece no interior das vinte e quatro placas. A célula a combustível é conectada a um inversor de corrente, que faz a transformação da energia elétrica de corrente contínua (DC) para corrente alternada (AC) e alteração da tensão de 12 para 220 volts.

3.4.4 Inversor

Esse passo é realizado com auxílio de um equipamento chamado Inversor Grid Tie, o mesmo opera com tensão de entrada de 10,8 ~ 16 Vdc e corrente máxima de 10 amperes, possibilitando uma saída de 220Vac \pm 3%, com conversão máxima de 600 watts de potência, sua temperatura de operação pode variar de -20 ~ 50°C dependendo do ambiente de instalação.

O inversor possui funções completas de proteção, entrada DC com proteção sobre/subtensão, proteção de conexão anti-reversa, saída AC com proteção sobre/subfrequência e proteção sobre/subtensão, proteção de curto-circuito e proteção de superaquecimento conforme descrito na Tabela 5:

Tabela 5: Especificações técnicas do inverso

Especificações Técnicas: Inversor Epsolar SHI 600	
Eficiência de conversão DC/AC	>91%
Potência de saída AC máxima	600W
Tensão máxima DC	220 Vac \pm 3%
Faixa de entrada de tensão DC	10,8 ~16 Vdc
Tensão padrão AC	220Vac
Temperatura de operação	-20°C ~ 50°C

Fonte: Elaborado pelos autores baseado em informações no Neosolar. Disponível em: <http://www.neosolar.com.br/loja/inversor-tensao-energia-solar-epsolar-600-va.html>.

O inversor de corrente faz a transformação da energia elétrica de corrente contínua (DC) para corrente alternada (AC). Esta etapa é fundamental para o funcionamento do sistema, pois a CaC produz energia elétrica no padrão DC e os equipamentos elétricos de uma residência utilizam energia no padrão AC.

Esse produto pode ser encontrado em diversos sites de venda, como exemplo no neosolar⁹, com preço de aproximadamente R\$ 1.400,00 (mil e quatrocentos reais).

3.4.5 Quadro Elétrico

Esse equipamento será responsável por realizar o paralelismo da geração internas das residências com a concessionária de energia elétrica, no entanto para projeto e construção de um quadro elétrico é necessário ser profissional capacitado conforme ABNT NBR 5410¹⁰.

Segundo a NBR 5410, a Norma estabelece condições para satisfazer as instalações elétricas de baixa tensão, a fim de garantir a segurança de pessoas e animais, o funcionamento adequado da instalação e a conservação dos bens. Esta Norma aplica-se principalmente às instalações elétricas de edificações, qualquer que seja seu uso (residencial, comercial, público, industrial, de serviços, agropecuário, hortigranjeiro, etc.), incluindo as pré-fabricadas.

3.4.6 Contador

O contador de energia ou relógio, como é mais conhecido, tem a função de quantificar a energia elétrica que entra na residência. A companhia de força e luz é responsável pelo fornecimento e instalação deste equipamento na entrada da residência, e neste caso específico é necessário solicitar a instalação do contador que faz a medição de

⁹ NEOSOLAR. Disponível em: <http://www.neosolar.com.br/loja/inversor-tensao-energia-solar-epsolar-600-va.html>

¹⁰ ABNT NBR 5410/2008. Instalações elétricas de baixa tensão. Disponível em: http://www.iar.unicamp.br/lab/luz/ld/normas%20e%20relat%F3rios/NRs/nbr_5410.pdf. Acesso em: 28 out. 2016.

energia que entra e a energia que sai para a rede (energia gerada), mais conhecido como medidor de leitura bidimensional.

Em momentos com consumo energético das residências acima de 500Wh (produção máxima da CAC), a energia fornecida pela concessionária suprirá a demanda solicitada, podemos utilizar como exemplo o uso de um chuveiro elétrico de 5500 watts, 500w serão fornecidos pela CAC e o restante (5000watts) é consumido da CPFL, porém também consideramos o inverso, ao consumir um valor menor que a produção interna da residência o excedente é exportado para rede, servindo de abatimento daquilo que foi consumido em horários de pico.

3.4.7 Rede Elétrica

Podendo ser chamada de rede de distribuição de energia, é habitualmente utilizada pelas residências com sistemas monofásicos (dois fios, sendo fase e neutro) e bifásicos (três fios, sendo duas fases e um neutro), essa rede é responsável por conduzir toda eletricidade até os consumidores, podendo também receber energia gerada e transportar a outros consumidores.



Figura 17: Sistema fotovoltaico para residência

Fonte: CRESESB (2002, In: ANEEL, 2008).

O sistema fotovoltaico ou sistema gerador de energia solar, tem sido conforme a CRESESB (2002) um sistema de atendimento domiciliar instalado no âmbito do projeto

Ribeirinhas (fig. 17) constitui uma ação estratégica do Programa Nacional de Eletrificação “Luz no Campo” e tem como objetivo a implantação, em localidades ribeirinhas na região amazônica. O sistema utiliza fontes alternativas para geração de energia elétrica.

Foi realizado um estudo por Fedrigo; Ghesi; Lamberts (2009) onde o objetivo era conhecer o consumo médio mensal das diferentes classes sociais, em seus diferentes tipos de residência. Para tal estudo os autores utilizaram uma equação. Sendo segundo Fedrigo; Ghesi; Lambert (2009).

$$C=P \times t$$

Onde: C é o consumo do aparelho [kWh]

P é a potência do aparelho [kW];

t é o tempo de utilização do aparelho [h].

Os aparelhos em *standby* também foram considerados neste estudo.

Tabela 6: Consumo médio de energia por região

Equipamento		Consumo Médio Mensal por Residência (kWh/mês)				
		Norte	Nordeste	Centro-oeste	Sudeste	Sul
Iluminação		6,84	3,96	6,87	11,84	8,61
Refrigerador		36,74	36,11	36,41	39,81	38,92
Freezer		6,99	8,66	6,83	8,23	21,39
Chuveiro Elétrico	Verão	1,89	11,22	15,75	20,13	124,04
	Inverno	0,64	13,02	25,23	90,48	129,16
Ar Condicionado	Verão	18,56	13,99	9,42	7,39	17,05
	Inverno	4,33	2,18	1,95	0,03	0,10
Televisor		11,08	11,49	10,57	15,69	17,28
Aparelho de Som		2,26	3,01	3,73	5,20	4,73
Computador		1,16	0,99	2,90	2,99	2,64
Ferro elétrico		6,77	6,66	6,74	10,30	9,16
Máquina de lavar roupas		2,25	1,01	2,29	3,39	3,03
Máquina de lavar louças		0,07	0,04	0,22	0,45	5,35
Secador		0,00	0,78	0,14	0,37	6,32
Forno Microondas		0,86	1,19	3,81	7,67	6,10
Forno elétrico		0,01	0,14	0,39	1,20	1,30
Torneira elétrica		0,00	0,00	0,00	1,50	1,13
<i>Standby</i>		1,04	2,80	1,84	2,19	6,04
Total no verão		96,49	102,05	107,91	138,35	273,09
Total no inverno		81,02	92,04	109,92	201,26	261,26

Fonte: Fedrigo; Ghesi; Lamberts (2009, p.1080)

Fedrigo; Ghesi; Lamberts (2009) o menor consumo médio por residência encontra-se na região Norte, associado ao baixo índice de uso de equipamentos eletrônicos para aquecimento de água de banho. O aumento do consumo no verão se dá devido ao crescimento no uso do aparelho de ar condicionado.

O refrigerador é o equipamento em comum que mais consome energia em todas as regiões. No entanto o chuveiro elétrico dispara o consumo nas regiões Sudeste e Sul.

Após se analisar o comportamento dos consumidores por regiões, é possível elaborar soluções tecnológicas para se utilizar a energia estrategicamente.

A Aneel (2014) afirma haver duas práticas para estimular o uso eficiente da eletricidade. Sendo a primeira: ações educativas da população e a segunda: investimentos em equipamentos e instalações.

As ações educativas são desenvolvidas pelas distribuidoras, desenvolvida pela Procel. A Procel tem por função publicar e distribuir manuais para orientar os consumidores em geral.

Quanto aos investimentos, as distribuidoras segundo a Aneel (2014, p.38) “também destinam parte dos 0,25% da receita operacional líquida para esses programas educativos. Outra parte é utilizada na implantação de projetos de eficiência energética. Uma ação que tem sido usual é a doação de lâmpadas eficientes”.

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos através da metodologia proposta e análise técnica, econômica e ambiental do objeto de estudo.

4.1 DETERMINAÇÃO DO MODELO RESIDENCIAL E CONSUMO ENERGÉTICO MENSAL

Os parâmetros de tipologia e as características físicas e habitacionais foram definidos através dos modelos apontados por Tavares (2006) como pode ser observado na tabela 7.

O consumo de energia elétrica depende da quantidade de eletroeletrônicos, eletrodomésticos e todos os produtos que consomem energia elétrica instalados na residência bem como o tempo em que esses aparelhos ficam ligados. Utilizando a definição dos tipos de modelo de residência realizada por Tavares (2006) e a equação $C=P \times t$ foi possível calcular o consumo mensal dos quatro modelos definido como objeto de estudo.

Segue as medidas para todos os aparelhos domésticos sugeridos por Tavares (2006) referente a cada modelo residencial.

Tabela 7: Consumo de energia elétrica mensal do Modelo A

Modelo A - Demanda Energética		
	Potência Média (kW)	Horas de utilização
Equipamentos básicos instalados	Aparelho de som	0,02
	Chuveiro elétrico	3,50
	Ferro de passar	1,00
	Forno elétrico	0,12
	Geladeira	0,89
	Lâmpada Fluorescente	0,011
	Liquidificador	0,30
	Televisão	0,19
	Ventilador	0,12
Consumo energia elétrica	140 kWh/mês	

Fonte: Elaborado pelos autores, adaptado de Tavares (2006).

Tabela 8: Consumo de energia elétrica mensal do Modelo B

Modelo B - Demanda Energética			
Equipamentos básicos instalados	Potência Média (kW)		Horas de utilização
	Aparelho de som	0,02	15
	Aspirador de pó	0,20	2
	Cafeteira elétrica	0,21	2
	Chuveiro elétrico	3,50	6
	Computador	0,14	30
	Ferro de passar	1,00	2
	Forno elétrico	0,12	0,5
	Forno de Microondas	1,20	0,5
	Geladeira	0,89	125
	Lâmpada Fluorescente	0,011	550
	Lavadora de roupa	0,43	4
	Liquidificador	0,30	1
	Televisão	0,19	30
	Ventilador	0,12	50
Consumo energia elétrica	160 kWh/mês		

Fonte: Elaborado pelos autores, adaptado de Tavares (2006).

Tabela 9: Consumo de energia elétrica mensal do Modelo C

Modelo C - Demanda Energética			
Equipamentos básicos instalados	Potência Média (kW)		Horas de utilização
	Aparelho de som	0,02	20
	Ar condicionado	0,75	25
	Aspirador de pó	0,20	2
	Bomba d'água	0,33	5
	Cafeteira elétrica	0,21	4
	Boiler de água	1,50	6
	Computador	0,14	40
	Exaustor	0,17	3
	Ferro de passar	1,00	3
	Forno de Microondas	1,20	1,5
	Forno elétrico	0,12	2
	Geladeira	0,89	200
	Impressora	0,14	1
	Lâmpada Fluorescente	0,011	600
	Lavadora de roupa	0,43	4
	Liquidificador	0,30	1
	Microcomputador	0,14	4
	Televisão	0,19	40
Ventilador	0,12	22	
Videogame	0,015	20	
Consumo energia elétrica	240 kWh/mês		

Fonte: Elaborado pelos autores, adaptado de Tavares (2006).

Tabela 10: Consumo de energia elétrica mensal do Modelo D

Modelo D - Demanda Energética			
	Potência Média (kW)		Horas de utilização
	Equipamentos básicos instalados	Aparelho de som	0,02
Ar condicionado		0,75	80
Aspirador de pó		0,20	7
Bomba d'água		0,33	5
Cafeteira elétrica		0,21	10
Boiler de água		1,50	12
Computador		0,14	40
Exaustor		0,17	2
Ferro de passar		1,00	5
Forno elétrico		0,80	6
Forno de Microondas		1,20	5
Forno elétrico		0,12	4
Freezer		0,17	100
Geladeira		0,89	220
Impressora		0,14	1
Lâmpada Fluorescente		0,011	720
Lava louças		0,10	20
Lavadora de roupa		0,43	6
Liquidificador		0,30	1
Microcomputador		0,14	60
Secadora de roupa	2,00	6	
Televisão	0,19	20	
Ventilador	0,12	35	
Videogame	0,015	20	
Consumo energia elétrica	360 kWh/mês		

Fonte: Elaborado pelos autores, adaptado de Tavares (2006).

O modelo residencial vai do A ao D, sendo uma casa simples na A e uma com mais espaço e comodidade no modelo D. Diante disso fica evidente que o consumo de energia elétrica no modelo A é inferior às demais, por ser uma residência menor, com menos aparelhos eletrônicos, o consumo é de 140 Kwh por mês. Se comparar com o modelo D onde a estrutura é maior e conseqüentemente os aparelhos eletrônicos também são em maiores quantidades, o aumento do consumo é de 220 Kwh. É uma referência bem significativa.

4.2 DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Foi dimensionado o sistema célula a combustível modelo Horizon H - 500 abastecido com hidrogênio industrial, pois atende a demanda energética dos quatro modelos detalhados acima. A figura 18 ilustra todas as partes do modelo Horizon H, como segue:

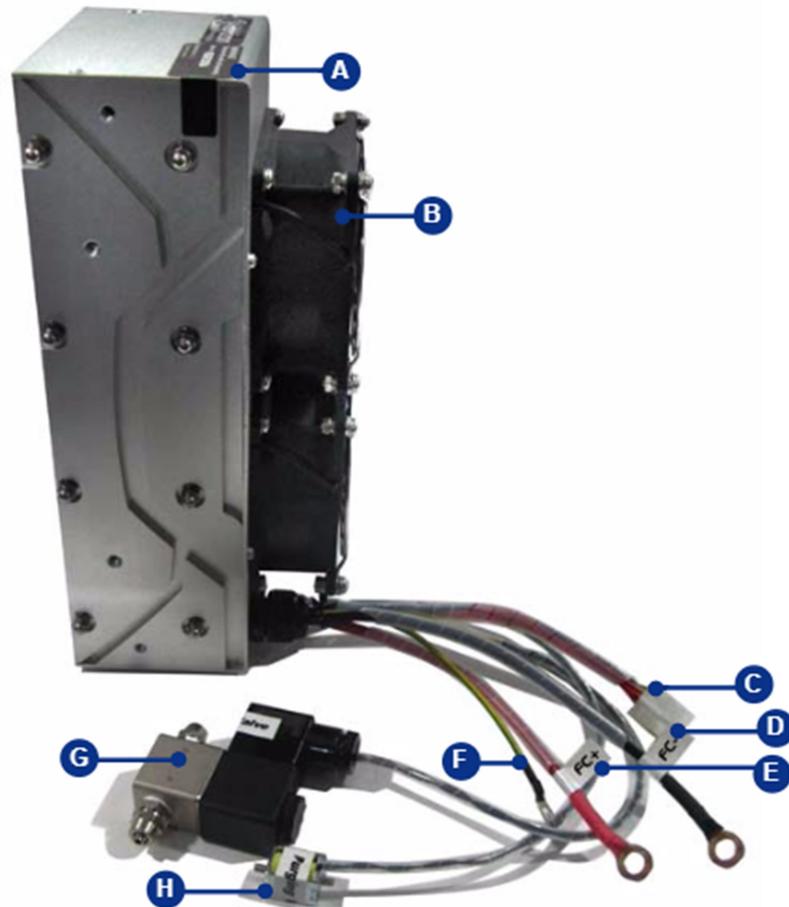


Figura 18: Célula combustível modelo H-500 da empresa Horizon

Fonte: Horizon pem fuel cell h500.

As seguintes partes fazem parte do sistema Célula a combustível:

- A: Placa de aviso de perigo
- B: Blower, entrada de O₂
- C: Conector de controlador
- D: Conector da célula negativo
- E: Conector da célula positivo

F: Cabo terra

G: Válvula de alimentação de Hidrogênio

H: Válvula de purga de Hidrogênio

O Sistema Célula combustível H-500 é constituído por 24 células em forma de placa, com canais de ar para permitir o fluxo de ar através da membrana. A membrana facilita o fluxo de Hidrogênio criando a libertação de elétrons. Existem placas eletricamente condutoras separadas entre cada par de células para permitir o fluxo de elétrons. O *blower* tem a função de fornecer ar atmosférico para a célula a combustível e reduzir a temperatura de trabalho. Os conectores da célula negativo e positivo são conectados no anodo e no cátodo respectivamente. A válvula de alimentação de Hidrogênio controla a entrada H₂ no sistema e previne o vazamento quando o sistema não está operando. A válvula de purga elimina a água e ar, gás redundante nas células de combustível.

A célula a combustível pesa 2,5 quilos tem 13 cm de largura, 26,8cm de altura e 12,25cm de comprimento. Apresenta uma temperatura máxima de trabalho de 65°C, o hidrogênio de entrada deve ter pureza de 99,995% e pressão de 0,55 bar. A taxa de consumo de hidrogênio com saída máxima de 6,5L de hidrogênio por minuto de operação. A célula a combustível H-500 apresenta máxima potência de saída de 500W e uma eficiência de 40%, o valor da energia livre de Gibbs é substituído pela tensão gerada por cada célula unitária (ΔV) para se saber a eficiência real do sistema :

$$\Delta V = \frac{\text{Tensão total}}{\text{Nº de células}} = \frac{14,4\text{volts}}{24} = 0,6 \text{ Volts}$$

$$\eta = \frac{-\Delta V}{-\Delta H} = \frac{0,6}{1,482} = 40,48\%$$

(11)

A célula foi dimensionada para trabalhar 24 horas por dia, porém durante os horários de picos a célula a combustível não tem potência máxima de saída suficiente para suprir à necessidade da residência modelo, nestes momentos a energia adicional necessária será fornecida pelo sistema convencional de abastecimento. Por outro lado, no decorrer da noite o consumo de energia tem uma queda devido a baixa utilização de equipamentos eletrônicos e chuveiros elétricos e a célula a combustível é capaz de produzir energia

elétrica sobressalente e retornar a rede fazendo do modelo residencial uma unidade de microgeração ou minigeração distribuída.

4.3 DIMENSIONAMENTO DO ESQUEMA PROJETUAL

Este capítulo tem por objetivo apresentar os croquis (plantas baixas) do projeto. Sua finalidade é descrever as diferentes dimensões dos quatro modelos estudados.

Nas figuras 19, 20, 21 e 22 são apresentadas os modelos das casas A, B, C e D para os fins de estudo deste trabalho.

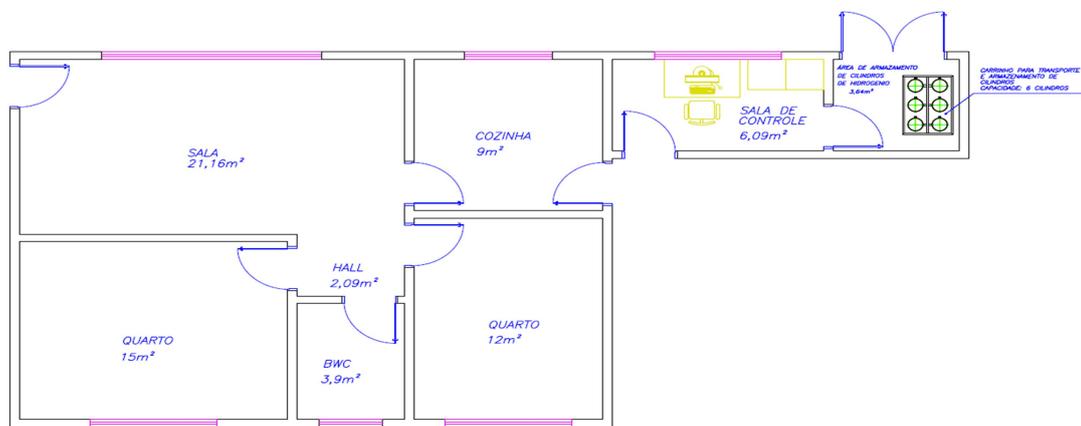


Figura 19: Planta baixa do modelo A – 73m²

Fonte: Elaborado pelos autores.

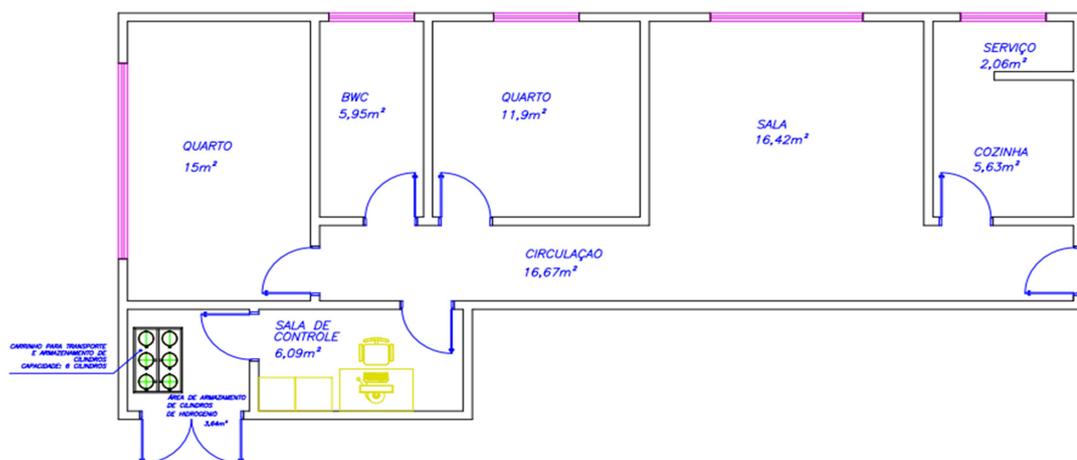


Figura 20: Planta baixa do modelo B – 84m²

Fonte: Elaborado pelos autores.

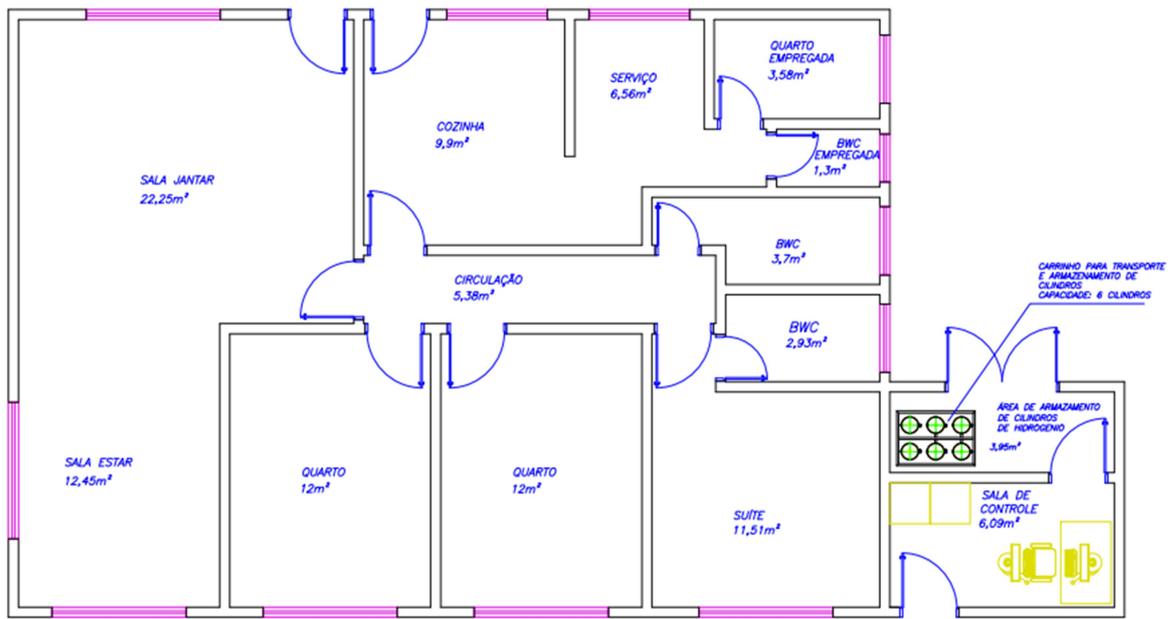


Figura 21: Planta baixa do modelo C - 113m²

Fonte: Elaborado pelos autores.

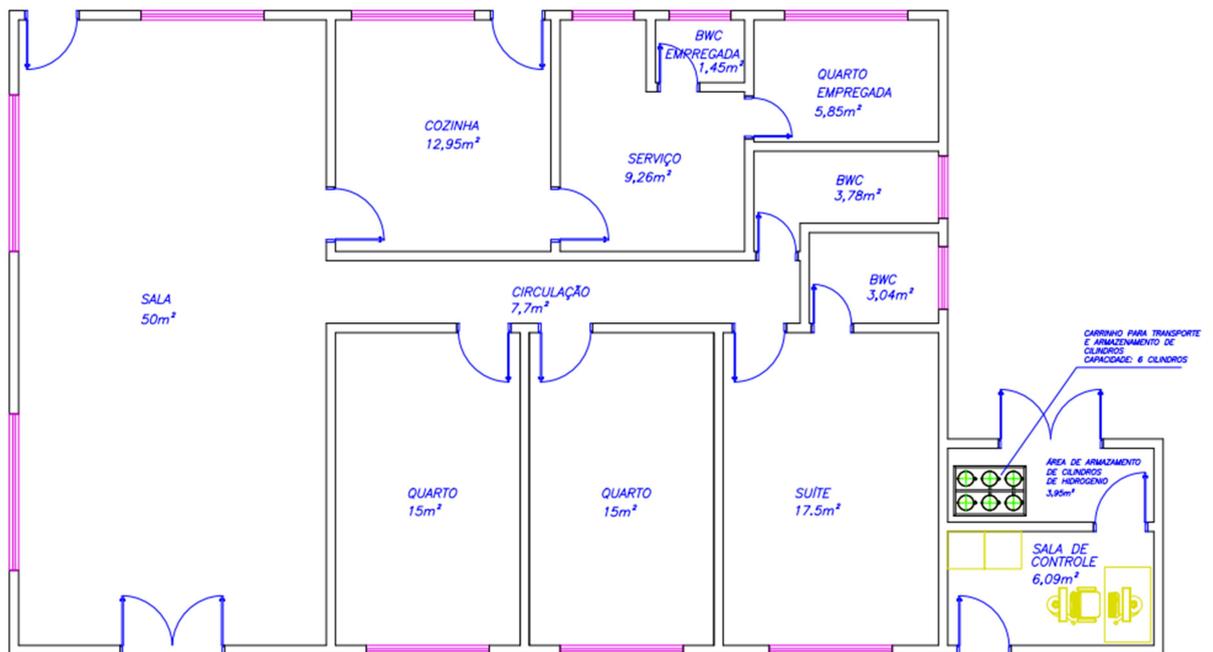


Figura 22: Planta baixa do modelo D - 150 m²

Fonte: Elaborado pelos autores.

4.4 ANÁLISE DO CUSTO MENSAL DO ATUAL SISTEMA DE FORNECIMENTO DE ENERGIA POR MODELO RESIDENCIAL

A análise do custo mensal foi realizada através do consumo médio dos modelos residenciais e utilizou os valores médios de kWh para a classe de residências fornecidas pela Aneel (2016).

A análise contemplou as situações das quatro bandeiras existentes no Brasil (Verde, amarela, vermelha patamar 1 e vermelha patamar 2). Os impostos aplicados sobre o preço do kWh segundo a CPFL (2016) foram:

- PIS (0,58%);
- CONFINS (3,348%) e;
- ICMS (18%).

Essas são as porcentagens para o estado de São Paulo, local onde a residência modelo de estudo está aplicada. O preço final aplicado sobre o consumidor foi calculado através da fórmula abaixo, disponibilizada pela CEEE.

$$\text{eq } \textit{Preço Final} = \frac{\textit{Preço Homologado}}{(1 - \textit{PIS}(\%) - \textit{CONFINS}(\%) - \textit{ICMS}(\%))} \quad (12)$$

Na tabela 11 são apresentados os valores por kWh por bandeira, seguindo a orientação da equação.

Tabela 11: Valor do Kwh por bandeira

Classe	Valor do kWh- Bandeira Verde (R\$/kWh)	Valor do kWh- Bandeira Amarela (R\$/kWh)	Valor do kWh- Bandeira Vermelha Patamar 1 (R\$/kWh)	Valor do kWh- Bandeira Vermelha Patamar 2(R\$/kWh)
Residencial Convencional	0,45662	0,48162	0,51317	0,51317
PIS (%)	0,58			
COFINS (%)	3,348			
ICMS- São Paulo (%)	18			

Fonte: Elaborado pelos autores com os dados CEEE - ANEL

O Cofins e o ICMS cobrado em cima dos kWh utilizados são cobrados na forma de porcentagem. Conforme a quantidade de membros da família aumenta ou a quantidade de eletrodoméstico cresce o valor da conta de luz também aumenta.

A diferença entre os valores das tarifas nas diferentes bandeiras para o Modelo A, de menor consumo energético é apresentado na tabela 12. Entre a tarifa verde e a vermelha do nível 2 há aumento de R\$ 12,83 (doze reais e oitenta e três centavos) ou aproximadamente 15%.

Tabela 12: Consumo médio modelo residencial A

Modelo Residencial	Consumo Médio Mensal (kWh/mês)	Bandeira	Preço Final do kWh (R\$)	Custo Mensal (R\$)
Modelo A	140	Verde	0,585	81,88
		Amarela	0,617	86,36
		Vermelha Patamar 1	0,657	92,02
		Vermelha Patamar 2	0,677	94,71

Fonte: Elaborado pelos autores

A figura 23 apresenta o custo mensal do modelo residencial A.

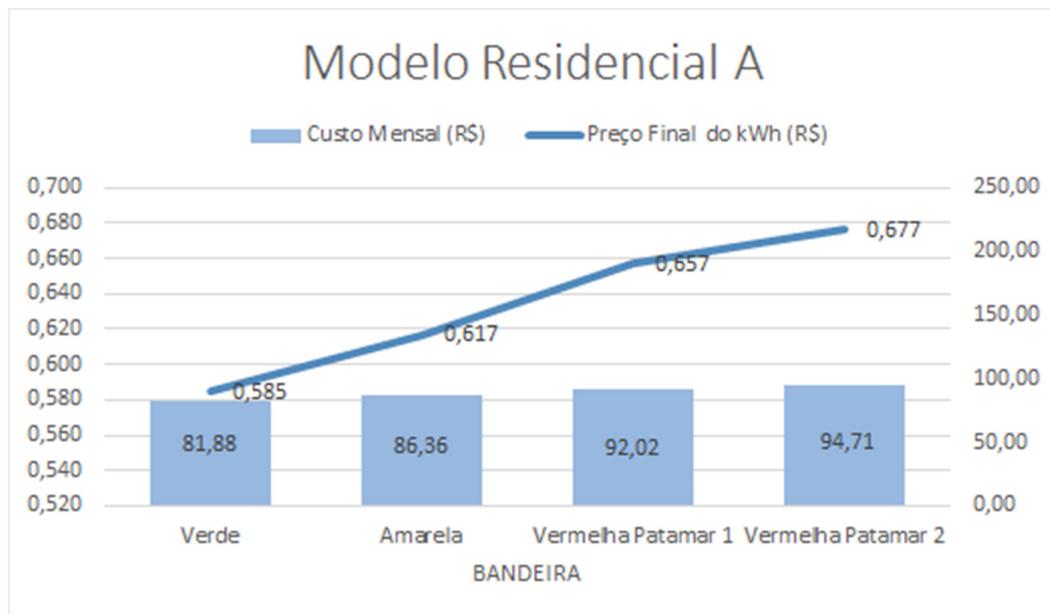


Figura 23: Custo Mensal modelo residencial A

Fonte: Elaborado pelos autores

O aumento do custo mensal, financeiramente falando entre o modelo residencial A e o modelo residencial B, quando comparado a mesma bandeira e Kwh é de aproximadamente 14%. Levando em conta que o modelo residencial B é maior que A em

20m² esse aumento faz sentido. Sendo essa diferença de R\$ 11,70 (onze reais e setenta centavos). A Tabela 13 apresenta o consumo médio para a residência B.

Tabela 13: Consumo médio modelo residencial B

Modelo Residencial	Consumo Médio Mensal(kWh/mês)	Bandeira	Preço Final do kWh (R\$)	Custo Mensal (R\$)
Modelo B	160	Verde	0,585	93,58
		Amarela	0,617	98,70
		Vermelha Patamar 1	0,657	105,17
		Vermelha Patamar 2	0,677	108,24

Fonte:Elaborado pelos autores

A figura 24 exibe o custo do kWh, constante para todos os modelos, assim como o preço final do consumo em uma residência de um mesmo modelo (B) para as quatro diferentes bandeiras.

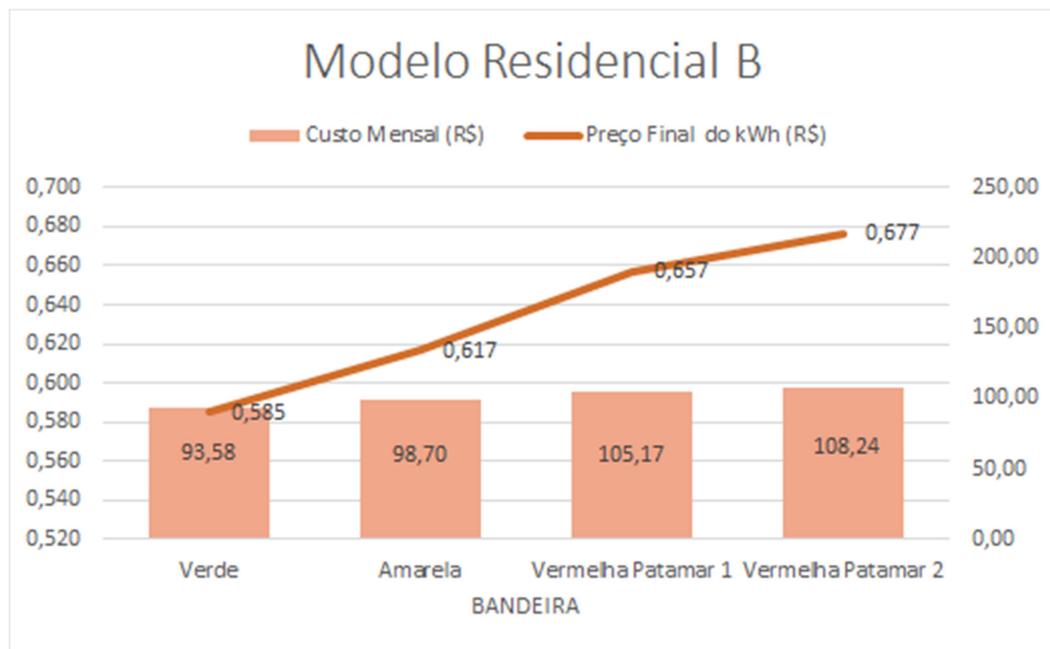


Figura 24: Custo mensal modelo residencial B

Fonte: Elaborado pelos autores

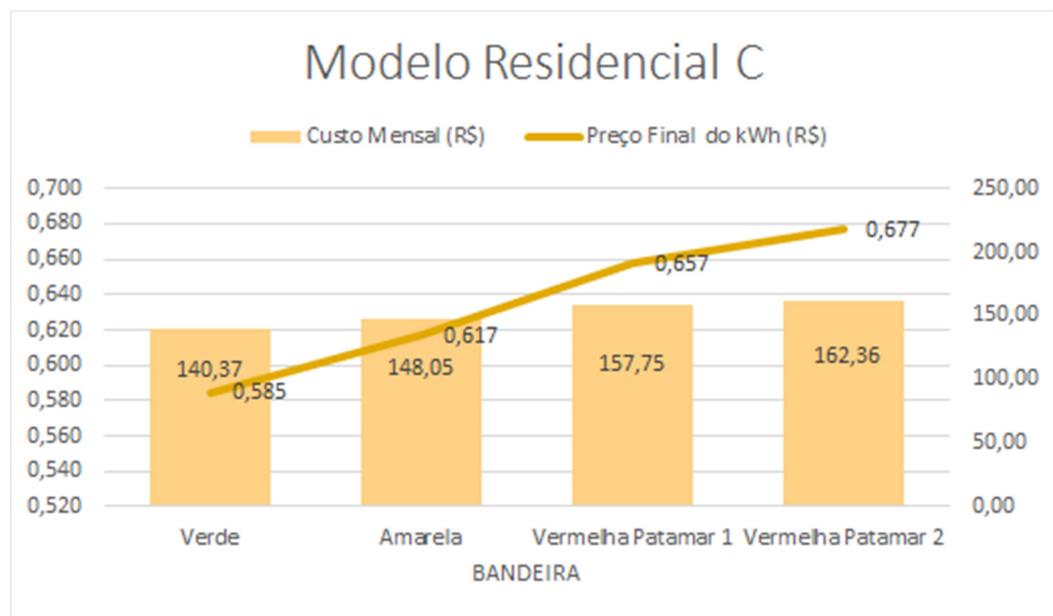
A tabela 14 apresenta os custos mensais do Modelo C por tipo de bandeira. O Aumento do custo em relação ao modelo A são de 70% e em relação ao modelo B de 58%.

Tabela 14: Consumo médio modelo residencial C

Modelo Residencial	Consumo Médio Mensal(kWh/mês)	Bandeira	Preço Final do kWh (R\$)	Custo Mensal (R\$)
Modelo C	240	Verde	0,585	140,37
		Amarela	0,617	148,05
		Vermelha Patamar 1	0,657	157,75
		Vermelha Patamar 2	0,677	162,36

Fonte: Elaborado pelos autores

Fica evidente que neste modelo de residência, por apresentar uma estrutura melhor, e uma quantidade maior de metros quadrados, ou seja, a casa possui mais cômodos e/ou mais eletrônicos. A tabela 26 apresenta o modelo proposto para residencial C.

**Figura 25:** Custo mensal do modelo residencial C

Fonte: Elaborado pelos autores

As residências características do modelo D apresentam um grande consumo de energia proveniente de equipamento de ar condicionado. É de se notar que o aumento no consumo de energia do modelo D em relação ao modelo A seja de 157%

A tabela 15 também vem para ilustrar o consumo médio proposto para o modelo residencial D.

Tabela 15: Consumo médio modelo residencial D

Modelo Residencial	Consumo Médio Mensal (kWh/mês)	Bandeira	Preço Final do kWh (R\$)	Custo Mensal (R\$)
Modelo D	360	Verde	0,585	210,55
		Amarela	0,617	222,08
		Vermelha Patamar 1	0,657	236,63
		Vermelha Patamar 2	0,677	243,55

Fonte: Elaborado pelos autores

Aqui no modelo D a diferença é evidente comparado com os demais modelos, o consumo é bem mais alto.

A figura 26 representa os custos mensais e os preços finais em kWh, proposto para o modelo residencial D.

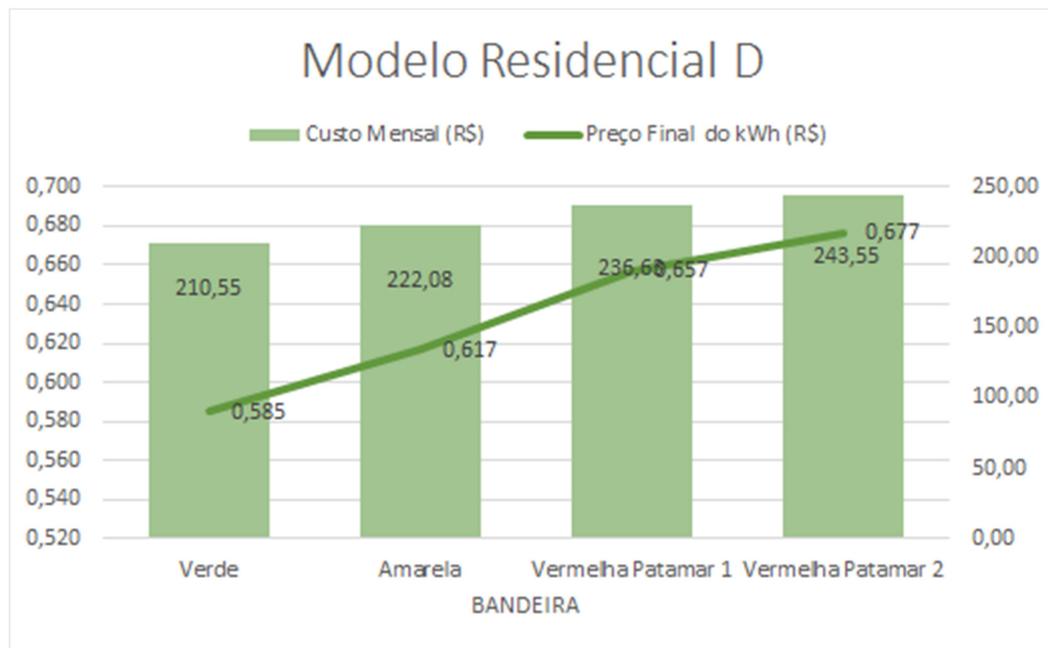


Figura 26: Custo mensal do modelo residencial

Fonte: Elaborado pelos autores

A figura 27 mostra a comparação entre os modelos A, B, C, D, com todas as classificações das bandeiras. Onde é possível verificar a evolução no custo mensal de modelo para modelo.

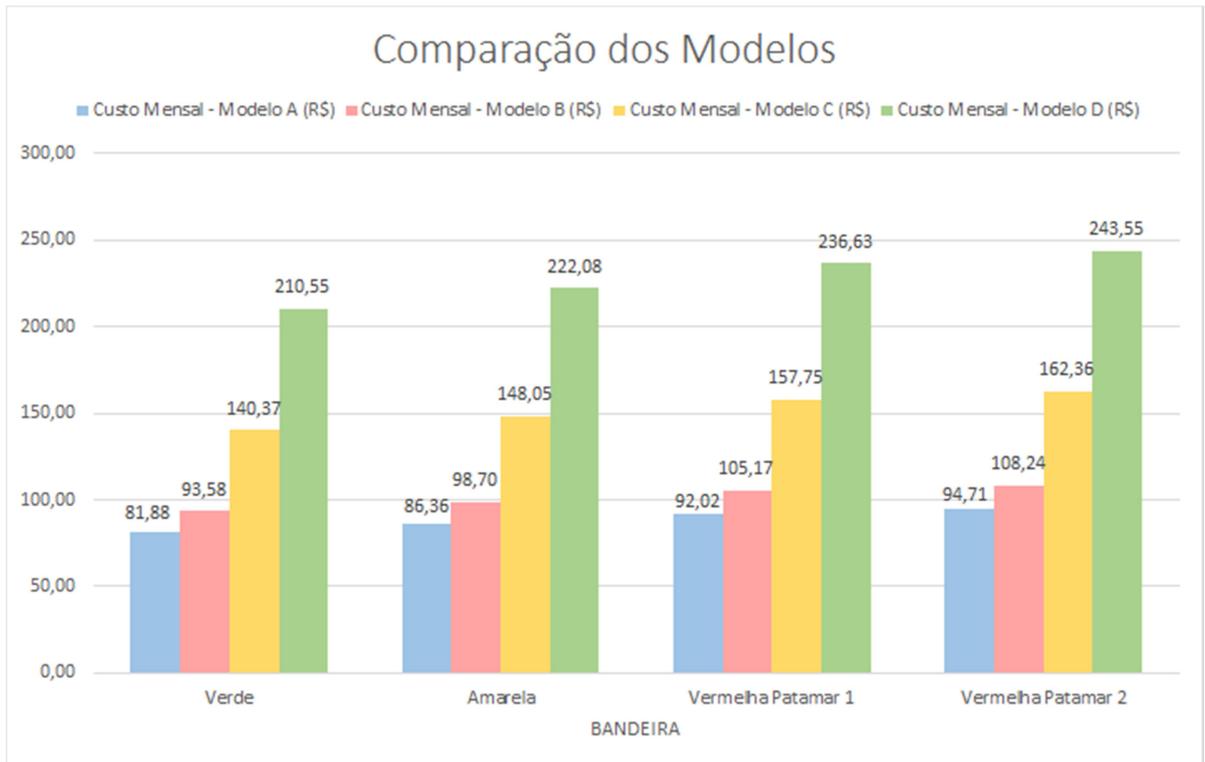


Figura 27: Comparação dos modelos de residências por tipo de classificação das bandeiras.

Fonte: Elaborado pelos autores

Através de todas essas análises realizadas é possível constatar que na situação mais consumidora, Modelo D na bandeira Vermelha patamar 2, o gasto máximo seria de R\$243,55 por mês.

4.5 ANÁLISE DO CUSTO MENSAL DO SISTEMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL PROPOSTO APLICADO MODELO RESIDENCIAL

Para realizar a análise do custo de operação do sistema célula combustível previamente dimensionado quando aplicado nos modelos residenciais, para alcançar o objeto do estudo foi necessário calcular a potência de trabalho realizada pela CaC para atender o consumo médio mensal do Modelo residencial através da equação abaixo:

$$Potência\ total\ mensal = Potência \times Horas\ de\ trabalho \times Dias\ de\ trabalho$$

Considerando que a CaC foi dimensionada para trabalhar 24 horas por dia durante os 30 dias do mês, a única incógnita que variou para atender a necessidade do modelo residencial foi a Potência de trabalho da célula a combustível. Os valores da potência de trabalho para cada modelo residencial são apresentados na tabela 16.

Tabela 16: Potência de trabalho da célula em cada modelo residencial.

Potência de trabalho necessária por Modelo Residencial		
Modelo	Consumo Mensal Médio (kWh)	Potência de Trabalho (kW)
A	140	0,194
B	160	0,220
C	240	0,353
D	360	0,500

Fonte: Elaborado pelos autores

A empresa Horizon disponibiliza no manual técnico a curva de operação do Modelo H-500. Este gráfico foi utilizado para o cálculo da quantidade de Hidrogênio consumido por faixa de potência. A curva pode ser observada na figura 28.

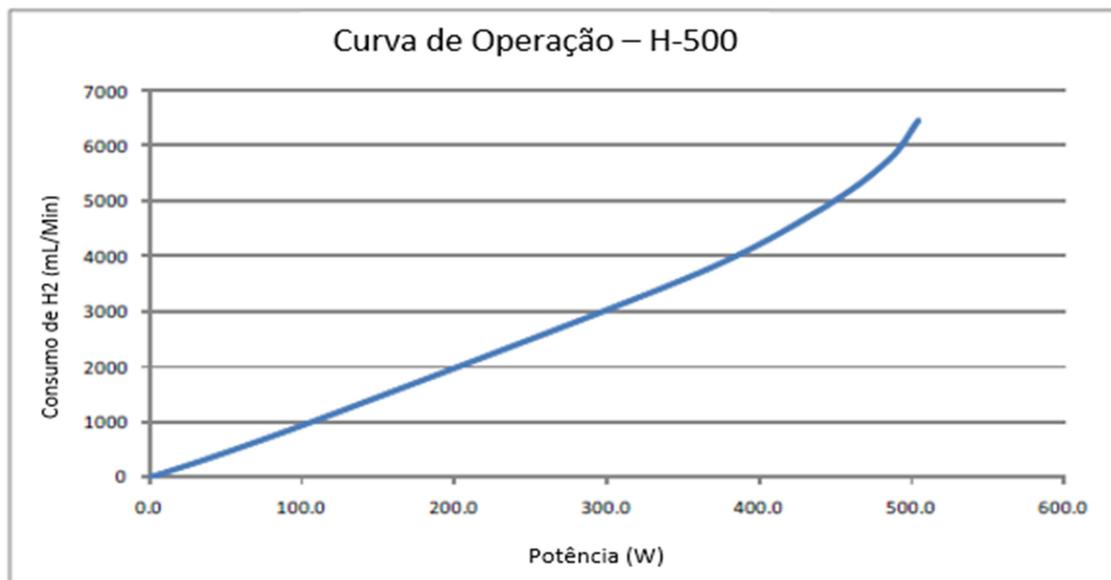


Figura 28: Cálculo da quantidade de hidrogênio utilizado por faixa de potência

Fonte: H-500 Fuel Cell Stack. Disponível em: <http://www.fuelcellstore.com/manuals/horizon-pem-fuel-cell-h-500-manual.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2016.

Através desta curva apresentada na Figura 28 foi possível estipular a quantidade de hidrogênio que é consumida por mês pelos 4 diferentes tipos de modelo residencial como pode ser observado na tabela 17.

Tabela 17: Dados de operação da célula, com consumo de hidrogênio para os diferentes modelos de residência.

Dados de Operação H-500			
Modelo	Potência de Trabalho (kW)	Consumo de H2 (m³/min.)	Consumo (m³/mês)
A	0,194	0,001885	81,4
B	0,220	0,002370	102,4
C	0,353	0,003384	146,2
D	0,500	0,006500	280,8

Fonte:Elaborado pelos autores

O hidrogênio industrial utilizado como combustível para a célula a combustível é comercializado e distribuído pela empresa White Martins, um cilindro tem volume de 7,2m³ e custa R\$ 482,4.

Tabela 18: Quantidade de cilindros e custo mensal do sistema para cada modelo

Modelo	Quantidade de cilindros (Mês)	Valor do Cilindro (R\$)	Custo Mensal (R\$)
A	11,31000	482,4	5455,9
B	14,22000		6859,7
C	20,30400		9794,6
D	39,00000		18813,6

Fonte: Elaborado pelos autores

É possível identificar na figura 29 um custo mensal e um custo por kWh, diferente por modelo, mesmo se tratando da mesma célula a combustível. A variação do consumo de hidrogênio por demanda energética faz com que alguns modelos sejam mais atrativos que outros. Destaque para o modelo A que apresentou uma queda de 71% no custo mensal e 25% no custo do kWh em relação ao Modelo residencial D, modelo em que a célula trabalha com a potência máxima e a célula operou com 38,8% da capacidade total.

O custo de operação do sistema célula a combustível com hidrogênio industrial é elevado, como era de se esperar, em relação ao atual sistema de fornecimento brasileiro,

mesmo sendo inviável para o consumidor é importante destacar que existe um modelo com melhor custo benefício (Modelo A) para a aplicação do sistema.

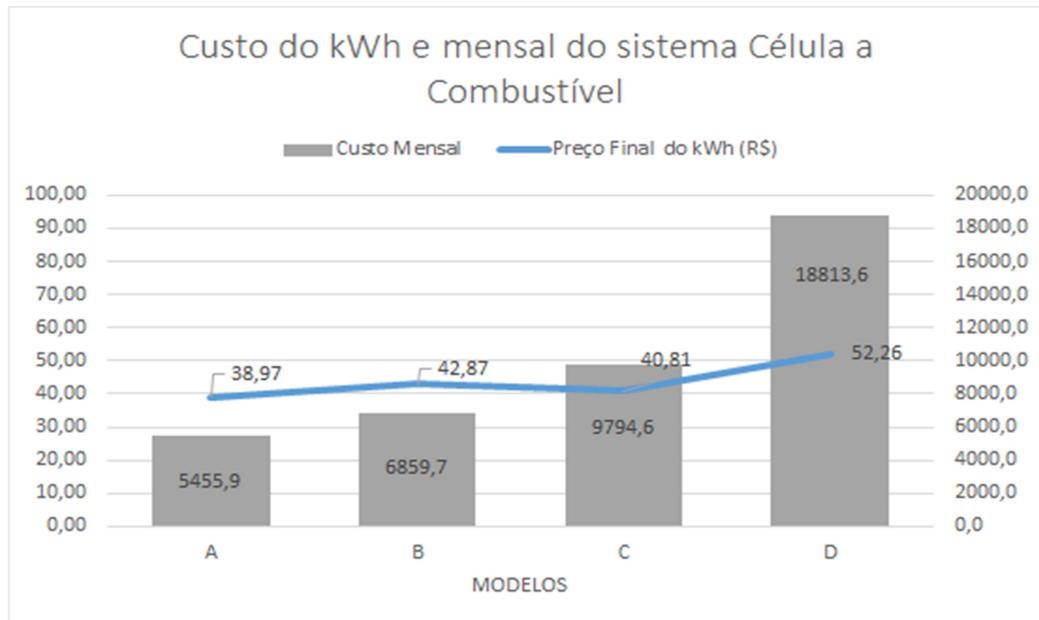


Figura 29: Custo do kWh e custo mensal do sistema CaC dimensionado para os 4 modelos
Fonte: Elaborado pelos autores

O custo para implantação do sistema CaC envolve a soma dos valores de cada equipamento e material. Podemos considerar um valor médio de R\$ 13.600,00 (treze mil e seiscentos reais) para a célula, R\$ 1600,00 (um mil e seiscentos reais) para o conversor e R\$ 500,00 (quinhentos reais) para os materiais, sem incluir a locação dos 6 cilindros de hidrogênio descritos nas plantas baixas dos modelos residenciais, os mesmos acrescentariam a importância de R\$ 2894,40 (dois mil oitocentos e noventa e quatro reais e quarenta centavos).

Podemos considerar o custo total de instalação e operação plena do sistema CaC para a residência do modelo A (consumo médio de 140 kwh/mês) como ilustrado na tabela 19:

Tabela 19: Custo geral CaC para o modelo A.

Descrição	Valor 1º mês (R\$)	Valor 2º mês em diante (R\$)
Operação	5855,90	5855,90
Instalação	15700,00	0
Total	21555,90	5855,90

Fonte: Elaborado pelos autores

Pode-se verificar que os custos de implementação e manutenção do sistema CaC são altos mas tem-se que levar em consideração os danos ao ambiente.

4.6 ANÁLISE DOS IMPACTOS AMBIENTAIS

Segundo os dados do MCT (2010) o fator médio de emissão de CO₂ para a geração de energia elétrica pelo sistema hídrico é de 356 mgCO₂/m² de área alagada por dia devido a toda a matéria orgânica que foi alagada.

Tabela 20: Quantidade total de toneladas de CO₂ emitidas pelas principais usinas brasileiras.

Hidrelétrica	Área alagada (m ²)	Emissão (KgCO ₂ /m ² *dia)	Total emissão por dia(Ton.)	Toneladas por ano (Ton.)
Itaipu	1.350.000.000	0,000356	480,6	175.419
Belo Monte	516.000.000		183,6	67.049,04
Furnas	1.440.000.000		512,6	187.113,6
Tucuruí	2.850.000.000		101,4	370.329
Jirau	258.000.000		91,8	33.524,52
Santo Antônio	421.000.000		149,8	54.704,74
Ilha Solteira	1.195.000.000		425,4	155.278,3
Itumbiara	778.000.000		276,9	101.093,32
Balbina	2.360.000.000		840,1	306.658,4
Total				

Fonte: Elaborado pelos autores baseados em “Quantidade de CO₂ emissão de usina”.

A emissão total de CO₂ por fonte hídrica no Brasil é de mais de um milhão e quatrocentas mil toneladas por ano.

A quantidade de emissão de CO₂ proveniente dos combustíveis fósseis foi coletada através dos dados do MCT (2010) e a quantidade de energia em GWh gerada por

esses tipos de fonte foi coletado através dos dados da Aneel (2015) no anuário estatístico de energia elétrica. Com esses dois valores foi possível estimar a quantidade de emissão de CO₂ pelas fontes fósseis.

Tabela 21: Comparação da geração de energia com CO₂ liberado e CO₂ emitido.

Fonte	Geração elétrica - 2014 (kWh)	Quantidade de CO ₂ liberado (g/kWh)	Quantidade de CO ₂ emitido 2014 (Ton/kWh)
Gás natural	81.075.000.000	200,000000	16.215.000
Derivados do Petróleo	31.668.000.000	280,000000	8.867.040
Carvão	18.385.000.000	340,000000	6.250.900
Total	590.479.000.000		31.332.940

Fonte: elaborado pelos autores com base no MCT 2010, emissão de CO₂.

Podemos verificar que as hidrelétricas geram quase 1,5 milhões de toneladas de dióxido de carbono por ano e os combustíveis fósseis emitem mais de 31 milhões de toneladas de dióxido de carbono por kWh.

Analisando essas informações vemos que os combustíveis fósseis ainda são os vilões e emitem uma quantidade imensa de dióxido de carbono na atmosfera. Enquanto as hidrelétricas por não ser um sistema de geração de energia limpa, emitem quantidades significativas de dióxido de carbono.

Com o grande impacto ambiental ocasionado pelas hidrelétricas, as células CaC proporcionariam grandes benefícios se aumentada a sua utilização. Lembrando que as células a combustíveis geram mais CO₂ poderiam gerar maior número de célula a combustível.

5 CONCLUSÃO

As fontes de energia renováveis é um tema bastante discutido, por proporcionar benefícios considerados bastante importantes para a conservação do meio ambiente.

O Brasil tem grande captação de energia gerada por estas fontes renováveis, um panorama muito mais promissor que a maioria dos outros países, no entanto é dever desta geração continuar as pesquisas e estudos em relação às tecnologias que causem menos agressão ao nosso planeta..

O maior inconveniente desta tecnologia ainda é o custo elevado de instalação e operação devido ao custo do Hidrogênio. A tecnologia de CaC está em seu início o que justifica o elevado preço do combustível, se observarmos outras tecnologias em seu início podemos verificar que também apresentavam um alto custo até serem implementadas em larga escala.

Quando começar a ser praticada a utilização do hidrogênio diretamente nas usinas hidrelétricas, a economia, item apresentado neste trabalho, o custo desse combustível sofrerá uma grande queda e a viabilidade econômica poderá ficar mais atrativa para algumas aplicações.

A utilização de energia gerada a partir das células a combustíveis oferece ótimos recursos e soluções para as futuras gerações, por ser uma energia limpa. Verificou-se que a viabilidade da produção de energia elétrica a partir das células de combustível depende muito do combustível utilizado, mas é viável tecnicamente.

Devido a inúmeras questões pontuadas neste trabalho já ficou evidente que a utilização do Sistema CaC está em testes por ser uma energia com alto custo e exigir equipamentos também com alto custo.

Cuidar do meio ambiente é responsabilidade de cada um de nós. E a utilização dos recursos naturais, assim como as células de combustíveis vem para proporcionar benefícios em relação ao meio ambiente.

Embora a implementação das células a combustível não esteja ainda consolidada, é fato que sua implementação está próxima, o número de estudos acerca da célula tem aumentado, assim como a preocupação com o meio ambiente. Diversas empresas estão

disponibilizando suas patentes sobre esse assunto para fomentar os estudos em torno do globo.

E por isso faz-se necessário aplicar soluções para minimizar o impacto ambiental, a fim de não haver esgotamento ou prejudicar o abastecimento dos recursos. As hidrelétricas geram quase 1,5 milhões de toneladas de dióxido de carbono por ano e os combustíveis fósseis emitem mais de 31 milhões de toneladas de dióxido de carbono por kWh.

Conforme proposto, analisamos 4 modelos residenciais e seu respectivo consumo. Os modelos residenciais foram nomeados do A ao D, onde o A é uma casa simples enquanto a modelo D é uma maior. Ficou claro que o consumo de energia elétrica no modelo A é inferior às demais, por ser uma residência menor, com menos aparelhos eletrônicos e recursos. Enquanto no modelo D a estrutura é maior e a quantidade de recursos são maiores.

O consumo de energia elétrica depende da quantidade de eletroeletrônicos, eletrodomésticos e todos os produtos que consomem energia elétrica instalados na residência bem como o tempo em que esses aparelhos ficam ligados.

Com o grande impacto ambiental ocasionado pelas hidrelétricas, as células CaC proporcionariam grandes benefícios se aumentada a sua utilização.

REFERÊNCIAS

- AGARUSSI, Maria Alessandra Silva Nunes; ESPINDOLA. Michel Osvaldo Galeano. **Análise energética da produção de hidrogênio eletrolítico aproveitando a energia vertida não turbinada da usina hidroelétrica de Itaipu.** Disponível em: <https://drive.google.com/drive/folders/0B64ZEyCWVKc1ZW8yX2NoYktDNGs>. Acesso em: 18 out. 2016.
- ALVES, José Eustáquio. O crescimento da demanda de energia no mundo. **Portal Ecodebate**, 2012. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/2012/03/12/o-crescimento-da-demanda-de-energia-no-mundo-artigo-de-jose-eustaquio-diniz-alves/>. Acesso em: 10 out. 2016.
- ANDRADE, Thales Novaes de; LORENZI, Bruno Rossi. Polítoca energéticas e agentes científicos: o caso das pesquisas em células a combustível no Brasil. **Revista Sociedade e Estado**, v.30, n.3, set. dez./2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/se/v30n3/0102-6992-se-30-03-00727.pdf>. Acesso em: 06 out. 2016.
- ANEEL. Bandeiras tarifárias. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/tarifas-consumidores/-/asset_publisher/e2INtBH4EC4e/content/bandeira-tarifaria/654800?inheritRedirect=false. Acesso em: 28 out. 2016.
- ANEEL. Energia no Brasil e no Mundo: parte 1 - consumo. 2014. Disponível em: http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par1_cap2.pdf. Acesso em: 20 out. 2016.
- ANEEL. Atlas de energia elétrica do Brasil. 3.ed. Brasília, 2008. 236p. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>. Acesso em: 18 set. 2016.
- BARBIR, Frano. **PEM full cells: theory and practice.** USA: Elsevier, 2005. Disponível em: http://samples.sainsburysebooks.co.uk/9780080455419_sample_795033.pdf. Acesso em: 28 out. 2016.
- BERNARDI JUNIOR, Paulo. Alternativas para a produção de hidrogênio nas regiões brasileiras visando a geração de energia elétrica distribuída. **IPEN**, 2009. Tese. Disponível em: <https://drive.google.com/drive/folders/0B64ZEyCWVKc1ZW8yX2NoYktDNGs>. Acesso em: 18 out. 2016.
- BRAGA, José Mauro Fernandes; SEIDL, Peter; LONGO, Waldimir Pirró e. Análise da viabilidade econômica da integração de células a combustível nas plantas de cloro-soda para utilização do hidrogênio gerado no processo. **ENGEVISTA**, v. 11, n. 1. p. 8-23, julho 2009. Disponível em: http://www.uff.br/engevista/1_11Engevista2.pdf. Acesso em: 23 out. 2016.

BRASIL. Ministério do meio ambiente. [s.d]. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/urbanismo-sustentavel/constru%C3%A7%C3%A3o-sustent%C3%A1vel>. Acesso em: 01 out. 2016.

BRASIL. Capacidade de geração em 2014 chega a 133.9 mil megawatts. Portal Brasil, 2015. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2015/01/capacidade-de-geracao-em-2014-chega-a-133-9-mil-megawatts>. Acesso em: 19 out. 2016.

BONTURIM, Everton et al. Sustentabilidade: a tecnologia do hidrogênio na geração de energia elétrica. **Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 6, n. 3. Disponível em: <http://www.revistas.sp.senac.br/index.php/ITF/article/viewFile/233/216>. Acesso em: 07 out. 2016.

CABRERA, Luiz Carlos. Afinal, o que é sustentabilidade? **Revista Você S/A**, maio 2009. Disponível em: http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/desenvolvimento/conteudo_474382.shtml. Acesso em: 05 out. 2016.

CASTRO, Nivalde de; et al. As tarifas de energia elétrica no Brasil e em outros países: o porquê das diferenças. **CPFL**, 2015. Disponível em: <http://www.cpfl.com.br/energias-sustentaveis/inovacao/projetos/Documents/PB3002/livro.pdf>. Acesso em: 16 out. 2016.

CEMIG. Companhia de energia elétrica de minas gerais. Células a combustível. [s.d]. Disponível em: https://www.cemig.com.br/pt-br/A_Cemig_e_o_Futuro/inovacao/Alternativas_Energeticas/Paginas/celula_a_combustivel.aspx. Acesso em: 19 out. 2016.

CNI – Confederação Nacional da Indústria. Matriz energética: cenários, oportunidades e desafios <ftp://ftp.mct.gov.br/Biblioteca/16454-Matriz.pdf>. Brasília, 2007. Disponível em: <ftp://ftp.mct.gov.br/Biblioteca/16454-Matriz.pdf>. Acesso em: 01 out. 2016.

CPFL. Bandeiras tarifárias. 2016. Disponível em: <http://www.cpfl.com.br/atendimento-a-consumidores/bandeira-tarifaria/Paginas/default.aspx>. Acesso em: 27 out. 2016.

CHANG, Kenneth. Carros movidos a hidrogênio chegam ao mercado. **Folha de São Paulo**, 20 janeiro de 2015. Disponível em: <https://www.brasilpostos.com.br/noticias/noticias-mercado/carros-movidos-a-hidrogenio-chegam-ao-mercado/>. Acesso em: 01 dezembro de 2016.

CHUM, Helena. **Programa de células a combustível:** proposta. Secretaria Técnica do fundo setorial de energia, 2002. Disponível em: <https://finep.gov.br/images/a-finep/fontes-de-orcamento/fundos-setoriais/ct-energ/programa-brasileiro-de-celulas-a-combustivel.pdf>. Acesso em: 24 out. 2016.

COSTA, Daniel Alves. **Células a combustível:** uma abordagem contemporânea. Brasília, 2007. Disponível em: <https://www.ucb.br/sites/100/118/TCC/2%C2%BA2007/TCCDanielAlvesCosta.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2016.

COSTA, Eduardo Lima et al. Estudo sobre células a combustível de hidrogênio através da eletrólise da água: um desafio a engenharia nacional. **Abenge**, 2014. Disponível em: <http://www.abenge.org.br/cobenge-2014/Artigos/128855.pdf>. Acesso em: 25 out. 2016.

DRUMM, Fernanda Caroline et al. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **Revista do Centro de Ciências naturais e exatas, UFSM**, v.18, n.1, abr. 2014. Disponível em: <https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:vEXZaavaXkUJ:https://periodicos.ufsm.br/reget/article/download/10537/pdf+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>. Acesso em: 20 out. 2016.

FAPESP. Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho. 2010. Disponível em: <http://www.fapesp.br/publicacoes/energia.pdf>. Acesso em: 10 out. 2016.

FEDRIGO, Natália S.; GHESI, Edenir; LAMBERTS, Roberto. Usos finais de energia elétrica no setor residencial Brasileiro. **X Encontro Nacional e VI encontro latino americano de conforto no ambiente construído**, Natal, 18 de setembro de 2009. Disponível em: http://www.companhiadoscursos.com.br/pdf/ABC040/Fedrico_et_al_2009.pdf. Acesso em: 19 out. 2016.

FERNANDES, Adriano Caldeira. **Estudo do desempenho e degradação de catalisadores e membranas em células a combustível de eletrólito polimérico**. Tese. 2009. Disponível em: [file:///C:/Users/Usuario/Documents/Meus%20documentos/Henrique%20quimica/Adriano CaldeiraFernandesR.PDF](file:///C:/Users/Usuario/Documents/Meus%20documentos/Henrique%20quimica/Adriano%20CaldeiraFernandesR.PDF). Acesso em: 01 nov. 2016.

G1. Suécia propõe que União Europeia proíba carros a gasolina em 2030. **Autoesporte**, 24 out. 2010. Disponível em: <http://g1.globo.com/carros/noticia/2016/10/suecia-propoe-que-uniao-europeia-proiba-carros-gasolina-em-2030.html>. Acesso em: 25 out. 2016.

GIL, Antonio Carlos. **Metodologia do ensino superior**. São Paulo: Atlas, 2007. 128p.

GOTZ, Michael; LINARDI, Marcelo; WENDT, Hartmut. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2655.pdf>. Acesso em: 28 set. 2016.

GREGO, Maurício. Toyota anuncia Mirai, seu revolucionário carro hidrogênio. **Exame.com**, 2014. Disponível em: <http://exame.abril.com.br/tecnologia/toyota-anuncia-mirai-seu-revolucionario-carro-a-hidrogenio/>. Acesso em: 30 set. 2016.

KASTRUP, Luiz Felipe de Camargo. **Tecnologia de geração de energia limpa a serviço da promoção da saúde**. Dissertação. São Paulo, 2006. Disponível em: <https://drive.google.com/drive/folders/0B64ZEyCWVKc1ZW8yX2NoYktDNGs>. Acesso em: 18 out. 2016.

LEITÃO, Sérgio. **Energia: um debate vital para o país.** Estudos avançados, v.27, n.77, São Paulo, 2013. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142013000100016 .

Acesso em: 20 abr. 2016.

LINARDI, Marcelo. Hidrogênio e células a combustível. **Economia & Energia**, ano XI, n. 66, Fevereiro - Março 2008. Disponível em:

http://ecen.com/eee66/eee66p/hidrogenio_e_celulas_a_combustivel.htm. Acesso em: 20 out. 2016.

LORENZI, Marcelo. **Em busca de alternativas energéticas: estudo sobre a pesquisas em células combustíveis no Brasil.** Dissertação. São Carlos, 2012. Disponível em:

<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/1090/4319.pdf?sequence=1>. Acesso em: 20 out. 2016.

LORENZI, Bruno Rossi; ANDRADE, Thales Novaes de. A política energética no Brasil e as Células a combustível. **Esocite**, 2015. Disponível em:

<http://www.esocite.org.br/eventos/tecsoc2011/cd-anais/arquivos/pdfs/artigos/gt027-apolitica.pdf>. Acesso em: 21 out. 2016.

MELO, Elbia. **Fonte eólica de energia: aspecto de inserção, tecnologia e competitividade.** Estudos avançados, v.27, n.77, São Paulo, 2013. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142013000100010.

Acesso em: 20 abr. 2016.

MELO, Murilo Fiuza de. Hidrelétricas emitem gases do efeito estufa, revela estudo.

Apoena, 2002. Disponível em: <http://www.apoena.org.br/artigos-detalle.php?cod=207>.

Acesso em: 10 nov. 2016.

NEOSOLAR. Disponível em: <http://www.neosolar.com.br/loja/inversor-tensao-energia-solar-epsolar-600-va.html>. Acesso em: 27 out. 2016.

PAC. MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO. 2014. Disponível em:

<http://www.pac.gov.br/noticia/3c67e495>. Acesso em: 29 ago. 2016.

PETROBRAS. Energia e tecnologia. 2016. Disponível em:

<http://www.petrobras.com/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/>. Acesso em: 29 out. 2016.

PORTAL BRASILEIRO DE ENERGIAS RENOVÁVEIS. Disponível em:

http://www.energiarenovavel.org/index.php?option=com_content&task=view&id=17&Itemid=306. Acesso em: 28 ago.2016.

PORTAL ENERGIA: energias renováveis. 2016. Disponível em: <http://www.portal-energia.com/celulas-de-combustivel-vantagens-e-desvantagens/>.

Acesso em: 02 out. 2016.

RIFKIN, Jeremy. A economia do hidrogênio. São Paulo: Books, 2003. In: **Ambiente e Sociedade**, v.1, n.1, jan./jul.2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/asoc/v5n2/a14v5n2.pdf>. Acesso em: 03 out. 2016.

SANTOS, Ana Paula B; PINTO, Ângelo. Biodiesel: uma alternativa de combustível limpo. **Química nova na escola**, v.31, n.1, fev.2009. Disponível em: http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc31_1/11-EEQ-3707.pdf. Acesso em: 04 out.2016.

SANTOS, Fernando Antonio Castilho Mamede dos; SANTOS, Fernando Miguel Soares Mamede dos. Células a Combustíveis. **Spectrum**, [s.d]. p.146-156. Disponível em: <http://www.ipv.pt/millennium/Millennium29/21.pdf>. Acesso em:

SILVA, Marco Antonio Oliveira. Estudos eletroquímicos de eletrólise a membrana polimérica para a produção de hidrogenil. **IPEN**, 2011. Dissertação. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Marco%20Antonio%20Oliveira%20da%20Silva_M.pdf. Acesso em: 19 out. 2016.

SIMAS, Moana; PACCA, Sergio: **Energia eólica**, geração de empregos e desenvolvimento sustentável. Estudos avançados, v.27, n.77, São Paulo, 2013. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142013000100008. Acesso em: 20 abr. 2016.

TAVARES, Sérgio. **Metodologia de análise do ciclo de vida energético de edificações residenciais Brasileiras**. UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. Tese. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/89528/236520.pdf?sequence=1>. Acesso em: 10 out. 2016.

THUSWOHL, Maurício. Em movimento: de frente para o Brasil. **Revista do Brasil**, n. 111, 2015. Disponível em: <http://www.redebrasilatual.com.br/revistas/111/em-movimento-de-frente-para-o-brasil-7245.html>. Acesso em: 04 nov. 2016.

TOLMASQUIM, Maurício Tiomnou. Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil. **Estudos avançados**, 26 (74), 2012. p.247-260. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ea/v26n74/a17v26n74.pdf>. Acesso em: 21 out. 2016.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA. **Células a combustível**. Viçosa, 1999. Disponível em: <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:xMOpKqfIUroJ:ftp://www.ufv.br/Dea/Disciplinas/Delly/Eng460/CelulaCombustivel.doc+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>. Acesso em: 26 out. 2016.

VILLULLAS, H.Mercedes; TICIANELLI, Edson A; GONÇALEZ, Ernesto R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química nova na escola**, n.15, maio, 2002. Disponível em: <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc15/v15a06.pdf>. Acesso em: 05 nov. 2016.

WENDT, Hartmut; LINARD, Marcelo e ARICÓ, Eliana M. Células a combustíveis de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química nova**, v.23, n.3, 2002, p.470-276.

Disponível em:

<https://drive.google.com/drive/folders/0B21Oh1TmmwRmbzVCT3FjTUZORWs>. Acesso em: 29 abr. 2016.

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
ENGENHARIA QUÍMICA

JULIANA FARIA SALIMBENI
MARIANA PEREIRA DEVOLIO R. R. D. MENEGUETTI
TATIANA FERRETTI ROLIM

**CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA E SUA INFLUÊNCIA
SENSORIAL PARA PRODUÇÃO DE CERVEJA ARTESANAL**

Campinas
2016

JULIANA FARIA SALIMBENI – R.A. 004201401059
MARIANA P. D. R. R. D. MENEGUETTI – R.A. 004201200321
TATIANA FERRETTI ROLIM – R.A. 004201200610

**CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA E SUA INFLUÊNCIA
SENSORIAL PARA PRODUÇÃO DE CERVEJA ARTESANAL**

Trabalho de graduação apresentado ao
Curso de Engenharia Química da
Universidade São Francisco, para a
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Ms. José Pedro
Thompson Junior

Campinas

2016

663.4 Salimbeni, Juliana Faria.
S16c Caracterização da água e sua influência sensorial para
produção de cerveja artesanal / Juliana Faria Salimbeni
Mariana Pereira Devolio R. R. D. Meneguetti, Tatiana Ferretti
Rolim. -- Campinas, 2016.
59 f.

Trabalho de conclusão do curso (Curso de Engenharia
Química).
Orientação: José Pedro Thompson Junior.

1. Cerveja. 2. Água cervejeira. 3. Sensorial. I. Meneguetti,
Mariana Pereira Devolio R. R. D.. II. Rolim, Tatiana Ferretti.
III. Thompson Junior, José Pedro. IV. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelas Bibliotecárias do Setor de
Processamento Técnico da Universidade São Francisco.

JULIANA FARIA SALIMBENI
MARIANA P. D. R. R. D. MENEGUETTI
TATIANA FERRETTI ROLIM

CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA E SUA INFLUÊNCIA
SENSORIAL PARA PRODUÇÃO DE CERVEJA ARTESANAL

Trabalho de graduação apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade São Francisco, para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Data de aprovação: ___ / ___ / ___

Banca Examinadora:

Prof.º Dr. André Augusto Gutierrez
Universidade São Francisco

Prof.º Ms. José Pedro Thompson Junior
Universidade São Francisco

Prof.º Dr. Mário Eusébio Torres Alvares
Universidade São Francisco

Prof.º Ms. Rosana Zanetti Baú
Universidade São Francisco

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Deus por nos dar saúde para batalharmos pelos nossos sonhos.

Um agradecimento especial à nossas famílias pelo apoio incondicional ao longo desta jornada, entendendo nossas ausências, e dando todo suporte necessário para que o desenvolvimento deste trabalho fosse possível.

Aos nossos colegas que nos apoiaram e nos ajudaram, tornando mais prazerosa a luta ao longo desses cinco anos, e aos coordenadores técnico e pedagógico que nos auxiliaram e nos apoiaram durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

*“A verdadeira viagem de descobrimento
não consiste em procurar novas
paisagens, mas em ter novos olhos”.*
(Marcel Proust)

RESUMO

Com o crescimento das cervejas especiais e até artesanais, cada vez mais os consumidores estão mais rigorosos na escolha das bebidas que vão consumir, pois esses tipos de cervejas são mais encorpados além de apresentar diversos sabores e texturas diferentes das cervejas comuns. Para obter cervejas desse tipo é necessária uma produção bem acompanhada e com ingredientes de alta qualidade, para que não ocorra nenhum tipo de contaminação ou qualquer outro problema que afete toda a produção. Um dos ingredientes que pode afetar diretamente a qualidade da cerveja é a água. A escolha da mesma para fabricar cerveja é essencial para determinar qualidade e excelência de fabricação nos dias atuais. De acordo com os estudos realizados, a água modifica o sabor final do produto devido à sua composição e interação com os demais ingredientes. Este trabalho apresenta uma abordagem sobre a influência da água na qualidade e perfil sensorial da cerveja, trazendo as etapas do processo, bem como seus ingredientes, e um estudo aprofundado das propriedades da água como protagonista no processo cervejeiro, demonstrado através da produção caseira de duas cervejas utilizando água deionizada e água mineral, que comprovou a influência da água na qualidade final da cerveja, porém observou se que outros fatores como o malte e a levedura também são fatores que devem ser levados em consideração na produção cervejeira.

Palavras-chave: Cerveja. Água cervejeira. Sensorial.

ABSTRACT

With the growth of specialty beers and even homebrew more and more consumers are more strict in choosing the drinks they will consume, as these types of beer are more full-bodied and have different flavors and textures than common beers. To obtain beers of this type requires a well-matched production and with high quality ingredients, so that no contamination or any other problem affecting the entire production takes place. One of the ingredients that can directly affect the quality of beer is water. Choosing the same to brew is essential to acquire quality and manufacturing excellence these days. According to the studies carried out, the water can modify the final taste of the product due to its composition. This work presents an approach on the influence of water on the quality and sensorial profile of beer, bringing the process stages as well as its ingredients, and an in-depth study of the properties of water as protagonist in the brewing process, demonstrated through a homemade production and theoretical deepening.

Keywords: Beer. Brew water. Sensory.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Grão de cevada.....	18
FIGURA 2 – Flores fêmea de lúpulo.....	19
FIGURA 3 – Processo simplificado da produção artesanal da cerveja.....	22
FIGURA 4 – Perfil de resposta da fermentação.....	26
FIGURA 5 – Principais características sensoriais causadas pelas matérias primas da produção de cerveja.....	36
FIGURA 6 – Sanitizante PAC 200.....	41
FIGURA 7 – Diferença de pH entre as águas.....	42
FIGURA 8 – Aquecimento da água para mosturação.....	43
FIGURA 9 – Início da mosturação.....	43
FIGURA 10 – Teste de iodo.....	44
FIGURA 11 – Clarificação do mosto.....	45
FIGURA 12 – Clarificação do mosto produzido com água desmineralizada.....	45
FIGURA 13 – Clarificação do mosto produzido com água mineral.....	46
FIGURA 14 – Resfriamento do mosto com auxílio de um trocador de calor tipo serpentina.....	47
FIGURA 15 – Hidratação da levedura.....	48
FIGURA 16 – Resultado do questionário online.....	50
FIGURA 17 – Estratificação por idade e sexo dos consumidores que responderam “Cervejas Especiais” no questionário.....	50
FIGURA 18 – Resultado da pesquisa: Água é influente ou não no sensorial.....	51
FIGURA 19 – Análise sensorial.....	52
FIGURA 20 – Ficha de aceitação sensorial.....	53
FIGURA 21 – Resultado da avaliação sensorial.....	54

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Composição química (mg/L) de várias águas para cerveja.....	32
TABELA 2 – Quantidade de íons no mosto e na cerveja usando água desmineralizada.....	33
TABELA 3 – Íons da água e influência sensorial para a cerveja.....	37
TABELA 4 – Verificação da atividade da levedura através da densidade do mosto..	48

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA	13
2.2 LEGISLAÇÃO	14
2.3 CERVEJAS ESPECIAIS E PARTICIPAÇÃO NO MERCADO	15
2.4 ESTILOS DE CERVEJAS	15
2.5 INGREDIENTES	17
2.5.1 Malte	17
2.5.2 Adjuntos	18
2.5.3 Lúpulo	19
2.5.4 Levedura	20
2.5.5 Água	21
2.6 PRODUÇÃO DA CERVEJA ARTESANAL	21
2.6.1 Moagem	22
2.6.2 Mosturação	23
2.6.3 Clarificação	24
2.6.4 Fervura	24
2.6.5 Fermentação	25
2.6.6 Maturação	26
2.6.7 Carbonatação e engarrafamento	27
2.7 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA	28
2.7.1 Constituição da água	29
2.7.1.1 Constituintes inorgânicos da água	30
2.7.1.2 Constituintes orgânicos da água	30

2.7.1.3	Constituintes microbiológicos da água	30
2.7.2	A influência dos íons inorgânicos na qualidade da água	31
2.7.2.1	Fontes de íons na cerveja	32
2.7.2.2	Os íons no mosto e na cerveja	33
2.8	QUALIDADE SENSORIAL DA CERVEJA.....	34
2.8.1	Influências na análise sensorial	34
2.8.2	Principais matérias primas e sua influência no perfil sensorial	35
3	METODOLOGIA	38
3.1	MATERIAIS.....	38
3.2	TIPO DE ÁGUA.....	39
3.3	PRODUÇÃO DA CERVEJA	39
3.4	PESQUISA DO PERFIL DE CONSUMIDORES	39
3.5	ANÁLISE SENSORIAL.....	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	ETAPAS DA PRODUÇÃO DA <i>WITBIER</i>	41
4.2	AVALIAÇÕES DO PERFIL DE CONSUMIDORES	49
4.3	RESULTADOS PARA ANÁLISE SENSORIAL.....	51
	CONCLUSÃO	55
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

INTRODUÇÃO

Estima-se que o homem começou a utilizar bebidas fermentadas há 30 mil anos, porém, a produção de cerveja deve ter se iniciado por volta de 8000 a.C. No Brasil o costume de beber cerveja foi trazido no início do século XIX, durante a permanência da família real. Em 1999, o mercado brasileiro de cerveja era disputado por quatro grandes empresas, mas, ano a ano, as pequenas cervejarias vêm ganhando espaço (AQUARONE et al, 2001).

A produção de cerveja artesanal vem aumentando relativamente nos dias atuais, devido à grande busca por cervejas com sabores e texturas diferenciadas. De acordo com Souza (2016), a qualidade da cerveja, bem como características condizentes ao estilo, está intimamente relacionada com as propriedades da água utilizada no processo de fabricação.

Segundo Kaminski e Palmer (2013), os fabricantes de cerveja obtiveram sua água das fontes de superfície e subterrânea por séculos. A água não é encontrada pura na natureza, pois em todo seu percurso ela entra em contato com o ar, solo e outras superfícies que agregam substâncias e partículas em sua composição. Nos dias atuais, a água pode ser mole ou dura, o pH ajustado e íons ou produtos orgânicos removidos para tornar a água mais atraente para uma produção ideal.

Dentre os materiais dissolvidos, encontram-se as mais variadas substâncias como, por exemplo, substâncias com cálcio e magnésio que tornam a água dura; substâncias com ferro que dão cor e sabor diferentes à mesma e substâncias resultantes das atividades humanas, tais como produtos industriais, que a tornam imprópria ao consumo. Por sua vez, a água pode carregar substâncias em suspensão, tais como partículas finas dos terrenos por onde passa e que dão turbidez à mesma; pode também carregar substâncias vivas, como algas, que modificam seu sabor, ou ainda, quando passa sobre terrenos sujeitos à atividade humana pode levar em suspensão microrganismos patogênicos (SERVIÇO MUNICIPAL DE SANEAMENTO BÁSICO UNAÍ-MG, 2016).

Os íons que fazem parte da composição da água reagem entre si e com os demais ingredientes utilizados na fabricação da cerveja, conferindo características desejáveis ou não. Além disso, a presença de sais em excesso promove o aumento do pH (alcalinidade), má formação de açúcares, degradação proteica mais lenta, extração de polifenóis (cor escura) e melhor solubilização das substâncias amargas do lúpulo e quando a presença de sais é baixa ocorre o oposto destas características (SOUZA, 2016).

As características do sabor e do odor são consideradas em conjunto, pois geralmente a sensação de sabor é decorrente da combinação de gosto mais odor; são características que provocam sensações subjetivas nos órgãos sensitivos do olfato e paladar, causados pela existência de substâncias em solução, oriundas de fontes diversas, portanto a análise sensorial para produtos alimentícios é indispensável e uma das mais importantes, com isso a análise se torna decisiva para liberação desse produto para o mercado. No processo de fabricação da cerveja, a análise sensorial se aplica em todas as etapas do processo, a fim de se acompanhar possíveis desvios no paladar.

O aumento do interesse em se produzir cerveja de maneira artesanal é significativo e leva os produtores artesanais a comprarem água mineral para a fabricação da cerveja. Embora existam muitas teorias e discussão envolvendo a água ideal para cada estilo de cerveja e seus tratamentos específicos, surgiu então o interesse em se verificar na prática o grau de relevância dos íons na qualidade final e sensorial da cerveja.

Neste sentido, o objetivo do trabalho é mostrar se a água realmente influencia no sabor final da cerveja, produzindo e comparando duas receitas, com tipos de águas distintas, sendo uma mineral e outra deionizada, a fim de conferir suas características, realizando um painel sensorial para degustação, comparando as duas cervejas produzidas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Visando caracterizar a cerveja ao longo do tempo, é necessário analisar a sua origem, e os aspectos legais que a definem, além da influência do mercado como agente no consumo da cerveja.

2.1 Contextualização histórica

Embora a cerveja tenha origem incerta, Aquarone et al (2001) relata que artefatos históricos permitem datar algo em torno de 8.000 a.C pelos povos da Suméria, Babilônia e Egito, enquanto Bamforth (2009) descreve a importância da cerveja como moeda de troca, e que juntamente com o pão, foi o item mais importante na dieta dos antigos egípcios, de modo que era uma bebida presente nas refeições dos Faraós aos agricultores, sendo que posteriormente os egípcios passaram suas técnicas de cervejaria para os gregos e romanos.

A descoberta da cerveja pode ter ocorrido por meio da deterioração do pão de centeio que apresentou um sabor agradável decorrente da fermentação alcoólica, onde os pedaços do pão de malte eram deixados em água para a fermentação gerando a cerveja que nesse momento era um líquido turvo que necessitava filtrar os resíduos sólidos remanescentes.

Os germânicos consumiam o hidromel (fermentação alcoólica do mel) como bebida alcoólica até conhecerem a cerveja. Durante muito tempo a cerveja era a bebida dos pobres, pois os ricos tinham preferência pelo vinho. Ao longo da história da cerveja, destaca-se o fato de os monges terem preservado os métodos de fabricação de cerveja, e durante a idade Média os mosteiros se tornaram grandes produtores de cerveja, destacando-se o mosteiro beneditino alemão *Weihenstephan* que é hoje a cervejaria mais antiga do mundo com funcionamento desde 1040 (BEER LIFE, 2016).

Considerando as condições financeiras e tecnológicas da época, Priest e Stewart (2006) explicam que as cervejas precisavam ter um elevado teor de álcool para manter sua conservação, até que no século X na Alemanha, ocorreu uma modificação no processo de produção e introduziram a adição de lúpulo à cerveja, devido sua capacidade de agir como conservante, e posteriormente a nova tendência chegou à Grã-Bretanha no século XV e à América no século XVII. Em 1516 na Alemanha, a lei da pureza (*Reinheitsgebot*) foi estabelecida na Baviera, determinando que apenas malte, lúpulo e água poderiam ser utilizados na produção da cerveja, com exceção de cervejas especiais que permitia o uso do trigo. Entretanto a levedura foi permitida posteriormente em razão ao reconhecimento da mesma no processo de fermentação.

Em 1808 a cerveja chegou ao Brasil juntamente com a corte portuguesa e a primeira marca brasileira de cerveja é a Bohemia, produzida na cidade fluminense de Petrópolis (BEER LIFE, 2016).

2.2 Legislação

De acordo com a legislação brasileira, “cerveja é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto cervejeiro oriundo do malte de cevada e água potável, por ação da levedura, com adição de lúpulo” (BRASIL, 2009).

O Decreto 6.871 de 2009 faz 15 exigências sobre a rotulagem e proíbe no parágrafo único do artigo 11 que o rótulo contenha informações que causem dúvida, faltem com a verdade ou que não sejam claras, beneficiando os consumidores.

No Brasil o órgão regulamentador de bebidas é o Ministério da Agricultura, atuando como responsável por todas as atividades, dentre elas, de controle, registro e fiscalização relacionadas com a produção de bebidas alcoólicas e não alcoólicas. Diferentemente da Alemanha que instituiu a lei da pureza, o Brasil permite a substituição de até 45% do malte de cevada por adjuntos cervejeiros e corante para correção da cor da cerveja conforme no Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009, permitindo assim, o uso do milho e corante caramelo por parte das grandes cervejarias nacionais (BRASIL, 2009).

A legislação brasileira descrita nas resoluções da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (RDC nº 64 e RDC nº 65 publicadas em novembro de 2011) permite o uso de 84 tipos de substâncias químicas além dos ingredientes essenciais, sendo que a inclusão das substâncias foi discutida por meio da Consulta Pública nº 69/2010 envolvendo 20 instituições.

2.3 Cervejas especiais e participação no mercado

Embora seja definida de forma simples, existem diversos tipos de cerveja. Dessa forma as cervejas especiais representam a maior variedade de sabores disponíveis, e estão alavancando o ramo de cervejarias e contribuindo para o surgimento de um novo perfil de consumidores; pessoas dispostas a pagar valores elevados por esses produtos. Diante deste dado, empreendedores do ramo de cerveja se voltam para esses produtores artesanais, a fim de ampliar sua atuação no mercado (G1,2016).

De acordo com o SEBRAE (2016), os números expressivos de vendas das cervejas especiais são hoje uma porcentagem muito pequena se comparada às grandes produtoras de cervejas tradicionais, porém um mercado muito promissor não apenas para os produtores, mas também para as empresas envolvidas na fabricação como embalagem, ingredientes e a própria atividade de venda. Contudo, é de extrema importância observar os custos envolvidos no processo, os altos impostos incidentes sobre a cerveja e a concorrência diante das cervejas especiais importadas.

2.4 Estilos de cervejas

Considerando que cada país possui suas particularidades como por exemplo clima, disponibilidade de insumos e mercado que influenciam no tipo de cerveja consumido, a variedade de cervejas produzidas é muito ampla.

Aquarone et al (2001) classifica as cervejas basicamente quanto ao processo fermentativo. A principal diferença ocorre com tipo de levedura utilizada, sendo as cervejas do tipo Ale utiliza levedura para fermentação em temperaturas mais altas e o tipo Lager que utiliza leveduras de baixa fermentação.

Hughes (2014) evidencia que as cervejas do tipo lager são as mais produzidas e consumidas em todo o mundo. A produção de lager é feita a partir da levedura de baixa fermentação, onde a mesma se deposita na base do fermentador, sua temperatura de fermentação é de aproximadamente 12°C e necessita de um tempo maior de maturação se comparado à Ale, produzindo uma cerveja leve, clara, com alta carbonatação, com traços sutis ou ausente de lúpulo. A cerveja lager mais famosa é a Pilsen ou Pilsner, de origem tcheca, possui sabores complexos de malte, são muito carbonatadas e levemente aromatizadas. Uma versão mais suave é a light lager que contém baixo teor alcoólico, a versão norte americana leva milho ou arroz como adjunto.

As ale são o estilo preferido dos cervejeiros artesanais, por ter seu processo mais rápido se comparado com a lager, possibilitando fazer inúmeras combinações de malte e lúpulo. Sua concepção se deu na antiguidade por ser uma fonte de hidratação e nutrição da população. As ales são fermentadas com temperaturas mais altas, entre 16-22 °C e é possível destacar dentro deste estilo a Pale ale, Indian pale ale, lambic, bitter, strong ale, brown ale, mild, barley wine, porter e stout. A pale ale inglesa tem menos amargor e sabor de caramelo, a versão belga é mais forte com um picante proveniente da levedura belga e a norte americana é mais cítrica e contém mais lúpulo. Muito lupulada e alcoólica, a indian pale ale precisava resistir a longas viagens de navio. A versão norte americana é mais forte e amarga que a inglesa (HUGHES, 2014).

Priest e Stewart (2006) elucidam que a existência dessa ampla variedade de estilos é consequência de uma gama de variáveis, desde os ingredientes, o processo, o mercado, a cultura, entre outros fatores que contribuem para que cada região do mundo tenha seu estilo de cerveja.

2.5 Ingredientes

A variedade de estilos de cerveja existe principalmente devido aos ingredientes utilizados em sua produção, portanto, a arte de se produzir cerveja permite a introdução dos mais variados e exóticos ingredientes, portanto, replicar um estilo ou inovar na elaboração de uma cerveja, exige um conhecimento no mínimo superficial sobre as principais matérias primas envolvidas e Barth (2013) define como matérias primas base para a produção da cerveja: o malte, adjuntos, lúpulo, levedura e água; sendo os adjuntos uma complementação para fornecer amido e açúcar.

2.5.1 Malte

O malte como mostra a FIGURA 1, é definido segundo Aquarone et al (2001) como “o produto da germinação controlada de sementes de cevada”.

A cevada, é uma gramínea da espécie *Hordeum vulgare*, cujos grãos da espiga podem se apresentar nas formas de 2 ou 6 fileiras, onde ambas têm suas vantagens. A cevada de seis fileiras possui teor de amido menor, promovendo um rendimento menor na mosturação, porém, por possuir mais cascas, este tipo de cevada auxilia na filtração do mosto e permite maior proporção de adjunto na formulação da cerveja, este tipo de cevada é muito utilizada nas cervejarias dos Estados Unidos. Na Europa e no Brasil é utilizado a cevada de duas fileiras, que possui maiores quantidades de amido, casca mais fina e menores quantidades de substâncias fenólicas e amargas (AQUARONE et al 2001).



Fonte: BARTH, 2013¹
FIGURA 1 – Grão de cevada (a) Grãos de cevada maltada (b) grãos de cevada triturados para mosturação

Para Aquarone et al (2001) a principal função do malte é fornecer açúcar para a fermentação da cerveja. O malte é feito à partir da cevada por possuir alto teor de amido, pela qualidade e quantidade de proteína que servem para nutrir a levedura e por ser facilmente maltado. Contudo Priest e Stewart (2006) mencionam que outros cereais podem ser maltados, especialmente para se produzir cervejas especiais, como o caso da cerveja de trigo alemã *Weiss* produzida com trigo maltado.

2.5.2 Adjuntos

Os adjuntos têm função de fornecer carboidratos ao mosto e os mais utilizados são milho, trigo, arroz, cevada, sorgo, centeio, aveia, batata, mandioca, entre outros de menor importância. Além de ser economicamente viável, Aquarone et al (2001) explica também que os adjuntos melhoram a qualidade físico química e sensorial da cerveja, auxiliam na redução do teor de nitrogênio do mosto responsável pela infecção

¹ BARTH, Roger. **The chemistry of beer: the science in the suds**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2013

lática na cerveja, proporcionando uma estabilidade coloidal e aumentando o tempo de vida da cerveja engarrafada.

A classificação dos adjuntos é feita em amiláceos e açucarados, sendo o milho e o arroz os representantes mais comuns da classe dos amiláceos. Na classe dos açucarados, os xaropes de cereais, sendo o de milho o mais empregado. Entretanto sua utilização deve respeitar a legislação vigente e levar em consideração que este adjunto precisa produzir açúcares fermentáveis e dextrinas não fermentáveis e com o mínimo de proteínas solúveis para que as propriedades fiquem semelhantes ao do malte (AQUARONE et al 2001).

2.5.3 Lúpulo

O Lúpulo (*Humulus lupulus*) pertence à família *Cannabaceae*, é uma planta diótica, ou seja, possui flores macho e fêmea, porém para a produção de cerveja, interessa apenas a flor fêmea, conforme FIGURA 2, que possui glândulas amarelas que contém lupulina, ou seja, responsável pelo aroma e amargor das cervejas, acrescentando estabilidade do sabor e da espuma das cervejas; outra característica importante do lúpulo é sua ação antisséptica devido a presença de ácidos isoalfa em sua composição, que são bacteriostáticos (AQUARONE et al 2001).



Fonte: BARTH, 2013²
FIGURA 2 – Flores fêmea de lúpulo

As resinas ou humulonas são constituídas por alfa e beta ácidos. São responsáveis por fornecer amargor, óleos essenciais ou lupulonas, pelo sabor e aroma. São constituídos por muitos componentes sendo os principais os hidrocarbonetos da família dos terpenos, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos e alcoóis (AQUARONE et al 2001).

2.5.4 Levedura

De acordo com Aquarone et al (2001), pertencente ao reino Fungi, as leveduras frequentemente empregadas na produção cervejeira são as *Saccharomyces cerevisiae* na produção de ales, e para a produção de lagers a levedura *Saccharomyces uvarum*. A principal função da levedura consiste na transformação dos açúcares como a glicose e a maltose em CO₂ e álcool. Boulton (2013) explica também que existem em média 100 gêneros de leveduras divididos em mais de 700 espécies, porém menos da metade tem a capacidade de catalisar a fermentação alcoólica, sendo a classe dos *Ascomycetes*, as de interesse dos cervejeiros, mais especificamente as estirpes do gênero *Saccharomyces*, que significa “fungo do açúcar” em latim.

Para Palmer (2006), além da conversão do açúcar em etanol e CO₂, outros componentes são produzidos pela levedura, como ésteres, alcoóis superiores, cetonas, fenóis e ácidos graxos, que contribuem para a formação do sabor e aroma da cerveja. Bem como os ésteres contribuem com notas frutadas à cerveja, os fenóis fornecem notas de especiarias; o diacetil é um componente cetônico que em grandes quantidades fornece sabor amanteigado forte à cerveja. Boulton (2013) enfatiza que a variedade de compostos é semelhante para todas as estirpes de levedura de cerveja, embora as concentrações de cada um podem mostrar variação significativa.

² BARTH, Roger. **The chemistry of beer: the science in the suds**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2013

Como resultado, cervejarias pelo mundo possuem cepas que são guardadas em sigilo absoluto durante décadas a fim de manter um padrão de qualidade e diferencial das concorrentes.

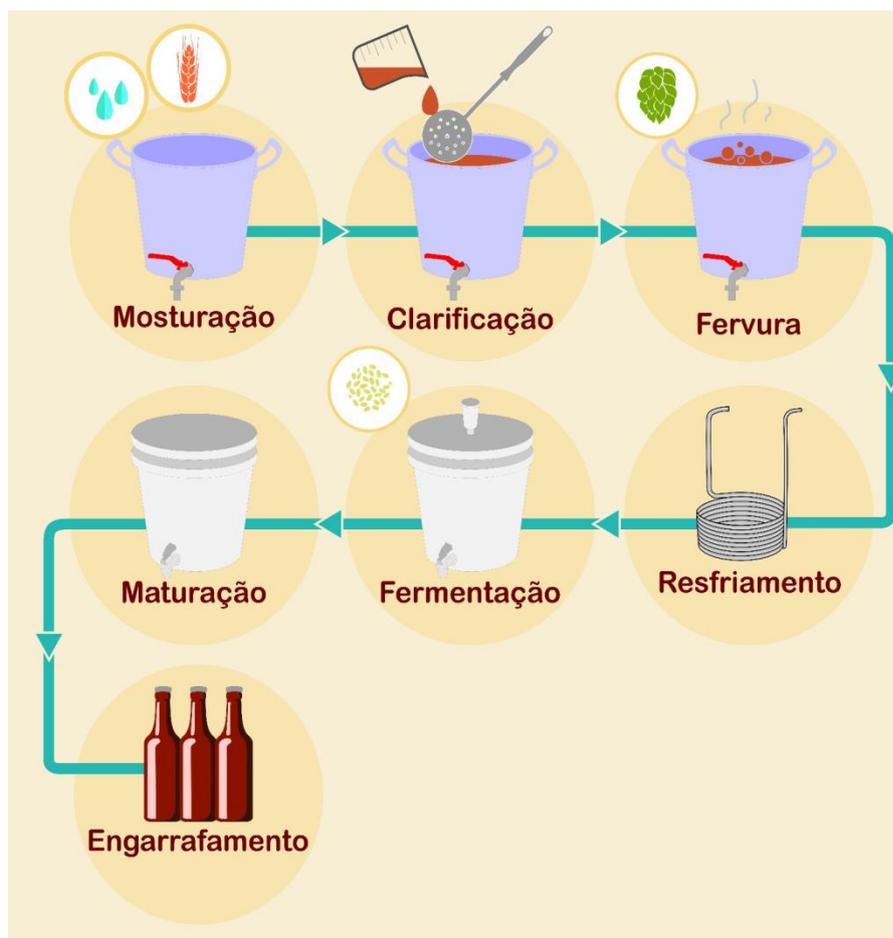
2.5.5 Água

Alto consumo de água de boa qualidade é característica da produção de cerveja. Mais de 90% da cerveja é composta por água e uma fábrica de cerveja eficiente usará tipicamente entre 4 e 6 litros de água para produzir um litro de cerveja. Algumas cervejarias usam muito mais água, em especial, as pequenas cervejarias. Além de água utilizada para a produção de cerveja, também usam água para aquecimento e refrigeração, bem como de limpeza e saneamento de áreas de equipamentos e processos. Cada uso exige uma qualidade específica da água (GOLDAMMER, 1990).

2.6 Produção da cerveja artesanal

Com o conhecimento dos ingredientes utilizados na produção de cerveja artesanal é possível entender melhor o processo, utilizando-os de maneira correta e sem desperdício, tornando a produção eficiente.

Com o intuito de simplificar a familiarização com o processo de produção, é possível resumi-lo em sete etapas, conforme FIGURA 3.



Fonte: os autores

FIGURA 3 – Processo simplificado da produção artesanal da cerveja

As etapas serão abordadas nesta seção consiste na moagem, mosturação, clarificação, fervura, resfriamento, fermentação, maturação e engarrafamento.

2.6.1 Moagem

Segundo Boulton (2013) a moagem é a primeira etapa do processo para se produzir a cerveja.

A etapa da moagem consiste na trituração dos grãos de malte e adjuntos a partir de um moedor de rolos ajustáveis, reduzindo o tamanho dos grãos de tal modo que se preserve parte da casca que será utilizada como agente filtrante, agindo diretamente na eficiência do processo. Uma moagem correta permite que o amido contido no interior do endosperma seja liberado para que as enzimas consigam

quebrar em açúcares menores este amido (BOULTON, 2013). Embora a moagem seja um processo importante, hoje em dia é possível através de lojas especializadas, adquirir o malte moído, permitindo um processo menos demorado, partindo-se da etapa de mosturação.

2.6.2 Mosturação

A mosturação ou brassagem é o processo onde ocorre o aquecimento da mistura de malte moído, adjuntos e água a uma determinada temperatura para continuar as mudanças bioquímicas iniciadas durante o processo de maltagem.

Nesta etapa, Goldammer (1999) explica que o malte e os adjuntos são hidratados, os amidos gelatinizados, os materiais solúveis se dissolvem, as enzimas convertem os amidos em açúcares fermentáveis, resultando ao final da mosturação um mosto contendo um conjunto de açúcares fermentáveis e dextrinas não fermentáveis, onde estas enzimas que serão responsáveis pela conversão do amido (alfa- e beta-amilase) e proteínas (solúvel e não solúvel) que afetam as mudanças físicas e bioquímicas durante a fermentação.

Para melhor compreensão do processo de mosturação, Boulton (2013) demonstra a necessidade de se entender a participação de duas enzimas que possuem papel fundamental para a produção de uma cerveja de qualidade, as proteolíticas e as diastáticas. As enzimas proteolíticas são responsáveis por melhorar a retenção de espuma e fornecer nutrientes para as leveduras em forma de aminoácidos e são ativadas à temperatura de 45 °C, sendo as responsáveis pelo fornecimento de aminoácidos entre 45-50°C e os compostos que auxiliam na retenção da espuma entre 50-60°C. As enzimas diastáticas são responsáveis pela sacarificação, ou seja, converter o amido do malte em açúcar; o mecanismo de funcionamento baseia-se na quebra de longas moléculas de polissacarídeos (amido) em 2 moléculas formando maltose ou em três moléculas formando maltotriose que são mais facilmente convertidas em açúcar fermentável para o mosto, cadeias de glicose de 4 ou mais moléculas são chamadas de dextrinas, que são açúcares não

fermentáveis importante por fornecer corpo à cerveja. Dentre as enzimas diastáticas destacam-se a Alfa-amilase, que promove a ruptura da cadeia do amido em cadeias menores, sendo melhor ativada em temperaturas entre 65-67°C. A beta amilase é capaz de atacar a molécula do amido em sua extremidade, retirando uma molécula de maltose por vez e é ativada em temperaturas entre 52-62°C.

2.6.3 Clarificação

Embora a clarificação ou recirculação seja considerada um processo simples, Whistler (1998) evidencia sua importância para se obter um melhor aproveitamento do açúcar dos grãos e evitar sabores adstringentes na cerveja.

Para Whistler (1998) este processo é definido de forma simples, consistindo basicamente em separar a matéria sólida do líquido, originários da mosturação para prosseguir com a etapa de fervura. Caso estes grãos não sejam removidos, haverá excesso de taninos na cerveja. A remoção dos grãos pode ser feita utilizando inúmeras configurações, sendo as mais utilizadas, o saco de grãos ou um fundo falso com cavidades que funcionam como uma peneira, porém o mosto deve ser recirculado antes da remoção e majoritariamente água em temperatura média de 78°C é acrescentada neste processo para auxiliar na solubilização dos açúcares ainda presos nos grãos e manter a temperatura do mosto para facilitar a etapa de fervura.

2.6.4 Fervura

Priest e Stewart (2006) enfatizam que o processo de fervura do mosto é exclusivo para a produção de cerveja, uma vez que para a produção de vinagre ou destilados não é necessária.

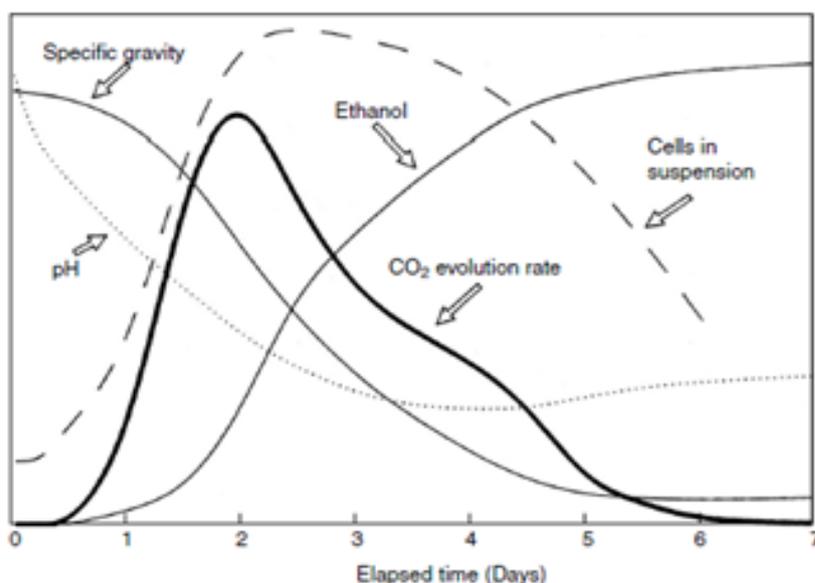
A fervura do mosto é fundamental para a qualidade da cerveja e consiste na última etapa quente do processo. Dentre as várias funções da fervura, uma delas é a de esterilizar o mosto que passou por diversas etapas de manipulação e transferência,

eliminando contaminações indesejadas que podem interferir ou estragar a cerveja. Outra função muito apreciada pelos cervejeiros e consumidores é de agir na extração dos compostos de amargor do lúpulo quando adicionados no início da fervura e os compostos aromáticos em adições tardias. Pode-se destacar também o fato de auxiliar na coagulação de proteínas e taninos que serão removidos posteriormente, na formação do sabor e também da cor da cerveja e a evaporação de compostos voláteis indesejáveis e concentração dos açúcares devido a evaporação da água (PRIEST; STEWART, 2006).

2.6.5 Fermentação

O mecanismo da fermentação baseia-se na conversão de açúcares e proteínas para se produzir álcool, CO₂, ésteres, além de outros compostos que conferem aroma e sabor à cerveja (PRIEST; STEWART, 2006).

Para melhor compreensão da fermentação, Priest e Stewart (2006) ressaltam que a levedura é um organismo vivo, de modo que precisa se adaptar ao meio. Muitas alterações ocorrem dentro da célula de levedura, novas células nascem, o oxigênio passa a ser consumido; ao passo que prevalece as condições anaeróbias no meio, os açúcares são metabolizados e transformados em CO₂ e etanol, após o esgotamento dos açúcares, o fermento começa a flocular.



Fonte: PRIEST; STEWART, 2006³
FIGURA 4 – Perfil de resposta da fermentação

Existem pequenas diferenças na bioquímica da levedura durante a fermentação de Ales e Lagers. A fermentação de Lagers utiliza levedura de baixa fermentação (*Saccharomyces uvarum*), que depende de temperaturas mais baixas, entre 7°C à 14°C, e pode levar de 8 a 20 dias para fermentar. Já as Ales utilizam levedura *Saccharomyces cerevisiae* de alta fermentação que permite temperaturas de 15°C à 20°C ou maior, e a fermentação ocorre em média em 3 dias, favorecendo um balanço diferente de vários compostos e fornecendo às ales sabores distintos se comparados às lagers (PRIEST; STEWART, 2006).

2.6.6 Maturação

Visando a qualidade final da cerveja, a maturação é um processo fundamental. Após a fermentação, a levedura é removida, porém a cerveja ainda não está pronta para beber, pois a fermentação primária produz sabores indesejáveis como o diacetil, sulfeto de hidrogênio e o acetaldeído, nesta etapa a cerveja é conhecida pelo termo

³ PRIEST, Fergus G.; STEWART, Graham G. **Handbook of Brewing**. 2. ed. Boca Raton: Crc Press, 2006.

cerveja verde, que se refere ao aroma de maçã verde resultado de nível elevado de acetaldeído (PRIEST; STEWART,2006).

A maturação consiste no armazenamento a baixas temperaturas da cerveja recém fermentada, a fim de promover a estabilidade coloidal, sedimentação de fermento residual e outros componentes para se conseguir uma cerveja mais limpa (PRIEST; STEWART,2006). Tradicionalmente, envolve a segunda fermentação do extrato fermentável restante a uma taxa reduzida controlada por baixas temperaturas e uma baixa contagem de levedura na cerveja verde. Durante a fermentação secundária, a levedura remanescente se torna re-suspenso utilizando os carboidratos fermentáveis na cerveja (GOLDAMMER, 1999).

2.6.7 Carbonatação e engarrafamento

Após passar por todos os processos, a cerveja chega na etapa de carbonatação, que consiste na formação de dióxido de carbono dentro da garrafa e conferir o sabor gaseificado da cerveja.

A temperatura e a pressão desempenham um papel importante na determinação da concentração de equilíbrio de dióxido de carbono em solução. Aumentando a pressão leva a um aumento linear na solubilidade do dióxido de carbono na cerveja, diminuindo a temperatura dá um aumento não linear da solubilidade do dióxido de carbono na cerveja. Por conseguinte, a concentração de equilíbrio não pode ser alcançada sem qualquer aumento da pressão ou de diminuição da temperatura. Assim, quanto mais próximo a temperatura de carbonatação é de 0°C, e a maior for a pressão, maior será a absorção de dióxido de carbono. Os níveis de dióxido de carbono na cerveja para lagers americanas exigem níveis de dióxido de carbono que variam de 2,5 a 2,8 volumes de dióxido de carbono, enquanto que lagers Continental exigem níveis de dióxido de carbono entre 2,4 e 2,5 (GOLDAMMER, 1999).

2.7 Caracterização da água

De acordo com cada etapa do processo da produção da cerveja é possível observar que há uma preocupação em manter a qualidade, prezando o sabor, cor, espuma e outras características. Um dos fatores que influencia diretamente nesses critérios é água.

O fornecimento de água potável com uma boa qualidade é uma característica importante para os dias atuais é fundamental para a indústria de alimentos e bebidas. A água é um dos mais importantes ingredientes da cerveja, portanto sua composição deve ser adequada, já que resíduos sólidos dissolvidos na água podem afetar significativamente a propriedade do produto final.

No processo cervejeiro é utilizado vários tipos de água, com tratamentos adequados para cada função desenvolvida, como por exemplo, temos:

- Água de fabricação – necessita de um bom tratamento já que esse tipo de água atua como ingrediente.
- Água de processo – é utilizada para lavar e esterilizar equipamentos, reatores, encanamentos, ou seja, toda superfície em que a cerveja entra em contato e também pode ser usada para a pasteurização e refrigeração. Deve ser potável.
- Água de uso geral – como o próprio nome diz, esse tipo de água é utilizado para tarefas cotidianas, geralmente utilizada nos escritórios.
- Água de serviço – utiliza-se em caldeiras, portanto devem ser totalmente desmineralizadas.

Em uma produção em escala industrial, o consumo de água é de, aproximadamente, 6 hl para cada hl de cerveja e é dividido nos quatro tipos de água definidos anteriormente. Na produção utiliza-se cerca 1,7 hl para a produção de mosto, 0,8 hl para a fermentação e maturação e 0,4 hl por filtração (PRIEST; STEWART, 2006).

A água utilizada nos equipamentos onde a cerveja possui contato, deve ser potável e livre de qualquer sabor (*off-flavor*), além disso, onde o produto irá ser esterilizado a água precisa estar livre de microrganismos. Na pasteurização, o teor mineral da água precisa estar reduzido e livre de microrganismos, para não ocorrer o crescimento de produtos indesejados. O controle de pH e tratamento anticorrosivo

também são essenciais. Água para alimentação da caldeira deve ser desmineralizada (PRIEST; STEWART,2006).

2.7.1 Constituição da água

De acordo com Priest e Stewart (2006), a água potável é derivada de fontes de água doce e sua qualidade está relacionada com a geologia da área de captação.

A água derivada da chuva ou neve, infiltra-se no solo, incluindo em sua composição os sais inorgânicos, matéria orgânica, microrganismos e poluentes. A água que flui através de pedra calcária, rica em carbonato de cálcio, será rica em sólidos dissolvidos, alcalinidade e dureza total. Já a água que flui através de estruturas de pedra, como o granito, terá poucos sólidos dissolvidos, dureza e alcalinidade.

Uma das maneiras de caracterizar a água é descrever sua dureza. A dureza é determinada pelo teor de sais de cálcio e de magnésio, assim, a água pode ser descrita como dura ou mole, dependendo da sua fonte geológica. Outras fontes de água podem ser descritas como salobra (salgada) ou turfoso (húmico).

A água dura possui sais de cálcio e magnésio em solução, sob a forma de bicarbonatos, quando a água é extraída da pedra calcária ou sob a forma de sulfatos quando a água é extraída de arenito. São mais saborosas e boas para o consumo.

Por outro lado, a água mole é obtida através da superfície, onde flui pelos terrenos rochosos ou pode ser captada a partir de fontes subterrâneas, onde o aquífero é cascalho ou laterita. Possui baixo teor mineral como sais de sódio e potássio, como bicarbonatos, sulfatos, cloretos, fluoretos ou nitratos. O sabor é similar ao de sabão.

A água salobra contém elevado teor de cloreto de sódio e de potássio e é extraída próxima à costa do mar e possui sabor salgado.

E, as águas turfosas, são captadas em planícies pantanosas, em áreas de vales fluviais. São ricas em matéria orgânica, geralmente vegetal, e a água possui cor amarelada além de possuir um odor desagradável e um sabor amargo e fenólico.

2.7.1.1 Constituintes inorgânicos da água

Componentes inorgânicos influenciam diretamente na qualidade da água, principalmente quando a mesma é utilizada como ingrediente, principalmente na indústria de alimentos e bebidas. No caso da cerveja, esses componentes afetam o processo de fermentação e impactam na produção de cerveja. Contudo, se a água fosse totalmente livre de constituintes inorgânicos, seu sabor seria desagradável e poderia ocasionar problemas de corrosão na produção. Os níveis aceitáveis podem ser descritos como constituintes majoritários, minoritários e vestigiais.

Os constituintes majoritários são os principais constituintes e são definidos em níveis acima de 10 mg/L (ppm) e pode ser de até níveis de várias centenas de miligramas por litro. Incluem cálcio, magnésio, sódio, sulfato, cloreto, bicarbonato, nitrato e sílica.

Já os constituintes minoritários são definidos como presentes na faixa de 0,01 a 10 mg/L (10 ppb a 10 ppm) e incluem potássio, ferro, manganês, cobre, alumínio, zinco, boro, carbonato e fluoreto.

E, por fim, os constituintes vestigiais estão presentes abaixo a 0,01 mg/L (10 ppb) e incluem cádmio, chumbo, mercúrio, terras raras e brometo (PRIEST; STEWART,2006).

2.7.1.2 Constituintes orgânicos da água

Conforme Priest e Stewart (2006) explicam, com os métodos analíticos modernos, como a espectrometria de massa, é possível identificar os compostos orgânicos em concentrações muito baixas e também diferentes moléculas orgânicas. As normas visam a identificação de produtos químicos que são tóxicos ou tenham propriedades cancerígenas, como pesticidas, hidrocarbonetos, compostos halogenados, entre outros.

2.7.1.3 Constituintes microbiológicos da água

O principal interesse no controle microbiológico da água é a presença de organismos patogênicos. Existe um grande número de microrganismos contaminantes, porém apenas alguns são monitorados para indicar a qualidade da água, como por exemplo, *Escherichia coli* que indica a contaminação fecal, *Pseudomonas sp.*, bactérias termotolerantes e protozoários, tais como o *Cryptosporidium sp.* e *Giardia lamblia* (PRIEST; STEWART,2006).

2.7.2 A influência dos íons inorgânicos na qualidade da água

Antigamente, as cervejarias que possuíam sua própria água, como poços ou nascentes, tornaram-se uma região produtora de cerveja com características típicas devido a qualidade e composição da água.

A TABELA 1 mostra a composição química das águas em diversas cidades. Na cidade de Burton, na Inglaterra, a água possui uma elevada dureza, devido ao elevado teor de sulfato de cálcio e suas cervejas são famosas por serem amargas, fortes e claras, além disso a cidade possui um conhecido centro cervejeiro. Londres e Munique possuem uma água mais alcalina e devido a isso as cervejas fabricadas, respectivamente, são mais escuras e com um sabor mais suave e leve, como uma Mild ou Brown Ale, ou levemente lupuladas como uma Lager. Já em Pilsen, República Checa, possui uma água mole, com poucos minerais e sua cerveja é famosa por ser altamente lupulada, como por exemplo uma Pale Lager (PRIEST; STEWART,2006).

TABELA 1 – Composição química (mg/L) de várias águas para cerveja

<i>Íons</i>	<i>Burton</i>	<i>Munique</i>	<i>Londres</i>	<i>Pilsen</i>
Ca^{2+}	268	80	90	7
Mg^{2+}	62	19	4	1
Na^+	30	1	24	3
HCO_3^{2-}	141	164	123	9
SO_3^-	638	5	58	6
Cl^-	36	1	18	5
NO_3^-	31	3	3	0

Fonte: PRIEST; STEWART, 2006⁴

Para a fabricação atual de cerveja, de acordo com os autores Priest e Stewart (2006), a tendência é que as cervejarias teriam que ser mais dependentes do abastecimento de água municipal, contudo, muitas delas querem expandir seus produtos e a água do município não pode ser apropriada para a fabricação de alguns tipos de cerveja.

2.7.2.1 Fontes de íons na cerveja

Devido a utilização favorável de alguns íons inorgânicos na cerveja, deve-se levar em conta os ingredientes para a fabricação, e não somente a água. Para isso, é necessário realizar um balanço de massa de todos os íons no processo cervejeiro e identificar todas as possíveis fontes.

Por exemplo, a TABELA 2 mostra a análise dos íons em um mosto puro utilizando água desmineralizada e na cerveja fermentada a partir deste mosto. Os dados mostram que o malte contribui significativamente com íons e durante a fermentação vários íons são transportados sem qualquer alteração na cerveja, por

⁴ PRIEST, Fergus G.; STEWART, Graham G. **Handbook of Brewing**. 2. ed. Boca Raton: Crc Press, 2006.

exemplo, o cloro (Cl^-), porém alguns íons serão absorvidos pelas leveduras (PRIEST; STEWART,2006).

Tabela 2 – Quantidade de íons no mosto e na cerveja usando água desmineralizada

	Mosto (mg/L)	Cerveja (mg/L)
Na^+	10	12
K^+	380	355
Ca^{2+}	35	33
Mg^{2+}	70	65
Zn^{2+}	0,17	0
Cu^{2+}	0,15	0,12
Fe^{3+}	0,11	0,07
Cl^-	125	130
SO_4^{2-}	5	15
PO_4^{3-}	-	-
Free	550	389
Total	830	605

Fonte: PRIEST; STEWART,2006⁵

2.7.2.2 Os íons no mosto e na cerveja

Os íons presentes na água são sais dissociados e existem interações significativas entre todos os íons durante a fabricação de cerveja, de todas as fontes. Alguns estudos, distinguem os íons quimicamente inativos e os quimicamente reativos para indicar qual passará inalterado para a cerveja, podendo influenciar no sabor benéfica ou negativamente, já que não há interação particular entre os íons derivados de outras matérias-primas, como o malte. Contudo os íons reativos na água, como

⁵ PRIEST, Fergus G.; STEWART, Graham G. **Handbook of Brewing**. 2. ed. Boca Raton: Crc Press, 2006.

cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) reagem com os componentes do malte, influenciando o pH (PRIEST; STEWART,2006).

Portanto, é mais apropriado dizer que as distinções entre os efeitos dos íons deveriam ser diretas e indiretas sobre a qualidade da cerveja, como a fonte de íons envolvidos (água, malte ou sais adicionados) são irrelevantes para as reações envolvidas (PRIEST; STEWART,2006). Alguns exemplos de íons inorgânicos que contribuem diretamente no sabor são: sódio (Na^+), potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}), hidrogênio (H^+), ferro (Fe^{3+}), cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}).

Ter conhecimento desse conteúdo pode ser especialmente importante em projetos de desenvolvimento de produto e, especialmente, na análise sensorial, como mostra o próximo capítulo.

2.8 Qualidade sensorial da cerveja

A análise sensorial é a ciência que utiliza os sentidos humanos para avaliar as características e atributos de alimentos ou bebidas.

Para cerveja, assim como para todo produto alimentício, a análise sensorial é de extrema importância, pois se torna decisiva na liberação ou não do produto para o mercado. E ela é aplicável em todas as etapas do processo de fabricação.

A qualidade das matérias primas usadas para elaboração de uma cerveja são de extrema importância, pois a reação entre elas pode causar os chamados *off-flavors*, que significa defeitos sensorialmente perceptíveis, com isso se torna indispensável uma análise crítica no sensorial (BRÄU AKADEMIE, 2016).

2.8.1 Influências na análise sensorial

Para a realização da análise sensorial, é necessário utilizar dos cinco sentidos (visão, olfato, paladar, audição e o tato) para auxiliar na análise. Uma boa análise sensorial, segundo Russano,2016, é realizada com paciência, deve-se evitar que um

degustador influencie o outro, pois cada um tem necessidades e habilidades específicas.

Na língua existem as chamadas papilas gustativas que são uma pequena saliência formada na superfície da língua que recebe o paladar, com o auxílio delas é que se percebem os seguintes sabores: doce, salgado, azedo, amargo e gordura. O sistema olfativo já é mais complexo, pois se podem perceber milhares de aromas, o que transforma a degustação em ciência e sensibilidade individual. (OLIVEIRA, 2010)

Existem diferentes técnicas de degustação para líquidos, primeiramente é necessário sentir o odor, trazendo o copo próximo ao nariz, sem agitar, posteriormente cheirar a amostra com agitação. Com essas etapas, Oliveira (2010), explica que pode-se sentir os aromas mais voláteis presentes na cerveja com maior facilidade. O terceiro passo seria mover uma pequena quantidade do líquido na boca, garantindo que ele alcance todas as partes internas da boca, o que facilita a identificação e caracterização da amostra, realizando as etapas anteriores, pode-se ingerir o produto, espera-se de 5 a 10 segundos, para se avaliar a intensidade das características sentidas, após 30 segundos aproximadamente, avalia-se a “intensidade residual” que seria o sabor residual da cerveja na boca.

Através da análise de inspeção visual é possível se avaliar a opacidade do produto, se existem sedimentos, ou sólidos em suspensão, formação e coloração da espuma.

Para a análise de cor da cerveja existem duas escalas principais, SRM (Standard Reference Method) utilizado nos Estados Unidos ou EBC (European Brewery Convention) utilizada na Europa. A coloração final da cerveja se dá pela coloração inicial do malte (HOUSTON, 2013).

2.8.2 Principais matérias primas e sua influência no perfil sensorial

A qualidade das matérias primas utilizadas para a produção da cerveja é de grande importância, pois se utiliza como técnica para controle de qualidade das mesmas. Através desta avaliação é possível identificar possíveis desvios no padrão de qualidade dos insumos, classificando-os como não conforme, atuando

preventivamente, ou seja, antes delas serem utilizadas na produção da cerveja e percebidas no produto final, gerando um alto custo de não qualidade.

As principais matérias primas utilizadas na produção de cerveja são o malte, lúpulo e o fermento. Segue abaixo, conforme FIGURA 5, algumas características sensoriais dos mesmos.



Fonte: BRÄU AKADEMIE, 2016⁶

FIGURA 5 – Principais características sensoriais causadas pelas matérias primas da produção de cerveja

Outra matéria prima, e no presente trabalho de grande importância para o perfil sensorial, é a caracterização da água e sua influência na cerveja. Na TABELA 3, segue abertura por íons e sua percepção sensorial.

⁶ BRÄU AKADEMIE. **Curso básico OFF-FLAVOURS**. Disponível em: <<http://www.brauakademie.com.br/assets/off-flavours-b%C3%A1sico.pdf>>. Acesso em: 15 Out. 2016

TABELA 3 – Íons da água e influência sensorial para a cerveja

Íon	Símbolo	Concentração ideal	Concentração alterada	Percepção Sensorial (Sabor)
Sódio	Na ⁺	10 a 70 mg/L	150 a 200 mg/L > 200 mg/L	Realça corpo maltado; Salgado;
Potássio	K ⁺	300 a 500 mg/L	> 500 mg/L	Salgado;
Magnésio	Mg ²⁺	10 a 30 mg/L	> 70 mg/L	Amargo e azedo;
Cálcio	Ca ²⁺	50 a 150 mg/L	< 50 mg/L	Azedo;
Hidrogênio	H ⁺	pH 6.5 a 7.0 (depende da cerveja produzida)	pH < 4 pH ≤ 3.7 pH > 4 pH ≥ 4.4	Ácido, com tendência para o amargor; Metálico; Torrado; Sabão (básico);
Ferro	Fe ³⁺	< 0,05	≥ 0,05 mg/L	Metálico e adstringente;
Cloreto	Cl ⁻	0 a 250 mg/L	> 250 mg/L	Salgado;
Sulfato	SO ₄ ²⁻	50 a 150 mg/L – cervejas amargas 150 a 350 mg/L – cervejas muito amargas	> 400 mg/L	Acentua amargor do lúpulo, adstringente e sulfuroso.

Fonte: os autores

Com a TABELA 3, observam-se os íons mais influentes na percepção sensorial da água, estabelecendo um padrão de concentração para um produto de maior qualidade. Além disso, pode-se observar que qualquer variação na concentração desses íons altera significativamente o perfil sensorial.

3 METODOLOGIA

Este trabalho tem como finalidade analisar a interferência da água no sabor da cerveja. Para isso foram produzidas duas receitas de cerveja estilo *Witbier*, que são feitas com trigo, coentro e cascas de laranja, tornando-a um estilo muito leve e refrescante, utilizando dois tipos de água, sendo uma com água mineral e outra com água deionizada.

A água deionizada passa por um tratamento chamado osmose reversa, onde a mesma atravessa uma membrana, onde ficam retidos os íons, moléculas e microrganismos. Em oposição, a água mineral é rica em íons, e de acordo com os estudos realizados, são estes íons que podem influenciar no sabor final da cerveja.

Após a carbonatação, ambas as cervejas foram degustadas por um número de pessoas na Universidade São Francisco (Campus Swift), onde responderam um questionário sensorial.

3.1 Materiais

Para a produção artesanal de uma cerveja *Witbier*, foi adquirido um kit de equipamentos cervejeiro em uma loja especializada, composto por panela cervejeira, saco para grãos e lúpulo, trocador de calor tipo serpentina, balde fermentador com válvula *airlock*, densímetro, arrolhador e outros materiais complementares, além de uma adega refrigerada para controlar o processo de fermentação e maturação.

Além desses equipamentos, também foi adquirido um kit de insumos para fabricação de *Witbier*, composto de malte moído, lúpulo, tampinhas para o engarrafamento, *priming* e o fermento, adquiridos em uma loja especializada em produtos para cerveja artesanal, para produzir dois lotes de cerveja. Com o intuito de manter um padrão, utilizou-se a mesma receita, processo de fabricação, kit de insumos, porém variou-se apenas a água utilizada, ou seja, em uma produção foi utilizada água mineral Lindoya e na outra água desmineralizada obtida por um filtro de osmose reversa na Universidade São Francisco.

3.2 Preferência da água

De acordo com as literaturas estudadas, foi possível observar que a água que sofre um tratamento de remoção de moléculas e partículas altera significativamente a qualidade e o sabor da cerveja. Devido a isso, a escolha da água para a preparação das cervejas foi baseada nessa teoria, onde foi feita uma receita com água mineral, rica em íons, e outra receita com água deionizada.

3.3 Produção da Cerveja

Para a produção de ambas as receitas, foi utilizado o mesmo kit de insumos e os mesmos materiais. Realizando o mesmo processo de fabricação, de acordo com o tempo de cada etapa, e ambas foram produzidas no mesmo período, desde a produção até o engarrafamento.

Durante a produção utilizou-se densímetro com escala de 1,000 à 1,100 e proveta de 100 mL para medição da densidade e cálculo do teor alcoólico e fitas indicadoras de pH de 0-14 para controle da água e do mosto.

3.4 Pesquisa do perfil de consumidores

Para ilustrar o trabalho, foi criado um formulário online, no qual as pessoas respondiam uma série de perguntas relacionadas a tipos de cervejas, aumentando a percepção sobre o que as pessoas preferem hoje em dia, se houve mudança no paladar das mesmas e também auxiliou na escolha do tipo de cerveja que seria produzida.

3.5 Análise Sensorial

A análise sensorial foi realizada por meio de escalas de aceitação para os dois tipos de cerveja produzidas.

Para o painel sensorial foram escolhidos aleatoriamente 30 degustadores. As amostras foram enumeradas de forma que o degustador diferenciasse as mesmas.

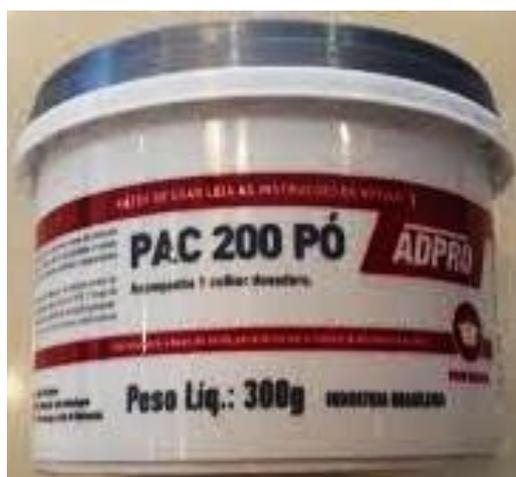
Entre as duas cervejas, foi utilizado como técnica de degustação um kit contendo água mineral e bolacha do tipo neutra para limpar o paladar, com o objetivo de auxiliar na diferenciação e degustação do painel cervejeiro apresentado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Etapas da Produção da *Witbier*

O processo de produção demandou tempo e atenção durante cada etapa. Com o propósito de se obter um melhor planejamento e aproveitamento do tempo, a primeira etapa estabelecida foi a desinfecção dos equipamentos e materiais que ficaram em contato com a cerveja após a fervura.

O sanitizante utilizado foi o PAC 200 (FIGURA 6), um bactericida para eliminar *Staphylococcus aureus*, *Salmonella choleraesuis*, *Escherichia coli*, virucida, fungicida, esporicida, escolhido devido a possibilidade de entrar em contato com alimento e não deixar resíduo, pois o produto se dissocia em ácido acético (vinagre), oxigênio e água.



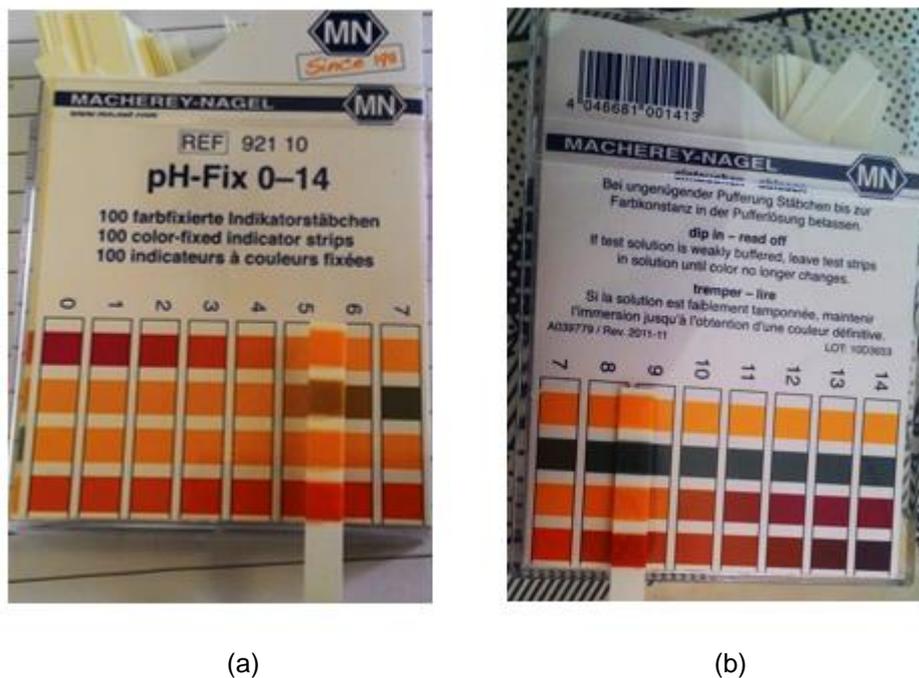
Fonte: os autores

FIGURA 6 – Sanitizante PAC 200

A quantidade utilizada de sanitizante foi de 10g para cada litro de água, conforme instruções do fornecedor. Para a sanitização de todos os equipamentos, foram preparados 50L de solução e os equipamentos e materiais ficaram submergidos na solução sanitizante por aproximadamente 2 horas.

Para iniciar a produção das cervejas, foram comprados 10 litros de água mineral e coletados 10 litros de água desmineralizada do laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade São Francisco.

Antes de iniciar a produção, foi medido o pH das águas utilizadas na produção, conforme FIGURA 7, para se obter um comparativo com o pH após a adição do malte.



Fonte: os autores

FIGURA 7 – Diferença de pH entre as águas (a) pH da água mineral (b) pH da água desmineralizada

Não foi possível medir o pH com precisão devido ao alto custo das fitas medidoras de pH com escalas de 0,2, entretanto com as fitas de escala de 0-14, foi possível verificar um valor aproximado de pH, sendo um pH entre 5 e 6 para a água mineral e entre 8 e 9 para a água desmineralizada.

Utilizando panela cervejeira com válvula extratora e um termômetro, foram aquecidos 6 litros de água até a temperatura de 75°C, com o objetivo de proceder com a adição do malte e garantir que a temperatura após a mistura fique aproximadamente 68°C.



Fonte: os autores

FIGURA 8 – Aquecimento da água para mosturação

A produção foi realizada no estilo *Brew in a Bag*, que significa produzir dentro de um saco, permitindo a utilização de apenas uma panela para todo o processo. Então com o auxílio de um saco atóxico em polipropileno foram adicionados 0,9 kg de malte Pilsen e 0,3 kg de malte de trigo moídos à água previamente aquecida, efetuando agitação leve com o auxílio de uma pá cervejeira.



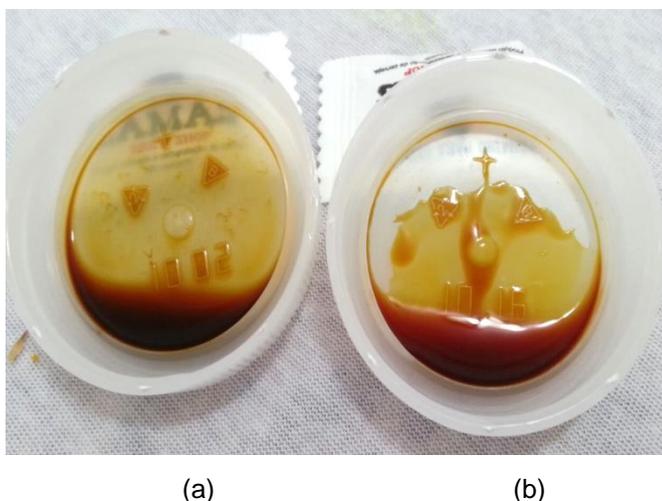
Fonte: os autores

FIGURA 9 – Início da mosturação

A temperatura foi ajustada durante a mosturação em $68^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ a fim de se trabalhar na faixa média de ativação das enzimas alfa e beta amilase. O ajuste da

temperatura do processo foi realizado controlando-se a chama do fogão, de maneira que, quando a temperatura do mosto atingia 66°C acendia-se o fogo e quando a temperatura atingia 70°C o fogo era desligado.

Durante toda etapa, a mistura foi agitada levemente, então, decorrida 1 hora, partiu-se para determinar o fim da mosturação, que consiste saber se todo o amido presente nos grãos foi convertido em açúcares. Foi necessário realizar testes utilizando iodo para identificar a presença do amido na amostra, que consistiu na utilização uma superfície, onde foram adicionadas 2 gotas de iodo como padrão e outras 2 gotas de iodo que foram misturados ao mosto. A coloração próxima à cor do iodo indicou que não havia mais amido no mosto (FIGURA 10), permitindo o início da etapa de clarificação do mosto.



Fonte: os autores

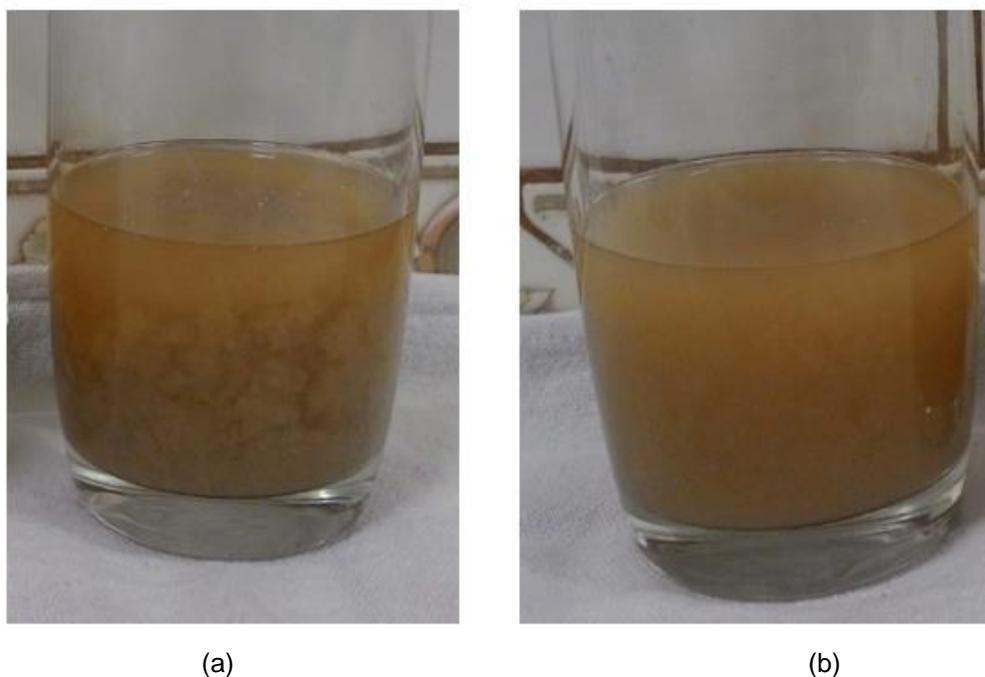
FIGURA 10 – Teste de iodo. (a) amostra (b) iodo

Após se obter um mosto doce, a clarificação fundamentou-se na utilização do próprio grão para filtrar o mosto a fim de obter uma amostra mais cristalina. A chama da panela foi apagada e a válvula extratora foi aberta e com o auxílio de uma jarra e uma escumadeira, conforme FIGURA 11, procedeu-se cuidadosamente a recirculação do mosto para não abrir lacunas entre as cascas durante 15 minutos.



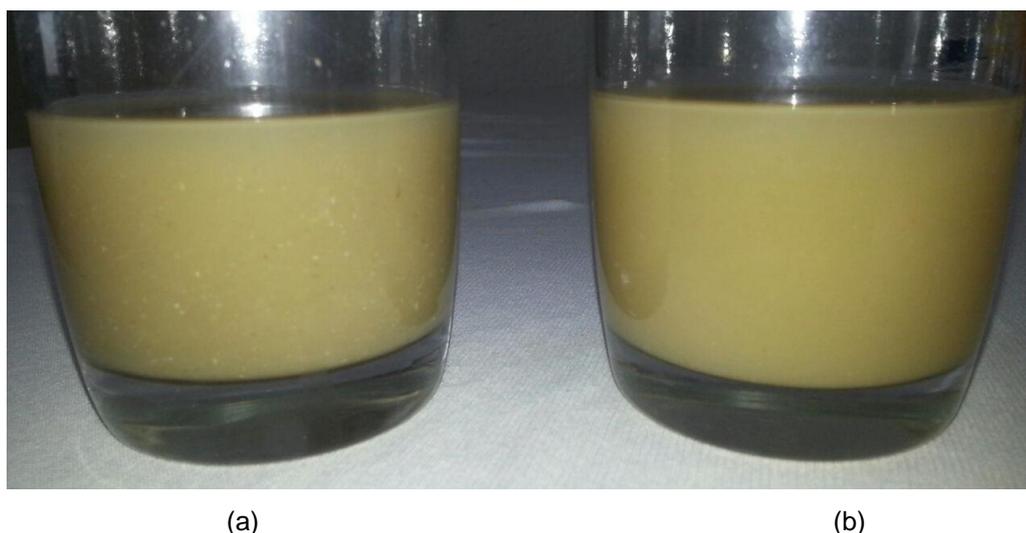
Fonte: COMO FAZER CERVEJA, 2016⁷
FIGURA 11 – Clarificação do mosto

Retirou-se uma amostra antes do procedimento para melhor avaliação do tempo de recirculação, e procedeu-se até se obter um mosto com menos material suspenso e mais transparente (FIGURA 12 e FIGURA 13).



Fonte: os autores
FIGURA 12 – Clarificação do mosto produzido com água desmineralizada (a) início da clarificação (b) final da clarificação

⁷ COMO FAZER CERVEJA. **Como fazer 25 litros de cerveja ALE (alta fermentação)**. Disponível em: <http://www.comofazercerveja.com.br/conteudo/view?ID_CONTEUDO=11>. Acesso em: 2 Nov. 2016



Fonte: os autores

FIGURA 13 – Clarificação do mosto produzido com água mineral (a) início da clarificação (b) final da clarificação

Finalizou-se a etapa de clarificação, retirando-se o saco contendo os grãos de dentro da panela, mantendo-se apenas o mosto para iniciar o processo de fervura.

A chama foi acesa novamente e a aquecimento do mosto foi realizado com a panela destampada para que compostos voláteis indesejáveis fossem evaporados, quando se atingiu a fervura, foram adicionados 2g de lúpulo Galena e iniciou-se a contagem do tempo da fervura programada para 1 hora.

Decorridos 45 minutos de fervura, foram adicionados 2g de sementes de coentro e 5g de casca de laranja Bahia ralada, ambos previamente pesados com o auxílio de uma balança alimentícia doméstica. Após 15 minutos da adição dos temperos, a chama foi apagada e a fervura cessada, completando assim 1 hora de processo.

Finalizada a última etapa quente do processo, foi realizado um redemoinho com o auxílio de uma pá cervejeira para acelerar a decantação das partículas suspensas e prosseguir com o resfriamento.

O mosto foi resfriado por aproximadamente 15 minutos, de acordo com FIGURA 14 utilizando-se um trocador de calor tipo serpentina e água em temperatura ambiente para baixar a temperatura do mosto para 30°C.



Fonte: os autores

FIGURA 14 – Resfriamento do mosto com auxílio de um trocador de calor tipo serpentina

Mediu-se a densidade utilizando-se uma proveta 100 mL e um densímetro com escala de 1.000 a 2.000. A leitura da densidade para a cerveja produzida com água mineral foi de 1.095 e para a cerveja produzida com água desmineralizada de 1.091.

Após atingir a temperatura de 30°C, a válvula da panela foi aberta e o mosto foi transferido por gravidade para o balde fermentador para promover a oxigenação do mosto que foi perdido durante a fervura. Após a transferência, foi adicionado ao balde 5g da levedura liofilizada *Saccharomyces cerevisiae* T-58 previamente inoculada em um erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de água à 25°C (FIGURA 15).



Fonte: os autores

FIGURA 15 – Hidratação da levedura

Finalizada a inoculação da levedura no mosto, o balde foi lacrado e acondicionado na adega na temperatura de $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ para fermentação da cerveja. A densidade foi medida no terceiro, quinto e sétimo dia de fermentação para a verificação da atividade da levedura, como mostra a TABELA 4.

TABELA 4 – Verificação da atividade da levedura através da densidade do mosto

<i>Dia</i>	<i>Água mineral</i>	<i>Água desmineralizada</i>
3 ^o	1.055	1.045
5 ^o	1.051	1.043
7 ^o	1.051	1,043

Fonte: os autores

Completados os 7 dias de fermentação sugeridos na receita, a temperatura da adega foi ajustada para 10°C e mantida por 5 dias para a etapa de maturação da cerveja.

Ao completar 5 dias maturando, iniciou-se o processo de sanitização das garrafas e tampinhas que foram utilizadas para engarrafar a cerveja, e trituração das balas de açúcar adquiridas com o kit de fabricação.

O balde foi retirado da adega, e com o auxílio da torneira do próprio balde, a cerveja foi transferida para a garrafa e a bala de açúcar foi adicionada, sendo a adição de 1 bala (3g) de açúcar para garrafas de 300 mL e 2 balas (6g) de açúcar para garrafas de 600 mL, após a transferência a garrafa foi lacrada utilizando-se um arrolhador e tampinha. As garrafas foram acondicionadas em temperatura ambiente por 6 dias para carbonatação da cerveja dentro da garrafa, finalizando assim o processo de produção da cerveja.

Para prever o teor de álcool das cervejas produzidas, utilizou-se a EQUAÇÃO 1, por convenção mais utilizada, que aplica a diferenças entre as densidades e multiplica-se pelo fator de correção 131 que corrige a relação da diferença de densidade com o teor de álcool gerado na fermentação

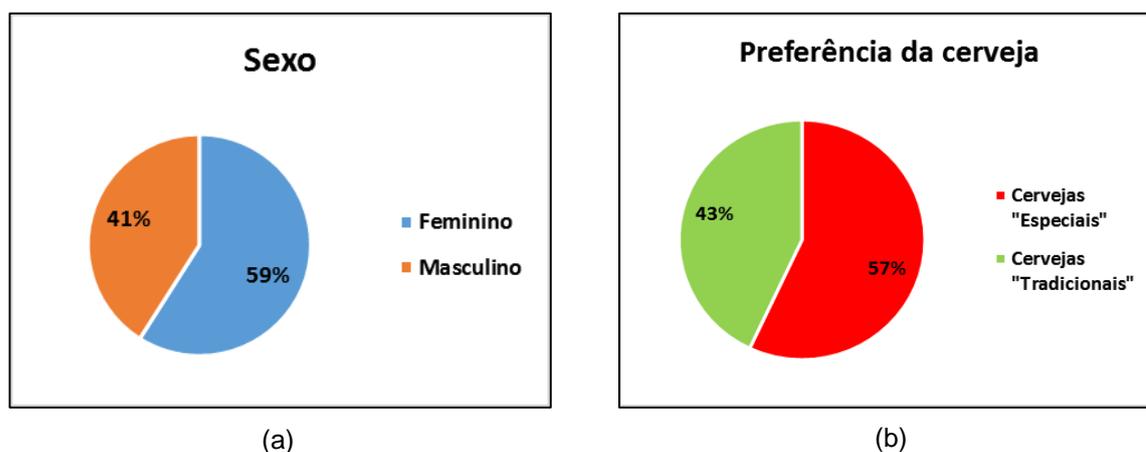
$$\text{Teor de álcool} = (\text{densidade inicial} - \text{densidade final}) * 131 \quad [1]$$

Aplicando a equação, obteve-se para a cerveja produzida com água mineral um teor alcoólico de 5,8 % e para a cerveja produzida com água desmineralizada um teor alcoólico de 6,3 %.

4.2 Avaliações do perfil de consumidores

Aplicamos um questionário on-line com o objetivo de avaliar o perfil dos consumidores, a fim de se compreender o quanto se conhece sobre a influência da água na qualidade e perfil sensorial da cerveja.

Com a pesquisa aplicada, foi possível coletar 298 respostas, o que possibilitou estratificar os perfis conforme FIGURA 16.

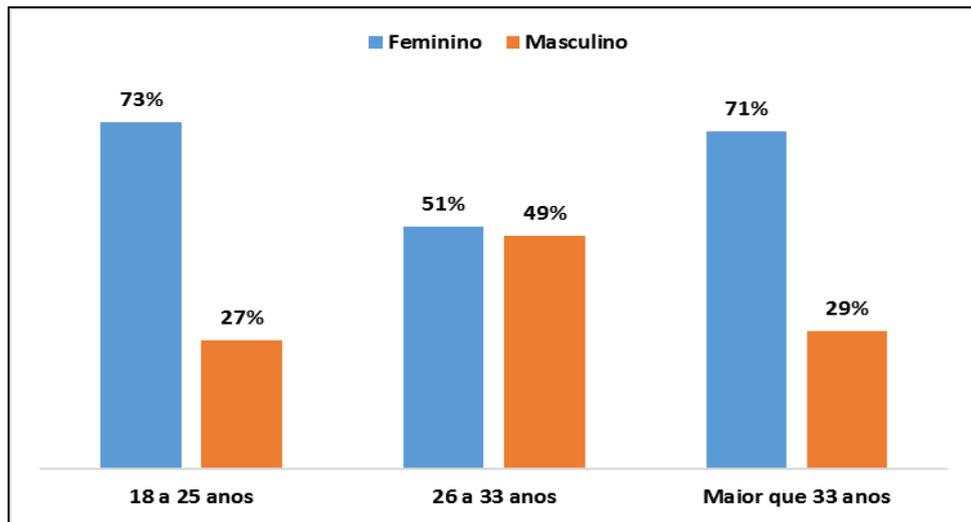


Fonte: os autores

FIGURA 16 – Resultados da pesquisa online (a) por sexo (b) por classificação cerveja

O perfil avaliado correspondeu a 59% feminino e 41% masculino, demonstrando que o interesse em responder a pesquisa foi maior entre as mulheres do que dos homens, demonstrando o aumento do interesse sobre o assunto entre elas e comprovando alguns indicativos de mercado que apontam o crescimento do consumo ou produção de cerveja por mulheres.

De acordo com a FIGURA 16 (b) observa-se a preferência pelas "Cervejas Especiais". Afim de identificar o perfil dos consumidores da cerveja escolhida, estratificamos por idade e por sexo obtendo o seguinte resultado (FIGURA 17).

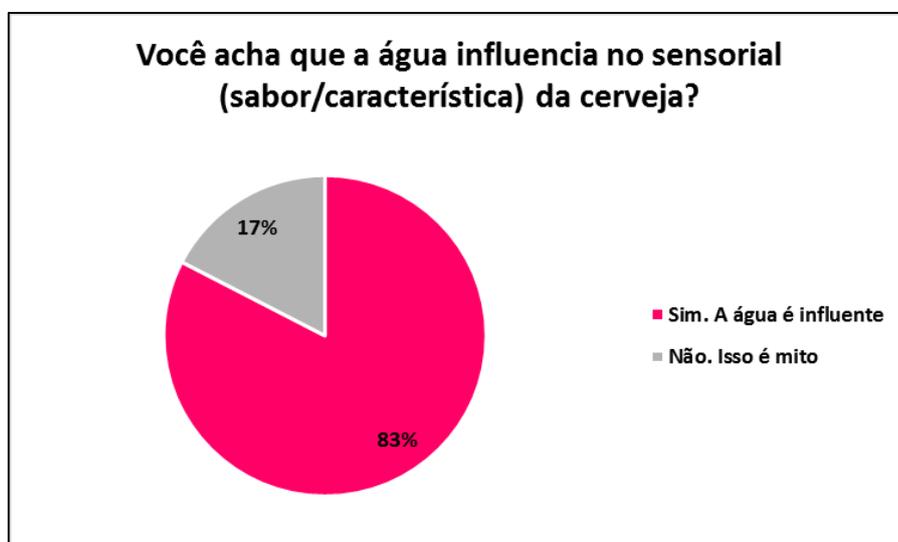


Fonte: os autores

FIGURA 17 – Estratificação por idade e sexo dos consumidores que responderam “Cervejas Especiais” no questionário

Pode-se concluir que o maior público consumidor de cervejas especiais que se atingiu com o questionário está entre 18 a 25 anos e são do sexo feminino. O que explica também o aumento do consumo de cerveja entre as mulheres, principalmente para as cervejas rotuladas como especiais.

Outra pergunta que se abordava no questionário on-line, era “Você acha que a água influencia no sensorial (sabor/característica) da cerveja?”, como ilustra a FIGURA 18.



Fonte: os autores

FIGURA 18 – Resultado da pesquisa: Água é influente ou não no sensorial

Com a estratificação das respostas, mostra que 83 % das pessoas acham que “Sim, a água é influente” no sensorial.

4.3 Resultados para análise sensorial

Para cada degustador serviu-se 50 mL de cada cerveja, sendo dois copos identificados com a numeração 1 e 2, onde a numeração seguiu o padrão de 1 para a cerveja produzida com água mineral e 2 para a cerveja produzida com água deionizada, na temperatura de aproximadamente 5°C, em copos descartáveis, como ilustra a FIGURA 19. Os degustadores desconheciam o padrão utilizado para a numeração.



Fonte: os autores

FIGURA 19 – Análise sensorial

Para se realizar a avaliação sensorial das cervejas produzidas, foi utilizado uma ficha de aceitação sensorial, onde cada degustador atribuiu a nota que julgou válida através de sua avaliação para cada amostra (FIGURA 20).

Nome: _____

Você está recebendo duas amostras de cerveja. Prove da esquerda para direita, e em seguida, utilizando a escala abaixo, avalie o quanto você gostou ou desgostou das mesmas.

5	Gostei muito
4	Gostei regularmente
3	Não gostei nem desgostei
2	Desgostei regularmente
1	Desgostei muito

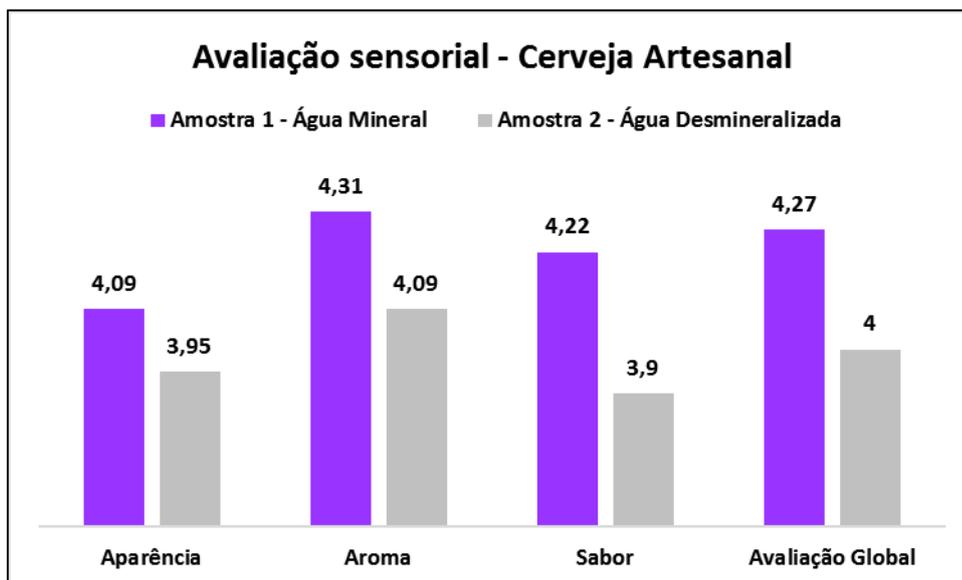
Descrição	Nota	Comentário geral
Amostra		
Aparência		
Aroma		
Sabor		
Avaliação global		

Fonte: os autores

FIGURA 20 – Ficha de aceitação sensorial

Os dados obtidos através do painel sensorial foram analisados de forma estatística para verificar o efeito de aceitação para cada tipo de água na produção da cerveja e a influência da água na parte sensorial.

Na FIGURA 21 segue a abertura com a nota média para as descrições de cada tipo de cerveja, onde 5 é gostei muito, 4 é gostei regularmente, 3 é nem gostei nem desgostei, 2 é desgostei regularmente e 1 é desgostei muito.



Fonte: os autores

FIGURA 21 – Resultado da avaliação sensorial

De acordo com os resultados obtidos (FIGURA 21), a maior aceitação dos participantes foi da amostra um, apresentando uma aparência mais convidativa, aroma suave e sabores que agradaram ao perfil dos degustadores, em contrapartida, a amostra dois agradou ao perfil dos quais preferem uma cerveja mais alcoólica e lupulada, caracterizando um grupo heterogêneo dos degustadores que avaliaram. Comprovando que a análise sensorial é de extrema importância para assegurar a qualidade e aceitação da cerveja, pois cada indivíduo tem suas próprias preferências.

CONCLUSÃO

Produzir cerveja de maneira artesanal trouxe vários desafios, dentre eles o financeiro, devido ao alto custo dos equipamentos necessários e o processo de produção que envolve o risco de contaminação da cerveja, o que impossibilitaria atingir o objetivo deste trabalho. Entretanto, a proposta de produzir duas cervejas utilizando águas distintas foi realizada com sucesso, permitindo prosseguir com o planejamento e aplicação da análise sensorial das cervejas produzidas.

Os resultados obtidos pela análise sensorial demonstrou que houve pouca diferença entre todos os itens avaliados, ou seja, aparência, aroma e sabor, não demonstrando a influência dos íons e a falta dos mesmos em ambas as cervejas. Tal resultado não comprovou o que era esperado, ou seja, a cerveja produzida com água deionizada não forneceria os íons necessários para ativação das reações químicas e enzimáticas características para se produzir cerveja. Foi iniciado um processo investigativo e de acordo com relatos de alguns funcionários que trabalham nos laboratórios da Universidade São Francisco (Campus Swift) afirmaram que o sistema de tratamento de água não recebia manutenção e troca de filtros há pelo menos dois anos, além também do tempo de armazenamento da água no barrilete que não era controlada, impedindo a definição do tempo de estocagem. Dessa forma, a água que hipoteticamente era para estar totalmente livre de íons e qualquer outra partícula e molécula, na verdade era uma água desconhecida e que provavelmente possuía microrganismos oriundos do tempo de armazenamento descontrolado juntamente com a ausência de cloro na água (agente bactericida) que é removido pelo filtro sistema de filtração de osmose reversa.

A relação entre a água com características desconhecidas e a presença de microrganismos presentes na água possibilitaram a produção de uma cerveja muito similar à cerveja produzida com a água mineral, justificando assim o resultado da avaliação sensorial. Além disso, é importante salientar que o processo industrial é muito mais avançado tecnologicamente, bem como no controle de parâmetros essenciais para a qualidade do produto final do que o processo caseiro, que oferece

diversas limitações que influenciam nas características além de possíveis contaminações.

Embora a proposta do trabalho de confrontar a qualidade das duas cervejas e avaliar a participação dos íons na qualidade sensorial da cerveja tenha sido inconclusiva devido à falta da análise da água desmineralizada, podemos dizer que o malte e o fermento também podem interferir no sensorial, podendo mascarar o sabor da cerveja feita com a água desmineralizada, fazendo com que ambas as cervejas sejam bem similares. Além disso, entende-se que a proposta foi válida por nos agregar conhecimento e também nos desafiar para descobrir as possíveis causas do resultado final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUARONE, E.;BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A. **Biotecnologia Industrial**. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, vol.4, 2001.

BAMFORTH, Charles. **Beer: Tap into the Art and Science of Brewing**. 2. ed. Oxford: Oxford Up, 2009.

BARTH, Roger. **The chemistry of beer : the science in the suds**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2013

BECK, MARCIO.; O GLOBO. **Lei brasileira permite mais de 80 tipos de substâncias químicas na cerveja**. Disponível em <<http://blogs.oglobo.globo.com/dois-dedos-de-colarinho/post/lei-brasileira-permite-mais-de-80-tipos-de-substancias-quimicas-na-cerveja.html>> Acesso em: 10 Nov. 2016

BEER LIFE. **História da cerveja**. Disponível em: <http://www.beerlife.com.br/portal/default.asp?id_texto=14>. Acesso em 7 Nov. 2016

BOULTON, Chris. **Encyclopedia of brewing**. Southern Gate: John Wiley & Sons, 2013

BRASIL. Decreto nº 6.871 de 4 de junho de 2009. **Regulamenta a lei nº. 8.918, de 4 de junho de 1994, que dispõe a padronização, a classificação, o registro, a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de bebidas** Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br /legislacao /231844/decreto-6871-09>>. Acesso em: 15 Out. 2016

BRÄU AKADEMIE. **Curso básico OFF-FLAVOURS**. Disponível em: <<http://www.brauakademie.com.br/assets/off-flavours-b%C3%A1sico.pdf>>. Acesso

em: 15 Out. 2016

COMO FAZER CERVEJA. **Como fazer 25 litros de cerveja ALE (alta fermentação)**. Disponível em:

<http://www.comofazercerveja.com.br/conteudo/view?ID_CONTEUDO=11>. Acesso em: 2 Nov. 2016

G1. **Cervejas artesanais estão cada vez mais presentes no mercado brasileiro.**

Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2013/11/cervejas-artesanais-estao-cada-vez-mais-presentes-no-mercado-brasileiro.html>>. Acesso em: 7 Nov. 2016

GOLDAMMER, Ted. **The brewers' handbook**. Clifton, Va: KVP Publishers, 1999

HUGHES, Greg. **Cerveja feita em casa**. São Paulo: Publifolha, 2014.

HOUSTON, James. **Home brewing: a complete guide on how to brew beer**. United States: Pylon Publishing, 2013

KAMINSKI, Colin; PALMER, John. **Water: A Comprehensive Guide for Brewers**. Brewers Publications, 2013

OLIVEIRA, Ana. **ANÁLISE SENSORIAL DOS ALIMENTOS**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2010

PALMER, J. J. **How to brew: Everything you need to know to brew beer right the first time**. Boulder, CO: Brewers Publications, 2006

PRIEST, Fergus G.; STEWART, Graham G. **Handbook of Brewing**. 2. ed. Boca Raton: Crc Press, 2006.

RUSSONO, Gisele. **Análise Sensorial: Decifrando a sua cerveja**. Disponível em:

<http://www.clubeer.com.br/blog/post/443-analise_sensorial_decifrando_a_sua_cerveja>. Acesso em: 15 Out. 2016

SEBRAE. **CERVEJAS ARTESANAIS: UM MERCADO PARA FICAR DE OLHO**.

Disponível em: <<http://startupsebraeminas.com.br/cervejas-artesanais-um-mercado-para-ficar-de-olho/>>. Acesso em: 7 Nov. 2016

SERVIÇO MUNICIPAL DE SANEAMENTO BÁSICO UNAÍ-MG. **Curiosidade sobre a água.**

Disponível em:

<<http://www.saaeunai.mg.gov.br/portal/wp-content/uploads/2012/03/CURIOSIDADE-SOBRE-A-AGUA.pdf>> Acesso em: 15 Nov. 2016

SOUZA, Deise Ferreira de. O CANECO. **Água Cervejeira: Propriedades da água.**

Disponível em: <<http://www.ocaneco.com.br/agua-ervejeira-analise/>>. Acesso em: 15 Nov. 2016

WHISTLER, Randy. **Um guia prático para clarificação**, 1998. Disponível em:

<<http://byo.com/stories/issue/item/81-a-practical-guide-to-lautering>>. Acesso em: 15 nov 2016

Daniel de Carvalho Albertini

Felipe de Souza Prata

Paulo Vitor Valle Manfrinatti

**Otimização de Processos Químicos Industriais pela
metodologia Lean Seis Sigma – DMAIC.**

Campinas, SP

2016

Daniel de Carvalho Albertini

Felipe de Souza Prata

Paulo Vitor Valle Manfrinatti

**Otimização de Processos Químicos Industriais pela
metodologia Lean Seis Sigma – DMAIC.**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como exigência parcial
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química, da Universidade
São Francisco – Campus Campinas
Swift.

Orientador: Prof. Dr. Mario Eusébio
Torres Alvarez.

Campinas, SP

2016

658.562 Albertini, Daniel de Carvalho.

A279o Otimização de processos químicos industriais pela metodologia seis sigma – DMAIC / Daniel de Carvalho Albertini, Felipe de Souza Prata, Paulo Vitor Valle Manfrinatti, 2016.

82 f.

Trabalho de conclusão do curso (Curso de Engenharia Química).

Orientação: Mario Eusebio Torres Alvarez.

1. Otimização. 2. Processos. 3. Lean Six Sigma. I. Prata, Felipe de Souza. II. Manfrinatti, Paulo Vitor Valle. III. Alvarez, Mario Eusebio Torres. IV. Título.

Processamento Técnico da Universidade São Francisco.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos imensamente a nossas famílias, pelo apoio nesta jornada universitária, que, com muitas dificuldades, sempre estiveram presentes. Somente com este amparo especial podemos concluir com grande êxito.

A Livia Ces, Gustavo Magalhães, e a todos da equipe de Operações da empresa Evolucionar, por nos ajudarem em diversas ocasiões na elaboração deste projeto, com dicas, conselhos e apontamentos importantes.

À Universidade São Francisco, por nos dar a oportunidade de concluir um curso com alta qualidade de ensino, com professores, em sua maior parte, excepcionais, pelo enorme valor que dão ao ensino e experiência de seus alunos.

Aos professores desta universidade, principalmente aos Professores Mário Eusébio e André Beati, por apresentarem uma enorme disposição e paciência em suas orientações, também pelo seu grande conhecimento e sabedoria em achar meios de apresentar soluções e meios para fluir o trabalho como um todo.

Gostaríamos de agradecer ao Léo, do Grima's bar, que nos proporcionou um espaço especial para relaxarmos e desfrutarmos de uma cerveja bem gelada (e cara).

Por fim agradecemos a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho e para toda a trajetória acadêmica cursada até aqui.

“O que pode ser medido, pode ser melhorado.”

Peter F. Drucker.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo abordar o uso da metodologia Lean Seis Sigma como foco na ferramenta DMAIC (Definir, Medir, Analisar, Implementar, Controlar) aplicados em processos produtivos na indústria química, integrando ferramentas da qualidade para a resolução de problemas e otimização dos processos.

Na presente revisão foram abordados dois estudos de caso da indústria química, o primeiro visando diminuir a quantidade de matéria prima na produção de leite de soja, e o segundo abordando a redução do consumo de água em uma indústria petroquímica. A aplicação da metodologia foi avaliada em cada caso e foram sugeridas algumas alterações nas aplicações.

Palavras-chave: Otimização, Processo, Lean Seis Sigma, DMAIC.

ABSTRACT

The objective of this term paper is to approach the methodology of Six Sigma focusing the DMAIC (Define, Measure, Analyse, Improve and Control) method, applying it to productives process in chemical industries integrating quality tools for the resolution and optimization of the processes.

This review we aborted two cases from chemical industries, the first one seeking to reduce the quantity of raw material used in the production of soy milk, and the second one seeking the reduction of the water consumption in a petrochemical industry. We evaluated the application of the methodology in each case and suggested some application changes.

Key Word: Optimization, Process, Lean Six Sigma, DMAIC.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVO.....	3
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3	JUSTIFICATIVAS	4
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1	OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS QUÍMICOS	5
4.1.1	SEIS SIGMA – SIX SIGMA.....	7
4.1.2	LEAN – MANUFATURA ENXUTA.....	7
4.1.3	LEAN SEIS SIGMA (LSS)	7
4.2	MÉTODO DMAIC	8
4.2.1	ETAPA DEFINIR.....	10
4.2.2	ETAPA MEDIR	11
4.2.3	ETAPA ANALISAR	12
4.2.4	ETAPA IMPLEMENTAR	13
4.2.5	ETAPA CONTROLAR	13
5	METODOLOGIA.....	15
5.1	DEFINIR.....	15
5.2	MEDIR.....	16
5.3	ANALISAR	16
5.4	IMPLEMENTAR	16
5.5	CONTROLAR.....	17
5.6	PROPOSTA DE ALTERNATIVA DE EXECUÇÃO DE PROJETO DMAIC	17
6	ESTUDO DE CASO.....	18
6.1	CASO 1	18
6.1.1	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE LEITE DE SOJA.....	18

6.1.2	APLICAÇÃO DO DMAIC AO PROCESSO.....	19
6.1.3	ETAPA DEFINIR.....	21
6.1.4	ETAPA MEDIR	23
6.1.5	ETAPA ANALISAR	25
6.1.6	ETAPA IMPLEMENTAR	26
6.1.7	ETAPA CONTROLAR	27
6.2	CASO 2.....	28
6.2.1	ETAPA DEFINIR.....	29
6.2.2	ETAPA MEDIR	29
6.2.3	ETAPA ANALISAR	31
6.2.4	ETAPA IMPLEMENTAR	37
6.2.5	ETAPA CONTROLAR	38
7	ANÁLISE DOS ESTUDOS DE CASO	40
7.1	PROPOSTA DE EXECUÇÃO DE PROJETOS DE OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS PELO MÉTODO DMAIC.....	40
7.2	ESCOPO DO PROJETO DMAIC	40
7.2.1	ETAPA DEFINIR.....	40
7.2.2	ETAPA MEDIR	44
7.2.3	ETAPA ANALISAR	53
7.2.4	ETAPA IMPLEMENTAR	59
7.2.5	ETAPA CONTROLAR	61
8	CONCLUSÃO	64
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de produção do extrato de soja.....	19
Figura 2 - Gráfico histórico do consumo de soja em 2010.	20
Figura 3 - Árvore de requerimentos do cliente.	21
Figura 4 - SIPOC do processo de produção de leite de soja.	23
Figura 5 - Capacidade do processo de produção de leite de soja.....	24
Figura 6 - Diagrama de Causa – Efeito para o Y “consumo elevado de soja”..	25
Figura 7 - Superfícies de resposta da variável de saída Brix de acordo com algumas variáveis do processo.	26
Figura 8 - Gráfico gerado pela matriz de causa e efeito (priorização dos X's), onde o eixo Y mostra o peso da priorização e o eixo X mostra as variáveis priorizadas.....	27
Figura 9 - Carta de controle do consumo de soja antes, durante e depois da realização do projeto, apurado quinzenalmente.....	28
Figura 10 - Contrato do Projeto.....	29
Figura 11 - Distribuição do consumo de água potável e desmineralizada.	30
Figura 12 - Distribuição do consumo de água potável.	31
Figura 13 - Teste da normalidade do consumo de vapor.	32
Figura 14 - Teste da normalidade do consumo de água clarificada.	32
Figura 15 - Teste da normalidade do consumo de água desmineralizada.	33
Figura 16 - Capabilidade inicial do processo.....	34
Figura 17 - Diagrama Causa – Efeito.....	35
Figura 18 - Priorização dos X's para utilizar na Matriz Esforço – Impacto.	36
Figura 19 - Distribuição dos X's na Matriz de Esforço – Impacto.....	36
Figura 20 - Priorização dos X's do processo.....	37
Figura 21 - Gráficos de controle para verificação do consumo diário das águas	38
Figura 22 - Redução do consumo de águas.....	39
Figura 23 - Capabilidade do processo em controle.....	39
Figura 24 - MATRIZ QFD.....	41
Figura 25 – SIPOC.....	42
Figura 26 - Matriz ARMI.	43
Figura 27 - Fluxograma.....	46

Figura 28 - Matriz Causa – Efeito.....	47
Figura 29 - Matriz Causa-Efeito.....	48
Figura 30 – Matriz Esforço – Impacto.....	48
Figura 31 – Gráfico de Pareto	50
Figura 32 - Normalidade do Processo.....	51
Figura 33 - Nível Sigma.....	53
Figura 34 - Análise da Árvore de Falhas.....	54
Figura 35 - Fluxograma pós otimização.....	57
Figura 36 - Gráfico do Funil.....	58
Figura 37 - Solução de Proposta simples.....	61
Figura 38 - Carta Controle.....	62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Legenda do fluxograma.....	45
Tabela 2 - Legenda da capacidade de processos.....	52
Tabela 3 - Capacidade Sigma.....	52
Tabela 4 - Análise do Modo e Efeito de Falha.....	56
Tabela 5 - 5W2H.....	60

SIGLAS

Árvore CTQ – Árvore crítica da qualidade;

CEP – Controle estático do processo;

Cpk – Capacidade do processo;

DFSS – Design of Six Sigma;

DMAIC – Definir, medir, analisar, implementar e controlar;

DMADV – Definir, medir, analisar, design e verificar;

DOE – Planejamento experimental;

LSS – Lean Six Sigma;

FMEA – Modos de falha e análise de efeitos;

FTA – Árvore de falhas;

PDCA – Planejar, desenvolver, checar e agir;

Ppk – Performance do processo;

KPI – Indicador chave do processo;

POP – Procedimentos de operação padrão;

QFD – Matriz de desdobramento da função da qualidade;

Matriz ARMI - Aprovador, recursos, membros e informados;

MSA – Análise de sistemas de medição;

NPR - Número de prioridade de risco;

SIPOC – Fornecedores, entradas, processos, saídas e clientes;

VOC – Voz do cliente;

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a indústria química vem passando por muitas transformações pela alta demanda da sociedade e de outros setores industriais - reflexo da globalização, desenvolvimento de tecnologias, aberturas de mercados e da comunicação (CARRARA e MEIRELLES, 1996).

Com a globalização e alta da demanda de consumo dos produtos produzidos pela indústria química, houve aumento da produção para atender aos clientes, assim surgiu a necessidade de construir mais plantas produtivas para obter os resultados desejados. Porém, essa ideia gerava um custo muito elevado causando inviabilidade do projeto, ou até mesmo a falência por mau investimento. Então surgiu a dúvida: como iriam aumentar a produtividade sem investir? Assim, as industriais começaram a olhar para os processos internos buscando alternativas de produtividade. Iniciaram as otimizações em seus processos. Um dos pioneiros dessa visão de melhorias foi à empresa Motorola juntamente com seu engenheiro e criador dessa metodologia, Bill Smith. Na década de 80 criou a metodologia Lean Seis Sigma (LSS), a qual buscava a redução de desperdícios da empresa, que chegavam a aproximadamente 900 milhões de dólares ao ano. Logo após, outras empresas, sabendo do sucesso dessa nova metodologia, começaram a aplicar em suas indústrias como, por exemplo, a General Electric (GE), que foi um caso de sucesso dessa nova metodologia, e o sistema Toyota, que adaptou e melhorou a mentalidade do Seis Sigma. Essa metodologia tem como intuito satisfazer clientes internos e externos com mudanças significativas melhorando produtos, processos e serviços. Lean Seis Sigma é uma metodologia que aplica conceitos estatísticos usando ferramentas que analisam, identificam e solucionam problemas com coletas e tratamentos de dados do processo. A simbologia sigma origina-se da variabilidade que indica a o nível da qualidade na empresa. Sendo assim, quanto maior o sigma, menor será o desvio da empresa (PORTAL ADMINISTRAÇÃO, 2016).

O Seis Sigma contempla duas metodologias:

1) O Lean Six Sigma DMAIC (LSS – DMAIC), o DMAIC é um acrônimo das palavras em inglês "define", "measure", "analyze", "improve" e "control", que querem dizer, em língua portuguesa: definir, medir, analisar, melhorar e controlar;

2) O Design For Six Sigma DMADV (DFSS – DMADV), sendo DMADV, outro acrônimo das palavras em inglês "define", "measure", "analyze", "design" e "verify", que em português seriam: definir, mensurar, analisar, desenhar e verificar.

A metodologia DFSS desenvolve projetos de novos produtos, serviços ou bens, e processos, utilizando metodologias estatísticas e de engenharia. A LSS desenvolve projetos de melhorias contínuas em processos, utilizando o modelo DMAIC (ABRAHAM, 2007).

Hoje em dia o foco de grandes indústrias é redução de custos sendo investidas grandes quantidades de dinheiro na pesquisa e no desenvolvimento da mesma. As empresas que não utilizam estas metodologias e modelos acabam desorganizadas, perdendo tanto dados importantes do processo como oportunidades de aumentar a receita da corporação, se distanciando, assim, de obter grandes lucros.

Neste trabalho é apresentada a revisão desta metodologia e a análise de estudos de casos mostrando outra visão da execução do modelo LSS – DMAIC passo a passo para a indústria da transformação.

2 OBJETIVO

Objetivo Geral do trabalho é o estudo teórico da eficiência do método DMAIC na otimização de processos e melhoria contínua na indústria da transformação e a proposta de um roteiro de projeto DMAIC.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho tem como objetivo específico o estudo teórico sobre eficiência do método DMAIC e posteriormente demonstrar a eficácia e desenvolver uma nova proposta de execução de um projeto desenvolvido com a metodologia LSS – DMAIC para a indústria química.

Para atingir o objetivo geral e os objetivos específicos deverão ser alcançados etapa por etapa, tais como a pesquisa sobre a metodologia Lean Seis Sigma, a revisão sobre método DMAIC, o estudo Teórico sobre dois estudos de casos, a proposta de um novo modelo de execução do projeto DMAIC, proposta de inserção de uma nova matéria de otimização de processos no curso de Engenharia Química através da conclusão da eficiência do método.

3 JUSTIFICATIVAS

O trabalho mostra uma nova visão, gerenciamento e execução da otimização de processos na indústria. O motivo do desenvolvimento deste trabalho é demonstrar sequencialmente, o passo a passo da execução de um estudo de caso do projeto de melhoria com a metodologia DMAIC. Este trabalho orienta o engenheiro químico a realizar as melhorias com levantamento de dados variáveis do processo e a tratá-los de uma forma contemporânea e com eficiência elevada.

Cada vez mais os processos buscam a redução de custos através da perda zero, pois diversas indústrias medem seus objetivos baseado na obtenção de ganhos financeiros, uma vez que falhas de processos impactam diretamente no custo da não qualidade.

O método DMAIC para resolução de problemas vem sendo largamente implementado nas indústrias devido a sua eficiência na busca da causa-raiz do problema.

Além da identificação da causa-raiz do problema, podem-se levantar três principais entregas do DMAIC padrão, resultado e conhecimento: etapas dos processos a serem seguidos, os resultados finais e também a integração do conhecimento entre os membros direta e indiretamente envolvidos com o projeto.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS QUÍMICOS

A engenharia, além de desenvolver novos processos, também desenvolve projetos de otimização de processos, com novos métodos ou aplicação de métodos já existentes, buscando redução de custos e melhoria do sistema.

Desde o início da revolução industrial o crescimento e desenvolvimento das indústrias se deram em um ritmo muito acelerado. Ao longo da era contemporânea, com o aumento na concorrência no mercado internacional, as indústrias tiveram que buscar um novo caminho para conseguir destaque no mercado. O diferencial que as indústrias buscaram oferecer para os consumidores foram produtos com melhor qualidade, em que o produto fornecido não só atende uma necessidade como também possui materiais de melhor qualidade, maior durabilidade, entre outras características (BERTOLINO, 2010).

Após o período inicial na busca por maior qualidade nos produtos fornecidos as indústrias se depararam com um novo problema. Com o aumento da qualidade dos produtos seu valor agregado se elevou drasticamente comparado ao mesmo produto com qualidade inferior. Dessa forma, apesar de sua qualidade ser maior, este perde espaço no mercado internacional devido ao seu alto custo (GOMES, 2004).

Quando analisado esse novo cenário foi necessário buscar novas estratégias para tornar um produto de maior qualidade mais competitivo no mercado. A partir dessas estratégias surgiram estudos específicos para aprimorar os processos produtivos industriais. Os principais aspectos abordados nas melhorias desses processos são o aumento de produtividade, a redução custos na produção e a redução no consumo de matérias-primas no processo produtivo (JOHNSON e WEINSTEIN, 2004).

O desenvolvimento dessas metodologias para gerir melhores produtos com menores custos acaba por resultar em uma maior lucratividade para as próprias empresas, uma vez que um cliente satisfeito tende a continuar a consumir seus produtos.

Para que o sistema de gestão de processo seja eficiente, o uso de tais metodologias voltadas à gestão da qualidade de processos necessita ser implementado. Com o emprego de métodos de gestão da qualidade, o uso de indicadores para dimensionar e quantificar fatores dos processos é essencial. Outro ponto chave a ser mencionado neste sistema é a padronização de todas as etapas produtivas, dessa forma minimizando a ocorrência de problemas inesperados (SILVA e FERREIRA, 2012).

Como o processo da qualidade tende a um aprimoramento contínuo, nunca estagnando, o desenvolvimento de novas ferramentas para obter resultados mais eficazes se faz necessário. Dentre as diversas ferramentas existentes, duas que tem grande relevância e grande aceitação são o PDCA e Seis Sigma (GOBIS e CAMPANATTI, 2012).

O sistema de melhorias PDCA, é um acrônimo das palavras Plan, Do, Check e Act, uma ferramenta de melhoria contínua, ou seja, mesmo após a implantação de melhorias no processo, a verificação da eficácia de tais medidas pode gerar novas análises de melhorias futuras. A ideia fundamental do sistema é o aprimoramento contínuo. O processo é composto por quatro etapas: Planejar (Plan), estudar um processo e planejar seu aprimoramento; Fazer (Do), implementar a mudança; Verificar (Check), observar efeitos e Agir (Action), estudar os resultados (GOBIS e CAMPANATTI, 2012).

Segundo NUÑEZ (2016) a otimização de processos a partir de métodos é muito importante para a engenharia, experimentos científicos e fatores econômicos. Por vários motivos, existe a necessidade de otimizar condições dos projetos e das operações de sistemas industriais, buscando melhor desempenho, segurança, processo rentável, eficiência energética e confiabilidade. Muitas variáveis nestes processos industriais a otimização pode ser muito desafiadora.

Segundo PERLINGEIRO (2005), otimizar processos consiste em torná-los ótimos ou buscar o ótimo – otimização é a busca da solução ótima. No campo da matemática dedicado ao desenvolvimento de métodos, o termo otimização refere-se à eficiência da determinação de extremos de funções variáveis.

A ferramenta Seis Sigma, por sua vez, é uma metodologia baseada no uso de métodos estatísticos para realizar a análise de problemas e situações de um processo a serem investigadas para possíveis melhorias ou redução de custos.

4.1.1 SEIS SIGMA – SIX SIGMA

A metodologia Seis Sigma é a junção de ferramentas e estratégia para melhoria e diminuição da variabilidade do processo. É uma metodologia eficiente, consequentemente reduzindo custos e gerando economia, aumentando assim a lucratividade empresa (ROY et al, 2013; LIU; LI, 2011).

Segundo WERKEMA (2012), o “Seis Sigma” é uma estratégia gerencial disciplinada, sendo esse fator o ponto chave da aplicação da metodologia, com decisões tomadas em levantamento de dados estruturado com o método DMAIC de forma comprometida com a liderança, destacando entre outras metodologias de melhoria de processos.

O papel do “Seis Sigma” dentro das empresas é mais coerente, deixando de ser somente uma ferramenta técnica para ser inserida dentro da cultura de excelência operacional. Essa cultura da excelência da metodologia Seis Sigma é refletida não somente em processos, mas em todos os setores de uma corporação. Todo projeto planejado em um sistema de processos possui variabilidades e criando bancos de dados estatísticos desta variabilidade é possível a entender a difusão do “Seis Sigma” nas indústrias (GALVANI; CARPINETTI, 2013; ANTONY et al, 2012).

4.1.2 LEAN – MANUFATURA ENXUTA

Lean Manufacturing ou Manufatura Enxuta é uma ferramenta com o objetivo de eliminar falhas e desperdícios, otimizando processos e recursos, atendendo às necessidades dos clientes e ao final obtendo uma maior geração de valor ao cliente. Uma metodologia baseada em processos e análises estatísticas, que otimiza processos em que se está atuando e todas as áreas que tenham interface.

4.1.3 LEAN SEIS SIGMA (LSS)

O projeto LSS – DMAIC necessita de pessoas para o desenvolvimento dentro da indústria. Existe uma hierarquia a ser respeitada, uma vez que os níveis gerenciais devem ser fortes apoiadores do projeto.

Segundo WERKEMA (2008), a hierarquia tem a seguinte formação: inicia-se pelo patrocinador do projeto (Sponsor), passando então pelo dono do processo, que tem as decisões mais importantes (Champion), em seguida pelo Master Black Belt, que é o membro com maior conhecimento da metodologia DMAIC, sendo o apoio para outros Belts do projeto, em seguida o líder do projeto Black Belt. Abaixo do líder há os Green Belts, que também podem ser líderes de projeto ou membros da equipe de melhoria e finalmente Yellow Belts e White Belts, que fazem parte da equipe de melhoria em todos os setores com devidas tarefas.

4.2 MÉTODO DMAIC

O método DMAIC (Definir, Medir, Analisar, Melhorar e Controlar) é um clássico processo “Seis Sigma” para resolução de problemas. Um roteiro interativo, que resulta em um projeto estruturado e orienta para melhoria de processos, fácil de entender, definido pelas cinco etapas citadas acima. Os gerentes de projetos e especialistas em “Seis Sigma” aplicam as etapas e ferramentas de análise apropriadas no âmbito de cada etapa, para analisar e melhorar métricas-chaves de um processo. As métricas são estabelecidas, variações são estudadas e reduzidas e assim processos são otimizados. O resultado é o melhor desempenho, menores erros e maior produtividade e eficiência.

As etapas DMAIC são a espinha dorsal de qualquer projeto de melhoria, as mesmas fazem sentido, são fáceis de entender e são lógicas na sua sequência. As etapas permitem que as equipes definam o escopo do projeto, meçam o processo atual, analisem as causas dos problemas e suas ineficiências, testem e verifiquem as melhorias e implementem as alterações.

Para redução de custos, busca da melhor eficiência e um sistema mais seguro, a empresa Boston Scientific Heredia Amplatz Super Stiff Guidewires adotou metodologia DMAIC para alcançar seus objetivos e superar outra empresa farmacêutica, buscando a melhor eficiência de seus equipamentos. O acrônimo DMAIC pode ser usado com outras ferramentas, como uma caixa de ferramentas e sendo um sistema independente. Ambas as equipes de projetos acima viram grande vantagem em usar DMAIC para atingir suas metas. A Boston Scientific teve com o objetivo de melhorar a eficiência, aumentar a segurança e economizar US \$ 100.000/ano. Para a empresa farmacêutica, a equipe com um líder Black Belt

melhorou a eficácia das máquinas em aproximadamente 16% com metodologia DMAIC, resultando na economia de 2 milhões de euros. DMAIC é uma ferramenta poderosa, porém, deve-se tomar cuidado, pois não é uma ferramenta para todos os projetos segundo Quality Mag (2016).

Segundo NANDI et al (2013), estudos sobre DMAIC (Seis Sigma) têm sido realizados para comprovar a eficiência da metodologia nos setores de pesquisa e desenvolvimento. Nesse estudo, foi analisado e proposto um processo para implementação do DMAIC (Seis Sigma) para produção de larga escala de Penicilina G e posteriormente sua conversão em 6-aminopenicilânico(6-APA). Considerou-se a maioria das estratégias para validação do processo e integração do DMAIC na produção da penicilina G. O “Seis Sigma”, segundo esse estudo, pode ser efetivamente usado como parte do sistema de qualidade total para produção em larga escala de penicilina G e, após, para sua conversão em 6-APA.

Segundo CHABUKSWAR (2011), PUCC é o processo de compreensão do controle e capacidade, um processo de circuito fechado interativo com melhoria contínua, com a metodologia DMAIC nas três fases. PUCC é um processo que roda em torno de três pilares do controle de processos, capacidade do processo e processo de compreensão, tendo resultado em um processo mais capacitado e robusto.

O objetivo do estudo “Seis Sigma” (DMAIC) de comprimidos de Cloridrato de Ranitidina é atingir o máximo de eficiência da fabricação de comprimidos pelo processo atual, buscando descobrir maneiras de melhorar e modificar o processo, com a qualidade total. A aplicação do DMAIC aumentou a capacidade de processo melhorado da fábrica, com um rendimento mais eficiente, devido à diminuição da variação reduzida, redução da espessura dos comprimidos, diminuição das paradas de linhas da embalagem e redução do retrabalho em 50%. Os resultados obtidos com aplicação do DMAIC obtiveram também processo mais padronizado e redução de custos aproximadamente de USD\$1.500.000 (dólares americanos) por ano, com rendimento global de 30% e ganho da melhoria da qualidade dos produtos mundialmente.

Outro estudo mostra a pesquisa da metodologia Lean Seis Sigma (DMAIC) em um projeto de melhoria contínua no setor agroindustrial, com objetivo de reduzir a variabilidade e aumentar a eficiência da produção de leite de soja em um indústria de bebidas utilizando ferramentas Lean Manufacturing e Seis Sigma. Os resultados mostraram que houve redução da variabilidade dos dados operacionais de consumo de soja na produção, reduzindo os custos e perdas dentro da organização. DMAIC mostrou resultados efetivos dentro de projetos de melhoria contínua, podendo ser aplicável em outros setores da empresa (PERACCHI, 2014).

O uso de metodologias voltadas para a melhoria de processos iniciou por volta da década de 80, onde a disputa por qualidade e produtividade no mercado atingiu novos patamares. A finalidade da metodologia é melhoria dos processos e redução de custo. Em um artigo sobre gestão de projetos, em que foi aplicada a metodologia DMAIC, é apresentado um estudo de caso em que a aplicação da metodologia DMAIC trouxe bons resultados no processo de uma indústria do ramo automotivo. No caso em questão, tratava-se da dificuldade em obter peças com a devida qualidade requerida para seu processo produtivo, tendo sido levados em conta na avaliação do estudo a qualidade requerida, possíveis novos fornecedores e a logística envolvida nessa operação. Como resultado da aplicação da metodologia, houve um aumento no conhecimento dos processos envolvidos na produção, e a integração de profissionais de diversas áreas da indústria proporcionou uma maior confiabilidade nos resultados obtidos e maior qualidade no produto produzido (CLETO e QUINTEIRO, 2011).

4.2.1 ETAPA DEFINIR

A Etapa Definir é uma das principais fases do desenvolvimento do projeto de melhoria de processos. São definidos os passos iniciais do projeto com as premissas da empresa do ano (estratégia da empresa), objetivos e metas, bancos de dados do processo a melhorar (Histórico), relatórios sobre o problema, valor do investimento disponível, requisição dos clientes, cronograma e definição das equipes e interfaces envolvidas. Para que todos indicadores de cada parte sejam eficientes, a etapa contempla várias ferramentas que auxiliam a equipe ao decorrer do projeto, entre elas: Árvore CTQ (Características críticas à qualidade), diagrama de afinidade, Sipoc, Gráfico de Gantt e Voz do Cliente (VOC).

Segundo SILVEIRA (2013), a Etapa Definir tem como objetivo a definição do projeto de melhoria de grande impacto e das métricas que impactaram no resultado do projeto. São definidos os problemas ligados ao processo, definição das metas e o escopo do projeto (Project Charter ou Contrato do Projeto). Para que o projeto tenha sucesso é importante ter as informações dos problemas de maneira quantitativa, ou transformar as mesmas em dados numéricos, pois indicadores (KPI) são utilizados ao longo do projeto. É preciso definir os problemas a serem estudados, entender seu impacto e definição do KPI necessário para um processo ideal.

4.2.2 ETAPA MEDIR

Uma etapa crucial e importantíssima para o desenvolvimento do projeto, em que se determina o foco por meio de mapeamentos do processo (Fluxogramas), mapeando fatores que não agregam valor ao mesmo. Com a coleta de dados, verifica-se nessa etapa a precisão e robustez das condições do processo, medindo a influência dos parâmetros de suas entradas e saídas. Dentro dessa etapa existem ferramentas que auxiliam a medição, que podem ser Diagrama de Ishikawa (Diagrama Causa – Efeito), Flowchart, Análise de Sistemas de Medição (MSA), Carta de Controle, Gráficos de Pareto e Histogramas.

A Etapa Medir, também chamada de Etapa Mensurar, tem como objetivo a coleta de dados para demonstrar a situação atual do processo. É importante identificar os dados apropriados deste e a coleta de dados tem que ser suficiente, de maneira que, uma vez que as melhorias são feitas os resultados podem ser verificados empiricamente. É necessário criar um mapa detalhado do processo, incluindo documentações de variações do processo atual. A partir dessa aplicação, a equipe do projeto pode começar a verificar alguns problemas que afetam a eficiência do processo (WIESENFELDER, 2010).

No processo atual, a Etapa Medir trata os dados do processo que estão em vigência, validando dados levantados e estabelecendo uma linha base com relação ao desempenho. Durante a Etapa Medir podem-se utilizar algumas ferramentas importantes, como gráficos de tendência, pareto, fluxograma e ferramentas de capacidade. Na fase definir são determinados os KPI (indicadores) do projeto; já na Etapa Medir, metas e variáveis serão analisadas, implicando nos resultados desejados (SILVEIRA, 2013).

4.2.3 ETAPA ANALISAR

Com o processo mapeado e com todos dados coletados, essa etapa faz uma análise profunda sobre os dados coletados, a fim de investigar a principal variável do processo, definindo a Causa – Raiz dos problemas e avaliando possíveis soluções.

A Etapa Analisar, segundo CHAHADE (2009), é a etapa crucial e mais longa do projeto total de melhoria do “Seis Sigma”, que obtém as respostas para os problemas. As conclusões sobre o problema e os testes hipóteses para confirmação das falhas rastreadas são realizados durante essa etapa.

Essa etapa utiliza-se muitas ferramentas estatísticas, como Brainstorming, Diagrama de Ishikawa (Diagrama Causa – Efeito) e DOE (Design of Experiments ou Planejamento de Experimentos), sendo que essa ferramenta para processos químicos é uma das mais indicadas para projetos de otimização.

4.2.3.1 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO - DESIGN OF EXPERIMENTS (DOE)

Planejamento de Experimentos (DOE) é um método estatístico sistemático para determinar a relação entre as variáveis que afetam processo. Em outras palavras, ele é usado para encontrar relações de causa e efeito. Esta informação é necessária para gerir entradas do processo, a fim de otimizar o processo reacional. Compreender DOE exige, primeiro, conhecimento de algumas ferramentas estatísticas e conceitos de experimentação. Apesar de um DOE poder ser analisado em muitos programas de software, como o programa Minitab, é uma importante ferramenta para os engenheiros químicos.

CUNHA (2005) descreve o processo e as intervenções do experimento na indústria de celulose e papel na recuperação química. O experimento contempla anteriormente a matriz experimental, formada por três fatores de controle (temperatura do licor negro, pressão do licor negro e pressão do ar primário) com níveis de cada um. A taxa de emissão de material particulado foi definida como resposta variável a ser pesquisada. Os valores foram obtidos através da medição isocinética para os 20 ensaios, os resultados foram obtidos pelo software Minitab 13, DOE (Design Of Experiments) e Metodologia de Superfície de Resposta (SRM) como análise estatística.

O estudo de caso em questão trata-se de uma indústria que necessita realizar o processo de secagem na matéria-prima produzida para atingir uma especificação interna ou de clientes externos. A necessidade de aplicação da metodologia de otimização surgiu após concluir que o processo apresentava falhas, uma vez que durante o processo de pesagem se perdia parte da matéria-prima reagindo com o calor do dessecador, o tempo do processo era extenso e o custo envolvido na operação era elevado. Através da análise envolvida na otimização, foi definido arbitrariamente quais parâmetros eram mais relevantes no processo e poderiam ser melhorados. Os parâmetros analisados, por ordem de interesse: produtividade, perda de matéria-prima e porcentagem de umidade. A análise foi realizada através de um projeto fatorial 2k e a análise estatística dos dados obtidos nos experimentos foram realizadas por um modelo de regressão. Por fim, utilizou-se na otimização multivariada uma função objetivo, onde foram considerados os custos de má qualidade e custos produtivos. Os resultados obtidos com a aplicação da metodologia de otimização multivariada foram alcançados, resultando em uma economia de recursos financeiros e de materiais (UNTERLEIDER e CATEN, 2010).

4.2.4 ETAPA IMPLEMENTAR

Com as causas já identificadas, essa etapa consiste em implementar as melhorias levantadas, que vão garantir que as metas definidas na Etapa Definir sejam alcançadas (Indicadores).

Segundo WIESENFELDER (2010), a Etapa Implementar, também chamada de Etapa Melhorar, envolve o estabelecimento de um meio de combater as causas profundas. Técnicas envolvem brainstorming, FMEA (Modos de Falha e Análise de Efeitos) e controlar o plano de melhoria. Os mesmos dados que foram obtidos durante Etapa Medir para estabelecer a linha de base são novamente recolhidos após melhorias estão no lugar, e técnicas de análise de dados e gráficos são usadas para confirmar que o desempenho tem de fato melhorado o suficiente para atender o objetivo do projeto.

4.2.5 ETAPA CONTROLAR

Para garantir a sustentabilidade do processo, essa etapa consiste em controlar a melhoria implementada em todo o processo, a curto e longo prazo,

através de padronização, sistemas controlados e calibrados, treinamentos, capacidade do processo, cartas de controle e Ciclo PDCA (Planejar, fazer, Checar e agir).

Segundo COLOÇO (2014), nesta etapa a equipe avalia se o objetivo foi alcançado por meio de análise dos resultados. Ações de controle são implementadas para que o problema volte ao estado anterior, assegurando a eficiência alcançada no fechamento do projeto. Se os resultados das análises estiverem dentro dos indicadores colocados no início do projeto e se todos os parâmetros forem alcançados, o processo está sob controle e o projeto finalizado. Entretanto, se não os indicadores não forem atingidos, retorna-se à Etapa Medir, iniciando novamente o processo.

Após a implementação das soluções para os problemas identificados no processo, os objetivos traçados devem ser alcançados. Para garantir a durabilidade dos resultados obtidos através das soluções implementadas é necessário padronizar as operações dos processos, através de procedimentos de operação padrão (POP), monitoramentos e treinamentos. (PARAST, 2011)

5 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho baseia-se no estudo teórico de dois estudos de caso, verificando a execução e gerenciamento de um projeto de melhoria contínua do método DMAIC, de forma dinâmica com auxílio de ferramentas estatísticas e da qualidade e ao final uma proposta de alternativa de execução do projeto.

O desenvolvimento do trabalho foi em forma de etapas postas pela metodologia DMAIC e, ao final, estudo teórico de dois estudos de caso já aplicados, com auxílio de ferramentas como Minitab, visando à redução de custo com ganhos financeiros para empresa. Ao final do trabalho foi dada a alternativa de roteiro de execução do projeto com outras ferramentas que executam os estudos de caso mais completo.

A estrutura do trabalho foi dividida de acordo com as cinco etapas da metodologia DMAIC e um tópico sobre o estudo de caso:

1. Definir;
2. Medir;
3. Analisar;
4. Implementar;
5. Controlar;
6. Proposta de Alternativa de execução de Projeto DMAIC

5.1 DEFINIR

Esta etapa consiste no estudo teórico de dois estudos de caso, a partir da definição da equipe do projeto de melhoria do processo a ser escolhida, como: a definição do problema a partir de ferramentas da qualidade levando em consideração a receita e estratégia já definidas pela empresa; como abordar entrevistas com clientes; a definição do escopo do projeto, que seria o contrato de projeto; as formas de recolhimento de informações do projeto sistematizadas e organizadas; e a geração dos indicadores do processo para ser implementadas ao final do projeto.

5.2 MEDIR

Nesta etapa foi realizado o estudo teórico de dois estudos de casos. Essa parte orienta a coleta de dados sobre a situação atual do processo e sobre como tratá-las para tirar informações mais concretas e reais, bem como orientou o mapeamento de processos através de fluxograma, com auxílio de ferramentas estatísticas e da qualidade para medição do processo atual, validando os dados e tornando-os confiáveis para melhor análise na próxima etapa.

No trabalho, transmitiu-se aos engenheiros o contato com a parte operacional do projeto, coletando dados do processo atual e investigando a falha que está mapeada, preparando o projeto para a Etapa Analisar. O engenheiro pode auxiliar essa coleta com várias ferramentas, sendo uma etapa crítica. O estudo é mais longo que a etapa definir, pois o engenheiro terá que se planejar de acordo com o processo e a demanda que a fábrica tem. As ferramentas têm como objetivo coletar dados da forma mais precisa e organizada.

5.3 ANALISAR

A Etapa Analisar abordou o estudo teórico dos casos, determinando, a partir de ferramentas, as causas de cada problema encontrado. A forma de analisar o processo é voltada para identificar maneiras de eliminação das falhas do sistema atual e também formas de eliminar as Causas – Raízes. A partir de ferramentas, as variações serão identificadas por meio de, por exemplo, Planejamento de Experimentos (DOE), análise de regressão linear, análise de variações, teste de hipótese, etc.

Esta é uma das etapas mais importantes do projeto todo, em que serão analisados todos os dados obtidos, para aplicações de soluções em um estudo de caso. As ferramentas de análises serão descritas conforme são executadas, sendo muito importantes especialmente quanto à análise de processos reacionais químicos.

5.4 IMPLEMENTAR

A partir do estudo teórico dos de casos foi analisada a eficiência da Etapa Implementar e apresentado ao engenheiro como avaliar e propor soluções para cada causa encontrada. Também serão abordadas: a validação da melhoria a partir

de métodos estatísticos, a forma de gerenciamento do planejamento e a gestão da implementação do projeto da nova abordagem do processo, bem como a elaboração de planos de ações para a normalidade de o processo ser ideal. Algumas ferramentas foram explicadas para que sejam aplicadas como, por exemplo, cartas de controle que evidenciem se o processo está sustentável, mostrando resultados da situação do processo após implementação do projeto.

5.5 CONTROLAR

Nesta etapa demonstramos a forma de documentar e desenvolver práticas padrões e monitoramento das melhorias. Também será demonstrada a criação de processos para atualização de procedimentos, a confirmação dos indicadores desenvolvidos na Etapa Definir.

5.6 PROPOSTA DE ALTERNATIVA DE EXECUÇÃO DE PROJETO DMAIC

Nesta parte foi proposta uma nova forma execução de projeto DMAIC de como realizar um projeto com maior eficiência e com novas ferramentas que auxiliam em cada etapa do projeto.

6 ESTUDO DE CASO

6.1 CASO 1

O artigo publicado na Revista de Produção Industrial e Serviços trouxe a aplicação da metodologia Lean Seis Sigma em um processo industrial de leite de soja. Este foi desenvolvido para conclusão da Especialização em Produção Industrial e Sustentabilidade de Processo pela aluna Andréia Cristina Peracchi Oro (Oro e Morales, 2014).

Neste estudo de caso, Oro e Morales, elaboraram um estudo teórico da metodologia DMAIC em uma indústria de produção de extrato de soja, que tinha como objetivo otimizar processos operacionais e reduzir custos com a matéria prima.

6.1.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE LEITE DE SOJA

“– O processo de produção do leite de soja está apresentado na

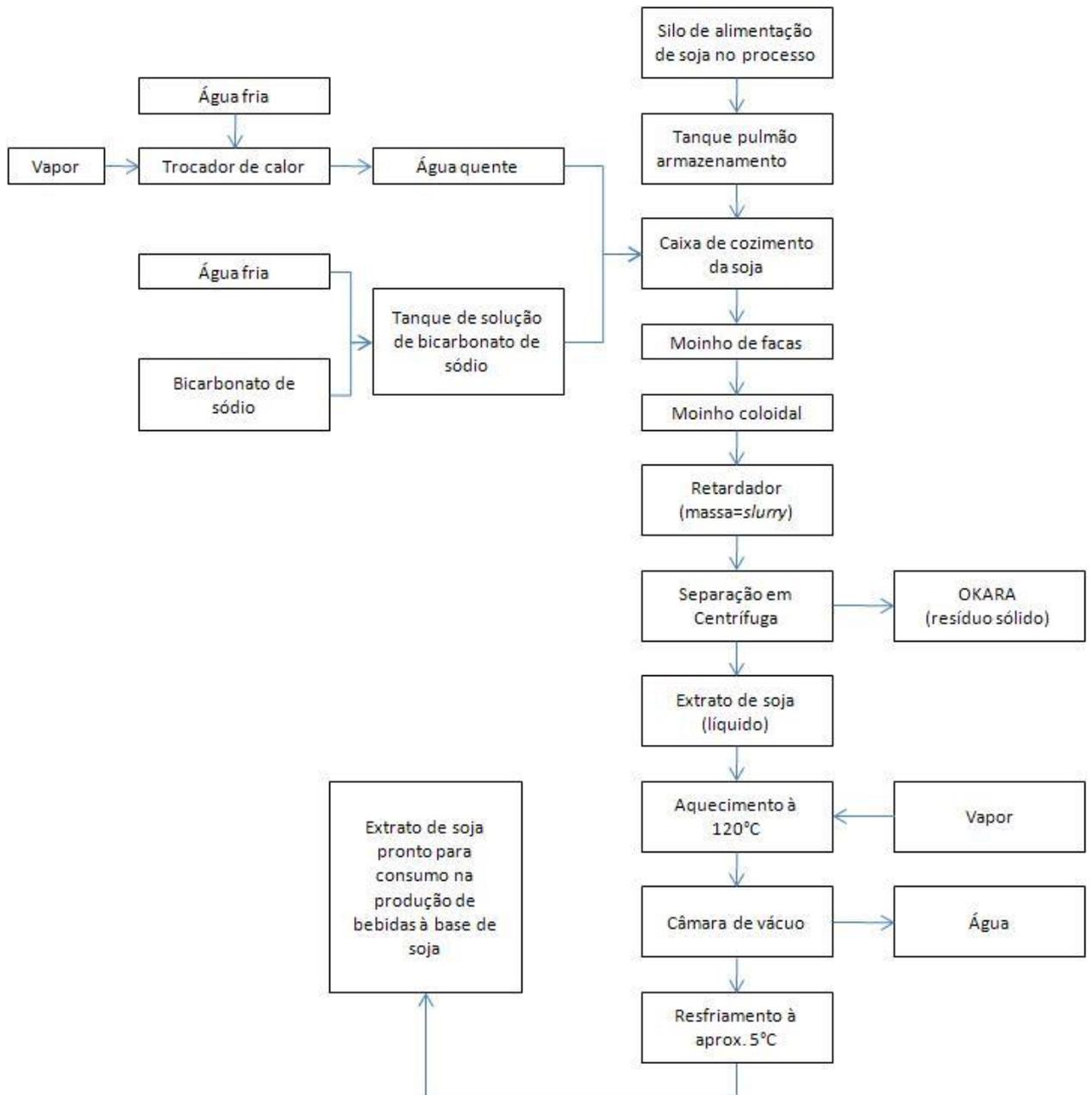
Figura 1. Inicialmente o processo é alimentado com soja em grãos, à qual são adicionados água quente e bicarbonato de sódio. Esta etapa é necessária para hidratar o grão e prepará-lo para sua passagem na etapa posterior (moagem).

Os grãos já hidratados passam por um moinho de facas e logo em seguida por um moinho coloidal (estator-rotor), onde têm sua área superficial aumentada, facilitando a remoção da proteína da soja para a fase líquida. O *slurry*, como é chamada a massa de soja moída que sai dos moinhos, segue para um retardador, onde se completa a migração da proteína da soja para o líquido.

Após a etapa do retardador, o *slurry* passa por uma centrífuga decanter para que a fase sólida (resíduo sólido chamado de *okara*) seja removida e reste apenas a fase líquida de interesse, o leite de soja.

Para finalizar o processo, o leite de soja é aquecido à alta temperatura para inativação de enzimas que promovem alteração sensorial” (Oro e Morales, 2014).

Figura 1 - Processo de produção do extrato de soja.



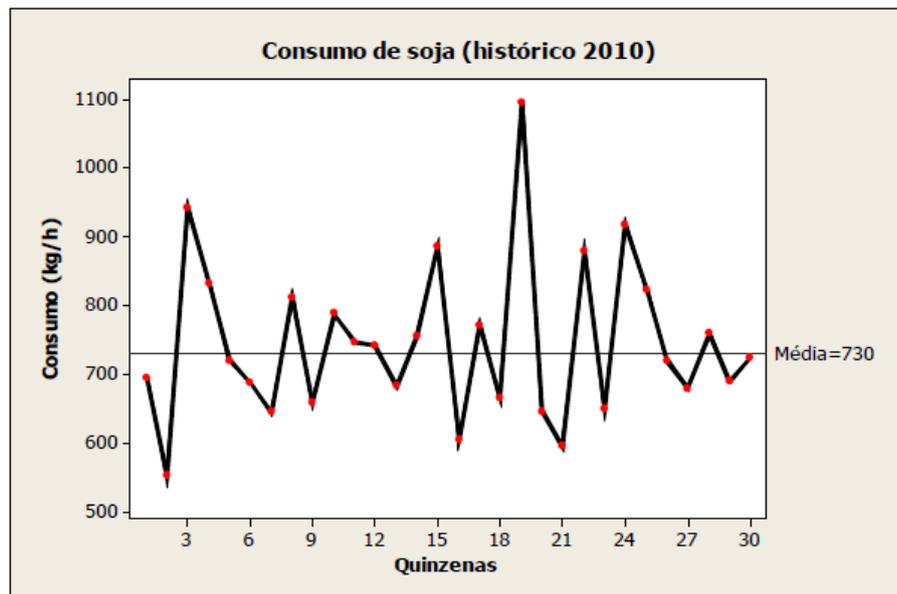
Fonte: (Oro e Morales, 2014).

6.1.2 APLICAÇÃO DO DMAIC AO PROCESSO

O processo de produção de leite de soja foi projetado para produzir 3000 L/h de leite de soja, com consumo de 600 kg/h de matéria prima (soja), com teor de proteína final de 4%. Porém, o processo atual consumia 730 Kg/h para obter 3000 L/h, com mesmo teor de proteína citada acima. Para confirmação dos dados do processo atual, os membros do projeto utilizaram um histórico de consumo médio,

como pode ser visualizado na Figura 2, que a cada quinze dias foram coletados dados para observar a variabilidade do processo.

Figura 2 - Gráfico histórico do consumo de soja em 2010.



Fonte: (Oro e Morales, 2014).

Observou-se que o processo tinha uma variabilidade muito alta no consumo de soja, justificando o projeto de melhoria, como demonstrado na Figura 2 através de uma carta de controle.

O controle estatístico do processo, conhecido também como CEP, é uma ferramenta estatística usada em processos que permite a visualização da variabilidade do mesmo, uma ferramenta de inspeção, verificando causas de variabilidade, fatores que não são naturais e que prejudicam a qualidade do produto final. Essa ferramenta pode ser também um indicador de confiabilidade do processo e do custo que está sendo produzido.

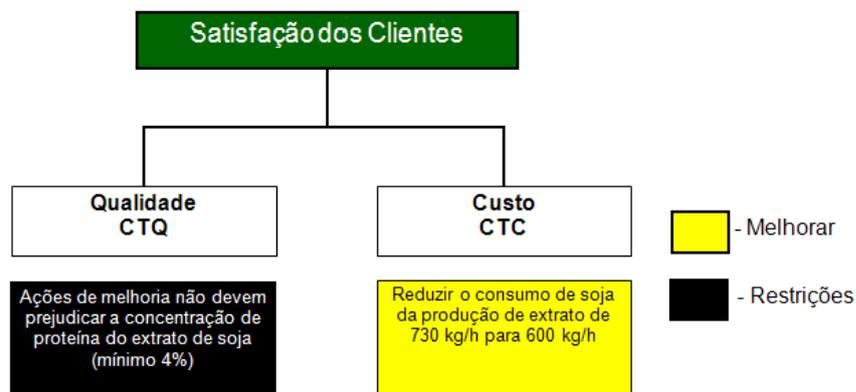
Trata-se de uma ferramenta muito poderosa de coleta e análise de dados, com objetivo de melhoria do processo, buscando eliminação de causa de variações; uma ferramenta versátil, que pode ser utilizada em vários tipos de processos (SANTOS et al, 2009).

Dentro das premissas da otimização, clientes internos solicitaram que não houvesse alteração da qualidade do produto final, em fatores de qualidade físicos e químico, como brix, pH, teor de proteína, e com uma vazão de saída de 3000 L/h.

6.1.3 ETAPA DEFINIR

O projeto iniciou-se com a Etapa Definir, em que foi identificado o fator (y) que resultava o consumo elevado de soja e a alta variabilidade do processo. A equipe de melhoria elaborou SIPOC, uma ferramenta para definição de um processo, seu nome é um acrônimo das palavras em inglês "suppliers", "inputs", "process", "outputs" e "customers", que, em português, querem dizer: fornecedores, entradas, processos, saídas e clientes. E também uma árvore CTQ, desenvolvida juntamente com a metodologia Seis Sigma. A abreviação CTx vem do inglês, "Critical To X Tree" - em nosso caso estamos nos referindo a árvore crítica da qualidade, que seria Quality; assim, árvore CTQ ou, como na Figura 3, mostramos também o CTC – Critical to Cost, crítica do custo. Essas ferramentas foram elaboradas junto aos clientes internos que solicitaram o projeto, com algumas restrições levantadas de qualidade, custos e segurança.

Figura 3 - Árvore de requerimentos do cliente.



Fonte: (Oro e Morales, 2014).

A árvore CTQ, da Figura 3, é uma ferramenta utilizada pela equipe de execução do DMAIC, na qual os clientes avaliam a qualidade do processo ou produto. A mesma permite que se descrevam as necessidades dos clientes e parâmetros mensuráveis, sendo uma ferramenta muito importante dentro das etapas do DMAIC - caso um projeto não passe por uma árvore CTQ é considerado falho.

Segundo o site Mind Tools, a árvore CTQ é uma ferramenta baseada em diagramas que ajudam a desenvolver e entregar produtos e serviços de alta qualidade. Por exemplo, uma instrução como "melhorar o serviço ao cliente" é muito complexa. No entanto, usando esta ferramenta você pode aprofundar em cada

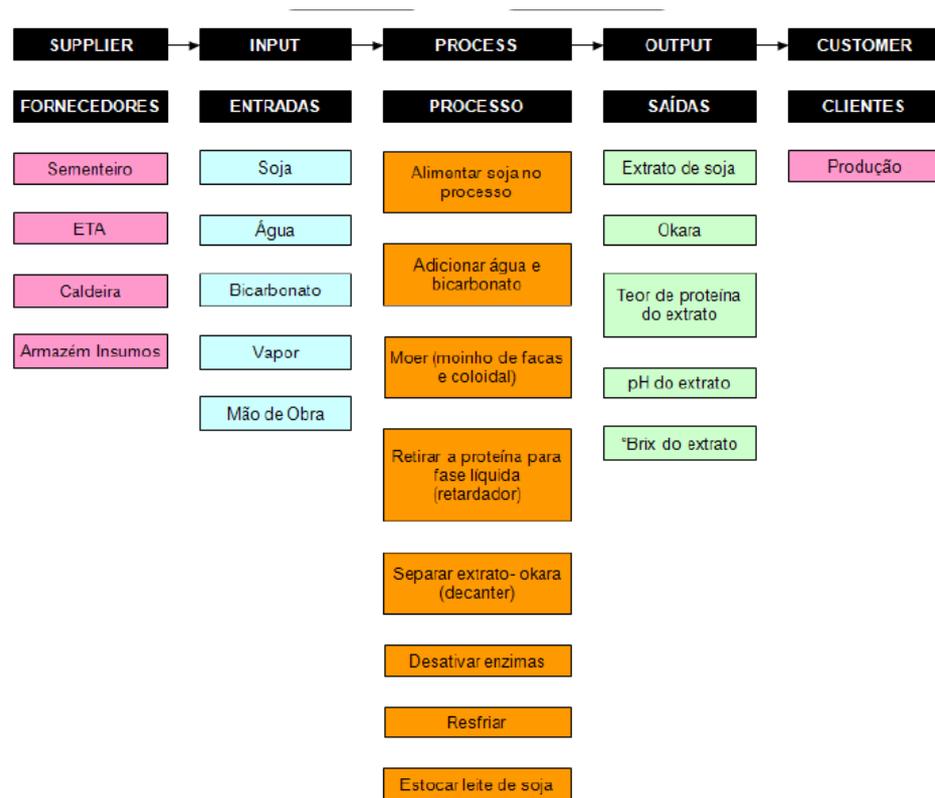
premissa citada pelo cliente, partir desta premissa ampla para identificar necessidades específicas e mensuráveis que você pode usar para melhorar o desempenho. Árvores CTQ podem ser usadas em uma variedade de situações, incluindo quando está desenvolvendo produtos, melhorando processos e serviços para seus "clientes internos e externos".

Na execução da ferramenta CTQ, a necessidade da qualidade foi que a melhoria do processo não poderia prejudicar o teor de quatro por cento proteína, já em outra ramificação da árvore, uma específica para custos, foi firmado que é necessário reduzir o consumo da soja de 730 kg/h para 600kg/h.

Também foi feita a matriz SIPOC. Segundo DAMÉLIO (2011), esta é uma ferramenta que auxilia a identificar todos os elementos importantes de um projeto durante a definição do mesmo. Essa ferramenta permite a visão de todas as interfaces do processo, mostrando o impacto destas na qualidade na saída do processo e maximizando a compreensão da organização voltada para o processo. O item fornecedor (S) representa as pessoas, departamentos, ou organizações que alimentam o processo com informações, ou recursos que serão utilizados no processo. As entradas (I) são as informações ou materiais fornecidos. O processo (P) é a parte central do processo todo, é a etapa de transformação do produto, que consomem itens da entrada. As saídas (O) se referem ao produto final que é o resultado do processo. Os clientes (C) são as pessoas, departamentos, ou organizações que recebem as saídas do processo.

Como pode ser visto na Figura 4, esta ferramenta analisa e auxilia a equipe a compreender o fluxo do processo, definindo elementos-chave e limites do projeto do início ao fim do escopo, como entradas e saídas do processo.

Figura 4 - SIPOC do processo de produção de leite de soja.



Fonte: (Oro e Morales, 2014).

6.1.4 ETAPA MEDIR

A Etapa Medir consistiu na coleta de dados, em que os membros mediram a capacidade do processo atual, mapeamento do processo já citado anteriormente também usou Diagrama de Causa e Efeito, ou Espinha de Peixe, ou mais conhecido como Ishikawa e o software Minitab – essas ferramentas auxiliaram na medição, levantando variáveis que possam influenciar no processo.

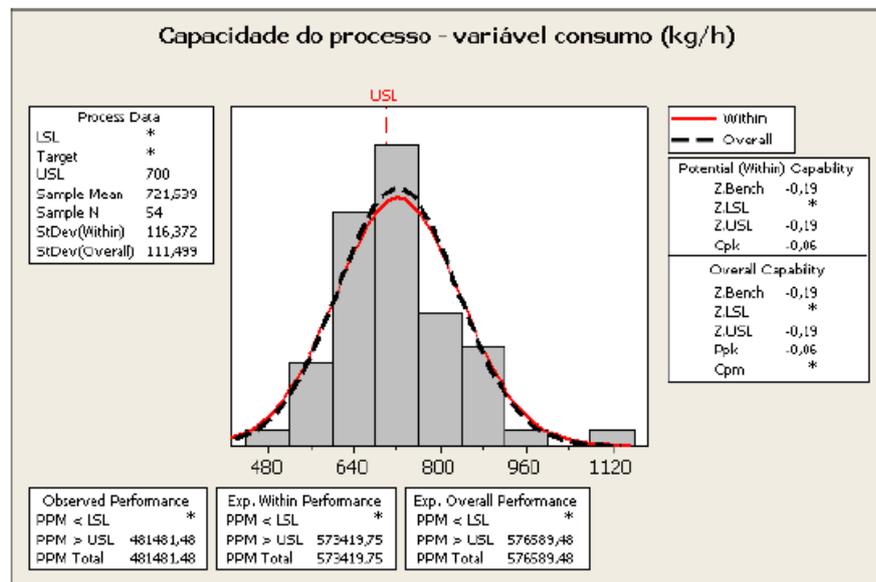
No mapeamento do processo os membros utilizaram fluxograma, demonstrado na Figura 1 para mapear todo seu processo. O fluxograma mostra todos os fatores não contemplados no processo ideal, como as áreas com problemas e ciclos desnecessários. O fluxograma permite que a equipe tome decisões sobre cada etapa do processo, avaliando quais passos podem causar impacto no desempenho do processo.

Para a otimização de qualquer processo é necessário analisar a organização, através da elaboração do fluxograma atual dos processos, exigindo procedimentos específicos, com respostas de algumas questões simples do processo, resultando

na melhoria do fluxo. A aplicabilidade do fluxograma tem uma melhor análise por ser visual, identificando causas possíveis de falhas. É uma importante ferramenta usada para o aprimoramento dos processos.

Para verificação da capacidade do processo antes da melhoria, foi realizada medição por meio da ferramenta Minitab, conforme demonstrado na Figura 5, e verificou-se que a capacidade em curto prazo e ao longo prazo não eram adequados, com valores muito baixos de Cpk e Ppk de -0,06, sendo que o ideal é de 1.

Figura 5 - Capacidade do processo de produção de leite de soja.

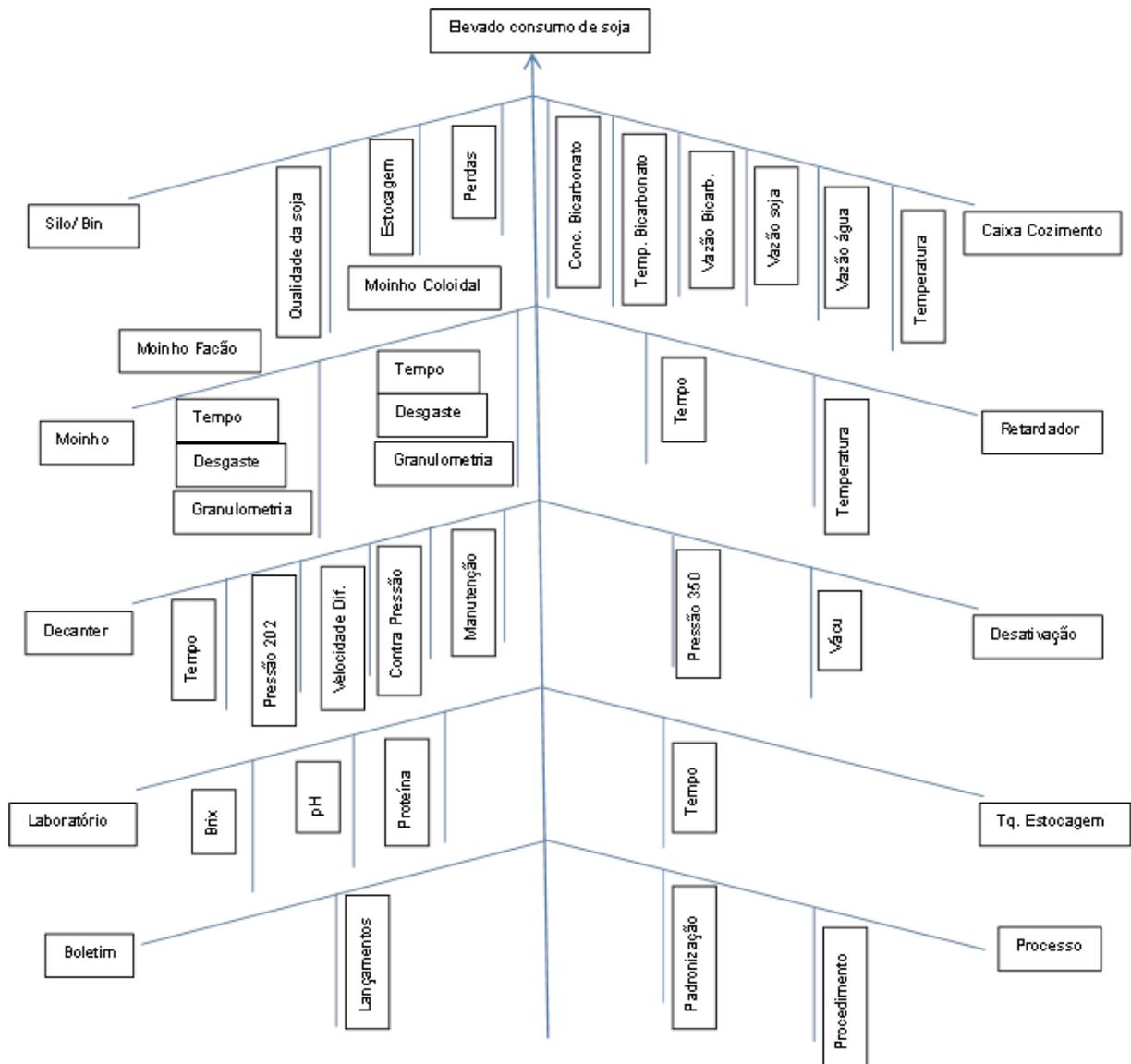


Fonte: (Oro e Morales, 2014).

O Pp é a performance do processo, o Ppk é o índice relacionado a performance do processo, ajustando caso haja uma distribuição não centralizada, A capacidade do processo, descrito como Cp , é uma medição que auxilia na avaliação de quanto o processo irá satisfazer as premissas ideais do processo. O índice Cpk , Capacidade Potencial do Processo, relaciona a variabilidade do processo real com a ideal.

A equipe de melhoria elaborou também o Diagrama de Causa – Efeito, mais conhecido como Diagrama de Ishikawa, na Figura 6, para identificar as possíveis causas relacionadas a uma Causa – Raiz.

Figura 6 - Diagrama de Causa – Efeito para o Y “consumo elevado de soja”.



Fonte: (Oro e Morales, 2014).

A estrutura do diagrama demonstra todas as possíveis causas que podem causar a falha. A linha central demonstra o problema, já as linhas em diagonais, representam os elementos do processo que podem estar relacionados ao problema (KOSCIANSKI E SORAES, 2007).

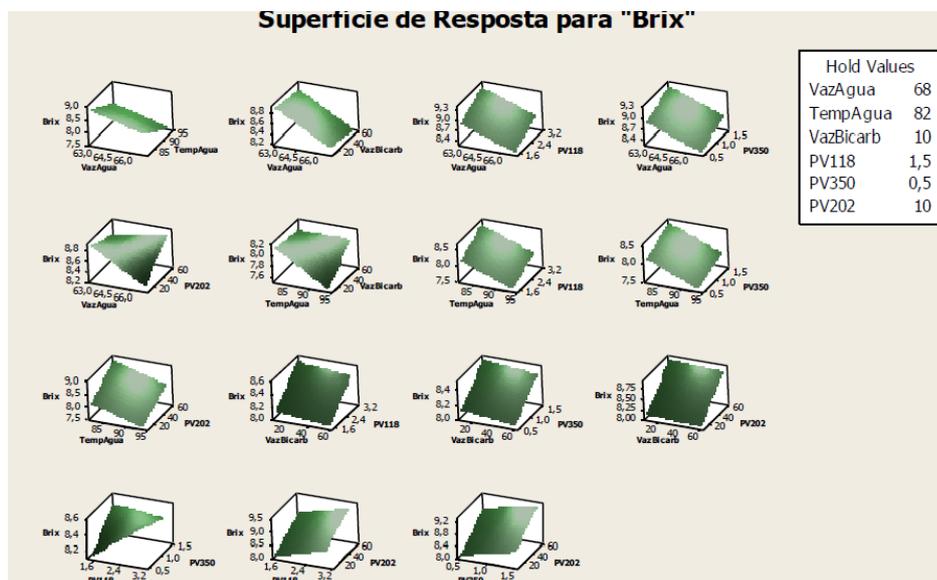
6.1.5 ETAPA ANALISAR

Na Etapa Analisar foi utilizada a ferramenta de planejamento de experimento, ou projeto de experimentos, conhecido em inglês como Design Of Experiments – DOE, como ferramenta, sendo a mesma modificada nas condições dos processos

em simulações para observar quais são os efeitos nas saídas dos processos, que são executados pelo software Minitab.

A equipe pré-determinou um planejamento fatorial completo com sete variáveis controladas e três variáveis de saída. As variáveis de saída, foram brix, pH e teor de proteína do leite de soja. Ao final das simulações, obtiveram as superfícies de respostas com interações entre as variáveis, como demonstrado na Figura 7.

Figura 7 - Superfícies de resposta da variável de saída Brix de acordo com algumas variáveis do processo.

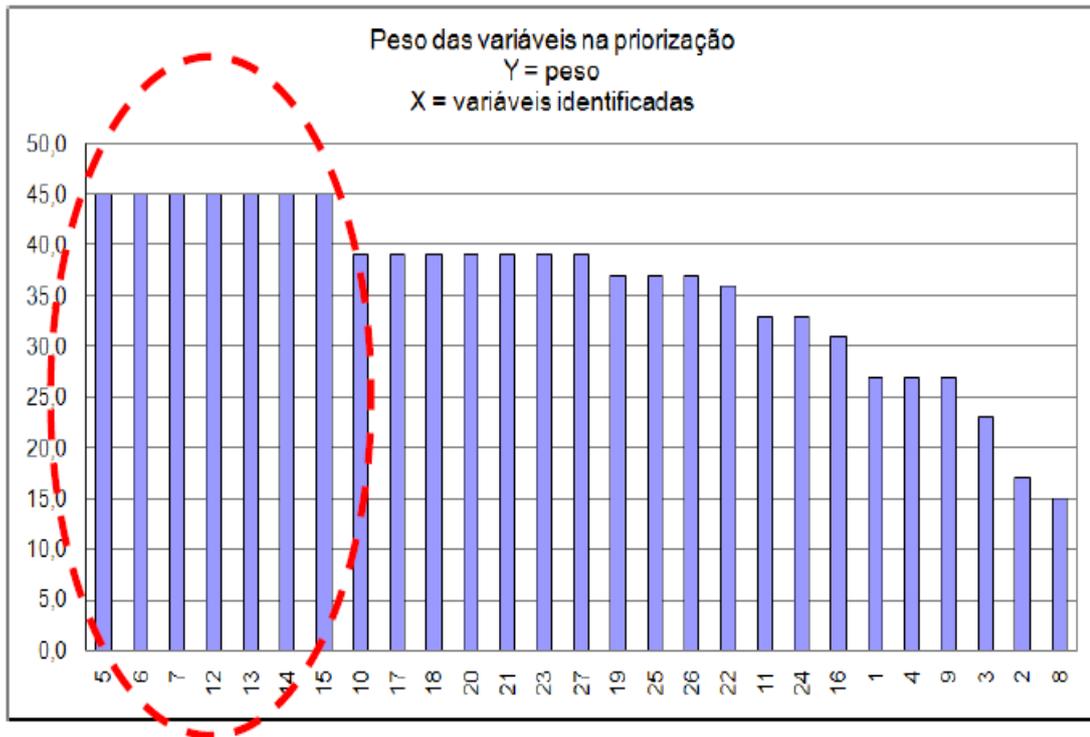


Fonte: (Oro e Morales, 2014).

6.1.6 ETAPA IMPLEMENTAR

Na Etapa Implementar foi realizada análise de modos e efeitos de falhas, identificando riscos e falhas na implementação.

Figura 8 - Gráfico gerado pela matriz de causa e efeito (priorização dos x's), onde o eixo Y mostra o peso da priorização e o eixo X mostra as variáveis priorizadas.



Fonte: (Oro e Morales, 2014).

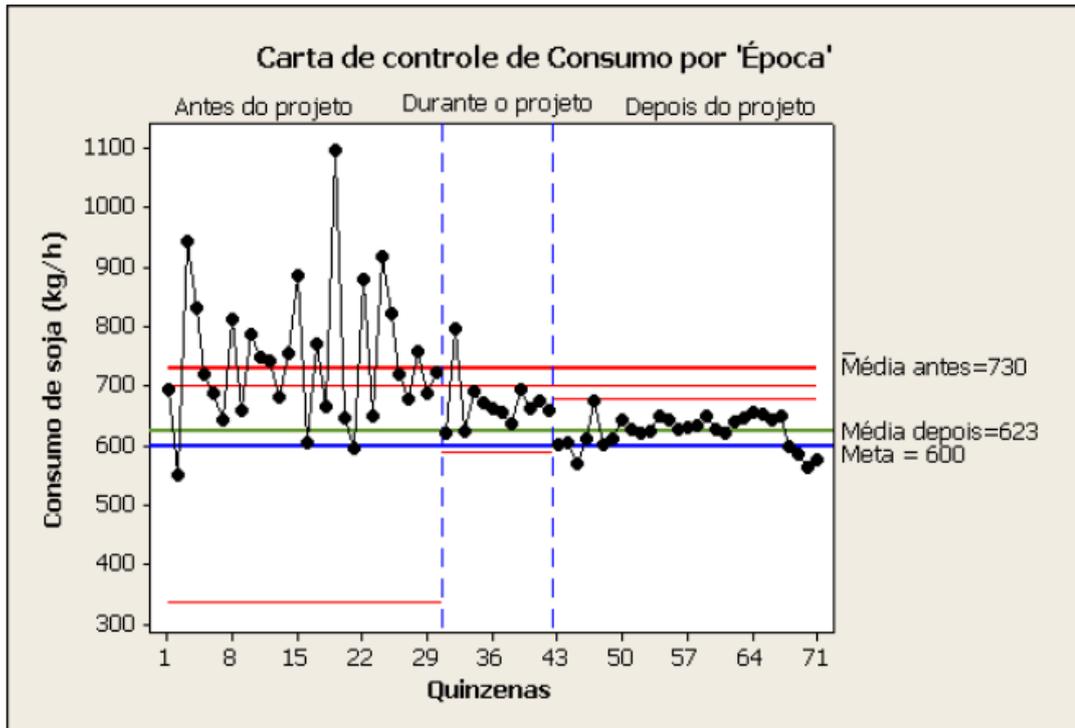
Como pode ser verificado, na Figura 8, algumas variáveis têm maiores influências que causam a falha no sistema, os itens 5,6,7,12,13,14,15. Essas variáveis foram apontadas na Figura 6, o Diagrama de Causa – Efeito, sendo elas as a proteína do leite de soja, pH e brix no ramo do laboratório, a velocidade de difração, pressão 202, tempo no ramo do decantador e a temperatura no ramo do retardador.

Para que o aprimoramento seja realizado, algumas ações foram tomadas, como melhoria dos equipamentos, manutenções, padronização de operações, criação de procedimentos, entre outras.

6.1.7 ETAPA CONTROLAR

Na Etapa Controlar foi somente utilizado novamente Carta de Controle, que obteve grande resultado e melhoria, como verificado na Figura 9.

Figura 9 - Carta de controle do consumo de soja antes, durante e depois da realização do projeto, apurado quinzenalmente.



Fonte: (Oro e Morales, 2014).

Verifica-se que o gráfico analisa quinzenalmente o consumo de soja para produção até a quinzena 29 tinha em média um consumo em media de 730kg/h, após a melhoria de processo, obteve-se uma nova média reduzida de 623kg/h, diminuindo a variabilidade do processo.

6.2 CASO 2

O artigo foi publicado na Revista Venezuelana Espacios em maio de 2015, desenvolvendo a Metodologia DMAIC aplicada à solução de problemas em uma planta petroquímica, foi elaborado por Luiz Antônio Barbosa e outros na Faculdade Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS (BARBOSA et al, 2015).

Neste estudo de caso foi feita o estudo teórico da metodologia DMAIC em uma indústria petroquímica, que tinha como objetivo aprimorar os processos e reduzir de custos.

6.2.1 ETAPA DEFINIR

No início do projeto, a equipe de melhoria definiu escopo do projeto com um modelo de contrato de projeto, contemplando as metas, indicadores de desempenho, como o Índice Técnico - IT, membros do projeto e descrição do problema com o histórico do processo.

Figura 10 - Contrato do Projeto.



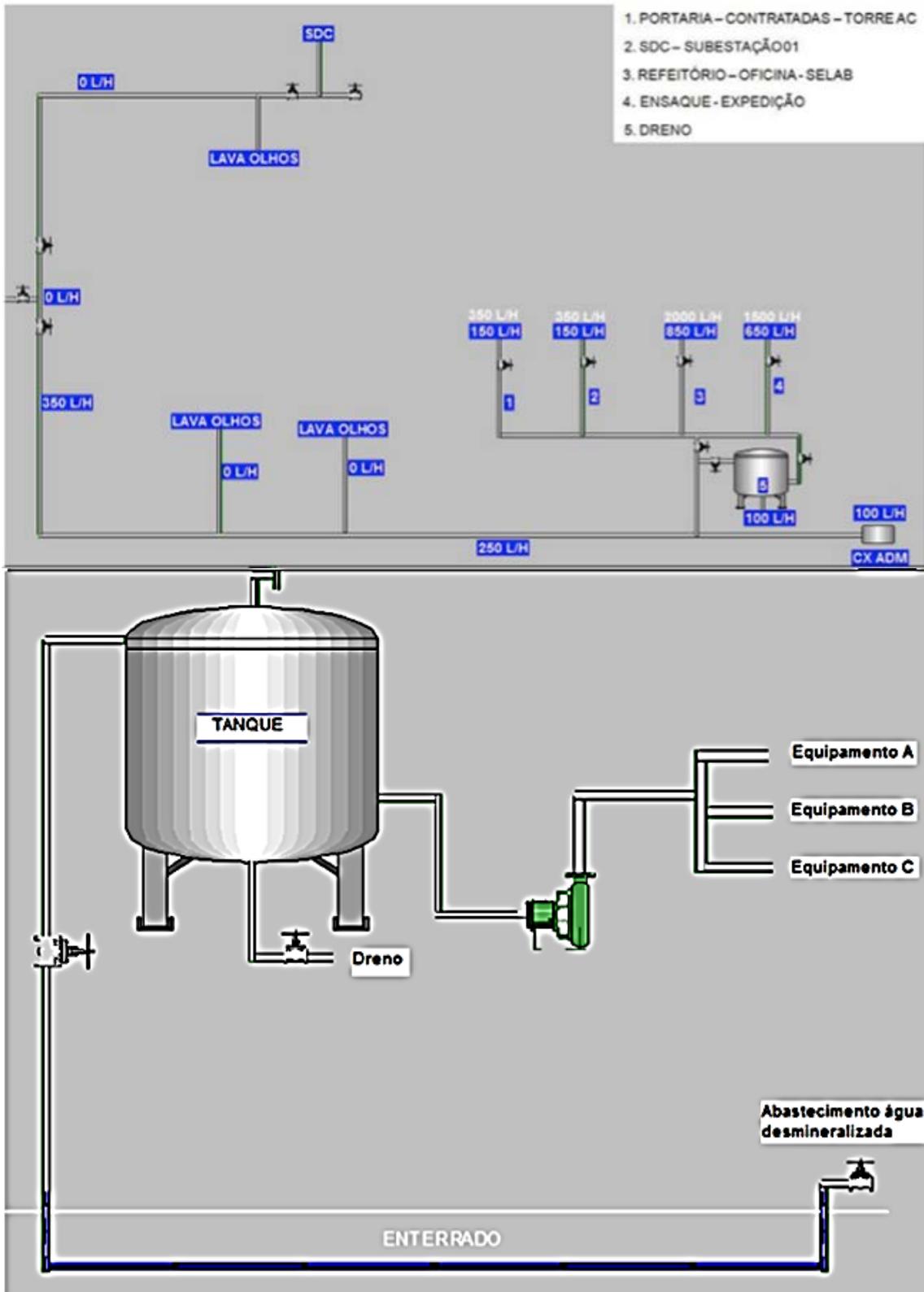
Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

Esse modelo, Figura 10, que varia de empresa para empresa, é o contrato do projeto, onde todos os membros e clientes fazem sua avaliação e aprovam o mesmo (BARBOSA et al, 2015).

6.2.2 ETAPA MEDIR

A equipe mapeou como ilustrado na Figura 11, o sistema de distribuição de água do processo, evidenciando a função de cada etapa e dos equipamentos no processo. Esse mapa não contemplou o sistema de água clarificada.

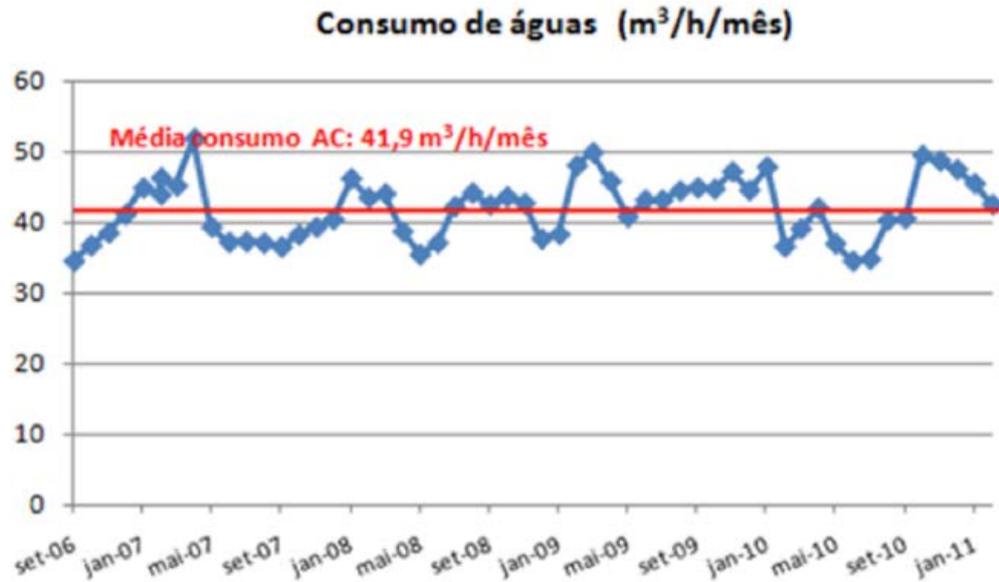
Figura 11 - Distribuição do consumo de água potável e desmineralizada.



Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

Para medir a situação atual do processo, a equipe usou a carta controle, como apontado na Figura 12. Assim verificou-se que a média de consumo de água clarificada era de 41,9 m³/h/mês.

Figura 12 - Distribuição do consumo de água potável.

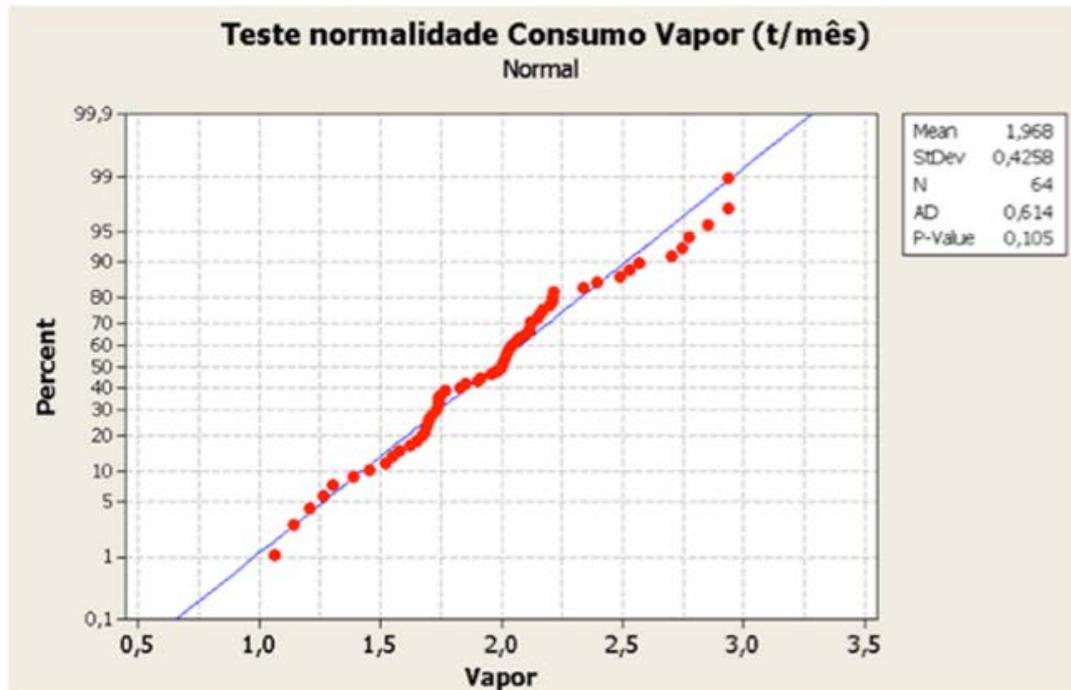


Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

6.2.3 ETAPA ANALISAR

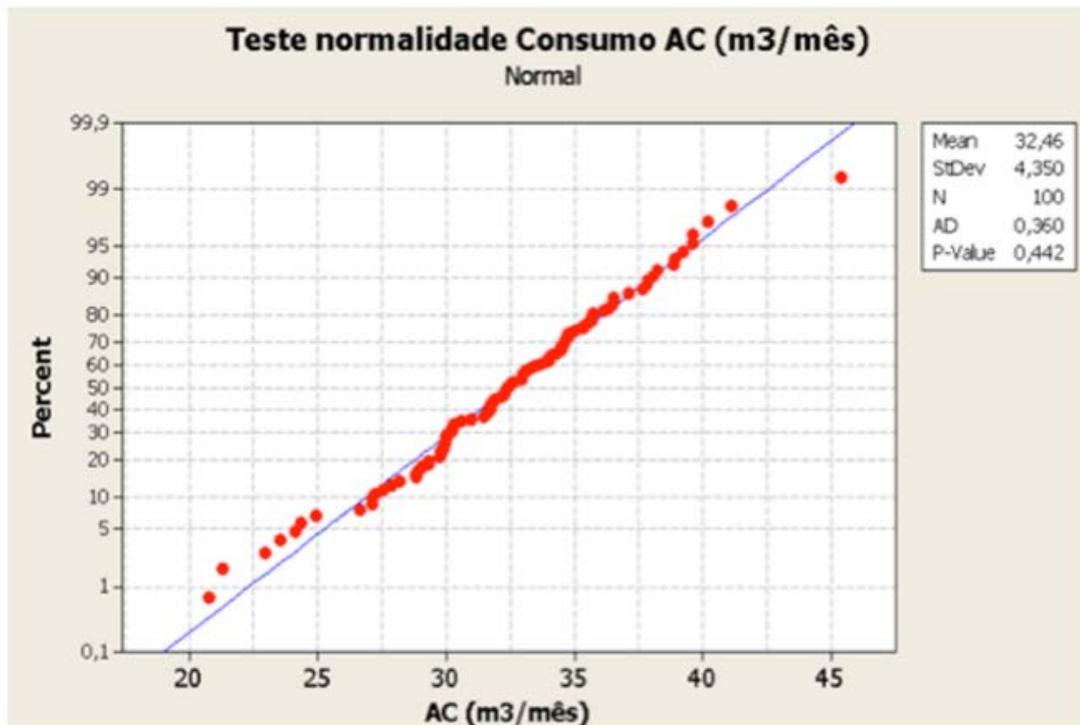
Na Etapa Analisar, a análise foi através do teste de normalidade do processo, exibido na Figura 13, Figura 14 e na Figura 15 com *valor p*, conhecido por sua definição na língua inglesa *p-value*, do vapor de 0,05, água clarificada de 0,442 e água desmineralizada de 0,731.

Figura 13 - Teste da normalidade do consumo de vapor.



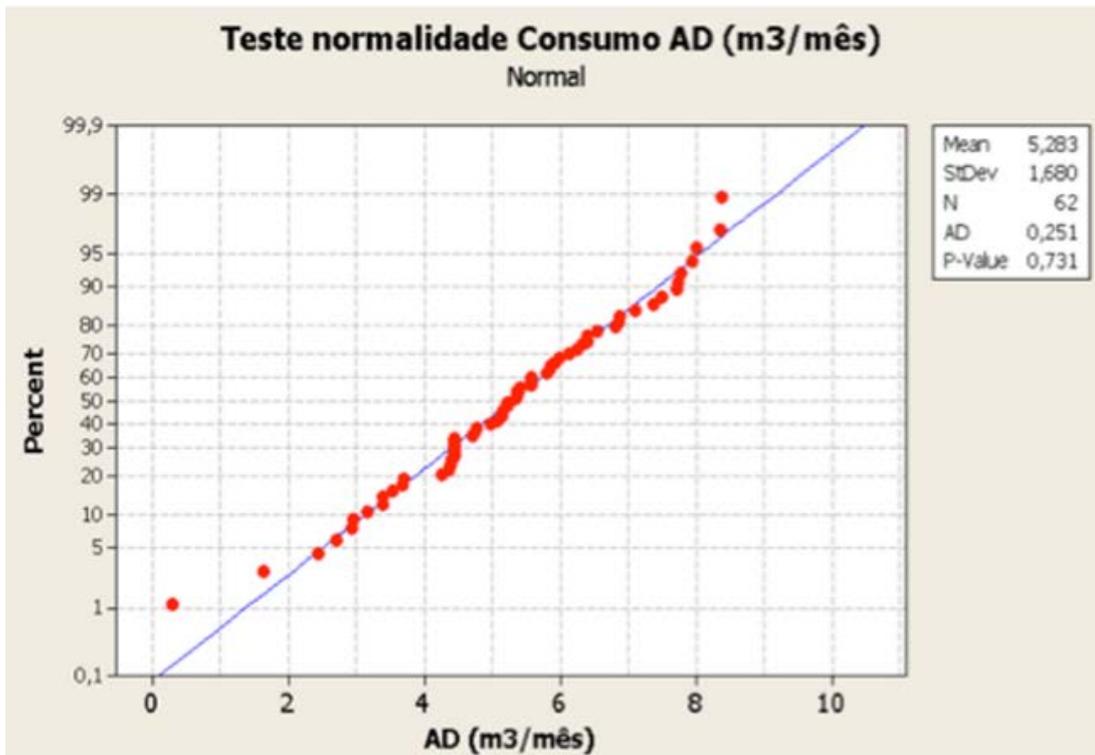
Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

Figura 14 - Teste da normalidade do consumo de água clarificada.



Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

Figura 15 - Teste da normalidade do consumo de água desmineralizada.



Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

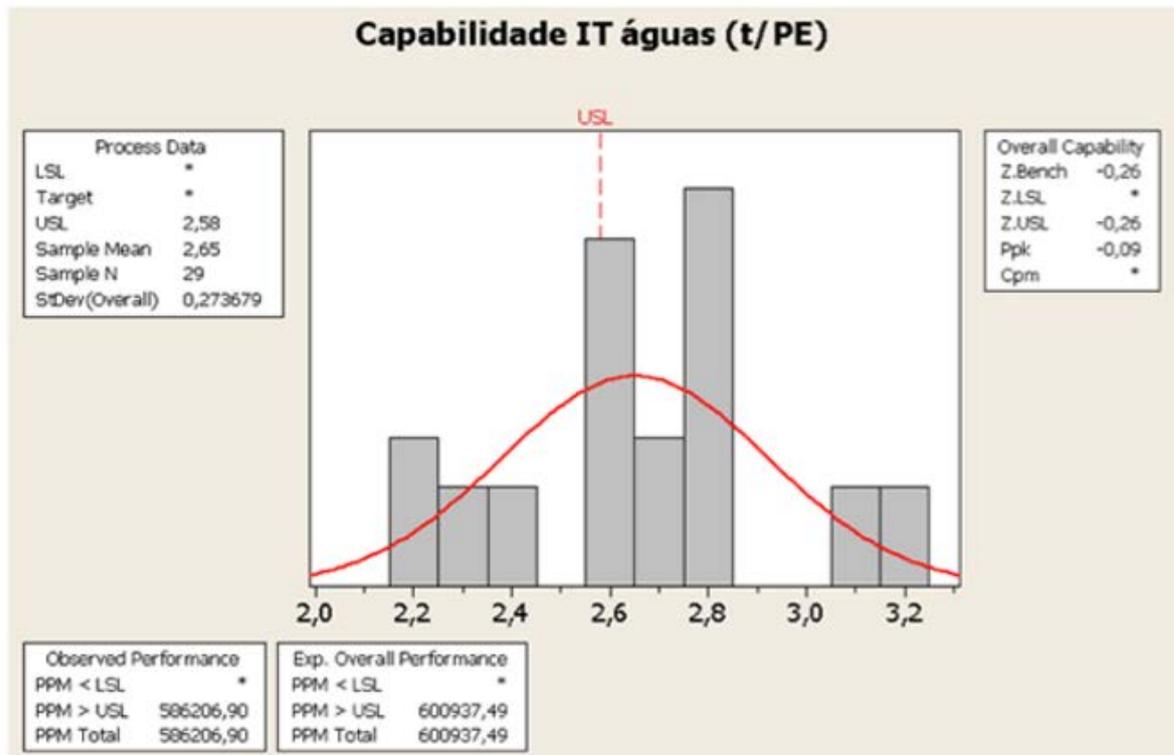
O teste de normalidade, ou estatística de Anderson-Darling mede qual é a situação dos dados em uma determinada situação.

Essa ferramenta calcula *p-value* do teste de qualidade do ajuste, determinando a melhor distribuição dos dados. Os resultados dos cálculos do teste de normalidade auxiliam na determinação do modelo de distribuição para ser executado em uma análise de confiabilidade, ou capacidade do processo. Também auxilia em testes de uma amostra de “população” de uma distribuição específica.

Se os valores de *p-value* forem maiores que 0,05 ou 0,10 os dados são de uma distribuição normal, ou seja, o processo está em sua normalidade.

Na etapa de análise o resultado de capacidade do processo demonstrou a variabilidade fora da meta e com nível sigma 0,26, que é muito baixo.

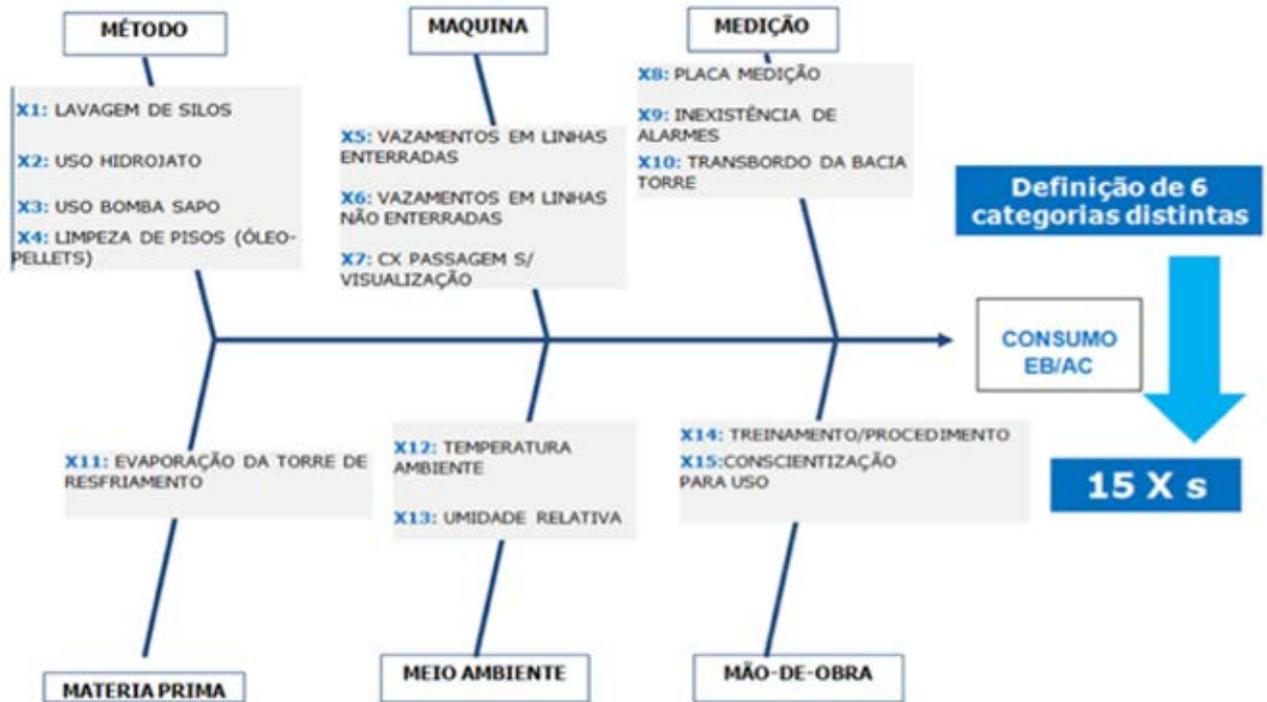
Figura 16 - Capacidade inicial do processo.



Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

Após análise de capacidade do processo, indicada na Figura 15, foi elaborado Diagrama de Causa – Efeito sobre o consumo de água, ilustrado pela Figura 17.

Figura 17 - Diagrama Causa – Efeito.



Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

Assim foi elaborada uma matriz de causa e efeito, como demonstrado na Figura 18.

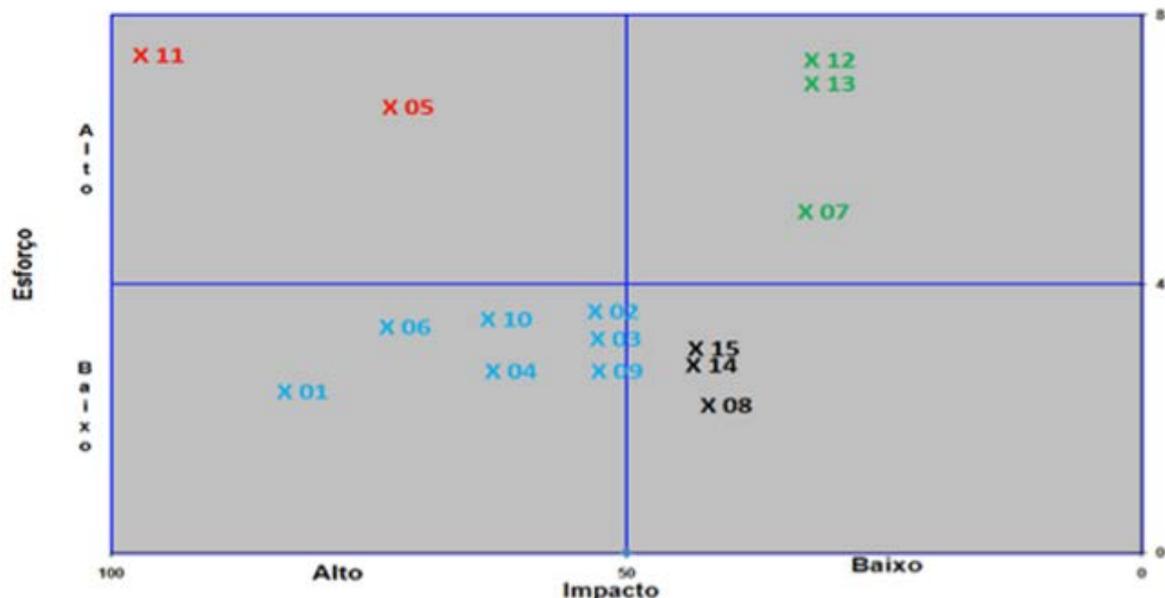
Figura 18 - Priorização dos X's para utilizar na Matriz Esforço – Impacto.

MATRIZ CAUSA & EFEITO										
10 - 9 - 8: Forte Correlação		7 - 6 - 5 - 4: Média Correlação			3 - 2 - 1: Baixa Correlação		0: Não há correlação			
Índice de Importância										
X's do Processo		Consumo de água						TOTAL	Esforço de Eliminação da Variável de Entrada	Alto 5 - 8 Baixo 1 - 4
X01	LAVAGEM DE SILOS	8						80	baixo	5
X02	USO HIDROJATO	5						50	baixo	5
X03	USO BOMBA SAPO	5						50	baixo	5
X04	LIMPEZA DE PISOS (ÓLEO-PELLETS)	6						60	baixo	4
X05	VAZAMENTOS EM LINHAS ENTERRADAS	7						70	alto	5
X06	VAZAMENTOS EM LINHAS NÃO ENTERRADAS	7						70	baixo	5
X07	CX PASSAGEM S/ VISUALIZAÇÃO	3						30	alto	3
X08	PLACA MEDIÇÃO	4						40	baixo	3
X09	INEXISTÊNCIA DE ALARMES	5						50	baixo	5
X10	TRANSBORDO DA BACIA TORRE	6						60	baixo	3
X11	EVAPORAÇÃO TORRE DE RESFRIAMENTO	10						100	alto	8
X12	TEMPERATURA AMBIENTE	3						30	alto	3
X13	UMIDADE RELATIVA	3						30	alto	7
X14	TREINAMENTO/PROCEDIMENTO	4						40	baixo	3
X15	CONSCIENTIZAÇÃO PARA USO	4						40	baixo	4

Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

A matriz demonstra qual é a correlação das variáveis levantadas (X's), sendo pontuadas com o nível de relação ao consumo de água, nos níveis baixos e altos. A partir da matriz foi elaborada outra Matriz de Força – Impacto.

Figura 19 - Distribuição dos X's na Matriz de Esforço – Impacto.



Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

Na Figura 19, as variáveis X01, X02, X03, X04, X06, X09 e X10 possuem maior impacto com menor esforço, dessa maneira a melhoria tem menor impacto financeiro e de execução. Essa ferramenta é dividida em quatro quadrantes para distribuição das variáveis. A distribuição deverá ocorrer com o grau de esforço gasto em cada ação e o impacto da causa em seu processo.

A priorização das variáveis que foram levantadas a partir de um Gráfico de Pareto, onde:

- X01 – Lavagem de Silos;
- X02 – Vazamento de água em tubulações enterradas;
- X09 – Inexistência de alarmes e controles.

O gráfico funil, Figura 20, foi usado como alternativa para mostrar essa análise.

Figura 20 - Priorização dos X's do processo.



Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

6.2.4 ETAPA IMPLEMENTAR

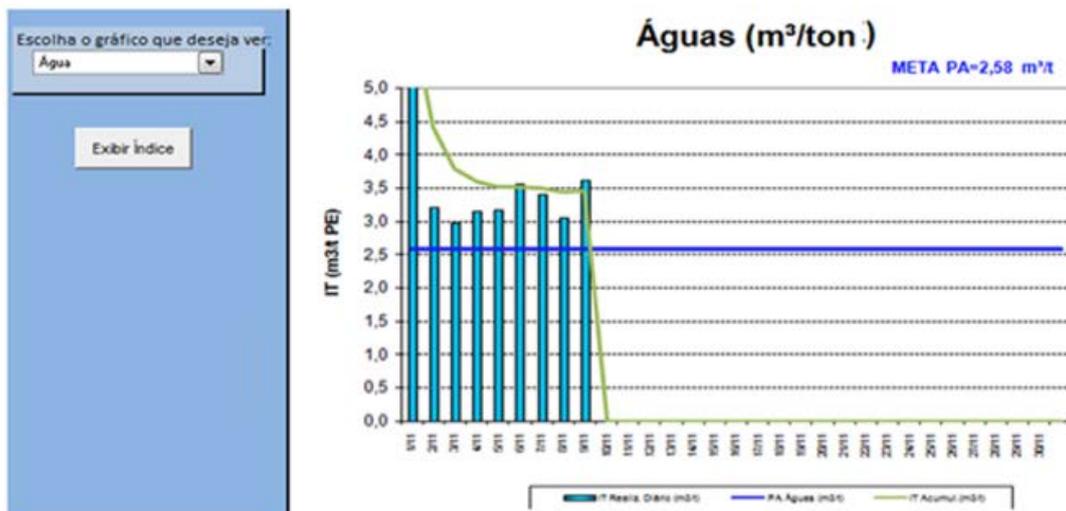
Na Etapa Implementar, com as causas definidas foram implementadas as seguintes ações:

- Implementação de gráficos de controle para verificação do consumo diário de água;
- Consumo instantâneo e alarme na tela do painel na sala de controle, quando a variável ficar acima da meta;
- Redução do tempo de lavagem dos silos;
- Revisão dos ramais de tubulações para identificação de vazamentos.

6.2.5 ETAPA CONTROLAR

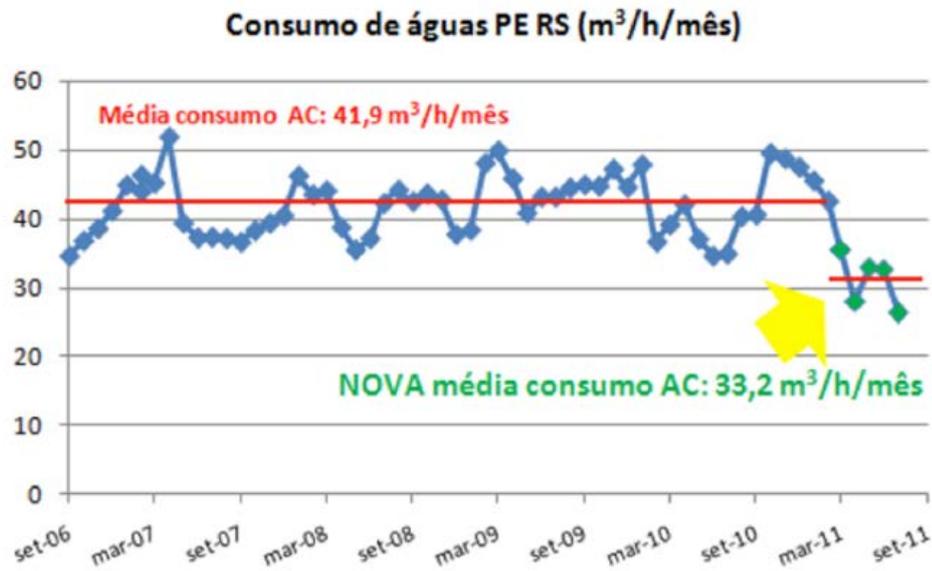
Na Etapa Controlar, as ferramentas utilizadas para controlar o processo otimizado, carta de controle e capacidade do processo foram mantidas.

Figura 21 - Gráficos de controle para verificação do consumo diário das águas



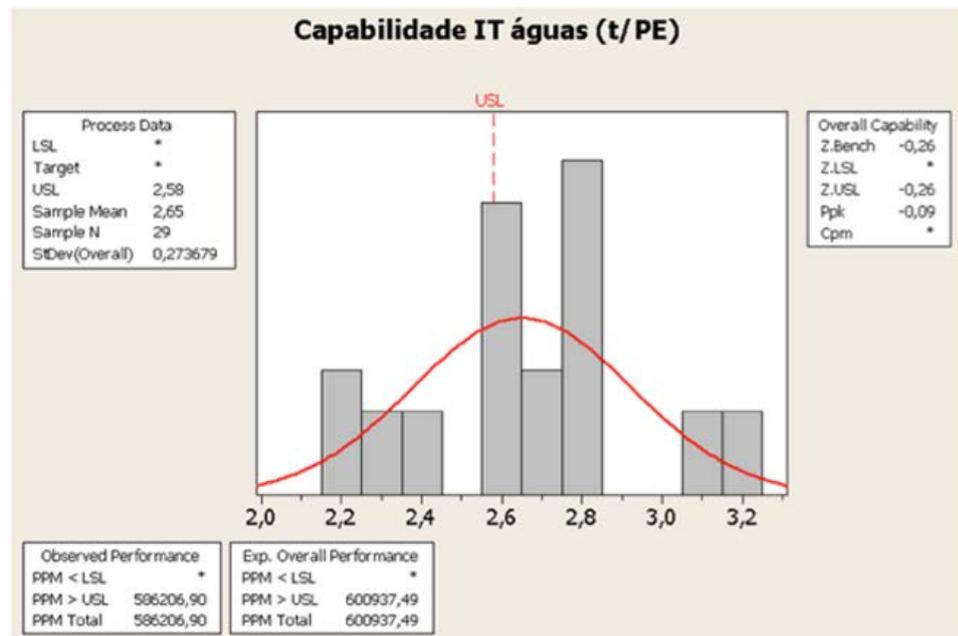
Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

Figura 22 - Redução do consumo de águas.



Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

Figura 23 - Capabilidade do processo em controle.



Fonte: (BARBOSA et al, 2015).

Os resultados do projeto demonstraram que a queda do consumo de água clarificada foi bem significativa de 41,9 m³/h/mês para 33,2 m³/h/mês, com nível sigma 2,67, comprovado pela Figura 21, Figura 22 e Figura 23.

7 ANÁLISE DOS ESTUDOS DE CASO

Podemos observar que a aplicação do método DMAIC demonstra ser bastante eficaz, porém, nesses estudos de casos, algumas informações e ferramentas não foram divulgadas - por serem empresas privadas, a política de cada uma não permite que divulguem certos dados, prejudicando o estudo teórico do caso. Entretanto, os dois estudos de casos trazem ferramentas e informações que podem complementar umas às outras.

Ambos os projetos conseguiram obter resultados solicitados pelos clientes no início dos projetos, alguns ganhos até maiores do que a premissa inicial. Sendo um método que pode ser aplicado em indústrias de transformação e que engenheiros químicos podem utilizar de forma organizada e com conceitos em otimizações de processos, esse método é uma forma de gerenciamento e execução de projetos.

7.1 PROPOSTA DE EXECUÇÃO DE PROJETOS DE OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS PELO MÉTODO DMAIC

Como citado anteriormente, esse trabalho tem como intuito analisar os estudos de modo que demonstre a aplicação real da metodologia em prática. Junto a este ponto, foi proposto um modelo de execução do projeto, como alternativa para os dois estudos de casos realizados.

A ideia da proposta é demonstrar o método com uma nova sequência de execução mais detalhada, que não foi citada nos dois estudos por algum motivo específico dos autores.

7.2 ESCOPO DO PROJETO DMAIC

7.2.1 ETAPA DEFINIR

A primeira fase da execução do projeto é a Etapa Definir, essa parte consiste na definição das premissas de um projeto, que podem utilizar as seguintes ferramentas - que já são suficientes para a execução desta:

- Matriz de Desdobramento da função da Qualidade (QFD);
- SIPOC;
- Matriz ARMI;

- Contrato do projeto.

7.2.1.1 MATRIZ DE DESDOBRAMENTO DA FUNÇÃO DA QUALIDADE – QFD

O QFD, do inglês Quality Function Deployment, é uma ferramenta técnica que é utilizada na Etapa Definir do método DMAIC, tem como objetivo auxiliar o time de otimização a incorporar as necessidades da corporação (Métricas da Organização) e da operação (Métricas da área de operação), baseando-se nas metas da empresa para o ano, a Figura 24 é um modelo elaborado para maior entendimento de como realizá-lo.

Figura 24 - MATRIZ QFD.

		Métrica da Área Operacional							
		2	2		1				
		Tempo de Setup: -10%	Parada de Equipamento: -15%	Retrabalho: -15%	Refugo: -15%	Perda de material de embalagem: -10%	Absenteísmo: -30%	Quantidade produzida/minuto: +15%	Acidente/incidente: 0
Aumento de Produtividade: +10%	4	9	9	9	9	3	3	9	1
Redução de Custo: +20%	5	3	3	3	9	9		3	1
Margem Operacional: +15%	4	9	9	9	9	9	3	9	3
Segurança	3	3	3	1			1		9
PRIORIDADE		96	96	90	117	93	27	87	48

Métrica da Organização

Fonte: Elaboração própria.

Com níveis de pontuação, a equipe consegue mostrar qual é a prioridade da empresa para execução do projeto. Nesse caso acima, o item refugo é a prioridade da empresa, eliminando-o e otimizando o processo.

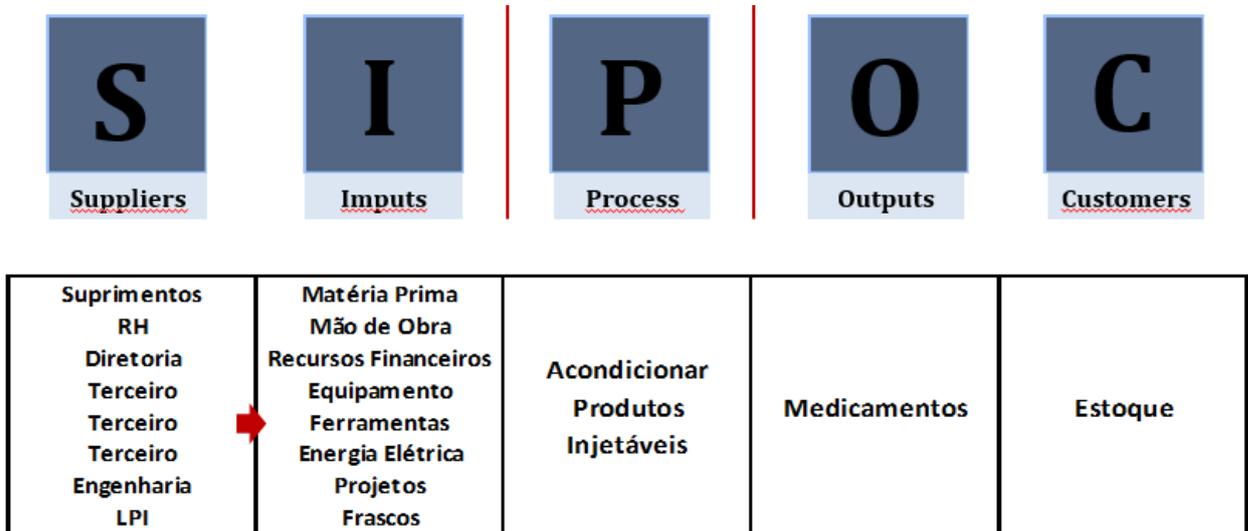
Segundo SLACK (2009), a ferramenta foi criada para garantir a qualidade e a satisfação das necessidades das métricas organizacionais, tanto dos clientes internos quanto aos clientes externos. Um dos objetivos da ferramenta é garantir que o projeto, ou produto final, atenda a exigências das métricas. O QFD é muito

eficiente em ouvir, transmitir e traduzir a voz do cliente para as métricas organizacionais.

7.2.1.2 SIPOC

Para entendimento do processo de forma geral a equipe deve elaborar SIPOC, como explicado anteriormente nos estudos de casos, essa técnica ajuda mapear entradas e saídas macros do processo todo da corporação.

Figura 25 – SIPOC.



Fonte: Elaboração própria.

O SIPOC define os limites do processo (P), o local de coleta de dados, identifica fornecedores (S), identifica as entradas (I) e saídas (O) e o cliente (C). Para realizar um SIPOC, primeiramente identificar os pontos do início e do final do processo, procurando saber qual é o real motivo desse processo existir, sua finalidade e qual resultado irá obter. O preenchimento do SIPOC deve ser realizado em cinco etapas, como um fluxograma, e deve procurar saber o que acontece com cada tipo de entrada e quais atividades acontecem, identificando assim as saídas dos processos, procurando saber qual é o produto que este processo realiza, quais são os pontos finais e as informações geradas pelo processo, bem como identificando os clientes em cada etapa do SIPOC, as principais entradas e fornecedores.

7.2.1.3 MATRIZ ARMI

Com a definição macro do processo com SIPOC, a equipe elabora uma matriz ARMI - como outras ferramentas, é um acrônimo das palavras inglesas "approver", "resource", "member" e "interested", que em nossa língua significam: aprovador, que seriam os responsáveis pela aprovação das medidas cabíveis do processo estudado; os recursos do processo, ou projeto; membros que fazem parte da equipe do processo ou projeto; e, por fim, os informados, que são os que acompanham as informações do desenvolvimento do processo, ou projeto. Essa matriz é uma ferramenta de gerenciamento de projeto para categorizar os níveis de participação das pessoas ao longo de um projeto, como em nosso projeto pode ser visualizado na Figura 26.

Figura 26 - Matriz ARMI.

POSIÇÃO NA EMPRESA	DEFINIÇÃO	MEDIÇÃO	ANÁLISE	MELHORIA	CONTROLE
Gerente de Produção	R/M	R/M	R/M	R/M	R/M
Supervisor de Produção	M	M	M	M	I
Supervisor de Qualidade	M	M	M	M	I
PCP	M	M	M	M	I
Gerente Geral	A	A	A	A	A
Gerente Financeiro	A	A	A	A	A
Black Belt	R/I	R/I	R/I	R/I	R/I

A: Aprovador

R: Recurso

M: Membro

I: Informado

Fonte: Elaboração própria.

7.2.1.4 CONTRATO DO PROJETO – PROJECT CHARTER

O contrato é a união de todas as informações antes citadas, o documento que oficializa todo o projeto de melhoria, com as devidas aprovações da corporação. Não existe um modelo padrão para todas as empresas, cada empresa tem seu próprio modelo, com as premissas que foram aprovadas. Mas todo contrato deve conter seguinte informações básicas:

- Título do Projeto;
- Líder;
- Descrição;
- Área/Divisão;
- Gerência;
- Diretoria;
- Mentor;
- Patrocinador;
- Financeiro;
- Meta;
- KPI's (Indicadores);
- Limites (Inclusão/Exclusão);
- Premissas e Restrições;
- Benefícios.

7.2.2 ETAPA MEDIR

A segunda fase da execução do projeto é a Etapa Medir, essa parte consiste na medição do processo atual auxiliado por algumas ferramentas.

- Mapa de Fluxo – Fluxograma;
- Brainstorming;
- Digrama Causa – Efeito (Ishikawa);
- Matriz de Causa – Efeito;
- Matriz Esforço – Impacto;
- Diagrama de Pareto;
- Estatística desenvolvida pelo Planejamento de Experimentos (DOE) através do Software Minitab;
 - ✓ Teste de Normalidade;
 - ✓ Capacidade do Processo;
 - ✓ Nível Sigma do Processo Atual.

7.2.2.1 MAPA DE FLUXO – FLUXOGRAMA

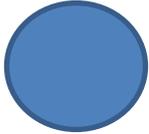
Para identificação do fluxo do processo, os fluxogramas são aplicados em várias áreas conhecidas das empresas. Em um projeto DMAIC, o fluxograma mostra

fatores inesperados do processo, compara um processo real com o ideal, permite à análise do processo examinando as etapas que podem causar impacto no processo, identificam locais a serem examinados e auxilia em treinamentos.

Para realizar um fluxograma, exemplificado na Figura 27, devemos determinar a estrutura e os limites do processo, definindo as entradas e saídas. A equipe deve entrar em um acordo sobre o detalhamento do fluxograma, sendo simples ou macro para compreensão do mesmo, determinar os passos no processo com auxílio do Brainstorming, que será explicado a seguir, e colocar os passos em sequência.

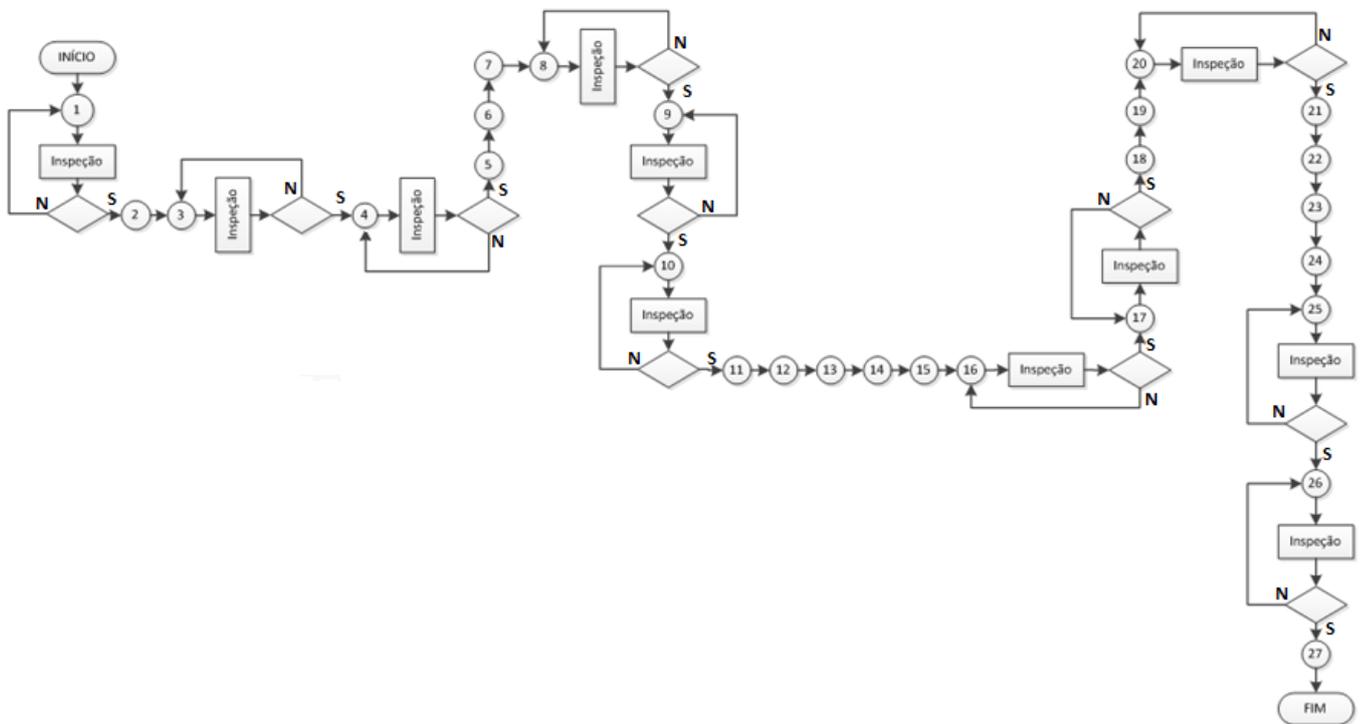
Em fluxograma existem alguns símbolos que devem ser conhecidos e suas devidas funções, como mostra a Tabela 1 - Legenda do fluxograma.

Tabela 1 - Legenda do fluxograma.

	<p>Esse símbolo é utilizado para iniciar um processo, mostra materiais, informações ou ações. No final mostra saída do processo.</p>
	<p>Esse símbolo mostra uma atividade executada no processo.</p>
	<p>Esse símbolo mostra o ponto, onde se realiza uma pergunta de sim ou não tomando uma decisão sobre o processo.</p>
	<p>Esse símbolo mostra as direções e os fluxos do processo.</p>

Fonte: Elaboração própria.

Figura 27 - Fluxograma.



Fonte: Elaboração própria.

7.2.2.2 BRAINSTORMING

Durante o projeto de melhoria, a equipe deve estabelecer um método para geração de ideias para todos os tópicos de um processo com críticas e julgamentos livres. O termo em inglês "brainstorming" é traduzido ao pé da letra como tempestade cerebral, porém é uma técnica usada para estimular a criação de ideias, usada normalmente quando a equipe não consegue sair de um determinado ponto, onde ideias criativas não aparecem. Existem dois tipos de brainstorming, o estruturado, em que são fornecidas ideias em sequência, e a forma desestruturada, em que são fornecidas ideias que surgem sem uma sequência. O brainstorming pode ser realizado em qualquer etapa do processo, mas principalmente na Etapa Medir para fornecer informações para Diagrama Causa – Efeito.

7.2.2.3 DIAGRAMA DE CAUSA-EFEITO

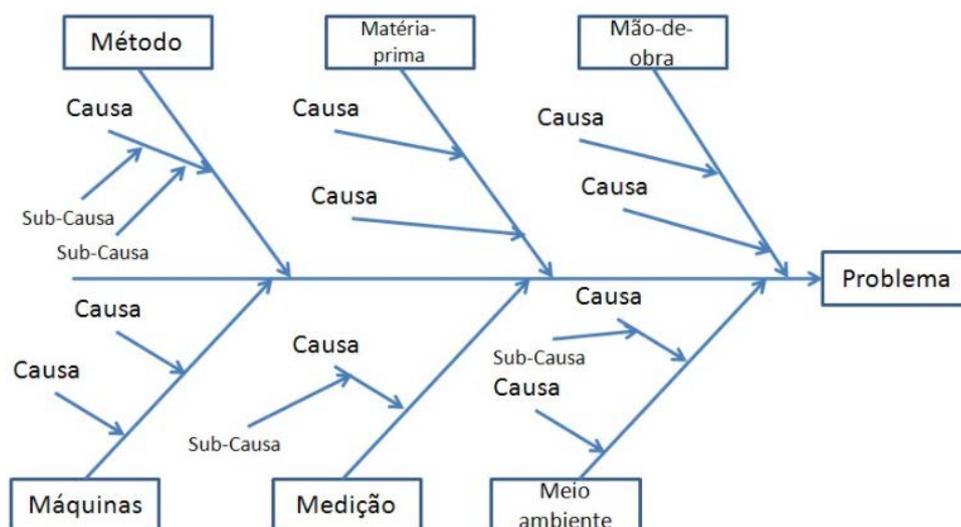
O Diagrama Causa-Efeito para o projeto DMAIC permite a identificação e a exploração em ordem crescente de todas as possíveis causas relacionadas a um problema, tentando descobrir a causa raiz de uma falha em um processo. Essa ferramenta permite que o projeto seja focado no conteúdo do problema, mantendo a

concentração da equipe nas causas e não nos sintomas. Em processo de produção, a elaboração do diagrama tem algumas categorias que são:

- Máquinas (Equipamentos);
- Métodos (Como o trabalho é realizado);
- Materiais (Matéria – prima);
- Mão de Obra (Pessoas);
- Meio Ambiente;
- Medidas (Calibração e Coletada de dados).

Durante o brainstorming são distribuídas as possíveis causas para cada categoria gerada.

Figura 28 - Matriz Causa – Efeito.



Fonte: Elaboração própria.

A matriz Causa-Efeito, Figura 28, para o projeto DMAIC, permite que a equipe correlacione as premissas dos clientes interno e externo com as entradas do processo, com um sistema de pontuação, assim são identificadas as variáveis que têm maior correlação com as falhas. A Figura 29 é um exemplo de como a Matriz Causa-Efeito é pontuado por seus clientes.

Figura 29 - Matriz Causa-Efeito.

		10	8	TOTAL
ÍNDICE DE IMPORTÂNCIA PARA O CLIENTE		Y1	Y2	
ENTRADAS DO PROCESSO		Embalagem não conforme	Embalagem com defeito (amassada, rasgada, borrada, etc)	
X	VARIÁVEL	Y1	Y2	
1	A embalagem está com tamanho diferente do especificado	1	10	90
2	O material da embalagem não favorece o processo. (Colagem das abas)	1	10	90
3	O material da embalagem não favorece o processo (Colagem selo holográfico)	0	10	80
4	O material da embalagem não favorece o processo (Impressão dos dados variáveis)	0	10	80
5	Laser desregulado (parametrização ruim durante o setup)	0	10	80
6	Amassamento de cartucho dentro da encartuchadeira	10	10	180
7	Equipamento mal regulado	1	10	90
8	Cola muito líquida	5	10	130
9	Excesso de cola	5	10	130
10	Cola fria	5	10	130
11	Chamada do cartucho compromete embalagem	10	10	180
12	Má impressão dos dados variáveis	5	10	130
13	Cartucho selado sem bula dentro	10	10	180
14	Cartucho selado sem frasco dentro	10	10	180
15	Display amassado durante fechamento das abas superior e inferior.	5	10	130
16	Fechamento irregular da caixa de embarque (cyklop)	10	5	140
17	Operadores não treinados	10	10	180
18	Cartucho torto	5	5	90
19	Vibração do equipamento dificulta a colagem	1	5	50
20	vibração do equipamento marca o cartucho	5	10	130
21	Mal colocação da caixa de embarque no equipamento pode prejudicar o fechamento	1	10	90
22	Pinça do robo mal regulada pode amassar o cartucho	5	10	130
23	Cartucho selado sem frasco dentro	10	10	180

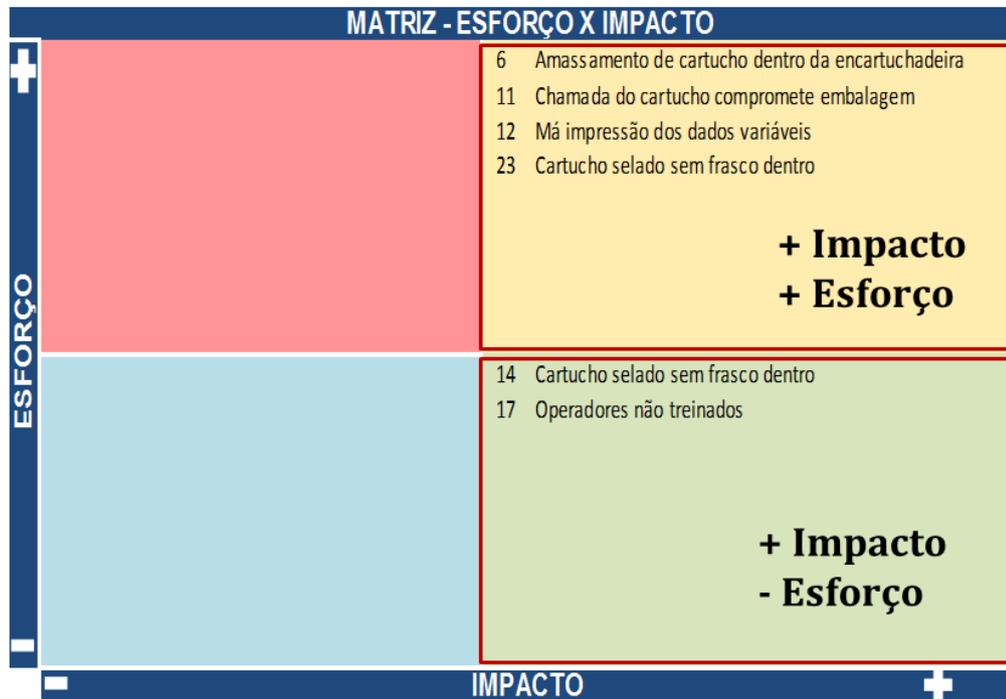
10- Forte Correlação 1 - Baixa Correlação
 5 - Média Correlação 0 - Sem Correlação

Fonte: Elaboração própria.

7.2.2.4 MATRIZ DE ESFORÇO-IMPACTO

Para o projeto DMAIC, a Matriz Esforço-Impacto, Figura 30, demonstra em quatro quadrantes quais variáveis podem causar maior impacto e mais esforço para o processo e também maior impacto e menor esforço, por suas devidas pontuações na Matriz de Causa-Efeito.

Figura 30 – Matriz Esforço – Impacto.



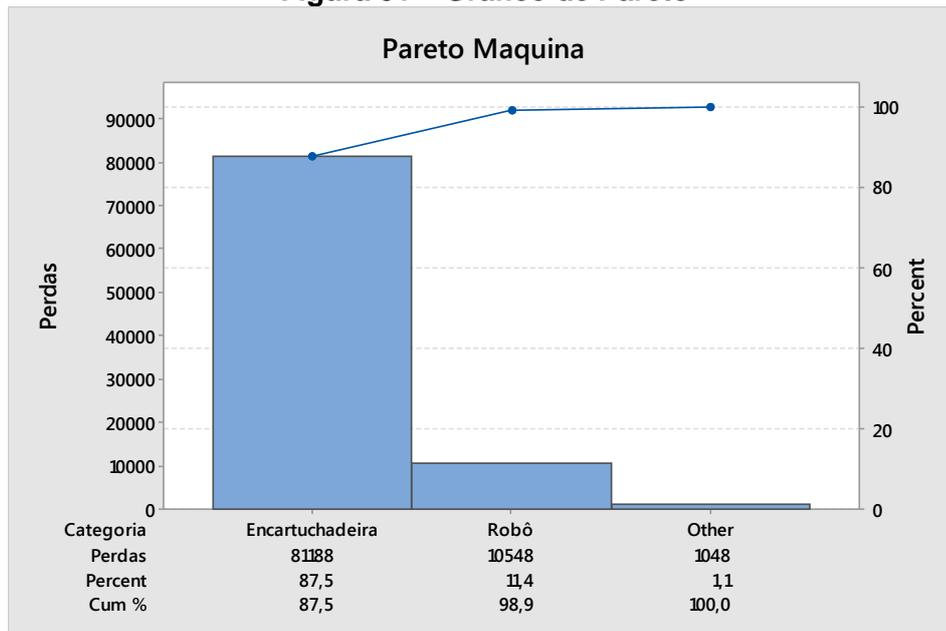
Fonte: Elaboração própria.

7.2.2.5 DIAGRAMA DE PARETO

O Diagrama de Pareto, exemplificado na Figura 31, no método DMAIC, demonstra a concentração dos esforços em problemas pontenciais para otimização, mostrando frequência relativa, ou gráficos de barras decedente.

O pareto auxilia a equipe a focar nos problemas que terão maior impacto em seu processo, sendo que 20% das fontes causam 80% de qualquer problema. Para construção de um Gráfico de Pareto é necessário que a equipe decida sobre qual problema querem focar, monitorando as causas em ordem de brainstorming, ou com dados já existentes. A coleta de dados deve ser por tempo real, ou utilizando dados históricos.

Figura 31 – Gráfico de Pareto



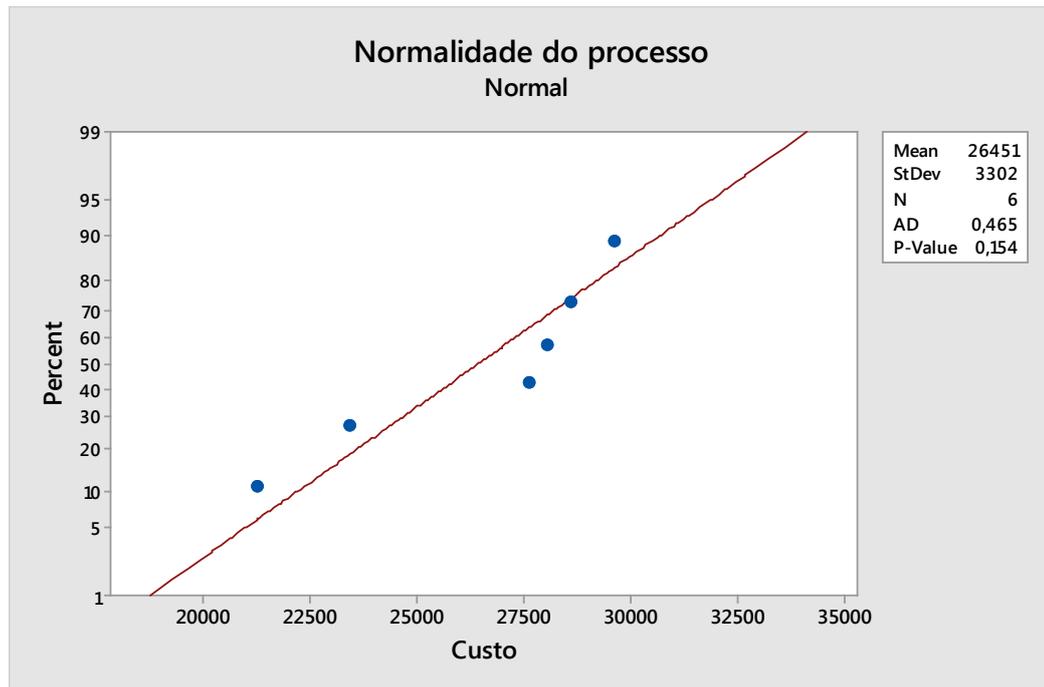
Fonte: Elaboração própria.

7.2.2.6 TESTE DE NORMALIDADE

Essa ferramenta calcula *p-value* do teste de qualidade do ajuste, determinando a melhor distribuição dos dados. Os resultados dos cálculos do teste de normalidade auxiliam na determinação do modelo de distribuição para ser executado em uma análise de confiabilidade, ou capacidade do processo. Também auxilia em testes de uma amostra de “população” de uma distribuição específica.

Se os valores de *p-value* forem maiores que 0,05 ou 0,10, os dados são de uma distribuição normal, ou seja, o processo está em sua normalidade com o controle estatístico dos dados, como demonstrado na Figura 32.

Figura 32 - Normalidade do Processo.



Fonte: Elaboração própria.

7.2.2.7 CAPABILIDADE DO PROCESSO PELO ZBENCH – NÍVEL SIGMA

Durante o projeto DMAIC, dentro da Etapa Medir a capacidade do processo é essencial para dar continuidade no projeto. O software Minitab disponibiliza o cálculo dessa medida. Os valores de Z_{bench} indicam a capacidade sigma de seu processo em uma distribuição normal padrão, Z_{bench} são valores benchmark, que são valores gerados por meio dos quais a equipe acompanha a capacidade do processo.

O Z em $Z_{Benchmark}$ refere-se à distribuição normal padrão com média zero (0) e desvio padrão em um (1). Esta estatística é considerada um "ponto de referência", porque é um padrão pelo qual o processo pode ser medido, ou seja, a estatística é um relatório do Sigma da capacidade do processo. É uma característica atraente porque também leva em consideração as informações em ambos os lados da curva, como mencionado acima, a Cpk e o Ppk.

Pode-se indicar também a capacidade de curto prazo que seria o potencial, ou de longo prazo que seria o real do processo, isso depende do padrão interno, ou global, como explica a Tabela 2.

Tabela 2 - Legenda da capacidade de processos.

Z bench de curto prazo	É calculado a partir do desvio padrão interno do processo, é um indicador de como o processo agiria mantendo a constante de variação de curto prazo, ou seja, o ideal.
Z bench de longo prazo	É calculado através do desvio padrão global do processo. É um indicador mais real do processo.
Deslocamento Z	Indica quando o maior deslocamento da diferença de Z, tem maior chance de otimizar o processo, sendo usado sigma de 1,5 em Z de curto prazo = Z longo prazo + 1,5.

Fonte: Elaboração própria.

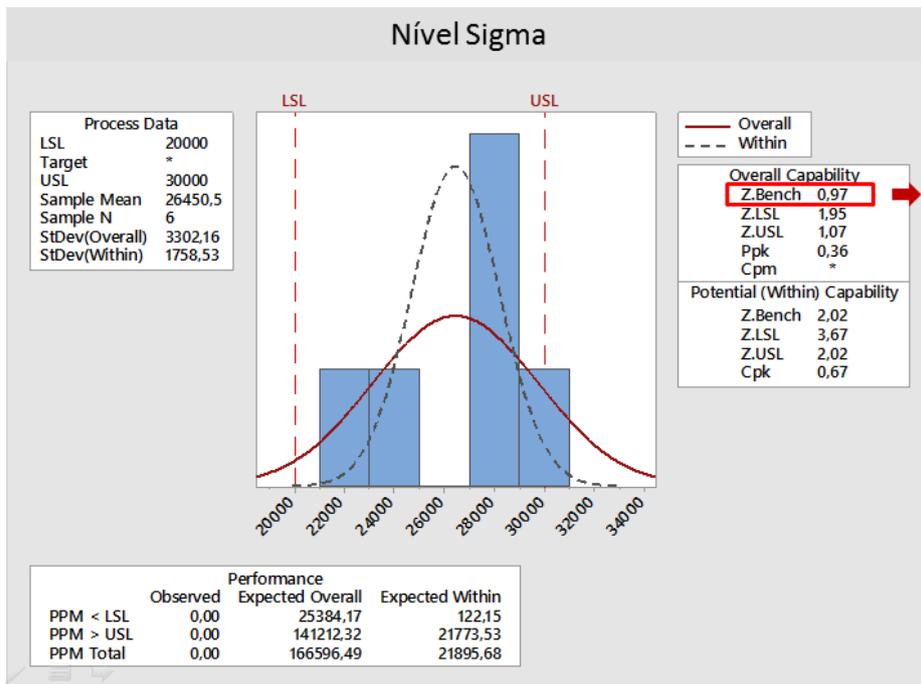
A determinação de *Z bench* pode determinar a capacidade do processo, a Tabela 3 mostra os valores relacionados ao *Z bench*.

Tabela 3 - Capacidade Sigma.

Z bench	Capacidade Sigma	PPM de defeituosos
1	2,5 σ	158.655
2	3,5 σ	22.750
3	4,5 σ	1.350
4	5,5 σ	32
4,5	6,0 σ	3,4

Fonte: Elaboração própria.

Figura 33 - Nível Sigma.



Nível Sigma
 $0,97 + 1,5 = 2,47$
Custo da não-qualidade:
 30% a 40%
 (308.538 defeitos PPM).

Fonte: Elaboração própria.

7.2.3 ETAPA ANALISAR

A terceira fase da execução do projeto é a Etapa Analisar, essa parte consiste na análise do processo atual auxiliado por algumas ferramentas.

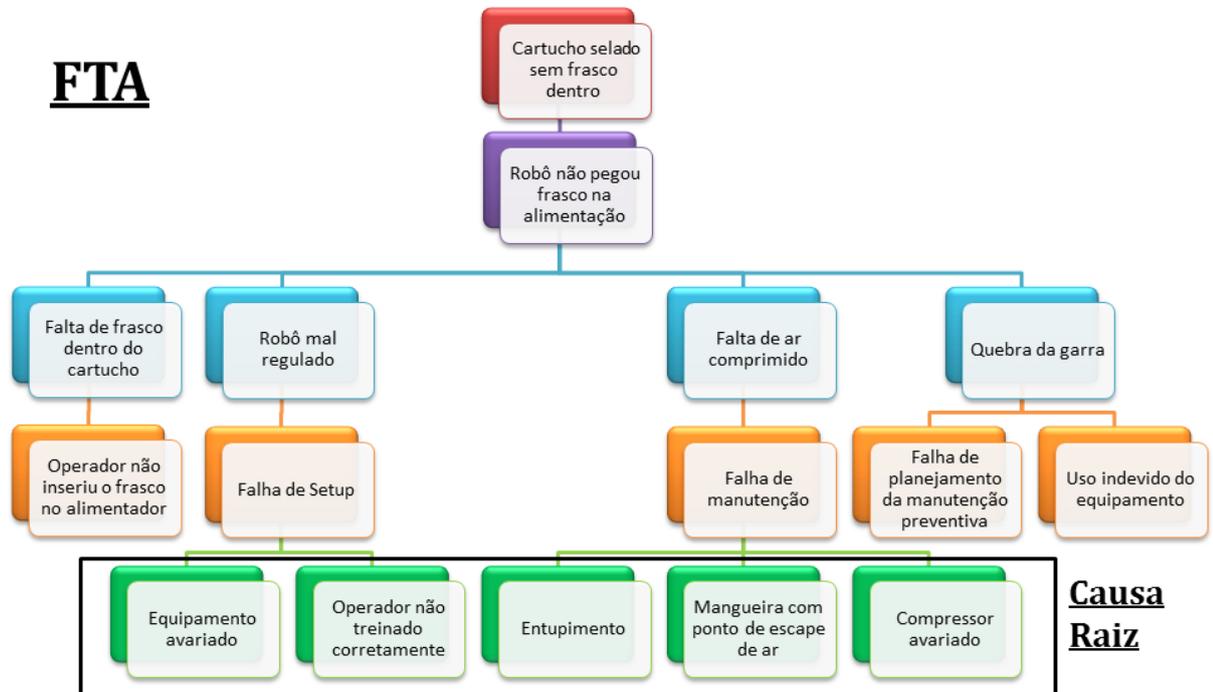
- Análise da Árvore de Falhas – FTA (Faut Tree Analys);
- 5 Por quê;
- Análise dos Modos de Falha e seus Efeitos – FMEA;
- Mapa de Fluxo – Fluxograma;
- Gráfico Funil;
- Planejamentos de Experimentos - Design Of Experiments (DOE).

7.2.3.1 ANÁLISE DA ÁRVORE DE FALHAS-FTA

A partir da Matriz Esforço-Impacto, as variáveis de menor esforço e maior impacto são analisadas por meio da ferramenta FTA - Fault Tree Analysis, na língua portuguesa, análise da árvore de falhas. Para o projeto DMAIC essa ferramenta é uma abordagem de cima para baixo para resolver o problema. Significa uma visão de alto nível de um processo ou um produto, a identificação de uma potencial falha,

ou evento indesejado que possa surgir e a tentativa de compreender as causas potenciais do evento de falha.

Figura 34 - Análise da Árvore de Falhas.



Fonte: Elaboração própria.

7.2.3.2 CINCO POR QUÊS

Na Etapa Analisar no projeto DMAIC, o Cinco Por Quês é uma grande ferramenta do Lean Seis Sigma que não envolve segmentação de dados, testes de hipóteses, regressão, ou outras ferramentas estatísticas avançadas e em muitos casos pode ser concluída sem um plano de coleta de dados.

Ao repetir continuamente a pergunta "Porque" em um período de cinco vezes, podemos chegar aos sintomas que podem levar à causa-raiz de um problema. Muitas vezes, a razão ostensiva para um problema leva a outra questão. Embora esta técnica seja chamada de "Cinco Por Quês", pode fazer a pergunta mais, ou menos do que cinco vezes antes de encontrar a questão relacionada com o problema.

A ferramenta ajuda a identificar a causa-raiz de um problema, determinando a relação entre as diferentes causas de um problema, é também uma ferramenta sem análise estatística, muito utilizada quando envolvem fatores humanos, ou interações.

7.2.3.3 ANÁLISE DOS MODOS DE FALHA E SEUS EFEITOS – FMEA

Quando existem variáveis de alto esforço e alto impacto medido através da FMEA - Failure Modes, Effects Analysis, ou em português, Análise dos Modos de Falha e seus Efeitos, é essencial para o projeto DMAIC para quantificar e priorizar riscos dentro de um processo, produto, ou sistema e em seguida acompanhar as ações para mitigar esse risco. É valioso como método de identificação e priorização de alguns fatores importantes que devem ser enfrentados para melhorar o processo em seu projeto DMAIC. Também é ótimo para o desenvolvimento e execução dos planos de melhoria associados.

Um FMEA é uma lista das etapas do processo, em forma de tabela, com modos de falha potencial de cada passo (formas em que a etapa do processo pode dar errado ou não produzem seu resultado desejado / necessário); seus efeitos e causas associadas; quantas vezes as causas ocorrem e quais causas são controladas.

As linhas na tabela da FMEA correspondem aos passos individuais do processo que se está analisando, enquanto da esquerda para a direita na tabela, lê-se a listagem do processo com os passos dos possíveis modos de falha das etapas, os efeitos potenciais, as causas potenciais e os controles de detecção e prevenção atuais.

Para cada linha, também é fornecida uma pontuação para a gravidade do efeito, a frequência da ocorrência da causa, bem como a eficácia dos controles atuais para detectar, ou prevenir a causa. O produto dessas notas cria o número de prioridade de risco (NPR).

Tabela 4 - Análise do Modo e Efeito de Falha.

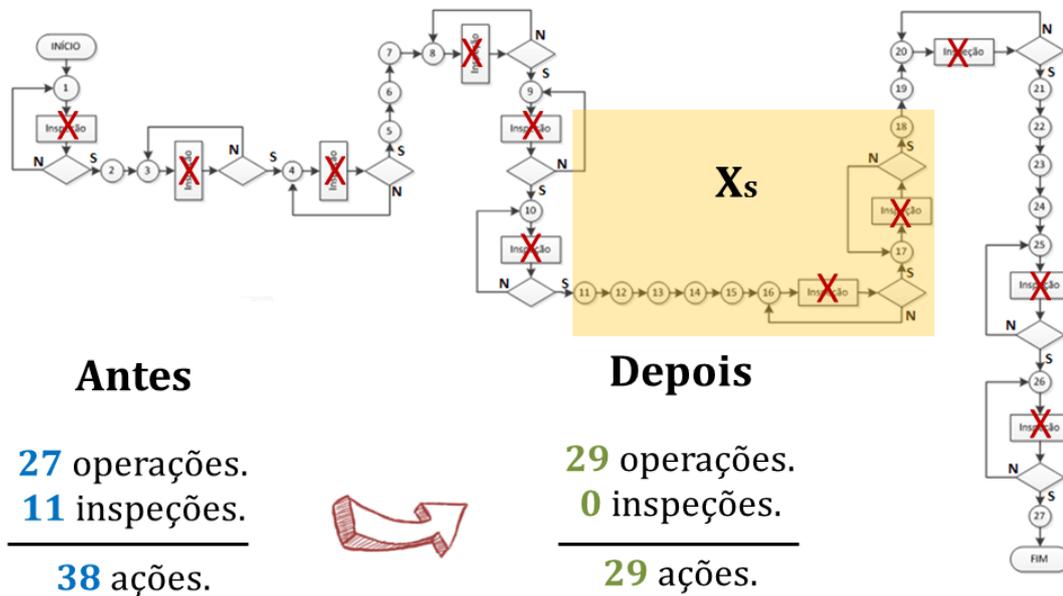
EMPRESA: X		FMEA - Análise do Modo e Efeito de Falha										Data:			
Local: Y		Setor: Planta química				Sistema: Homogenização				Equipamento: Misturador					
Componente / Processo	Função do componente	Possíveis Falhas			Controle Atual	Índices			NPR	Ações Preventivas		Índices Melhorados			NPR
		Modo(s)	Efeito(s)	Causa(s)		F	G	D		Recomendada	Adotada	F	G	D	
Mancal intermediário	Centrar e suportar eixo do misturador	Fratura da caixa de mancal	Aumento da vibração	Mancal subdimensionado	Nenhum	2	5	2	20	Fazer análise de vibrações para avaliar estrutura de suportaço Verificar especificação e dimensionamento do mancal.	Análise de vibrações periódicas	2	5	1	10
		Folga excessiva no mancal	Danos ao mancal e ao eixo	Fixação inadequada											
			Danos à estrutura do tanque (chapa superior)	Chapa com baixa espessura											

Fonte: Elaboração própria.

7.2.3.4 MAPA DO FLUXO - FLUXOGRAMA

A análise do mapa do fluxo processo é simples para eliminação de ações não necessárias e para as melhorias. Como esta demonstrada na Figura 35, no processo anterior utilizamos 27 operações e 11 inspeções, nesta melhoria retiramos as inspeções e aumentamos 2 operações.

Figura 35 - Fluxograma pós otimização.

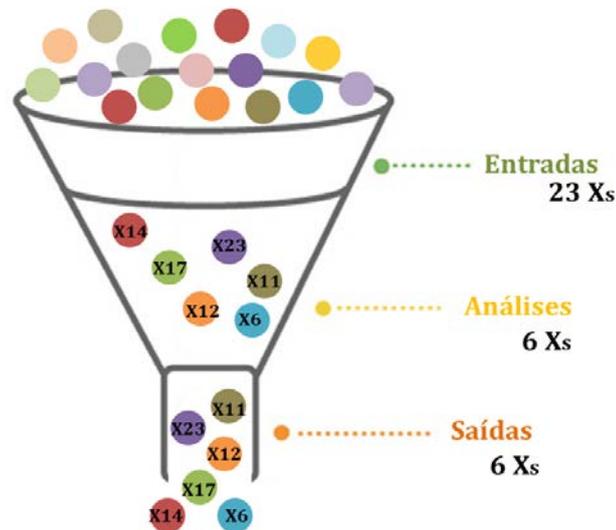


Fonte: Elaboração própria.

7.2.3.5 GRÁFICO FUNIL

Na Figura 36, dentro do projeto DMAIC, são filtradas quais variáveis serão otimizadas pela Ferramenta de Planejamento de Experimentos (DOE) caso haja alguma análise mais específica de química; caso não se segue para próxima etapa. Essa análise é totalmente correlacionada com outras ferramentas na Etapa Definir (Métricas Operacionais e Organizacionais).

Figura 36 - Gráfico do Funil.



Fonte: Elaboração própria.

7.2.3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – DOE

Essa ferramenta para andamento do projeto é de grande importância quando se trata de otimização de processos químicos, pois para as alterações químicas estas ferramentas não apresentam uma grande eficiência para conseguir analisar. Esta ferramenta, entretanto, consegue estatisticamente, com auxílio do software Minitab, realizar análises e simulações de otimização. Com um experimento projetado, a equipe pode alterar as condições do processo para observar o efeito na saída do processo. Projeto de experimentos é uma maneira estruturada na qual se alteram condições para que se possam estudar os efeitos de alterar múltiplas condições simultaneamente. É uma maneira exploradora que atua entre as relações múltiplas variáveis do processo de entrada e a saída, ou variável de desempenho do processo (y).

Há muitos níveis diferentes de experimentação, desde pequenas experiências, localizadas em processos de produção, até ensaios clínicos globais em grande escala. DMAIC geralmente se concentra no uso de experimentos controlados, em que um conjunto de fatores de entrada é modificado de forma controlada e estruturada ao longo de uma sequência de ensaios. O objetivo global é compreender quais os fatores processuais têm um aumento estatisticamente significativo, sendo um efeito sobre o resultado do processo.

Em geral, os tipos de DOE usados dentro projetos Seis Sigma se dividem em três categorias:

- 1) Fatorial Completo: envolvem muitas combinações dos fatores de entrada, em que cada fator de entrada apresenta dois ou mais níveis distintos. Assim, se a experiência envolve quatro fatores de entrada, e cada um destes poderam ser fixados em dois níveis, havendo 16 combinações diferentes no experimento. Ao incorporar todas as combinações possíveis, estas experiências podem desenvolver muitos dados, mas também podem se tornar muito complexas.
- 2) Fatorial Fracionário: não usar cada combinação possível de fatores de entrada, mas usar uma subseção cuidadosamente selecionada do fatorial completo. Ao selecionar os ensaios com cuidado, estas experiências podem fornecer mais informações, ou usar menos ensaios - em outras palavras, mais "value for money".
- 3) Superfície de Resposta: experimento de projetos mais complexos que também pode detectar e quantificar os relacionamentos não-lineares entre as entradas e saídas do processo. Os resultados podem em seguida ser usadas para desenvolver configurações ótimas de processo.

O DOE é predominantemente uma ferramenta de análise de experimentos projetados para ajudar entender qual das suas entradas do processo são importantes e quais não são. Eles também ajudam a modelar a relação entre as entradas (inputs) importantes e as saídas (outputs) do processo, bem como regressão. Uma vez que os fatores importantes de entrada tenham sido identificados, estes podem ser ajustados e melhor controlados, a fim de melhorar a saída do processo.

7.2.4 ETAPA IMPLEMENTAR

A quarta fase da execução do projeto, é a Etapa Implementar, essa parte consiste na implementação das melhorias levantadas na Etapa Analisar, essa implementação tem auxílio de algumas ferramentas.

- Plano de Ação – 5W2H;
- Proposta de Solução;

- PDCA (Planejar, Fazer, Checar e Analisar).

7.2.4.1 PLANO DE AÇÃO – 5W2H

Para execução das melhorias é importante ter um plano de ação bem planejado, essa ferramenta dentro do DMAIC auxilia nessa gestão, o uso das perguntas 5W2H, como pode ser observado na Tabela 5, para garantir que todos os dados levantados e ações previstas sejam confirmados e executados.

Tabela 5 - 5W2H.

Ação	O quê?	Quem?	Quando?	Onde?	Por quê?	Como?	Quanto?	Status
1	Manutenção Preventiva/Corretiva da Encartuchadeira	Departamento de Manutenção	04/10/2015	Na encartuchadeira	Para eliminar erro no processo e entupimentos, e reparar compressor	Manutenção Corretiva	R\$ 500,00	Em andamento
2	Manutenção Preventiva/Corretiva da Encartuchadeira	Departamento de Manutenção	04/10/2015	Na encartuchadeira	Sanar problema com escape de ar nas mangueiras	Trocar mangueiras	R\$ 500,00	Em andamento
3	Rever plano de treinamento e criar matriz de treinamento, <i>kanri ban</i> , <i>Scrum</i> , <i>TPM</i>	RH	18/10/2015	Na Linha de Produção/ Posto de trabalho	Desenvolver e capacitar operadores	Treinamentos dinâmicos; on the job	R\$ 0,00	Em andamento
4	Rever procedimento de regulagem das ventosas.	Engenharia	20/10/2015	Na encartuchadeira	Eliminar perda por amassamento de cartucho	Análise e estudo de parâmetros da garra.	R\$ 0,00	Em andamento
5	Rever desenho da garra da encartuchadeira	Engenharia	21/10/2015	Área de Projetos	Realizar dimensionamento correto da garra	Análise e desenhos 3D (softwares)	R\$ 0,00	Em andamento
6	Regular impressora de dados corretamente	Departamento de Manutenção	22/10/2015	Na impressora	Eliminar dados impressos incorretos	Rever parâmetros de revisão da regulagem	R\$ 0,00	Em andamento
7	Realizar Manutenção do Laser de impressão e criar cronograma de manutenção preventiva.	Departamento de Manutenção	23/10/2015	Na impressora	Laser pode não fazer a impressão corretamente	Realizar testes e limpeza, criar cronograma	R\$ 0,00	Em andamento
8	Instalar sensor de presença de frasco.	Departamento de Manutenção	24/10/2015	Na impressora	Inspeção é realizada visualmente pelo operador.	Comprar e instalar sensor de presença.	R\$ 2.000,00	Em andamento

Fonte: Elaboração própria.

7.2.4.2 PROPOSTA DE SOLUÇÃO

Proposta de solução é um modo simples de executar as otimizações levantadas na Etapa Analisar, em que somente são designadas as ações para serem executadas, como mostra a Figura 37.

Figura 37 - Solução de Proposta simples.

Situação Atual	Proposta	Solução
<p>A inspeção de presença de frasco é realizada visualmente/ manualmente pelo operador.</p>	<p>Instalar sensor de presença de frasco.</p>	<p>A inspeção será realizada pelo sensor que, quando detectar um cartucho sem frasco dentro, emite um sinal elétrico para rejeitar o cartucho não conforme.</p>

Fonte: Elaboração própria.

7.2.5 ETAPA CONTROLAR

A quinta e última fase da execução do projeto é a Etapa Controlar, essa parte consiste no controle das implementações para que o processo não saia do ideal e volte para o estado anterior, ou tenha modificações não conhecidas. Para controlar o processo são usadas as seguintes ferramentas:

- Capacidade do Processo;
- PDCA – (Planejar, fazer, controlar e agir)
- Carta Controle;
- KPI's – Indicadores.

7.2.5.1 CAPABILIDADE DO PROCESSO

O controle das implementações é monitorado pelo novo nível sigma – caso esse valor se altere, deverá ser feita uma nova investigação para achar o erro e controlar novamente, pode se usar PDCA para investigação e correção da anomalia.

7.2.5.2 PLANEJAR, FAZER, CONTROLAR E AGIR – PDCA

Caso o processo comece variar novamente, um plano de ação para mitigar o erro é utilizando a metodologia PDCA, nada mais é que um acrônimo das palavras "Plan", "Do", "Check" e "Act".

Plan – Planejar: Identificar e analisar o problema.

Do – Fazer: Desenvolver e testar uma solução potencial.

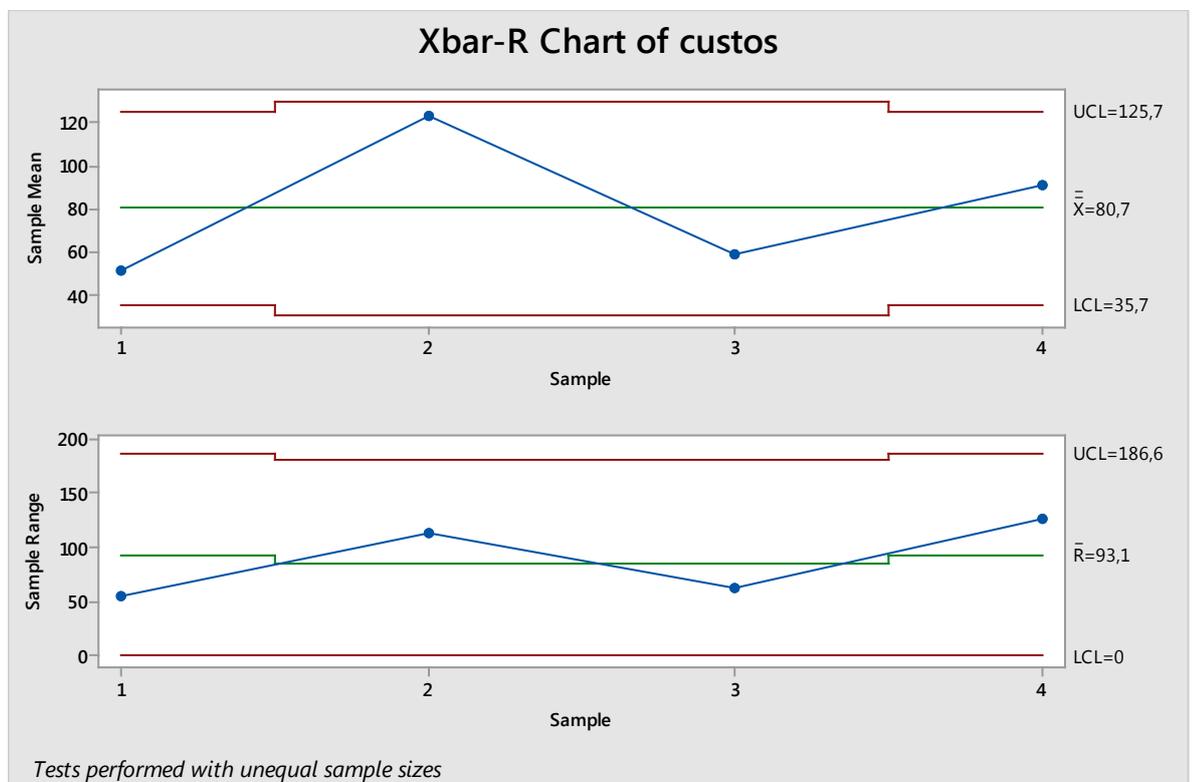
Check – Checar: Medir a eficácia da solução de teste, e analisar se ele poderia ser melhorado de alguma forma.

Act – Agir: A implementação da solução melhorada plenamente.

7.2.5.3 CARTA DE CONTROLE

Outra ferramenta para controlar o novo processo e checar se o processo está variando novamente conforme a Carta de Controle, Figura 38.

Figura 38 - Carta Controle.



Fonte: Elaboração própria.

7.2.5.4 INDICADORES - KPI's

Por último, o controle deve ser feito por indicadores, chamados de KPI's, "Key Performance Indicator", em nossa língua, Indicadores Chave de Desempenho. É uma escolha da empresa determinar quais são seus indicadores-chave que acha necessário ter. Uma das premissas da Etapa Definir são os clientes do projeto colocarem esta lista no início do projeto.

8 CONCLUSÃO

Conclui-se que a revisão realizada neste trabalho é de extrema importância, pois na área de Engenharia Química utilizamos, em sua grande maioria, algoritmos e modelos matemáticos para aperfeiçoar processos, visando sempre o processo de forma micro, mas com esta metodologia podemos otimizar o processo de forma micro e macro, sem uma grande complexidade.

Nesta revisão demonstramos que uma metodologia simples desenvolvida e utilizada em grande escala na área de produção de alta tecnologia pode estar presente no ramo químico, pois a visão sistêmica de todo o processo, com o uso de ferramentas e um ciclo de controle de melhoria do processo, traz grandes benefícios às empresas.

Também se pode concluir que uma visão diferente da mesma aplicação da metodologia pode trazer maiores melhorias no processo. Assim, é necessário que seja inovada a equipe para que o processo seja avaliado por outros olhos e novas opiniões sobre os dados coletados.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na elaboração e adaptação de trabalhos acadêmicos futuros, poderia haver uma compilação de dados mais acessível. Como esta é uma ferramenta versátil e de grande utilidade em diversas áreas, poderia ser demonstrada em processos dentro da universidade, onde as coletas de dados são mais acessíveis.

Também a sugestão de elaborar trabalhos com a metodologia Lean Seis Sigma em empresas do ramo químico em parceria com a universidade, assim podendo evoluir a coleta e análise de dados, evoluindo a melhoria de processo a cada trabalho elaborado.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT NBR 14724. **Informação e documentação – Trabalhos acadêmicos**. Rio de Janeiro, 2011.
- ABRAHAM, M. **Modelo de Gestão do Lean Seis Sigma. Qualidade Excelência Six Sigma**. São Paulo, n.5, p.3-5, novembro-dezembro de 2007.
- ANTONY, J.; BHULLER, A.S.; KUMAR, M.; MANDIBIL, K.; MONTGOMERY, D.C. **Application of Six Sigma DMAIC methodology in a transactional environment**. International Journal of Quality & Reliability Management Vol. 29 No. 1, 2012, pp. 31-53. Disponível em: <www.emeraldinsight.com/0265-671X.htm>. Acessado em: 25 de Julho de 2016.
- BARBOSA, L.A.; DREGER, A.A.; MARON, G.M.; SANTANA, R.M.C. **Metodologia DMAIC Aplicada à Solução de Problemas em uma Planta Petroquímica**, Revista Espacios, vol.36, n. 14, p.1, mai.2015
- BERTOLINO, M. T. **Gerenciamento da qualidade na indústria de alimentos**. São Paulo. Artmed, 2010, p. 320.
- CARRARA JÚNIOR, E; MEIRELLES, H. **A indústria química e o desenvolvimento do Brasil**. São Paulo: Metalivros, 1996.
- CLETO, M. G.; QUINTEIRO, L. **Gestão de projetos através do DMAIC: Um estudo de caso na indústria automotiva**. Revista Produção Online, v.11, n.1,p. 210-239, mar. 2011.
- CHABUKSWAR, A.R. *et al.* **Six Sigma: Process of Understanding the Control and Capability of Ranitidine Hydrochloride Tablet**. J Young Pharm, India. 15 January, 2011.
- CHAHADE, W.H.L. **Aplicação da Metodologia Seis Sigma para Incremento da Produtividade no Envase de Tintas Decorativas**. 2009. 158 f. Dissertação do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos – Centro Universitário do Instituto de Mauá de Tecnologia, Mauá. 2009.

COLOÇO, L. M. **Utilização do DMAIC como estratégia orientada aos clientes de uma Indústria Química.** 2014. 55f. Trabalho de Conclusão de Curso - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

CONSIDER DMAIC. **Quality Mag**, Illinois. Disponível em: <<http://www.qualitymag.com/articles/92453-consider-dmaic>>. Acesso em: 20 Maio 2016.

CUNHA, E.J. **Análise da influência das variáveis da caldeira de recuperação química no sistema de abate do material particulado da indústria de celulose e papel.** 2005. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2005.

DAMÉLIO, R. **The Basics of Process Mapping.** 2nd Edition, ISBN- 10:1363273764, CRC Press, 2001.

GALVANI, L.R.; CARPINETTI, L.C.R. **Análise comparativa da aplicação do programa Seis Sigma em processos de manufatura e serviços.** Produção vol.23 nº 4. São Paulo. Oct./Dec. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-65132013005000013>> Acesso em 9 de Julho de 2016.

GOMES, P.J.P. **A evolução do conceito de qualidade: dos bens manufaturados aos serviços de informação.** *Cadernos BAD*, 2004, vol. 2004, n. 2, pp. 6-18.

GOBIS, M. A.; CAMPANATTI, R. **Os benefícios da aplicação de ferramentas de gestão de qualidade dentro das indústrias do setor alimentício.** *Revista Hórus*, v.6, n.1 (Jan-Mar), 2012.

JOHNSON, W. C.; WEINSTEIN, A. **Superior Customer Value in the new economy: Concept and Cases.** Second Ed. CRC Press LLC. Piscataway, NJ. 2004.

LIU, Y.; LI, K., **Application of Six Sigma methodology DMAIC in HR project management - A case study of Motorola SC HR DSS project.** *Industrial Engineering and Engineering Management (IE&EM)*, 2011 IEEE 18Th International Conference on , vol.Part 2, no., pp.1340,1343, 3-5.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 4 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC. 2009.

NANDI, A. *et al.* **A Proposal for Six Sigma Integration for Large-Scale Production of Penicillin G and Subsequent Conversion to 6-APA**. Hindawi, Uttar Pradesh. 25 November, 2013.

NUÑEZ, R.B., **Otimização de Processos: planejar e desenvolver com o máximo de eficiência!** Disponível em: <<http://betaeq.com.br/index.php/2016/02/19/pesquisa-em-otimizacao-de-processos/>>. Acesso em: 26 abr. 2016.

ORO, A.C.P.; MORALES, D. **Aplicação da Metodologia Lean Seis Sigma em um Processo Industrial de Leite de Soja**, Revista Produção Industrial & Serviços, v.01, n. 01, p.45-59, 2014.

PARAST, M.M. **The effect of Six Sigma projects on innovation and firm performance**. International Journal of Project Management, v.29, n.1, p. 45-55, 2011.

PERLINGEIRO, C.A.G. **Engenharia de Processos - Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos**. Rio de Janeiro: Blucher, 2005. 91 p.

PERACCHI, A.C.; MORALES, D. **Aplicação da Metodologia Lean Seis Sigma em um Processo Industrial de Leite de Soja**. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, v. 01, n. 01: p. 45-59, 2014.

PORTAL ADMINISTRAÇÃO, **O Seis sigma e a melhoria dos processos**. Disponível em <<http://www.portal-administracao.com/2014/09/6-seis-sigma-melhoria-dos-processos.html>> Acesso em 9 de Julho de 2016.

ROY, N.H.; SAHA, S.; BHOWMICK, T.; GOLDAR, S.C. **Productivity Improvement of a Fan Manufacturing Company by using DMAIC Approach: A Six-Sigma Practice**. Global Journal of Researches in Engineering – v.13 n.1 Khulna University of Engineering & Technology, Bangladesh, 2013. Disponível em: <<http://engineeringresearch.org/index.php/GJRE/article/view/894/>> Acesso em: 28 maio. 2016.

SANTOS, A. et al. **A importância dos gráficos de controle para monitorar a qualidade dos processos industriais: estudo de caso numa indústria metalúrgica.** XXIX Encontro Nacional de Engenharia de Produção A Engenharia de Produção e o Desenvolvimento Sustentável: Integrando Tecnologia e Gestão. Anais. Salvador, BA, Brasil, 06 a 09 de outubro de 2009.

SILVA, J. C. T.; FERREIRA, D. **Pequenas e médias empresas no contexto da gestão da qualidade total.** Faculdade de Engenharia, Departamento de Produção, UNESP. Produção, vol. 10, n.1, p. 19-32. 2012.

SILVEIRA, C.B. **DMAIC: Definir, Mensurar, Analisar, Melhorar e Controlar.** Citisystems, sem local, Abril. 2013.

UNTERLEIDER, C. E. A.; CATEN, C. S. **Aplicação de um método de otimização que contempla custos da má qualidade e de fabricação para um processo de secagem.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

WERKEMA, C. **Criando a Cultura Seis Sigma.** v1. Nova Lima. Werkema: 2012.

WERKEMA, M.C.C. **Perguntas e Respostas sobre o Seis Sigma: Série Seis Sigma V.6.** Belo Horizonte: Editora Werkema. 2008.

WIESENFELDER, H. **Introduction to DMAIC.** Disponível em: <<http://www.brighthubpm.com/six-sigma/23736-introduction-to-the-five-phases-of-dmaic/>>. Acesso em: 27 maio. 2016.

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
Engenharia Química

Marcos Antonio Diogo Oliveira
Natale Amorim Barbosa
Tamiris de Matos Giati

**SIMULAÇÃO DA OBTENÇÃO DE ÁLCOOL
ISOAMÍLICO A PARTIR DO ÓLEO FÚSEL VIA
DESTILAÇÃO**

CAMPINAS
2016

Marcos Antonio Diogo Oliveira – R.A. 004201200615

Natale Amorim Barbosa – R.A. 004201200344

Tamires de Matos Giati – R.A. 004201200998

SIMULAÇÃO DA OBTENÇÃO DE ÁLCOOL ISOAMÍLICO A PARTIR DO ÓLEO FÚSEL VIA DESTILAÇÃO

Monografia apresentada ao curso de Engenharia Química da Universidade São Francisco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof Dr. Mario Eusebio Torres Alvarez.

Co-orientador: Prof. Dr. André Augusto Gutierrez Fernandes Beati

Campinas

2016

663.551.7 Oliveira, Marcos Antonio Diogo.
O48s Simulação da obtenção da álcool isoamílico a partir do óleo
fúsel via destilação / Marcos Antonio Diogo Oliveira, Natale
Amorim Barbosa, Tamiris de Matos Giati. – Campinas, 2016.
74 f.

Trabalho de conclusão do curso (Curso de Engenharia
Química).

Orientação: Mario Eusebio Torres Alvarez.

Co-orientador: André Augusto Gutierrez Fernandes Beati

1. Óleo Fúsel. 2. Álcool isoamílico. 3. Destilação.
I. Barbosa, Natale Amorim. II. Giati, Tamiris de Matos. III.
Alvarez, Mario Eusebio Torres. IV. Beati, André Augusto
Gutierrez Fernandes. V. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelas Bibliotecárias do Setor de
Processamento Técnico da Universidade São Francisco.

Marcos Antonio Diogo Oliveira

Natale Amorim Barbosa

Tamiris de Matos Giati

**SIMULAÇÃO DA OBTENÇÃO DE ÁLCOOL ISOAMÍLICO A
PARTIR DO ÓLEO FÚSEL VIA DESTILAÇÃO**

Monografia aprovada pelo programa de graduação da Universidade São Francisco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Data da aprovação: 09/12/2016

Banca examinadora

Prof. Dr. Mario Eusebio Torres Alvarez (Orientador)

Universidade São Francisco

Prof. Dr. André Augusto Gutierrez Fernandes Beati (Co-orientador)

Universidade São Francisco

Prof. Dr. José Pedro Thompson Junior (Examinador)

Universidade São Francisco

Prof^a. Ms. Rosana Zanetti Baú (Examinadora)

Universidade São Francisco

*Dedicamos este trabalho à Deus,
o Supremo criador do universo*

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos que estiveram presentes no decorrer desta jornada.

Primeiramente a Deus por ter concedido força para superar as dificuldades

Agradecemos também aos familiares pela paciência, carinho e motivação.

Aos orientadores Mario Eusebio Torres Alvarez e André Beatti pelo apoio incansável e irrestrito.

A todos os docentes e demais colaboradores desta universidade.

Aos colegas pelo companheirismo e auxílio em diversos momentos.

*“Todas as leis da natureza são leis divinas, pois Deus é o seu autor.
Abrangem tanto as leis físicas como as leis morais”
Allan Kardec*

RESUMO

Este estudo descreve a princípio a importância dos biocombustíveis na economia brasileira, foi dado um enfoque principal pela forma de obtenção do etanol proveniente da cana-de-açúcar. Neste processo de obtenção do etanol mostra os subprodutos gerados destacando principalmente o óleo fúsel, e que se tornou objeto deste estudo o que busca a partir deste subproduto estudar um processo de destilação visando extrair álcool isoamílico, sendo este de grande importância em vários setores industriais como alimentícia, química, farmacêutica, entre outras. Através de um levantamento bibliográfico demonstrou-se toda parte teórica que envolve o processo de destilação com a finalidade de entender os conceitos necessários para realizar a caracterização da mistura contida no óleo fúsel e fazer uma análise de sensibilidade utilizando o software de simulação Chemsep versão 7.14, onde, através dos resultados obtidos desta simulação, analisando cinco variáveis foi apresentado ao final deste trabalho, os valores das variáveis estimadas que serviriam para discutir quanto a melhor forma de operação deste processo, mostrando que é possível obter por destilação fracionada quantidade consideravelmente significativa de álcool isoamílico na corrente que sai no fundo desta coluna. Ao final é apresentado os valores que serviram para estabelecer as melhores condições de operação do processo de destilação do óleo fúsel bem como a quantidade de álcool isoamílico concentrado recuperado.

Palavras- chaves: Óleo fúsel. Álcool isoamilico. Destilação. Simulação.

ABSTRACT

This study describes in principle the importance of biofuels in the Brazilian economy, was given a main focus by the way of obtaining ethanol from sugarcane. In this process of obtaining the ethanol shows the byproducts generated mainly highlighting the fusel oil, and that became object of this study which seeks from this by-product to study a process of distillation aiming to extract isoamílico alcohol, being this of great importance in several industrial sectors like Food, chemical, pharmaceutical, among others. Through a bibliographical survey it was demonstrated every theoretical part that involves the distillation process with the purpose of understanding the concepts necessary to perform the characterization of the mixture contained in the fusel oil and to make a sensitivity analysis using the software of simulation Chemsep version 7.14, Where, through the results obtained from this simulation, analyzing five variables was presented at the end of this work, the values of the estimated variables that would serve to discuss the best way of operating this process, showing that it is possible to obtain by fractional distillation a considerable amount of alcohol Isoamylic acid in the stream leaving the bottom of this column. At the end, the values that served to establish the best operating conditions of the fusel oil distillation process as well as the amount of recovered isoamyl alcohol recovered were presented.

Keys words: Fusel oil. Isoamyl alcohol. Distillation. Simulation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – ETAPAS DE PROCESSAMENTO DA CANA- DE- AÇÚCAR.....	21
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS REAÇÕES DE FERMENTAÇÃO E RESPIRAÇÃO AERÓBICA.....	22
FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO DA VAPORIZAÇÃO PARCIAL DE UMA MISTURA LÍQUIDA NO DIAGRAMA TXY	28
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO FRACIONADA.	30
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ESTÁGIO DE EQUILÍBRIO.....	36
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE COLUNA DE DESTILAÇÃO COM N ANDARES DE EQUILÍBRIO.....	37
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA O CÁLCULO P_{BOLHA}	41
FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA O CÁLCULO DE $P_{ORVALHO}$	42
FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CÁLCULO FLASH.....	43
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CÁLCULO FLASH	44
FIGURA 11- UNIDADE PARA DESTILAÇÃO DE ÓLEO FÚSEL.....	47
FIGURA 12 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR TXY PARA ETANOL E ÁGUA (NRTL/ HAYDEN O’CONNEL)	50
FIGURA 13 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR T_{xy} PARA ETANOL E ÁGUA (DECHEMA)	51
FIGURA 14 – DIAGRAMAS DE INTERAÇÃO ENTRE COMPONENTES DO ÓLEO FÚSEL E ÁGUA.	52
FIGURA 15 – DIAGRAMAS DE INTERAÇÃO ENTRE OS COMPONENTES DO ÓLEO FÚSEL.....	54
FIGURA 16 - DETERMINAÇÃO DA ALTURA DA COLUNA	57
FIGURA 17 - DETERMINAÇÃO DO ESTÁGIO DE ALIMENTAÇÃO DA COLUNA.....	58
FIGURA 18 - DETERMINAÇÃO DA RAZÃO DE REFLUXO NO CONDENSADOR.....	59
FIGURA 19 - DETERMINAÇÃO DA RAZÃO DE REFLUXO NO REBOILER	60
FIGURA 20 - DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO.....	61

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- RENDIMENTO DE ÓLEO FÚSEL A PARTIR DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS..	25
TABELA 2 - TEORES MÉDIOS DE ÁLCOOIS, ÉSTERES E ALDEÍDOS EM AMOSTRAS DE ÓLEO FÚSEL. CONCENTRAÇÃO MÉDIA (g.L^{-1}) DE 3 SÉRIES DE AMOSTRAS PARA CADA USINA.	26
TABELA 3 - VARIÁVEIS DE INTERAÇÃO ENTRE COMPONENTES.....	40
TABELA 4 - TEOR MÉDIO DOS PRINCIPAIS ALCOÓIS CONTIDO NO ÓLEO FÚSEL.....	48
TABELA 5 - ESTIMATIVA DE COMPOSIÇÃO DO RESÍDUO NO FUNDO DA COLUNA	63
TABELA 6 - ESTIMATIVA DE COMPOSIÇÃO DO DESTILADO NO TOPO DA COLUNA	63
TABELA 7 - PARAMETROS NRTL UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO	70
TABELA 8 – COMPOSIÇÕES MOLARES ESTIMADOS PARA ALTURA NA BASE DA COLUNA ...	71
TABELA 9 - COMPOSIÇÕES MOLARES ESTIMADOS PARA ALIMENTAÇÃO NA BASE DA COLUNA	72
TABELA 10 - COMPOSIÇÕES MOLARES ESTIMADOS PARA RAZÃO DE REFLUXO NO CONDENSADOR NA BASE DA COLUNA.....	73
TABELA 11 - COMPOSIÇÕES MOLARES ESTIMADOS PARA RAZÃO DE REFLUXO NO REBOILER NA BASE DA COLUNA	73
TABELA 12 - COMPOSIÇÕES MOLARES ESTIMADOS PARA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO NA BASE DA COLUNA	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EVL	Equilíbrio Líquido-vapor
NRTL	<i>Non-random Two-liquid Model</i>
°C	Graus Celsius
%	Porcentagem
kJ	KiloJoules
α	Volatilidade relativa
y	Composição de equilíbrio da fase vapor
x	Composição de equilíbrio da fase líquida
k	Constante de volatilidade
T	Temperatura
P	Pressão
L	Líquido
V	Vapor
H	Entalpia
Q	Calor transferido
μ	Potencial químico
f	Fugacidade do componente
P^σ	Pressão de saturação
γ	Coefficiente de atividade
φ	Coefficiente de fugacidade
z	Composição de alimentação
Σ	Somatório
G	Energia livre de Gibbs

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVO	17
2.1. OBJETIVO GERAL	17
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO.....	17
2.3. MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. PRODUÇÃO DE ETANOL.....	19
3.2. O ÓLEO FÚSEL.....	24
3.3. PROCESSOS DE DESTILAÇÃO	26
3.4. OS SISTEMAS AZEOTRÓPICOS	31
4. METODOLOGIA	34
4.1. EQUAÇÕES MESH.....	35
4.2. O EQUILÍBRIO DE FASES.....	37
4.3. O CÁLCULO FLASH.....	43
4.4. MÉTODO TERMODINÂMICO NRTL.....	45
4.5. O PROCESSO DE DESTILAÇÃO SIMULADO.....	47
4.6. TESTE DE CONSISTÊNCIA DOS PARÂMETROS	49
4.7. INTERAÇÃO ENTRE OS COMPONENTES DO ÓLEO FÚSEL E ÁGUA	51
4.8. INTERAÇÃO ENTRE OS COMPONENTES DO ÓLEO FÚSEL E ÁLCOOL ISOAMÍLICO..	53
4.9. ESTABELECIMENTO DO PROCESSO DE SIMULAÇÃO	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	57
5.1.1. Dimensionamento da coluna	62
6. CONCLUSÃO	65
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
8. ANEXO	70
8.1. ANEXO A.....	70

1. INTRODUÇÃO

A junção de fatores como viabilidade econômica e o enquadramento no conceito de ecologicamente sustentável é uma das principais razões pelas quais os biocombustíveis apresentam-se com grande importância na economia brasileira. Dentre os biocombustíveis produzidos no país, o que se destaca é o etanol proveniente da fermentação do caldo da cana-de-açúcar; processo que proporciona redução tanto na emissão de gases de efeito estufa quanto no custo envolvido durante a produção melhorando assim a produtividade e conferindo em uma boa relação custo-benefício. É necessário salientar que esta obtenção pode ser feita, além da cana-de-açúcar, a partir da beterraba, milho, soja, entre outros.

De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), o grande diferencial da utilização da cana-de-açúcar como matéria-prima neste processo de produção é o fato de possibilitar o aproveitamento de praticamente todo o material, visto que os subprodutos e resíduos podem ser utilizados como alimento, ou base para a produção de alimentos, na fertilização de solos ou mesmo na co-geração de energia, que pode ser utilizada no processo conferindo em uma redução de custos significável.

Dentre os subprodutos e resíduos, tem destaque o bagaço, que é um resíduo fibroso decorrente da extração do caldo por parte das moendas; a torta de filtro, que é um resíduo da filtração mecânica do lodo na fabricação do açúcar e do álcool; o melaço (ou ainda chamado de mel final), que corresponde ao principal subproduto da indústria do açúcar por ser produzido em uma proporção de 40 a 60 quilos por toneladas de cana processada; a vinhaça, que é o resíduo proveniente da destilação do vinho; o óleo fúsel, que, por sua vez, é constituído por alcoóis (álcool etílico e superiores), aldeídos, furfural, que é um composto heterocíclico aromático, ácidos graxos e outros componentes. Pode-se citar ainda o álcool bruto como um subproduto, sendo este uma mistura de água, álcool e levedura seca, a partir do processo de secagem de uma parte do leite de levedura sangrado durante no processo de condução da fermentação (EMBRAPA).

Dentre os diferentes resíduos citados, encontra-se o óleo fúsel, que é uma fração menos volátil obtida durante o processamento. Segundo (GARCIA,

VANDERLEI), este é composto principalmente por alcoóis superiores de C3 a C5, cuja origem se dá devido a decomposição de aminoácidos durante a fermentação. É um líquido de coloração comumente clara, com a possibilidade de apresentar-se com colorações esbranquiçadas ou amareladas, tem um odor característico considerado desagradável e possui baixa solubilidade em água. É caracterizado como um líquido oleoso com aproximadamente 60% em massa composta de alcoóis que se enquadram na faixa de destilação entre 122 °C e 138 °C.

A destilação do óleo fúsel permite obter álcool isoamílico, que pode ser empregado como reagente em sínteses orgânicas ou como solventes em processos de extração de compostos farmacológicos, pode ainda ser utilizado na produção de ésteres aromatizantes largamente usados em indústrias alimentícias ou ainda ésteres que podem ser usados na formulação de perfumes ou cosméticos. Estas são algumas utilizações do álcool isoamílico que explicam a sua exploração por parte de indústrias químicas de diferentes áreas de atuação. Este óleo contém, além do álcool citado, outros componentes como álcool isobutílico, ésteres, alcanos e terpenos, que ainda poderia ser utilizados em preparações de sabores artificiais ou mesmo aromatizantes, caracterizando-se como motivos pelos quais a destilação mostra-se razoável.

O entendimento dos efeitos decorrentes da mistura dos componentes do bioetanol é de grande importância para que o processo de destilação e de produção de álcool isoamílico seja eficaz. Sendo assim, uma maior atenção deve ser dada ao equilíbrio de fases em termos de equilíbrio líquido-vapor com base em cálculos de temperaturas, pressões e composições das fases do sistema em equilíbrio. Pelo menos duas maneiras podem ser aplicadas para estes cálculos: utilizando-se a lei de Raoult ou ainda a lei de Henry (SILVA, 2012)

A lei de Raoult é válida especificamente para situações nas quais existam pressões baixas e moderadas e é comumente empregada para equilíbrios entre compostos com similaridade química, ou seja, ela somente é validada para determinadas condições do sistema. Uma aplicação desta lei é o cálculo do ponto de bolha e do ponto de orvalho de misturas em equilíbrio líquido-vapor (EVL), sendo que estes cálculos tornam-se matematicamente complexos devido a características específicas da mistura que conferem em particularidades físico-químicas e fazem necessária a aplicação de diferentes abordagens

termodinâmicas. Para a simplificação dos cálculos pode-se considerar o vapor como um gás ideal, ou seja, que obedece a lei dos gases ideais, e o líquido como uma solução real (VAN NESS et al., 2007).

Este trabalho visa o estudo do processo de recuperação e de concentração de álcool isoamílico contido no óleo fúsel que, como detalhado anteriormente, é um dos subprodutos do processo de fermentação da cana-de-açúcar. A separação e a concentração de álcool isoamílico foram avaliadas com utilização do software de simulação ChemSep, o modelo termodinâmico NRTL (*Non-random Two-liquid Model*) foi utilizado para a predição da separação e, por fim, foi apresentado um estudo das melhores condições para o processo de separação.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral realizar um estudo da composição do óleo fúsel e a simulação da obtenção do álcool isoamílico a partir deste subproduto da fermentação da cana-de-açúcar para a obtenção do etanol.

2.2. Objetivo específico

- Simulação de processos de destilação do óleo fúsel
- Análise da formação de azeótropos entre os componentes majoritários do óleo fúsel.
 - Avaliação dos parâmetros termodinâmicos presentes no banco de dados do simulador Chemsep versão 7.14 para a descrição do Equilíbrio Líquido-Vapor e Líquido-Líquido.
 - Estudo de um processo de destilação tendo como finalidade a obtenção de álcool isoamílico.

2.3. Motivação e justificativa

O foco no aumento de desempenho e no conseqüente aumento de produtividade e competitividade frente ao mercado é uma explicação básica, porém lógica, para os altos investimentos empregados por parte de indústrias de processos no desenvolvimento e melhoria dos seus processos. Esta melhoria passa pela criação de novos projetos, aumento de capacidade, otimização das etapas do processo e constante atualização tecnológica dos envolvidos. Neste contexto, a modelagem de processos apresenta-se como uma ferramenta de grande importância para o entendimento do processo em diferentes escalas e, conseqüentemente, para o desenvolvimento de possíveis melhorias, ou seja, é

necessário que seja uma ferramenta de domínio de engenheiros envolvidos nas etapas do processo (FELIU, 2006).

No desenvolvimento de um novo processo, a viabilidade econômica (que está atrelada, por exemplo, ao consumo de energia, a perdas no processo e às características do produto final) é, sem dúvida, um dos principais fatores considerados, sendo assim, a utilização simulações podem indicar se o processo em questão proporciona os resultados esperados, ou seja, se é técnica e economicamente viável. O mesmo pode ser aplicado quando se trata de plantas já em operação, sendo que neste caso a simulação encaixa-se na melhoria contínua do processo.

Tratando-se, por exemplo, de processos químicos, a aplicação direta de leis da termodinâmica em simulações de processos foi um fator que permitiu grandes avanços na operação de plantas já existentes e no projeto de novas (FELIU, 2006). Sua utilização possibilita a obtenção de informações teóricas que são aplicadas nos cálculos de propriedades físico-químicas das substâncias puras em misturas e, portanto, é imprescindível para o entendimento detalhado do equilíbrio químico e de fases nas etapas do processo. Os dados referentes ao equilíbrio podem ser calculados baseando-se em informações específicas dos componentes da mistura e das interações entre eles, ou ainda podendo ser obtidos experimentalmente, situação na qual é necessário um elevado custo (RIBEIRO, 2005).

Uma estimativa de diversas propriedades de misturas ou mesmo uma análise mais aprofundada do comportamento e dos componentes destas misturas podem ser obtidas com a utilização de simuladores comerciais, como é o caso do Chemsep, que disponibiliza um extenso banco de dados além de uma variedade de métodos que podem ser utilizados para estimar propriedades e avaliar comportamentos.

O desenvolvimento deste trabalho abrange vários conceitos do curso de Engenharia Química, sendo que, a utilização de simulações possibilita a visualização na prática de parte da rotina envolvida no desenvolvimento de um projeto.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Produção de Etanol

Em decorrência da elevação dos preços de combustíveis fósseis, da sua escassez intrínseca e, sem dúvida, da poluição ambiental causada pela queima deste tipo de combustível, o etanol é considerado uma alternativa válida por ser uma fonte de energia renovável, diferentemente de combustíveis fósseis, e por contribuir para a redução da emissão de gases de efeito estufa como, por exemplo, o dióxido de carbono.

Algumas particularidades da molécula de etanol conferem-lhe características bem vistas por indústria de diferentes áreas; trata-se de uma molécula de estrutura simples contendo carbono, oxigênio e hidrogênio, de fácil obtenção, se comparado aos combustíveis derivados do petróleo, com um peso molecular considerado baixo e miscível com uma grande quantidade de líquidos formados por moléculas também com baixo peso molecular. Por estes e outros motivos, que serão abordados a seguir, foi descrita as variadas aplicações como, combustível, solvente industrial, conservante, antisséptico, fabricação de bebidas, entre outras inúmeras possibilidades (ZARPELON, 2011).

Dentre todos os alcoóis, o álcool etílico, como também é chamado o etanol, é o mais utilizado e, muito provavelmente, foi uma das primeiras substâncias orgânicas obtidas pelo homem por processos de fermentação, como descreve BARRETO (2012). Seu ponto de ebulição é 78,5 °C e seu ponto de fusão é de - 115 °C, o que justifica este estar no estado líquido à temperatura ambiente (25°C).

A produção de etanol no Brasil é favorecida devido à diversidade de matérias-primas que podem ser utilizadas nesta produção e em diferentes biomas. O país apresenta ainda vantagens em tecnologias de produção já empregadas e tem a possibilidade de assumir uma posição de liderança no mercado de biocombustíveis sem a necessidade de ampliar as áreas desmatadas nem mesmo reduzir áreas já destinadas à produção de alimentos. O país já utilizava 46,8% de suas fontes renováveis de acordo com o Balanço Energético Nacional de 2010, enquanto que a média mundial era de 14 %, ou seja, já se

apresentava como um exemplo de sustentabilidade justificando a posição favorável neste mercado (BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2010).

Analisando-se o histórico da produção de etanol no Brasil, na década de 70 foi criado um programa estratégico em função da crise mundial do petróleo que fez com que este combustível alcançasse US\$ 12,00 partindo de US\$ 3,00. Esta iniciativa do governo brasileiro recebeu o nome de Programa Nacional do Álcool (Proálcool) e foi criada como uma alternativa frente às constantes elevações dos preços do petróleo com objetivo de intensificar a produção de etanol a partir do estreitamento do mercado externo do açúcar. Um grande foco foi dado à adição de etanol à gasolina de forma sistemática e definitiva com porcentagens pré-estabelecidas. Créditos diferenciados foram cedidos a quem quisesse se tornar produtor de cana-de-açúcar e instalações de destilarias foram feitas com o objetivo de impulsionar esta produção.

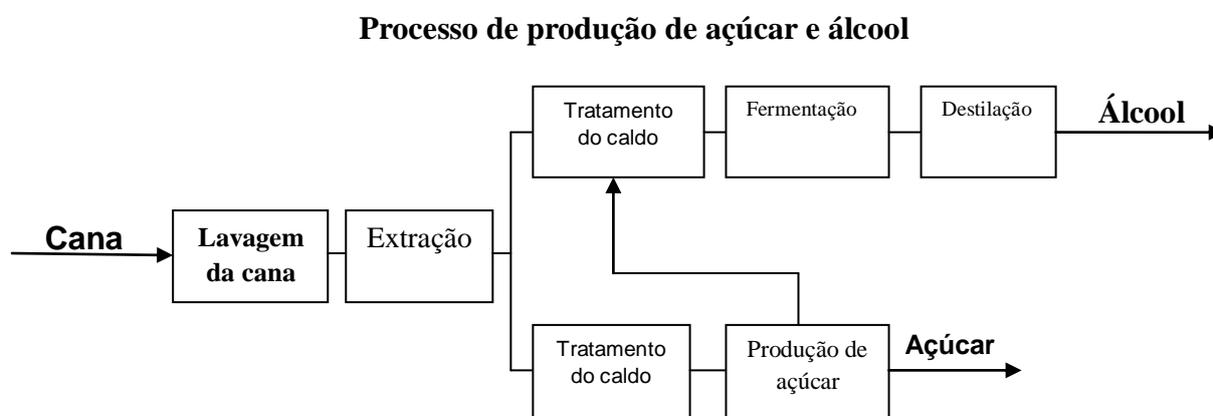
A influência do Proálcool ficou evidente ao passo que o país se tornou o maior produtor de bioetanol (o prefixo bio é utilizado por alguns autores para diferenciar o etanol que é produzido a partir de matérias-primas de biomassa, no entanto, neste trabalho o termo “etanol” será empregado) do mundo até o início de 2000. Embora o país ainda continue com a posição de liderança mundial como maior exportador, a produção gera excedentes que são direcionados a outros países e pelo fato que possui menores custos de produção. Após os anos 2000 os Estados Unidos da América impulsionaram expressivamente o mercado mundial de etanol, intensificando sua produção nacional com o objetivo primário de reduzir a dependência estrangeira e, dessa forma, ultrapassando o Brasil como maior produtor no mundo (SOUZA, 2006).

Segundo o Ministério da Ciência e Tecnologia (2016, p. 01):

Em 1970, cerca de 50 milhões de toneladas de cana-de-açúcar foram produzidas resultando em aproximadamente 5 milhões de toneladas de açúcar; em 1996, a produção de cana-de-açúcar atingiu 273 milhões de toneladas, sendo gerados 13,5 milhões de toneladas de açúcar e 13,9 bilhões de litros de álcool (etanol). Aproximadamente 35% da cana-de-açúcar é utilizada para a produção de açúcar (1 tonelada de açúcar requer cerca de 8,5 toneladas de cana-de-açúcar) e 65% para a produção de álcool. O total de área plantada de cana-de-açúcar é de aproximadamente 4,2 milhões de hectares (60% no Estado de São Paulo, onde a cana-de-açúcar substituiu, em grande extensão, as plantações de café). A produtividade média das plantações de cana-de-açúcar no Brasil é de 65 toneladas/hectares.

Como já detalhado, o etanol tem enorme potencial de aplicação como combustível sendo alternativa chave para substituir os combustíveis fósseis, no entanto tem outras inúmeras aplicações como no setor farmacêutico, alimentício e químico. Partindo-se do etanol pode-se obter, por exemplo, acetaldeído de alta qualidade, etileno, acetado de etila, ácido acético, e, a partir destes, uma grande quantidade de outros produtos químicos, como exemplo, uma ampla variedade de polímeros (RIVERA ET AL., 2008).

As etapas de um processo de produção de etanol e de açúcar estão indicadas na Figura 1 a seguir:



Fonte: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2001
 Figura 1 – Etapas de processamento da cana-de-açúcar

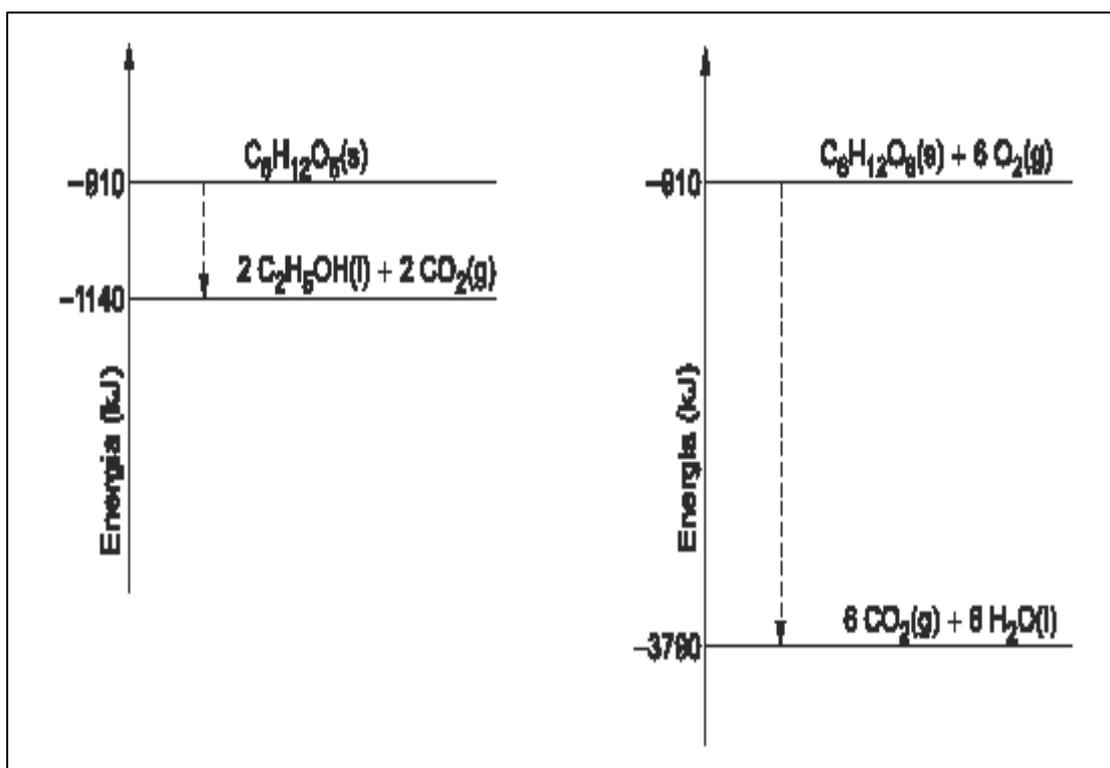
A Figura 1 mostra que a diferença nos processos de produção se inicia na obtenção do suco, visto que este pode seguir por duas rotas diferentes: ser fermentado objetivando a produção de álcool ou devidamente tratado com foco na produção de açúcar. Considerando um hipotético produtor de açúcar, caso em um determinado momento a produção de açúcar se torne menos atrativa devido, por exemplo, à variação de preços internacionais, é possível que este faça mudanças no processo de produção visando à produção de álcool, sendo este um produto final mais vantajoso economicamente na situação proposta.

Um dos possíveis produtos de um processo típico de fermentação é o etanol, sendo que, desta forma, a equação química é a seguinte:



A outra possibilidade para obtenção de energia por parte das células é através da respiração aeróbica.

O processo de fermentação, o primeiro citado, é um dos processos mais simples utilizados por seres vivos, mesmo que uma célula não apresente condições estáveis e sim variáveis, caso sejam considerados valores de energia do estado padrão (pressão igual a 1 atm e temperatura igual a 20 C), as reações citadas e suas correspondentes energias são apresentadas na *Figura 2*.



Fonte: Menezes, 1983.

Figura 2 – Representação esquemática das reações de fermentação e respiração aeróbica

Tanto a respiração aeróbica quanto a fermentação são processos que produzem trifosfato de adenosina (ATP), que é um nucleotídeo responsável pelo armazenamento de energia, e para a formação de 1 mol deste nucleotídeo (considerando-se o estado padrão) é absorvido 30,5 kJ de energia.

Dentre as reações de fermentação alcoólica, ou seja, com consumo de açúcares e produção de etanol, pode-se citar como uma das principais a equação de inversão na qual, em uma linguagem comercial, os açúcares redutores

(denominados de “invertidos”) são fermentados. Neste grupo de açúcares invertidos incluem-se a *d-glucose* e a *d-frutose*, sendo que o produto disponibilizado no mercado como glicose é, em linha geral, um xarope de *d-glicose* com teores de dextrina e maltose.

A equação clássica de Gay-Lussac para a formação de álcool é uma reação em meio ácido na qual, açúcares são fermentados com liberação de gás carbônico e formação do álcool (PRESCOOT, 1999). Assim como outras reações aplicadas industrialmente, esta é muito mais complexa do que indicam as reações aparentemente simples e, portanto, pode ser explicada com uma divisão em etapas.



Monossacarídeo Álcool

No final da reação, a acidez e o teor de glicerina aumentam:



Monossacarídeo Álcool Ác. Acético Glicerina

Como pode ser observado a fermentação etanólica é um processo exotérmico, portanto a temperatura deve ser controlada, esse controle geralmente é feito por trocadores de calor, uma variação nesta temperatura significa uma variação da quantidade de óleo fúsel produzido durante a fermentação, e este deve ser retirado para não interferir no processo de obtenção do etanol.

3.2. O Óleo Fúsel

Como citado anteriormente, existe uma grande quantidade de subprodutos que são gerados com o processamento da cana-de-açúcar e, dentre eles, encontra-se o óleo fúsel, que é mais popularmente conhecido como óleo de cana. É obtido diretamente a partir da destilação de álcool etílico e é a fração menos volátil produzida durante o processo. Uma proporção média da produção deste óleo é que a cada 1000L de álcool, estima-se a produção de 2,5L de volume de óleo fúsel em uma usina (PÉREZ ET AL., 2001).

Este óleo é visto, na maioria das usinas, como resíduo sem utilização indo diretamente para descarte, embora algumas já utilizem como um subproduto rentável comercializando-se para indústrias farmacêuticas ou de cosméticos. Um exemplo atípico de aplicação deste óleo é como possível inseticida no controle de formigas em domicílios ou pequenas lavouras particulares; este foi um exemplo de projeto desenvolvido por funcionários de uma usina em Santa Cruz das Palmeiras, no estado de São Paulo. Estes funcionários, ao perceberem o odor característico e por eles considerado desagradável, começaram a utilizá-lo com este propósito (AZANIA ET AL., 2003).

Porém, em uma abordagem mais técnica, o termo óleo fúsel é aplicado na designação de misturas de alcoóis superiores provenientes de diferentes fases do processo de purificação de álcool sendo que tem como principais constituintes os alcoóis isoamílico e isobutílico e sendo composto ainda, em menores quantidades, por alcoóis n-amílico, n-butílico e isopropanol. É necessário citar que o termo óleo fúsel por vezes, principalmente dentro de usinas, é aplicado aos resíduos da produção de etanol, sendo este composto por água e impurezas orgânicas (PATIL, 2002).

A qualidade do produto final no processo de destilação, ou seja, do etanol no caso, é dependente de inúmeros fatores inerentes ao processo, no entanto também é influenciada pela presença de óleo fúsel, sendo que este deteriora a qualidade do produto final e, portanto, deve ser removido na fase de retificação. Neste contexto, é necessário que esta remoção seja feita sob condições e métodos otimizados, uma vez que esta remoção pode ser acompanhada de

frações de etanol, o que implica dizer em uma redução de rendimento no processo. Para isto, é necessário um entendimento detalhado do equilíbrio entre os componentes neste processo de destilação (PATIL, 2002).

Tomando como base uma planta comercial sugerida por (PATIL ET AL, 2002) e utilizando-se diferentes matérias-primas no processo e focando-se na produção de óleo fúsel, os rendimentos variam entre 0,1 e 1,1 litros de óleo gerado a cada 100L de etanol produzidos. É necessário considerar que estes valores também têm dependência direta com as condições de fermentação e no processo de destilação que são aplicadas. Alguns valores de rendimentos são apresentados na Tabela 1 para diferentes matérias-primas avaliadas (PATIL ET AL., 2002).

Tabela 1- Rendimento de óleo fúsel a partir de diferentes matérias-primas.

Matéria-prima	Rendimento em % v/v de etanol
Melaço de cana-de-açúcar	0,1 a 0,5
Caldo de cana-de-açúcar evaporado	0,1 a 0,2
Malte de milho	0,25 a 0,3
Milho	0,4 a 0,5
Trigo	0,2 a 0,3
Batata	0,5 a 1,1

Fonte: PATIL ET AL. (2002).

Pérez et al. (2001) relata dados obtidos por cromatografia gasosa para álcoois e esteres e cromatografia líquida para compostos carbonílicos dos teores dos compostos identificados no óleo fúsel de três destilarias e identificadas como amostra OF1, OF2 e OF3, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Teores médios de álcoois, ésteres e aldeídos em amostras de óleo fúsel. Concentração média (g.L⁻¹) de 3 séries de amostras para cada usina.

Composto	OF 1	OF 2	OF 3
Metanol	26,9	17,9	5
Etanol	46,9	12	26,4
Propanol	14,5	6,5	14,6
Álcool isoamílico	380	367	425
Isobutanol	133	140	201
Acetato de metila	ND	8,7 x 10 ⁻⁴	ND
Acetato de amila	3,7 x 10 ⁻⁴	ND	ND
3-pentanol	1,1 x 10 ⁻⁴	ND	8,3 x 10 ⁻⁵
Butanol	2,7 x 10 ⁻³	2,3 x 10 ⁻³	6,0 x 10 ⁻⁴
Acetato de hexila	2,3 x 10 ⁻⁴	2,5 x 10 ⁻⁴	5,8 x 10 ⁻⁴
n-octanol	1,4 x 10 ⁻⁴	9,8 x 10 ⁻⁴	ND
n-decanol	1,2 x 10 ⁻⁴	ND	9,0 x 10 ⁻⁵
Pentanol	1,7 x 10 ⁻³	2,1 x 10 ⁻³	3,1 x 10 ⁻³
Formiato de etila	1,1 x 10 ⁻⁴	ND	9,4 x 10 ⁻⁴
Álcool 2-butílico	1,3 x 10 ⁻⁴	2,0 x 10 ⁻³	3,0 x 10 ⁻³
Benzoato de metila	1,4 x 10 ⁻³	1,6 x 10 ⁻³	9,3 x 10 ⁻³

Fonte: PERES, 2001

Analisando a tabela 2 é possível verificar que a concentração de álcool isoamílico presente nas três amostras é bem superior aos demais componentes, em função disso, este estudo se concentra neste composto além de que, como já citado o álcool isoamílico possui uma ampla gama de aplicações.

Os demais compostos identificados minoritariamente também possuem importância significativa no mercado, sendo assim, não se pode descartar uma investigação futura a fim de verificar a viabilidade de um processo de obtenção a partir do óleo fúsel.

3.3. Processos de destilação

A separação das espécies químicas presentes em uma mistura ocorre em ordem de acordo com a volatilidade destas em um processo de destilação, que também pode ser chamado de destilação fracionada ou fracionamento, uma vez

que as frações da mistura são separadas de forma ordenada. Neste tipo de processo existe o contato entre duas fases distintas, uma sendo vapor e uma líquida, permitindo assim a transferência de massa entre elas (GOMIDE, 1998) de forma que a facilidade em promover a separação é proporcional à diferença de volatilidade entre os componentes da mistura. Esta facilidade pode ser quantificada através de uma relação entre as razões de equilíbrio de dois componentes hipotéticos “*i*” e “*j*”, sendo o segundo um componente de referência. A este quociente dá-se o nome de volatilidade relativa (α_{ij}). Desta forma, intuitivamente pode-se dizer que quanto maior for a volatilidade relativa entre os dois componentes de uma determinada mistura, maior será a facilidade de separação entre eles.

A razão de equilíbrio citada e utilizada para o cálculo da volatilidade relativa é obtida pelo quociente entre a composição de equilíbrio da fase vapor (y_i) e da fase líquida (x_i) (RICO-RAMIREZ, 2000). Esta relação está apresentada na equação 3.3.1.

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad 3.3.1$$

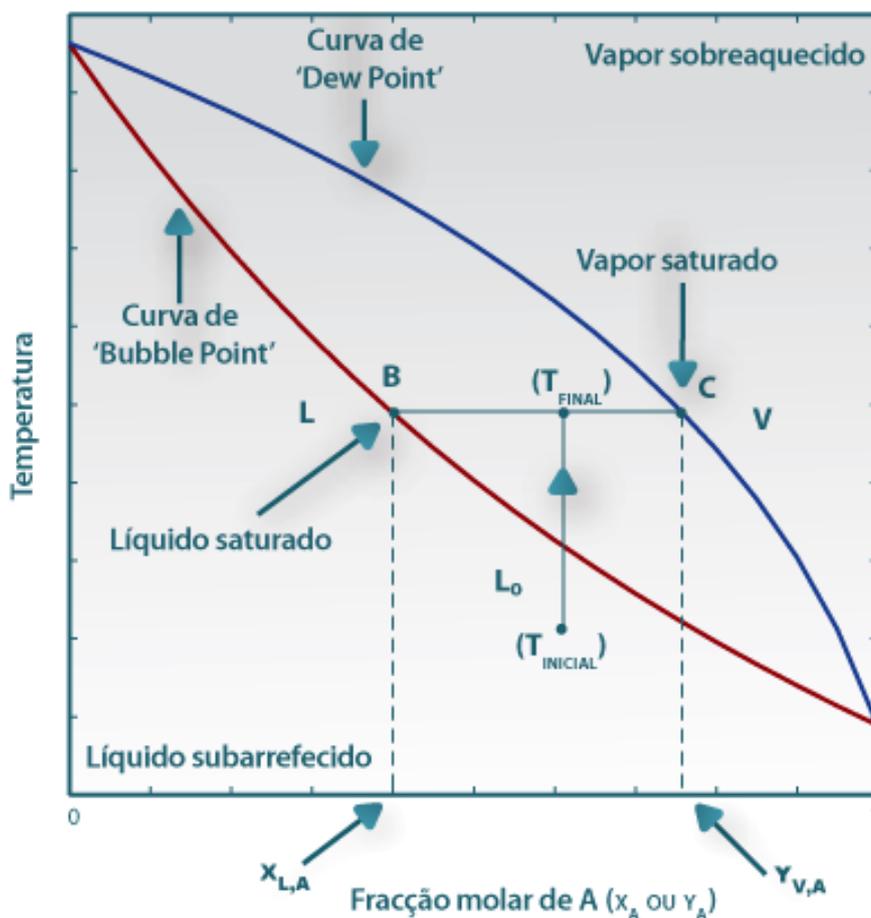
Neste ponto é necessário o entendimento dos conceitos de ponto de bolha e ponto de orvalho, sendo que o primeiro é a temperatura na qual o líquido começa a entrar em ebulição e o segundo é a temperatura na qual o vapor saturado começa a condensar.

Comumente ambas as fases líquida e vapor são compostas pelas mesmas espécies, no entanto, em concentrações diferentes entre si. O entendimento dos conceitos anteriormente apresentados é relevante, pois a fase vapor na mistura está em seu ponto de orvalho enquanto que a fase líquida está em seu ponto de bolha de forma que existe transferência de massa partindo-se da fase vapor através de um fenômeno de condensação e partindo-se da fase líquida através de vaporização. Uma vez que ocorre vaporização da fase líquida, o processo promove um aumento de concentração da fase mais volátil, no vapor. Da mesma forma, visto que ocorre condensação da fase vapor, ao final do processo existe uma maior concentração da espécie menos volátil na fase líquida.

Para uma solução ideal, ou seja, uma solução na qual a entropia de mistura é uma função exclusiva da fração molar de cada componente e que e

entalpia de mistura é nula, existe uma relação direta entre a volatilidade e a pressão de vapor dos componentes puros. Caso a solução em questão não seja ideal, a relação entre estes parâmetros é mais complexa (GOMIDE, 1998).

A Figura 3 apresenta um exemplo de diagrama de fases representando uma vaporização parcial de uma mistura líquida.



Fonte: <http://labvirtual.eq.uc.pt>

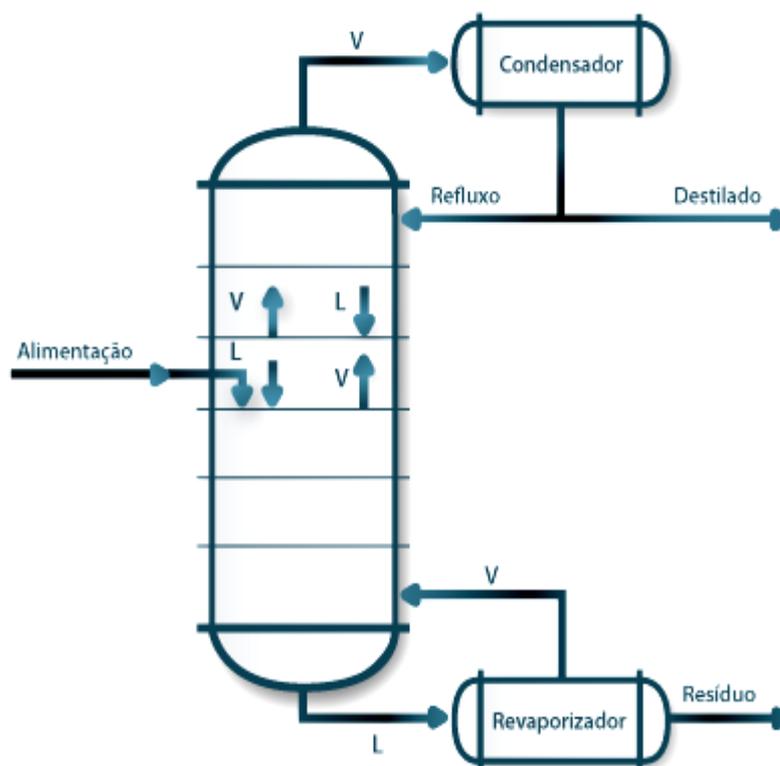
Figura 3 – Representação da vaporização parcial de uma mistura líquida no diagrama Txy

A interpretação para o processo de separação inicia-se com o entendimento da estrutura do gráfico: o eixo das coordenadas é referente à temperatura, o eixo das abscissas é referente à fração molar de A na fase líquida ou A na fase vapor, a curva vermelha representa a curva de ponto de bolha, ou

seja, quando o líquido começa a entrar em ebulição, e a curva azul representa o ponto de orvalho, ou seja, quando o vapor começa a condensar. Partindo-se de um líquido a uma dada temperatura T_{inicial} (ponto no gráfico) até que atinja a temperatura T_{final} ocorre uma vaporização parcial deste líquido de forma que produza um líquido saturado com concentração igual a $X_{L,A}$ e um vapor saturado com composição $Y_{V,A}$. Tem-se ao final do processo que o vapor e o líquido estão em equilíbrio e que ocorreu a separação parcial de compostos A e B da mistura sendo que A é o componente mais volátil e B o menos volátil.

Neste ponto pode se considerar tanto a temperatura quanto a pressão constante, em se considerando a pressão constante como verificado na figura 3 pode ser estimado a temperatura de saturação, caso a temperatura seja mantida constante é possível encontrar a pressão de saturação, ambos tem o mesmo significado para interpretação do gráfico que permite avaliar o grau de dificuldade para separar uma mistura binária, este assunto será discutido mais amplamente no decorrer deste trabalho.

Este tipo de transferência de massa entre correntes de vapor saturadas e correntes líquidas ocorre em um equipamento chamado de Coluna de Destilação Fracionada, que está representada esquematicamente na Figura 4 a seguir:



Fonte: <http://labvirtual.eq.uc.pt>

Figura 4 – Representação esquemática de uma coluna de destilação fracionada.

O equipamento é composto basicamente por um compartimento cilíndrico, um condensador e um revedor (representado como “revaporizador” na *Figura 4*). É um processo que, por envolver condensação e vaporização da mistura envolvida, demanda uma grande quantidade de energia e tem suas limitações de forma que para algumas misturas torna-se complexa a obtenção dos componentes da mistura devidamente separados e puros. A formação de azeótropos é um dos fatores que influenciam nesta dificuldade de separação e as características e definições destes pontos serão abordadas no próximo item.

Com relação aos componentes básicos apresentados na *Figura 4*, a coluna cilíndrica contém em seu interior uma série de estágios (também denominado por alguns autores como pratos ou ainda andares) entre os quais ocorre a circulação das correntes de vapor e de líquido em contracorrente, de forma que ocorra transferência de massa e de calor em cada um dos estágios sendo que ao deixar determinado estágio assume-se que estas fases estejam em equilíbrio. Logo acima desse compartimento citado, geralmente posiciona-se um condensador com a função de condensar o vapor que sai do topo da coluna sendo que nessa

região existe também uma corrente de refluxo, ou seja, uma realimentação de vapor que é direcionada ao estágio superior da coluna cilíndrica e que pode ser quantitativamente representada por uma vazão de refluxo, que é calculada com base na fração entre a vazão corrente que é realimentada ao último estágio e a vazão corrente que é produzida no topo.

Na Figura 4 ainda é possível identificar logo abaixo da coluna um compartimento chamado de refeedor (identificado na figura como revaporizador), que, similarmente ao condensador, tem a função de vaporizar uma parcela da corrente líquida na região da base retornando-a para o estágio inferior da coluna também como uma realimentação. É denominada de resíduo a corrente líquida que é, por fim, retirada na base uma vez que geralmente o foco é a corrente que é condensada no condensador, ou seja, a corrente que é retirada no topo da coluna denominado como destilado. Vale ressaltar que esta sentença não se aplica ao estudo em questão, uma vez que o objetivo é a concentração e recuperação do componente menos volátil da mistura dos componentes do óleo fúsel, portanto o foco é a recuperação que sai na base da coluna (LABVIRTUAL.EQ.UC.PT).

3.4. Os sistemas azeotrópicos

Considerando-se uma mistura líquida submetida a um processo de destilação e que quando vaporiza produz um vapor que apresenta composições idênticas entre as fases líquida e vapor, pode-se chamar esta mistura de azeótropo.

Neste ponto é necessário considerar novamente a lei de Raoult, que já foi citada como uma lei que se aplica a determinadas condições do sistema. Esta lei diz que em uma solução de dois líquidos que sejam imiscíveis entre si a pressão parcial de cada um deles tem dependência somente em relação a sua pressão parcial individual e a fração molar dos componentes da mistura. Existem situações nas quais ocorrem desvios da lei de Raoult e podem ser indicadas pela presença de azeótropos, sendo que estes desvios podem ser positivos ou negativos. Quando as moléculas dos componentes repelem-se gerando uma

pressão parcial maior do que em uma solução ideal, observa-se a formação de um azeótropo de mínimo de temperatura, ou seja, existe um desvio positivo da lei de Raoult. Já se o resultado da interação entre os componentes da mistura líquida proporcionar pressões parciais baixas ocorre a formação de um azeótropo de máximo de ponto de ebulição, visto que interações de atração têm como consequência a necessidade de uma maior quantidade de energia para que o fenômeno de ebulição ocorra.

Embora desvios da lei de Raoult sejam considerados um indicativo da presença de uma mistura azeotrópica, somente esta constatação não é suficiente para a confirmação desta ocorrência. É necessário que exista uma proximidade suficiente entre os pontos de ebulição dos componentes da amostra para que possa ocorrer uma temperatura máxima ou mínima e, por este motivo, a ocorrência de misturas azeotrópicas nas quais os componentes têm pontos de ebulição que diferem em mais de 30 °C é mais rara (PERRY, 199).

Dentre as misturas azeotrópicas descritas na literatura, 90% são de mínimo de temperatura, ou seja, na qual, como explicitado anteriormente, as interações de repulsão entre os componentes da mistura proporcionam uma pressão parcial maior que em uma solução ideal e conseqüentemente uma temperatura de ebulição menor.

Além de caracterizar um azeótropo como sendo de máximo de temperatura (mínima pressão) ou de mínimo de temperatura (máxima pressão), este pode também ser caracterizado com homogêneo ou heterogêneo, sendo que o primeiro apresenta somente o equilíbrio entre uma fase líquida e uma fase vapor, já o segundo apresenta uma fase vapor e mais de uma fase líquida em equilíbrio com a fase vapor. No caso de uma mistura azeotrópica heterogênea, tem-se, que sempre será de mínimo de temperatura (SMITH e VAN NESS, 2007).

Como exemplo de uma mistura azeotrópica pode-se citar, sendo bastante descrito na literatura, a mistura água e etanol, que será abordada no item referente à metodologia, no qual serão discutidos detalhadamente estes e outros exemplos de casos para componentes que são abordados neste trabalho.

Embora exista dificuldade na separação de azeótropos, diferentes técnicas já são descritas na literatura com esse objetivo. Pode-se adicionar outro componente à mistura de forma que promova alteração das volatilidades relativas

dos componentes, pode-se variar a pressão dentro da coluna de destilação, ou ainda usar outras técnicas como destilação com eletrólito, com reação, com adsorção, com utilização de membranas específicas para separação ou ainda uma extração do tipo líquido-líquido.

4. METODOLOGIA

Inicialmente foi feito um levantamento bibliográfico com aspectos históricos e técnicos a respeito da produção de etanol obtido a partir da cana-de-açúcar, bem como na formação de subprodutos gerados durante este processo de produção; foi dada então ênfase ao óleo fúsel, seus constituintes e a separação entre estes, como o álcool isoamílico, com utilização de coluna de destilação fracionada. O objetivo deste levantamento foi a sustentação e discussão das ideias já propostas acerca do tema, além do entendimento de conceitos teóricos que foram aplicados neste trabalho de forma direta ou indireta.

É necessário salientar que em processos complexos de destilação devem ser consideradas as particularidades dos balanços de massa e energia em cada estágio, ou seja, em cada estágio da coluna. Desta forma, surgem modelos matemáticos rigorosos para colunas de destilação pela necessidade de englobar estes balanços em todos os estágios.

Um esquema para a descrição teórica de uma coluna de destilação é chamado de Modelo MESH e parte da premissa de que a fase líquida e vapor de cada um dos estágios estão em equilíbrio, de que estes estágios são como unidades *flash* acopladas e que, para cada uma destas unidades é necessário que um balanço de massa e um balanço energético sejam feitos. A sigla MESH é proveniente de:

- M – equações de balanço de massa
- E – equações de equilíbrio líquido-vapor
- S – equações de soma das frações molares igual a 1
- H – equações de balanço de entalpia

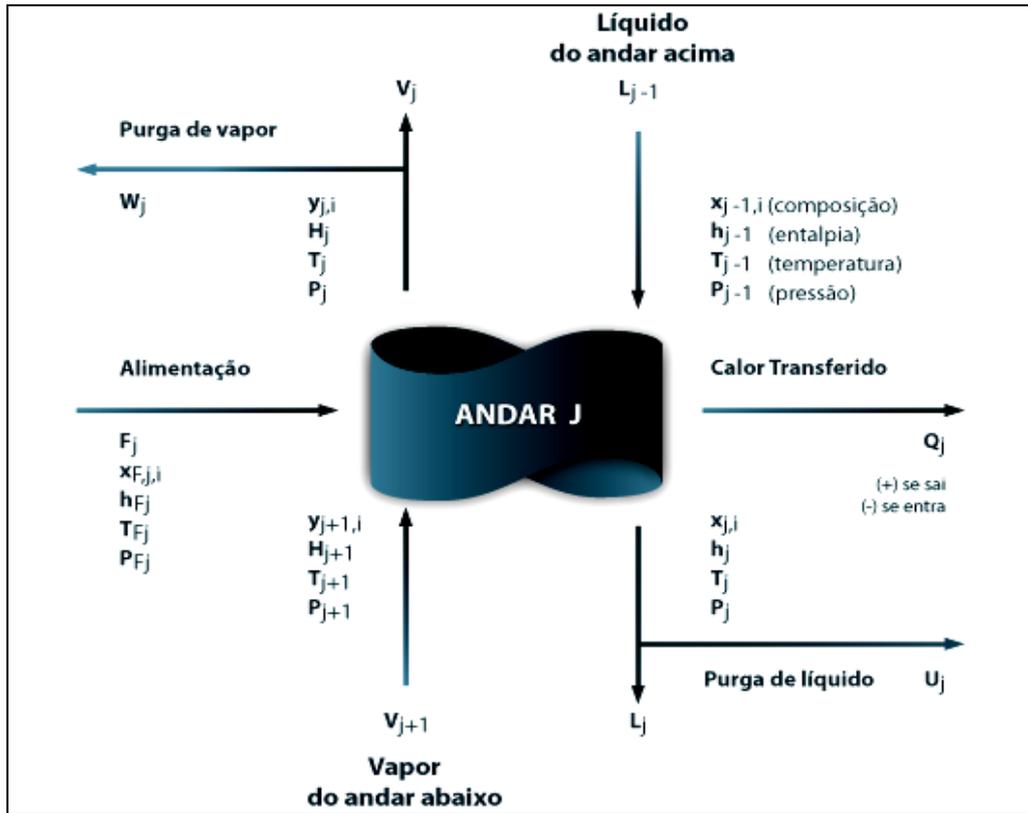
4.1. Equações MESH

A importância da utilização de equações do Modelo MESH, ou ainda chamadas de equações MESH, se dá pelo fato de que permite a consideração de forma individual de que cada estágio e seu respectivo equilíbrio, assumindo que as características tanto das correntes de líquido quanto das correntes de vapor são totalmente conhecidas com base na resolução dos estágios superiores e inferiores ao estágio em questão. É feita então a resolução de um conjunto de equações com o objetivo de determinar as composições e vazões das correntes de entrada e saída dos estágios.

Uma representação esquemática de um estágio genérico em equilíbrio e suas respectivas correntes de entrada e saída estão contidas na *Figura 5*.

Em geral, nas equações MESH os valores de k e da entalpia do vapor e do líquido são funções complexas dependentes da temperatura, da pressão e das frações molares de equilíbrio em cada estágio da coluna de destilação sendo que em qualquer um dos N estágios da coluna é possível aplicar as equações.

A representação esquemática contida na *Figura 6* (com a atenção para o fato que a figura apresenta o termo andar ao invés de estágio, no entanto padronizou-se o uso do termo “estágio” neste trabalho) apresenta o estágio 1 como sendo o condensador e o estágio N representando o refeedor. Existe a possibilidade do condensador ser total ou parcial e caso seja considerado total, a corrente de destilado que o deixa é representada por U_1 sendo essa a única corrente de saída dele e desta forma V_1 assume um valor nulo. Já com relação ao refeedor, ou seja, ao estágio N , a corrente de saída L_N representa a corrente de resíduo.



Fonte: <http://labvirtual.eq.uc.pt>

Figura 5 – Representação esquemática de um estágio de equilíbrio

Utilizando a os termos contidos na Figura 5 como base para um estágio em equilíbrio, a descrição das equações MESH é a seguinte:

$$M: L_{(j-1)} \cdot x_{(j-1),i} + V_{(j+1)} \cdot y_{(j+1),i} + F_j \cdot x_{Fj,i} = (L_j + U_j) \cdot x_{j,i} + (V_j + W_j) \cdot y_{j,i} \quad (4.1.1)$$

$$E: y_{j,i} = k_{j,i} \cdot x_{j,i} \quad (4.1.2)$$

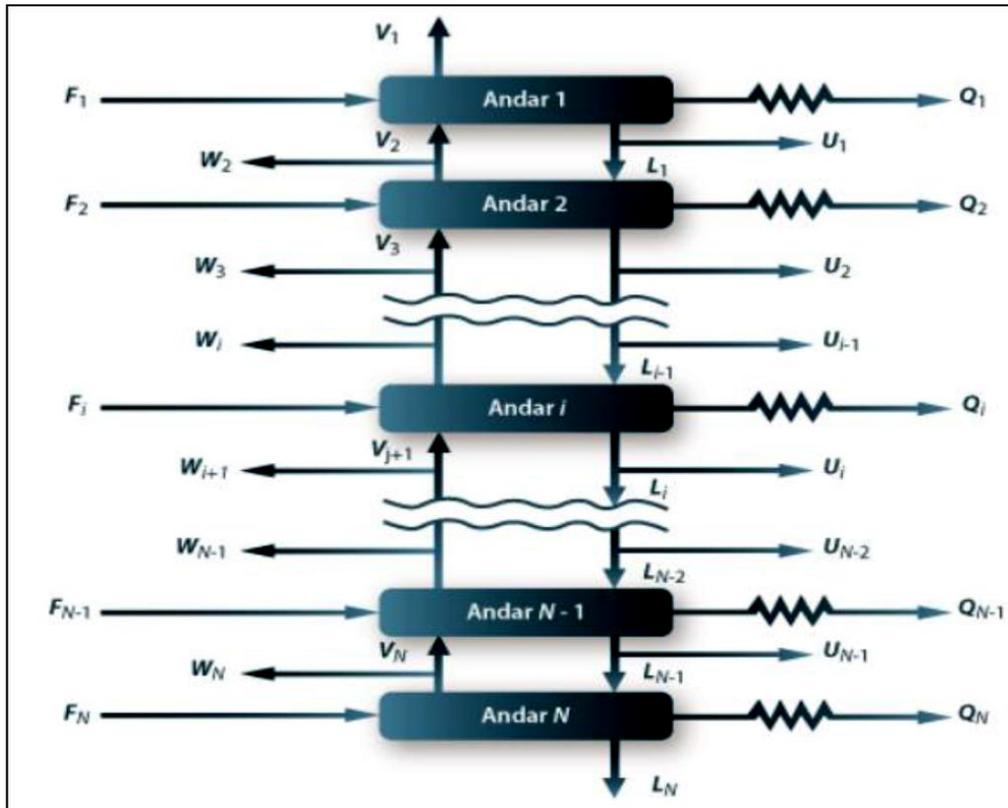
$$S: \sum_i y_{j,i} = 1 \text{ e } \sum_i x_{j,i} = 1 \quad (4.1.3)$$

$$H: L_{(j-1)} \cdot h_{(j-1)} + V_{(j+1)} \cdot H_{(j+1)} + F_j \cdot h_{Fj} - Q_j = (L_j + U_j) \cdot h_j + (V_j + W_j) \cdot H_j \quad (4.1.4)$$

Nas quais:

i = componente da mistura e varia de 1 até nc (número total de componentes da mistura)

j = estágio da coluna destilação e vai de 1 até N (número total de estágios da coluna)



Fonte: <http://labvirtual.eq.uc.pt>

Figura 6 – Representação esquemática de coluna de destilação com N andares de equilíbrio.

Como já foi citado em outros itens, existe um equilíbrio entre as fases líquido e vapor em cada um dos estágios de uma coluna de destilação e este equilíbrio será descritos a seguir.

4.2. O equilíbrio de fases

Inúmeras variáveis estão envolvidas quando se analisa um determinado equilíbrio de fases, dentre elas pode-se citar a natureza e a composição química sendo proporcionais as substâncias envolvidas na mistura, considerando a temperatura do sistema e a pressão deste. Quando se objetiva o estabelecimento de relações entre variáveis inerentes a um equilíbrio, com maior ênfase para temperatura, pressão e composição, visto que são variáveis de grande relevância e descrevem o estado quando se trata de duas ou mais fases atingindo o equilíbrio, está sendo usada a termodinâmica de equilíbrio. A relação quantitativa destas variáveis é feita partindo-se do pressuposto de que ambas as fases são

homogêneas e que a troca de energia e matéria ocorre livremente (VAN NESS et al., 2007).

Sendo assim, uma fase que esteja em equilíbrio e que seja considerada homogênea significa que todas as suas propriedades intensivas têm valores uniformes no espaço, visto que o conceito de propriedade intensiva diz que são propriedades independentes da forma da fase, do tamanho desta ou mesmo de sua massa. Para ilustrar a ideia de propriedades intensivas pode-se citar a temperatura, a pressão e a composição, que como dito anteriormente são utilizadas para descrever o estado das fases em um equilíbrio (HENLEY, E.J., SEADER, J.D.).

Outro objetivo da termodinâmica de equilíbrio é que, partindo-se de valores de algumas propriedades no estado de equilíbrio, seja possível descrever o estado de duas ou mais fases inicialmente livres para interagir e que atingiram um equilíbrio. Estas propriedades são úteis, por exemplo, para a determinação de frações molares das fases que compõem a mistura em equilíbrio na coluna de destilação além de utilizada para a obtenção de termos necessários no balanço energético e, como consequência, são propriedades imprescindíveis para realização de simulações (VAN NESS et al., 2007).

Tratando-se então da descrição de um estado de equilíbrio, é necessário saber qual o número de propriedades intensivas devem ser especificadas para que este estado em questão seja fixado completamente, e para esta finalidade utiliza-se a Regra das Fases de Gibbs. Uma situação que ocorra na ausência de reações químicas, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Número de propriedades} \\ \text{intensivas independentes} \end{array} \right) = (\text{Número de componentes}) - (\text{Número de fases}) + 2$$

Caso exista a distribuição de um componente qualquer “*i*” entre duas fases A e B já em equilíbrio, pode-se usar a seguinte relação, que é considerada um critério geral de equilíbrio de fases, para iniciar a descrição:

$$\mu_i^A = \mu_i^B \quad 4.2.1$$

Na qual: μ é o potencial químico do componente *i*.

É necessário então entender a relação entre os potenciais químicos dos componentes em questão com a temperatura, a pressão e suas frações molares no equilíbrio. Neste ponto, a utilização de funções que são propriedades que podem ser medidas e assim facilitam os cálculos como fugacidade, que é uma função auxiliar para expressar o potencial químico, e atividade (HENLEY, E.J., SEADER, J.D.).

Sendo um sistema considerado em equilíbrio composto por uma fase líquida e uma fase gasosa, mantido a uma dada temperatura T , pressão P , composições da fase líquidas representadas por x_1, x_2, \dots, x_n e composições da fase gasosa, representadas por y_1, y_2, \dots, y_n ; aplica-se um novo critério de equilíbrio, a igualdade de fugacidades para N componentes (VAN NESS et al., 2007).

$$f_i^L = f_i^G \quad \text{onde } i = 1, 2, \dots, N \quad (4.2.2)$$

Sendo f_i a fugacidade do componente i na mistura. Tendo em conta que:

$$f_i^V = y_i \varphi_i P \quad \text{onde } i = 1, 2, \dots, N \quad 4.2.3$$

Sendo que φ_i designa o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura gasosa.

Já para o componente na fase líquida, a fugacidade é representada pela equação 4.2.4 a seguir:

$$f_i^L = x_i \gamma_i P_i^\sigma \quad \text{onde } i = 1, 2, \dots, N \quad 4.2.4$$

Na equação 4.2.4, γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida e P_i^σ é a pressão de vapor do componente i a uma dada temperatura T . Tem-se então, baseando-se no critério de igualdade de fugacidades, que:

$$x_i \gamma_i P_i^\sigma = y_i \varphi_i P \quad \text{onde } i = 1, 2, \dots, N \quad 4.2.5$$

Pode-se inferir então a respeito da dependência tanto do coeficiente de atividade (γ_i) quanto do coeficiente de fugacidade (φ_i) em termos da pressão, da temperatura e das composições como representado abaixo.

$$\gamma_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n, P, T) \text{ e } \varphi_i = f_2(y_1, y_2, \dots, y_n, P, T)$$

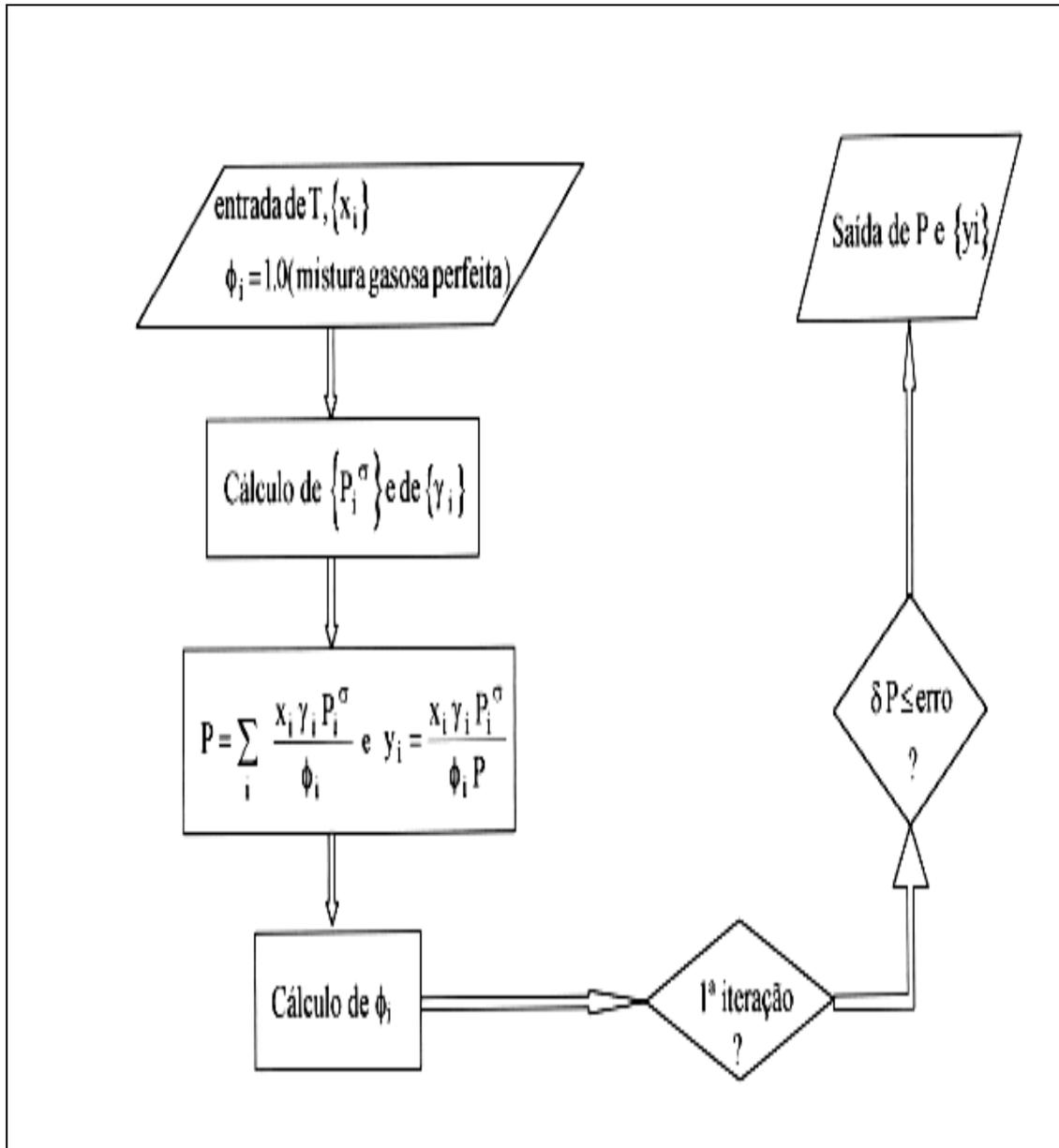
Um problema do equilíbrio líquido vapor (ELV) é resolvido então se utilizando de técnicas de interação baseando-se em variáveis de interação entre os componentes da mistura, como exemplificado na Tabela 3:

Tabela 3 - Variáveis de interação entre componentes

Propriedades fixas	Propriedades a determinar	Identificação do problema
T, x_i	P, y_i	P_{bolha}
P, x_i	T, y_i	T_{bolha}
T, y_i	P, x_i	$P_{orvalho}$
P, y_i	T, x_i	$T_{orvalho}$

Fonte: <http://www.eq.uc.pt>

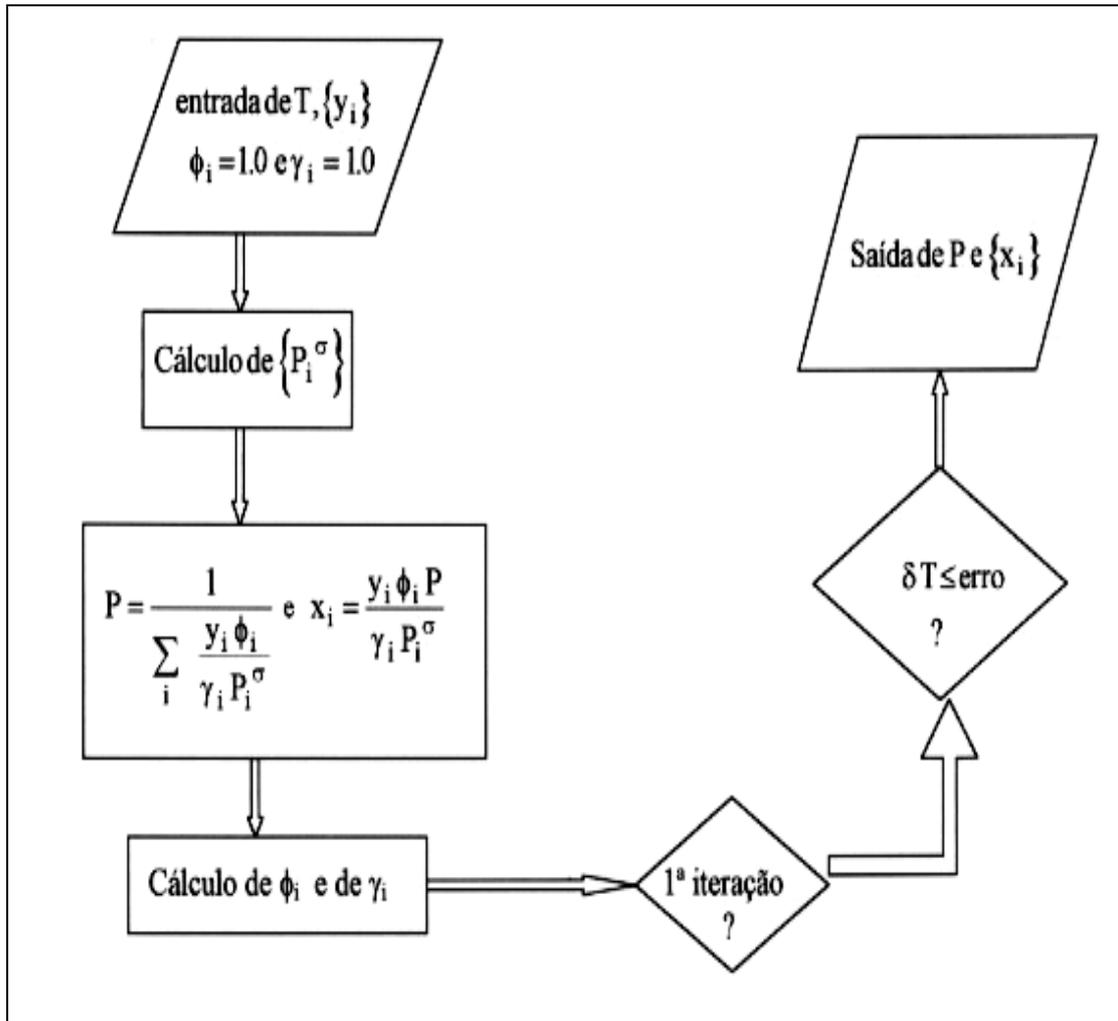
Uma situação na qual se pretende calcular T_{bolha} e P_{bolha} com a utilização do modelo de interação segue um esquema como o que está representado na Figura 7.



Fonte: <http://www.eq.uc.pt>

Figura 7 – Representação esquemática para o cálculo P_{bolha}

A Figura 7 mostra um esquema de cálculos para T_{bolha} , no entanto o mesmo esquema é utilizado para o cálculo de outras propriedades bastando-se substituir a temperatura de bolha pela propriedade desejada. A Figura 8 mostra, por exemplo, o procedimento para a obtenção de $P_{orvalho}$.



Fonte: <http://www.eq.uc.pt>

Figura 8 – Representação esquemática para o cálculo de $P_{orvalho}$

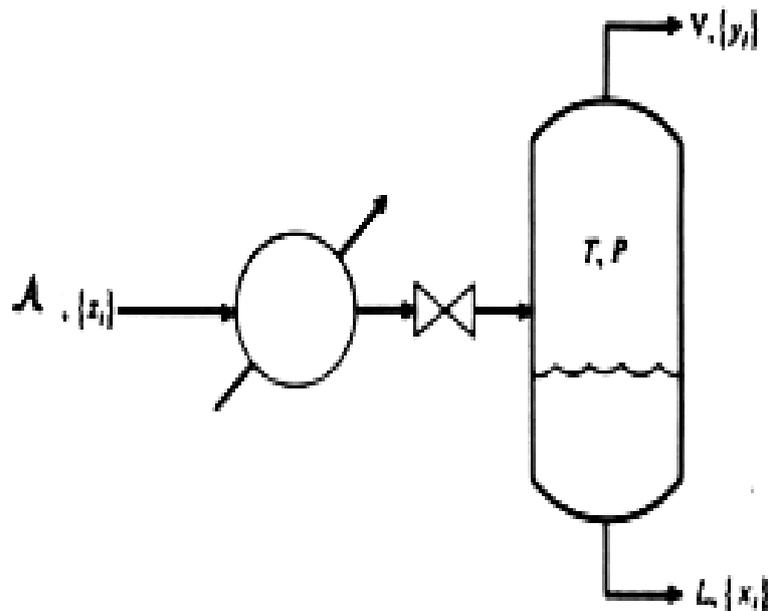
Além da possibilidade de obtenção das propriedades como descrito acima com utilização de modelos de interação, pode-se utilizar também o Cálculo Flash, que será descrito no próximo item.

4.3. O cálculo FLASH

A origem do nome dado ao tipo de cálculo é devido ao fato de que um líquido quando submetido a uma pressão igual ou superior à pressão de ponto de bolha “flashes”. Este termo é usado uma vez que líquido em questão evapora parcialmente no momento em que a pressão é reduzida para uma nova pressão abaixo do ponto de bolha, de forma que produza um sistema com duas fases em equilíbrio, uma fase líquida e uma fase vapor (SMITH ET AL., 2000). Cálculos FLASH são bases para projetos de torres de destilação e são feitos com o objetivo de obter valores para as composições da fase líquida e da fase vapor de um determinado líquido sob uma temperatura e uma pressão.

A metodologia para se obter estes parâmetros com Cálculos FLASH que serão aqui apresentadas é uma sugestão de (SMITH ET AL., 2007) com modificações propostas por (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007).

A representação esquemática apresentada na Figura 9 a seguir demonstra o enquadramento de variáveis como temperatura, pressão e composição de cada uma das fases em um problema com Cálculo FLASH.

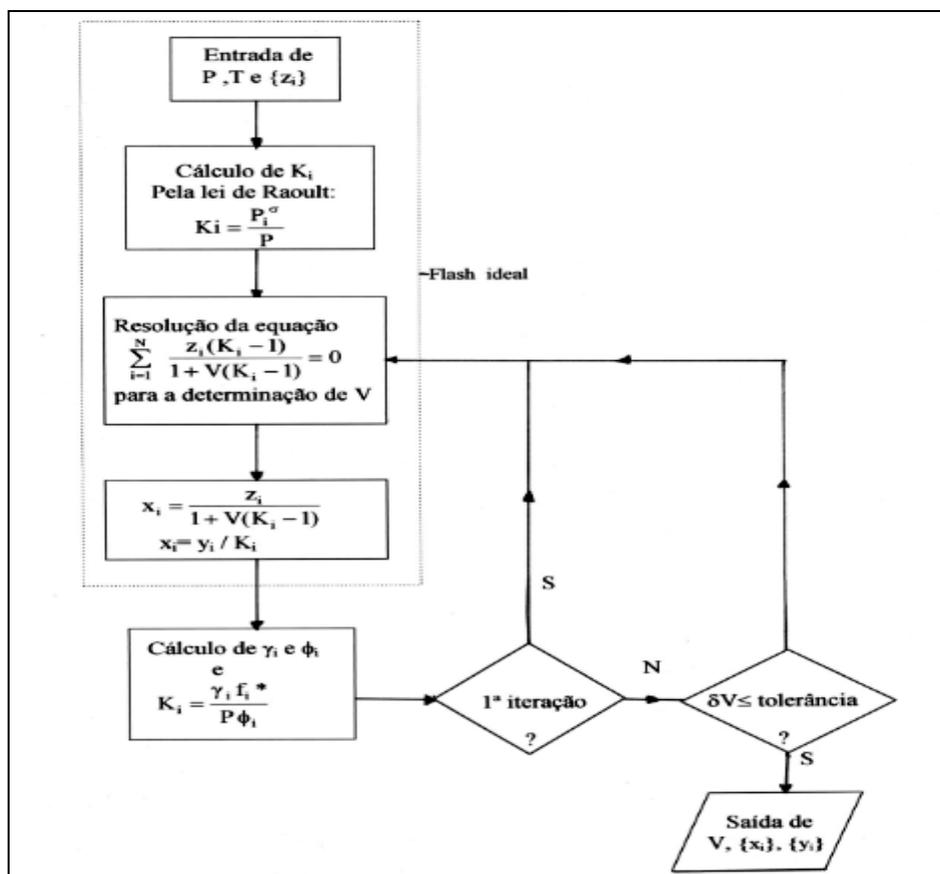


Fonte: <http://www.eq.uc.pt>

Figura 9 – Representação esquemática do cálculo flash

Analisando-se detalhadamente a Figura 9, observa-se uma corrente de alimentação A formada por N componentes (condição não especificada na figura, porém dedutível para o tipo de problema proposto). Esta corrente direciona-se inicialmente a um separador líquido-gás operado a uma dada pressão P e temperatura T, sendo que a composição da corrente A está representada entre colchetes como z_i para cada um dos componentes de forma que $i = 1, 2, \dots, N$. No interior do separador, o estado de equilíbrio é atingido e a composição do líquido é $\{x_i\}$ com $i = 1, 2, \dots, N$ e a composição do vapor é $\{y_i\}$ com $i = 1, 2, \dots, N$. Na parte superior do separador a corrente representa a quantidade de vapor formado e esta quantidade é representada por V, já na parte inferior, L representa a quantidade de líquido formada nas condições propostas. Geralmente as incógnitas neste tipo de cálculo são V (ou L), x_i e y_i .

Já a Figura 10 a seguir apresenta uma representação clássica para o Cálculo FLASH com o detalhe de que a região tracejada representa a zona de aplicação da lei de Raoult.



Fonte: <http://www.eq.uc.pt>

Figura 10 – Representação esquemática do cálculo Flash

É necessário que, em se tratando de um processo simulado os parâmetros com os respectivos valores das propriedades estimadas retrate ao verificado em um processo real, podendo ser avaliadas e validadas em experimentais, ou ao menos se aproximar desta realidade para que este seja considerado eficiente, sendo assim é fundamental a escolha correta de um método termodinâmico para a fase líquida e a vapor que seja coerente com o processo em questão. Em processos de destilação sobre pressões próximas à atmosférica, o modelo de gás ideal pode ser aplicado visto que representada satisfatoriamente a fase vapor da mistura. Já para a fase líquida é fundamental a escolha de um modelo que a represente bem para o cálculo correto do coeficiente de atividade.

Neste trabalho será utilizado o método NRTL, pois este pacote oferece dados obtidos experimentalmente, o que será detalhado a seguir.

4.4. Método termodinâmico NRTL

No desenvolvimento do trabalho de simulação e análise de sensibilidade foi utilizado o modelo termodinâmico NRTL (*Non-Random Two Liquid*), que é um método baseado no conceito de composição local e considerado aplicável em problemas com sistemas que possuam miscibilidade parcial entre os componentes da mistura, que sejam moderadamente não-ideais ou ainda em sistemas multicomponentes sejam líquido-líquido ou líquido-líquido-vapor (HENLEY & SEADER, 1981).

É necessário que se utilize dados de boa qualidade para a estimativa dos parâmetros de interação e, caso isto seja feito, o método apresentado fornece uma representação consistente dos dados experimentais.

Inicialmente, para que a aplicação das equações de estado referentes aos componentes puros que compõem a mistura, estas equações devem ser modificadas com a adição de uma variável que possa representar a composição do sistema. Após passarem por esta modificação, as equações são chamadas de Regras de Mistura (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007).

Por exemplo, com a adição de um parâmetro que leva em consideração a atração entre as moléculas contidas na mistura, obtém-se a regra de mistura clássica, que está apresentada na equação 4.1.1:

$$a_{mistura} = \sum_i i \sum_j j z_i z_j a_{ij} \quad 4.4.1$$

Já com a adição de um parâmetro referente ao volume residual da mistura e que, além disso, consideram as contribuições individuais dos componentes puros, a regra de mistura obtida é a seguinte:

$$b_{mistura} = \sum_i i \sum_j j z_i z_j b_{ij} \quad 4.4.2$$

Os parâmetros apresentados nas equações 4.4.1 e 4.4.2 como regras de mistura representam os coeficientes de interação binária e os coeficientes i e j são referentes às espécies individuais.

O método NRTL de energia de Gibbs de excesso é dado por:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \quad 4.4.3$$

Desmembrando-se a equação 4.4.3 para observar os termos separados, tem-se:

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \quad 4.4.3.1$$

$$G_{ij} = e^{-(\alpha_{ji} \tau_{ji})} \quad 4.4.3.2$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad 4.4.3.3$$

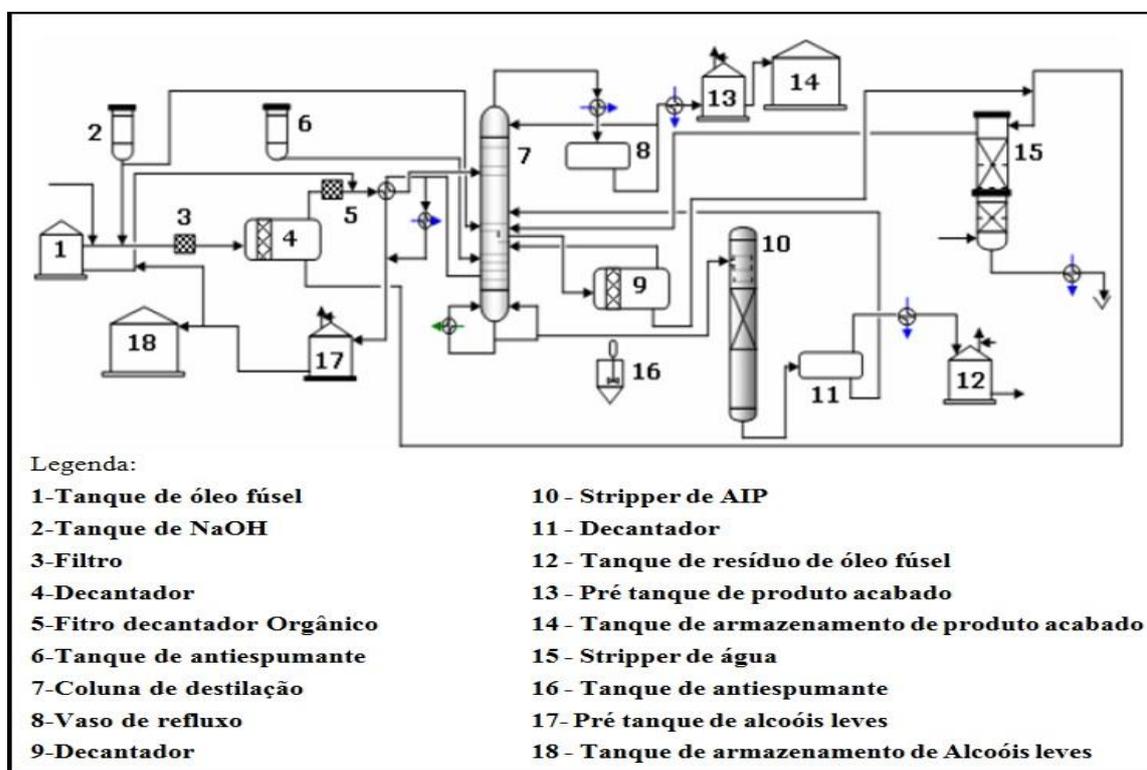
Para o método NRTL o coeficiente de atividade está expresso para soluções multicomponentes através da equação:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N G_{ji} x_{kj}}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \left(\tau - \frac{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right) \quad 4.4.4$$

4.5. O processo de destilação simulado

A Figura 11 apresenta um fluxograma utilizado pela empresa Oxiteno, localizada em Suzano-SP, que foi levado como base neste trabalho. Na posição representada pela etapa 18 na Figura 11, na qual o óleo fúsel proveniente de tratamento é armazenado, o objetivo será a colocação de uma coluna de destilação visando obter melhores condições para a obtenção de álcool isoamílico a partir de óleo fúsel de baixo ponto de ebulição, uma vez que este, segundo PATIL (2002) constitui uma fração entre 95 a 98% v/v do óleo fúsel e é uma fração com pontos de ebulição abaixo de 132 °C estando em uma pressão de 1 atm.

GARCIA, VANDERLEI (2008) indicam que o óleo fúsel ainda bruto recebido pela empresa possuindo um teor médio de água de 18% é submetido a um tratamento com hidróxido de sódio com o objetivo de decantar a fase aquosa e posteriormente passar por um processo de destilação para que, por fim, seja obtido o óleo fúsel de baixo ponto de ebulição.



Fonte: Oxiteno, 2006

Figura 11- Unidade para destilação de óleo fúsel

Primeiramente foi realizada a caracterização do sistema utilizando o Cálculo FLASH para verificar a formação do azeótropo entre os componentes da mistura contidos na Tabela 4, que está apresentada a seguir e descreve o teor médio dos principais alcoóis que compõem o óleo fúsel de baixo ponto de ebulição, que, como citado anteriormente, corresponde à maior fração neste óleo.

Tabela 4 - Teor médio dos principais alcoóis contido no óleo fúsel.

Componente	OF1	OF2	OF3	Média	Densidade (g/L)	P.E (°C)	% molar
Álcool metílico	26,9	17,7	5	16,53	0,79	65	0,03
Álcool etílico	46,9	12	26,4	28,43	0,79	78,4	0,05
Alcool n-propílico	14,5	6,5	14,6	11,87	0,8	97,02	0,02
Álcool isoamílico	380	367	425	390,67	0,81	131,1	0,65
Álcool isobutílico	133	140	201	158	0,8	107,9	0,25
Total	601,3	543,2	672	605,5			1,00

Fonte: PERES, 2001

O Cálculo FLASH foi utilizado também para determinar o tipo de destilação empregada. Este cálculo foi usado para verificar a interação entre os componentes do óleo fúsel e com base nestes resultados, foi realizada a simulação e dimensionamento da coluna de destilação visando-se a obtenção de álcool isoamílico como produto principal na base da coluna.

A escolha de um modelo termodinâmico adequado para cada processo de destilação passa pelo conhecimento de propriedades físico-químicas dos componentes envolvidos na mistura, visto que não existe um modelo padrão que se enquadre em qualquer processo.

Existe a formação de um azeótropo homogêneo no sistema etanol e água, que é caracterizado pelo equilíbrio entre uma fase vapor e uma fase líquida somente. A Figura 3, na qual foi apresentado um diagrama de fases para o sistema submetido a uma pressão de 1 atm, valores estes estimados através do simulador Chemsep - que é um simulador próprio para colunas de destilação, absorção ou colunas de extração; que combina modelos clássicos de coluna em equilíbrio e fora do equilíbrio – e com a utilização do modelo NRTL. Isto serve como base, juntamente com outros trabalhos, para a confirmação de que o ponto

azeotrópico de um sistema homogêneo com teor de água e etanol igual a 89,0% molar, que corresponde a 95,6% em massa sob uma temperatura de 25 °C (*Figura 12*), validando assim o processo de simulação.

4.6. Teste de consistência dos parâmetros

O simulador Chemsep foi usado neste trabalho e, com o objetivo de se estabelecer melhores condições para a representação do equilíbrio líquido-vapor (EVL), confrontaram-se dados obtidos por dois modelos termodinâmicos diferentes.

O primeiro modelo é uma abordagem do tipo $Y-\phi$ e Hayden O'Connell para equações de estado. Uma simplificação bem aceita no caso de equações de estado e que o coeficiente de fugacidade na fase vapor ϕ_i e o fator de Poynting sejam considerados iguais a 1; consideração que pode ser feita quando se trabalha com baixas pressões, que é o caso deste trabalho.

Já para o segundo modelo, utilizou-se dados do Dechema, que trata da equação de estado como um gás ideal. Parâmetros dependentes da temperatura das equações NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade foram utilizados em ambos os casos.

O confronto entre os modelos é necessário quando se utiliza dados experimentais, o que é exatamente o caso da utilização do método NRTL. Desta forma, existe uma maior consistência dos parâmetros, o que garante a credibilidade dos dados e conseqüentemente de estudos posteriores utilizando estes dados.

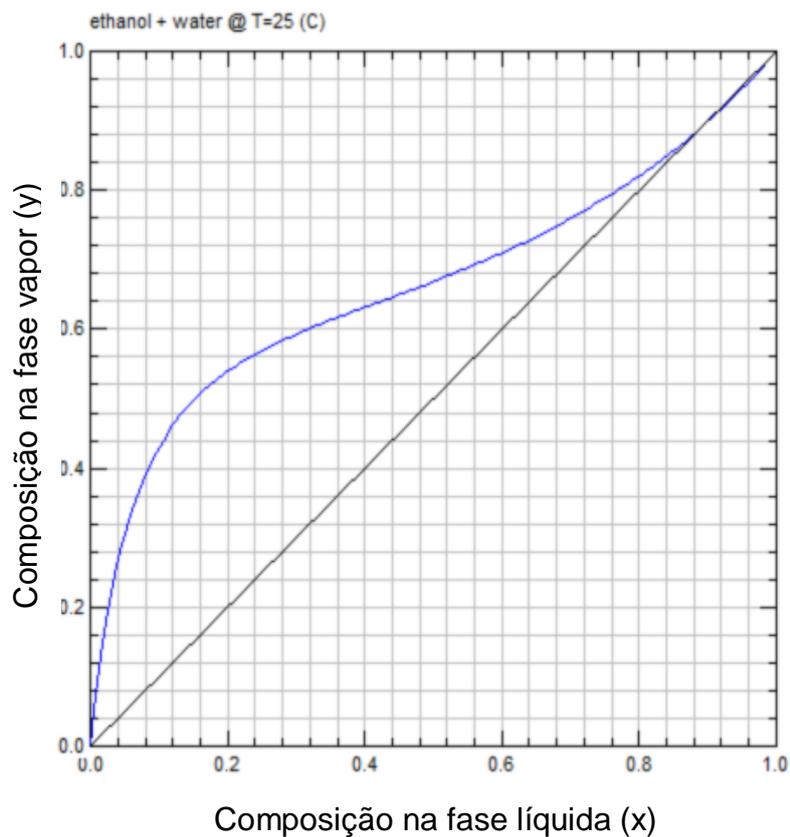
Tem-se então que os dados obtidos experimentalmente devem se aproximar ao máximo dos verificados na realidade. Caso uma discrepância grande seja observada, pode-se afirmar que não são confiáveis, ou seja, os resultados são inconsistentes.

As mesmas condições e composições foram mantidas para a aplicação dos dois métodos citados, possibilitando-se assim o confronto entre os resultados.

Estas condições foram:

- Temperatura de alimentação: 25 °C
- Composições em base molar: 18% água / 82% etanol
- Pressão constante: 1 atm
- Modelo termodinâmico NRTL
- Vapor de pressão Antoine

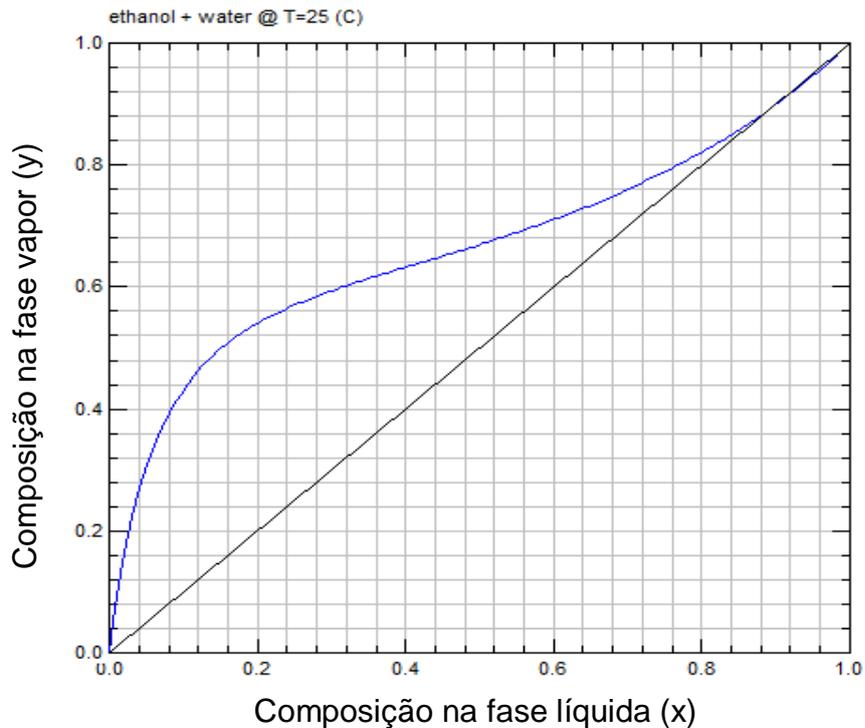
Para o primeiro modelo (abordagem $Y-\phi$ e Hayden O'connel para equação de estado), verifica-se que o diagrama T_{xy} indica o ponto azeotrópico em 0,8848 em base molar. O diagrama de equilíbrio de fases está contido na Figura 12 abaixo.



Fonte: Chemsep

Figura 12 – Equilíbrio líquido-vapor T_{xy} para etanol e água (NRTL/ Hayden O'connel)

Já no segundo caso (abordagem como um gás ideal), o diagrama T_{xy} indica o ponto azeotrópico em 0,8894 em base molar conforme indicado no diagrama contido na Figura 13.



Fonte: Chemsep

Figura 13 – Equilíbrio líquido-vapor T_{xy} para etanol e água (DECHEMA)

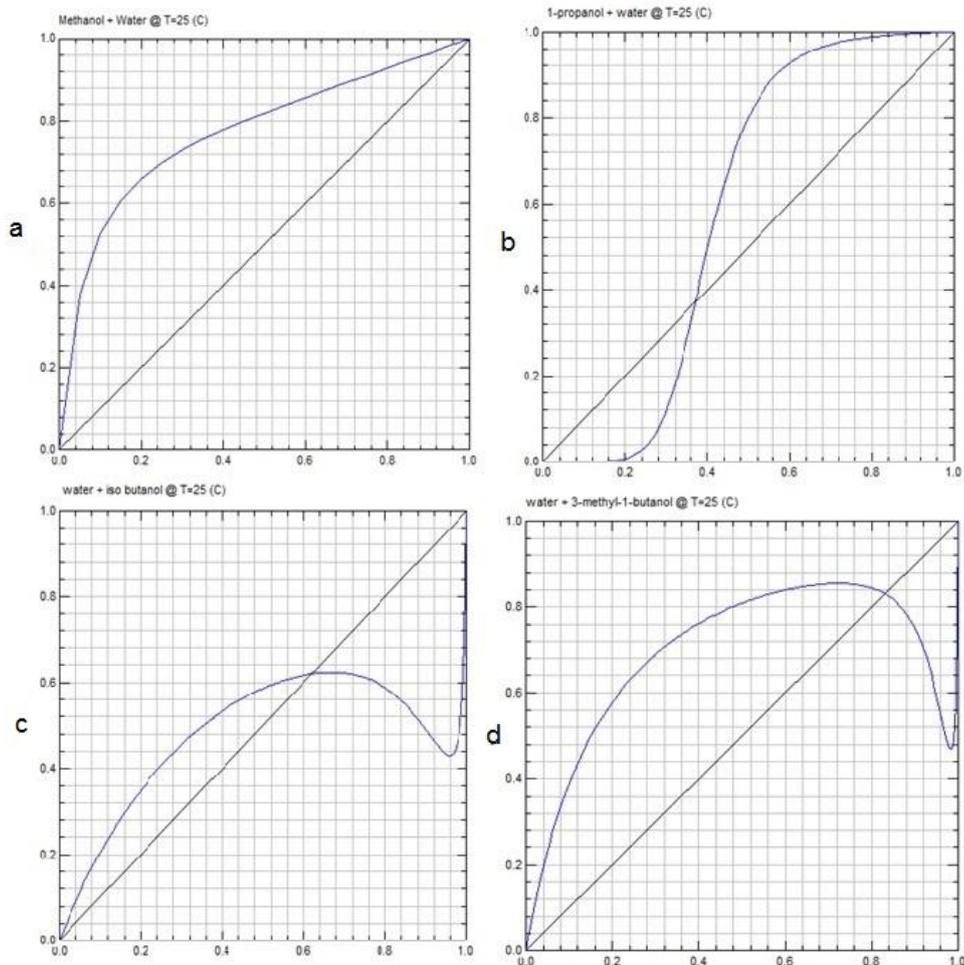
Observa-se uma concordância entre os valores obtidos com os dois modelos propostos para a composição do azeótropo para uma mistura água e etanol, visto que estes valores ficaram bem próximos entre si (0,8848 e 0,8894). Sendo assim, a abordagem como um gás ideal e utilizando-se de dados do DecHEMA foi utilizada para esta simulação.

4.7. Interação entre os componentes do óleo fúsel e água

Após a análise do confronto entre os modelos propostos e decisão sobre o modelo a ser aplicado com base na proximidade entre os valores apresentados, verificou-se através do Cálculo FLASH as interações entre os componentes majoritários do óleo fúsel de baixo ponto de ebulição (Tabela 4) e a água também

contida nesta mistura. As condições que foram utilizadas para confronto entre os modelos na etapa anterior, foram mantidas neste caso.

A Figura 14 contém diagramas de interação entre alguns componentes do óleo fúsel e água.



Fonte: Chemsep

Figura 14 – Diagramas de interação entre componentes do óleo fúsel e água.

a) Interação entre metanol e água

b) Interação entre 1-propanol e água

c) Interação entre isobutanol e água

d) Interação entre 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico) e água

Para se definir o tipo de destilação a ser utilizada neste processo é importante a interpretação das interações do diagrama binário predito pelos parâmetros de interação NRTL e definidos a partir do cálculo FLASH entre os componentes, as composições indicadas a seguir, x para a composição na fase líquida e y para a fase vapor, são estimados em base molar e representado na

forma de diagrama Txy, o que pode ser definido através da análises dos diagramas, pode ser concluído o seguinte.

- Para água e metanol não se verifica a formação de azeótropo (*Figura 14-a*).
- A *Figura 12* estimada anteriormente no cálculo FLASH, mostra ocorrência de azeótropo para composição de 0,8894 mol.
- Para água e 1-propanol formação de azeótropo na composição de 0,3755 mol (*Figura 14-b*)
- Para os componentes álcool isobutílico e água ocorre a formação de azeótropo para composição de 0,6130 mol (*Figura 14-c*).
- Para composições de água e álcool isoamílico o azeótropo se verifica para composição de 0,8314 mol (*Figura 14-d*).

A formação de azeótropos dos componentes do óleo fúsel com a água, com exceção de metanol e água, justifica o pré-tratamento com hidróxido de sódio para eliminação de compostos pesados e excesso de água contido no óleo fúsel de baixo ponto de ebulição. Além disso, observa-se que devido ao ponto de ebulição do álcool isoamílico ser o mais alto de todos os demais componentes, sua recuperação deverá ser feita no fundo da coluna, uma vez que os componentes mais voláteis tendem a sair no topo, neste ponto é necessário salientar que está sendo considerado a composição do óleo fúsel indicado na tabela 4, portanto livre de contaminantes.

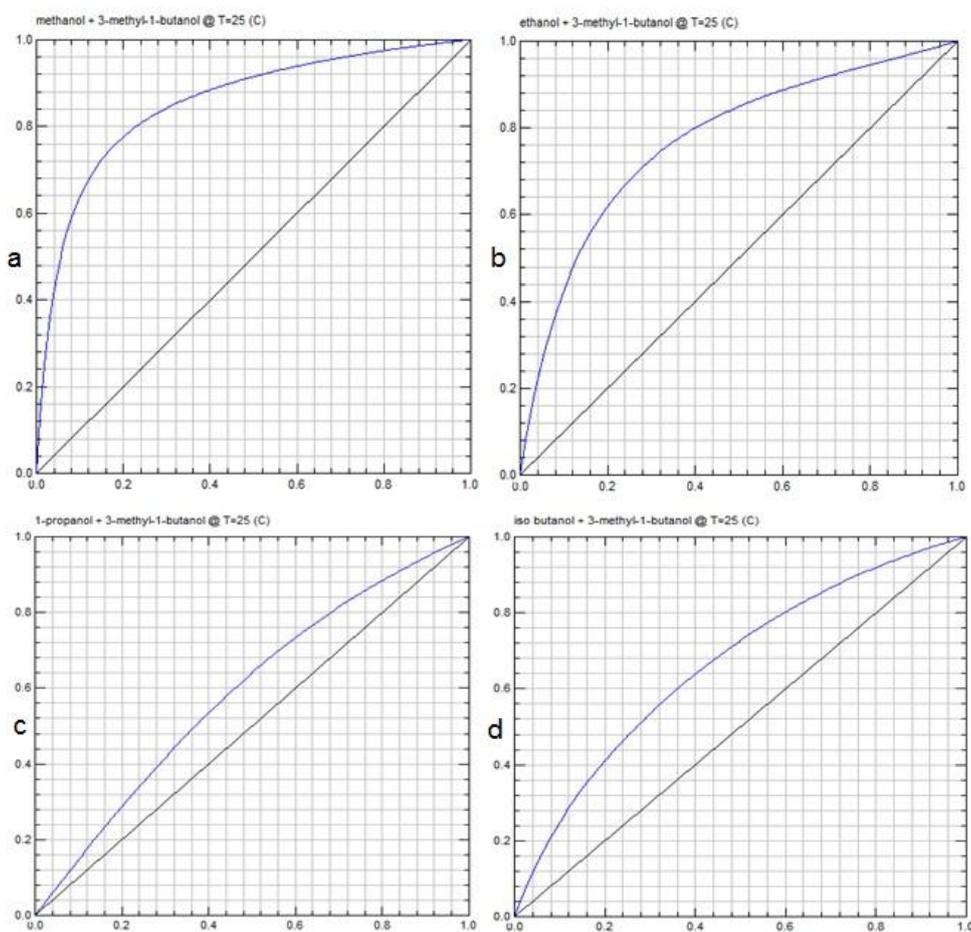
4.8. Interação entre os componentes do óleo fúsel e álcool isoamílico

Uma vez feita a avaliação da interação entre os componentes majoritários do óleo fúsel com a água contida na mistura, parte-se para a verificação das interações dos componentes do óleo fúsel com o álcool isoamílico. Também será utilizado o Cálculo FLASH e será considerada, para estes cálculos, a ausência de água na mistura, uma vez que o hidróxido de sódio possui elevada densidade em

relação aos demais componentes, o que permite a eliminação da água por um processo de decantação e posterior destilação azeotrópica, obtendo a mistura contida na tabela 4 no topo da coluna para posteriormente ser processado .

Para a definição do tipo de destilação a ser utilizada para a separação de álcool isoamílico, estes dados são de grande importância em junção aos já mencionados anteriormente.

É necessário ainda enfatizar que as condições utilizadas são idênticas às apresentadas anteriormente.



Fonte: Chemsep

Figura 15 – Diagramas de interação entre os componentes do óleo fúsel

- a) Interação entre metanol é álcool isoamílico
- b) Interação entre etanol é álcool isoamílico
- c) Interação entre 1-propanol é álcool isoamílico
- d) Interação entre isobutanol e álcool isoamílico

Baseando-se na análise dos dados do Cálculo FLASH para os diagramas apresentados na *Figura 15* e preditos pelo modelo NRTL Dechema com relação à interação entre o álcool isoamílico e os demais componentes do óleo fúsel, pode-se decidir por uma destilação fracionada para o processo de separação. Esta decisão pode ser feita devido as misturas não apresentarem azeótropos e, desta forma, este tipo de destilação pode ser usado para a recuperação e concentração de álcool isoamílico.

4.9. Estabelecimento do processo de simulação

Utilizando o simulador Chemsep versão 7.14 realizou-se análise de sensibilidade para o processo de destilação do óleo fúsel, a simulação consiste em avaliar 5 variáveis afim de encontrar o ponto ótimo de operação da coluna, a princípio as variáveis foram atribuídas de forma aleatória. A medida que os valores foram encontrados, seguindo a sequência listada abaixo, este se tornou um valor fixo para a próxima variável a ser determinada.

Foram estudadas as seguintes variáveis respectivamente:

- Altura da coluna
- Posição de alimentação da coluna
- Razão de refluxo no condensador
- Razão de refluxo no reboiler
- Temperatura de alimentação

Os valores dos parâmetros de entrada no simulador, que foram atribuídos aleatoriamente estão listados a seguir:

- Razão de refluxo condensador: 2
- Razão de refluxo reboiler: 2
- Temperatura de alimentação da coluna : 25 °C
- Alimentação: Prato no centro da coluna
- Pressão da coluna - constante: 1 atm
- Pressão no condensador : 1 atm

A seguir serão apresentados os gráficos elaborados a partir dos resultados encontrados pelo simulador para dimensionamento da coluna, em base aos resultados buscou-se encontrar o ponto ótimo para o dimensionamento da coluna.

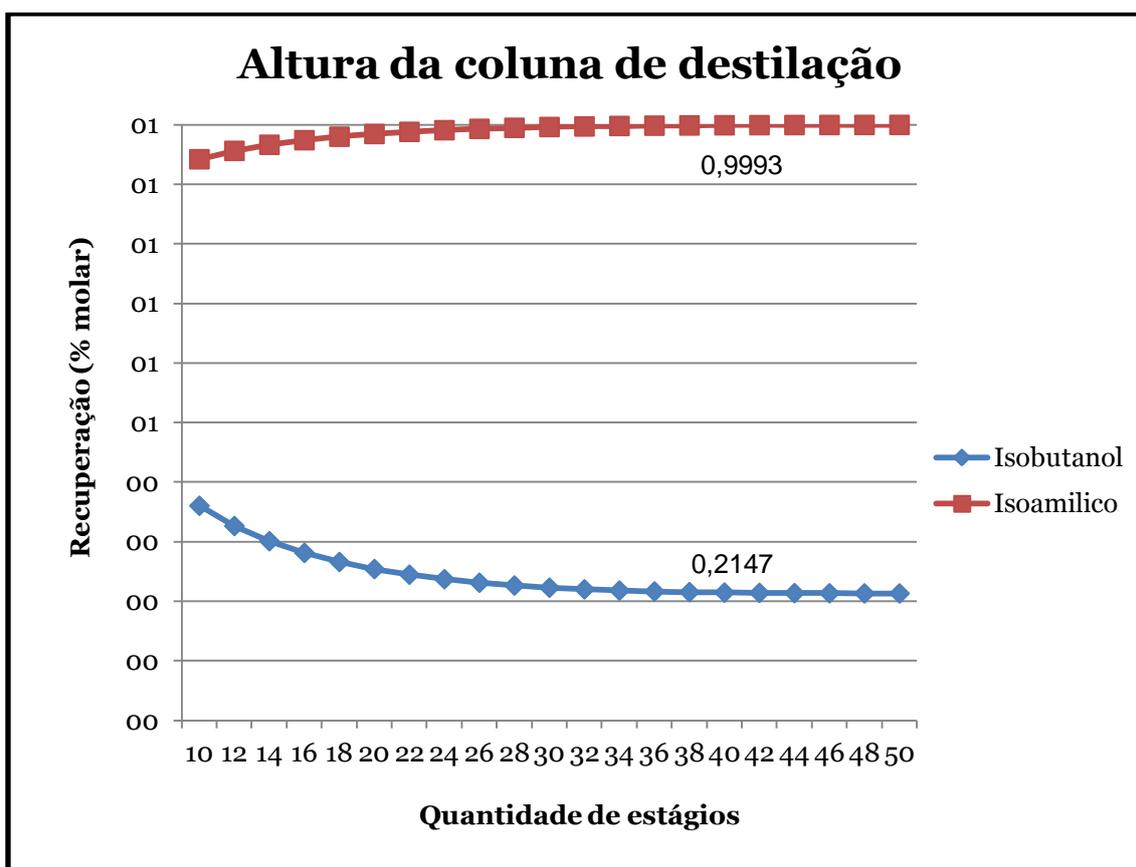
A composição do óleo fúsel na entrada da coluna de destilação, segundo a tabela 4, onde indica que o maior percentual na alimentação são os alcoóis isoamílico e isobutílico, por este motivo os gráficos a seguir serão analisados esses dois componentes na corrente de fundo, uma vez que os demais componentes, álcool metílico, álcool etílico e álcool isopropílico apresentam uma composição baixa em relação aos demais componentes já citados anteriormente conforme pode ser observado no anexo A deste trabalho, sendo possível desconsiderar nesta simulação.

Os dados encontrados bem como as análises serão discutidos a seguir, onde serão apresentados os resultados desta simulação, sendo a primeira variável a ser determinada como sendo a altura da coluna, tendo como referência o número de estágios.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise de sensibilidade

Para análise da altura da coluna a simulação teve início com 10 estágios (pratos ou andares), incrementando de 2 a 2 até encontrar o ponto em que a curva de recuperação no fundo da coluna, indicado na figura 16, sendo constituído por uma mistura de alcoóis isoamílico e isobutílico, permaneça estável. Para se estabelecer o ponto ótimo tomou como base a relação de maior percentual de álcool isoamílico recuperado pelo menor percentual de álcool isobutílico na composição de saída da mistura no fundo da coluna.

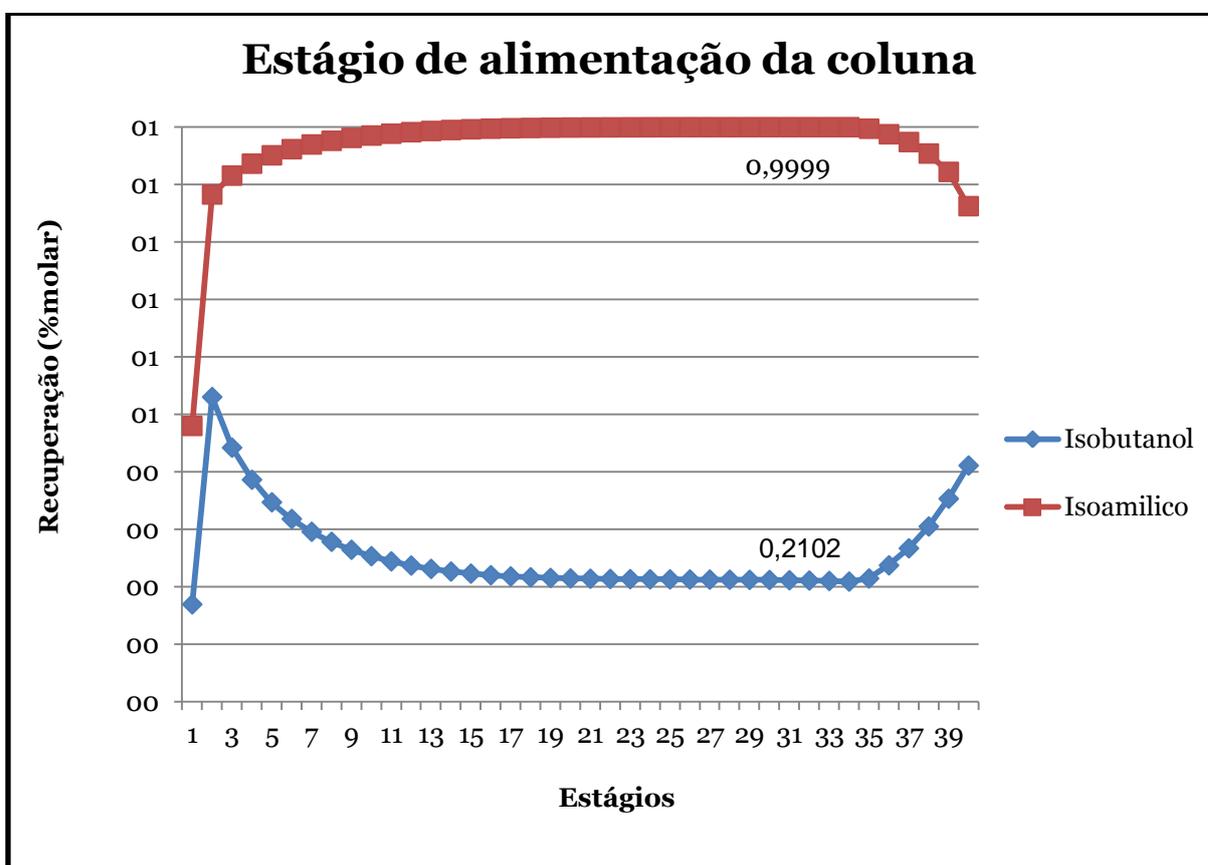


Fonte: Dados do simulador Chemsep

Figura 16 - Determinação da altura da coluna

A figura 16 indica que a partir do estágio 28 a recuperação de álcool isoamílico se estabiliza na corrente de fundo, porem a composição de álcool isobutílico segue numa tendência de queda, estabilizando a partir do estágio 40, tendo em vista que se deseja obter uma composição em que contenha o menor percentual de álcool isobutílico uma vez que os dados obtidos na figura 16 indica que a partir da quantidade, anteriormente citada, de estágios não altera substancialmente a composição da mistura de alcoóis isoamílico e isobutílico na corrente de fundo da coluna, portanto fixou-se a altura da coluna em 40 estágios.

A próxima variável a ser estudada, conforme figura 17 é a posição de entrada da alimentação na coluna.



Fonte: Dados do simulador Chemsep

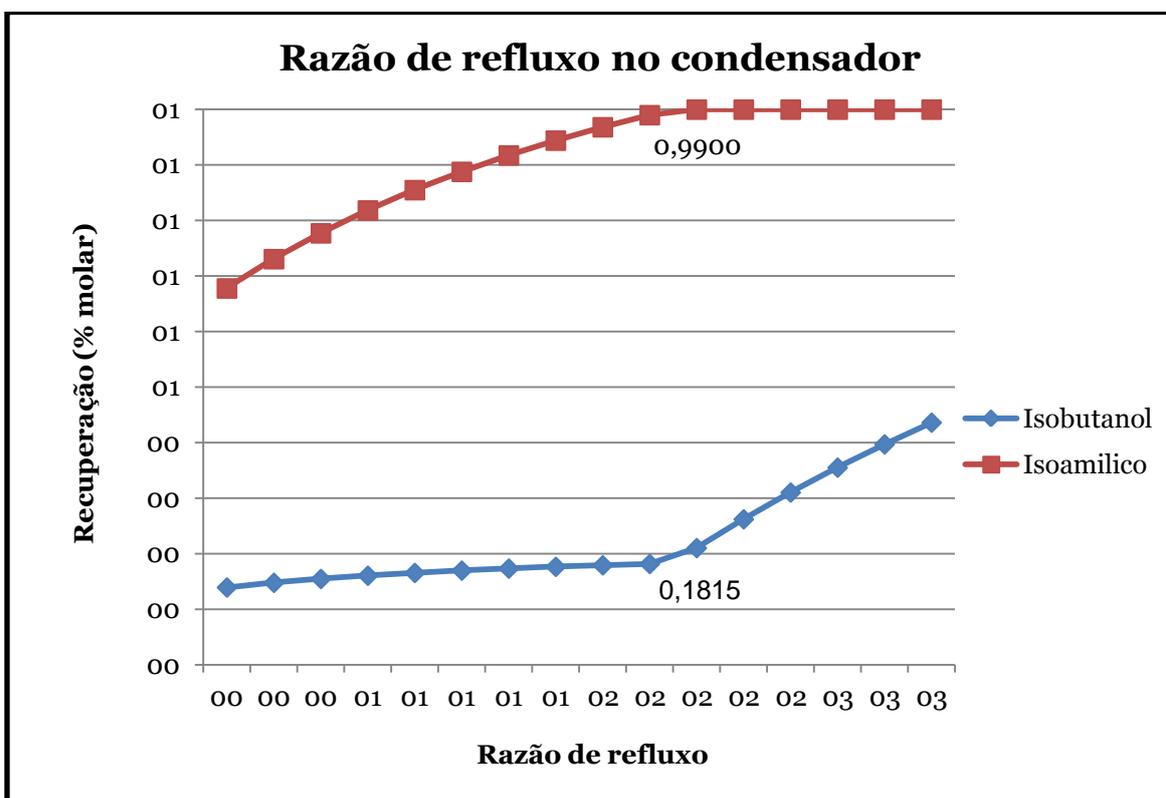
Figura 17 - Determinação do estágio de alimentação da coluna

Conforme a figura 17 observa-se que a alimentação da coluna pode ser compreendida entre os estágios 17 e 34 atingindo o ponto ótimo, quando relacionando a composição na mistura de máximo de álcool isoamílico e mínimo

de álcool isobutílico na corrente do fundo, se observa na posição que está localizado o estágio 33.

A razão de refluxo é um dos fatores que influencia a potência térmica exigida pelo condensador e pelo reboiler. Quanto maior o refluxo utilizado no reboiler, maior a quantidade da composição do fundo na coluna retornando a coluna, aumentando as necessidades energéticas do reboiler, da mesma forma, quanto maior o refluxo no condensador, maior a produção de vapor no topo da coluna, aumentando as necessidades energéticas do condensador.

Conforme as figuras 18 e 19, foi realizado um estudo apresentando os pontos ótimos de refluxo no reboiler e condensador respectivamente estimados através da simulação para este processo de destilação do óleo fúsel.



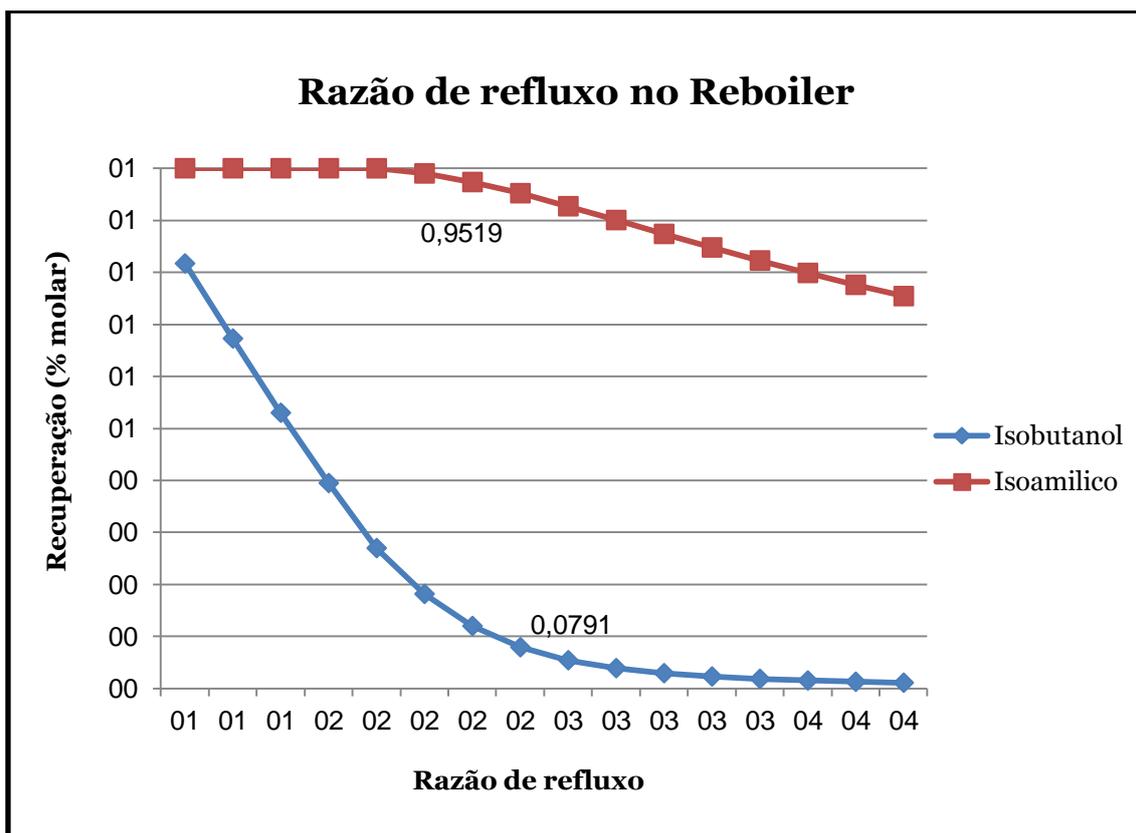
Fonte: Dados do simulador Chemsep

Figura 18 - Determinação da Razão de refluxo no condensador

Segundo a figura 18 pode ser observado que a razão de refluxo no condensador foi estabelecida em 1,8, uma vez que a partir deste valor além da recuperação do álcool isoamílico se manter estável existe um aumento acentuado na composição na mistura de álcool isobutílico na corrente de fundo, e que

significa, para o estudo em questão, que, quando se atribui um valor acima deste limite reduz de forma muito acentuada o grau de pureza do álcool isoamílico recuperado.

A seguir foi estudada a razão de refluxo no reboiler sendo apresentado na figura 19.



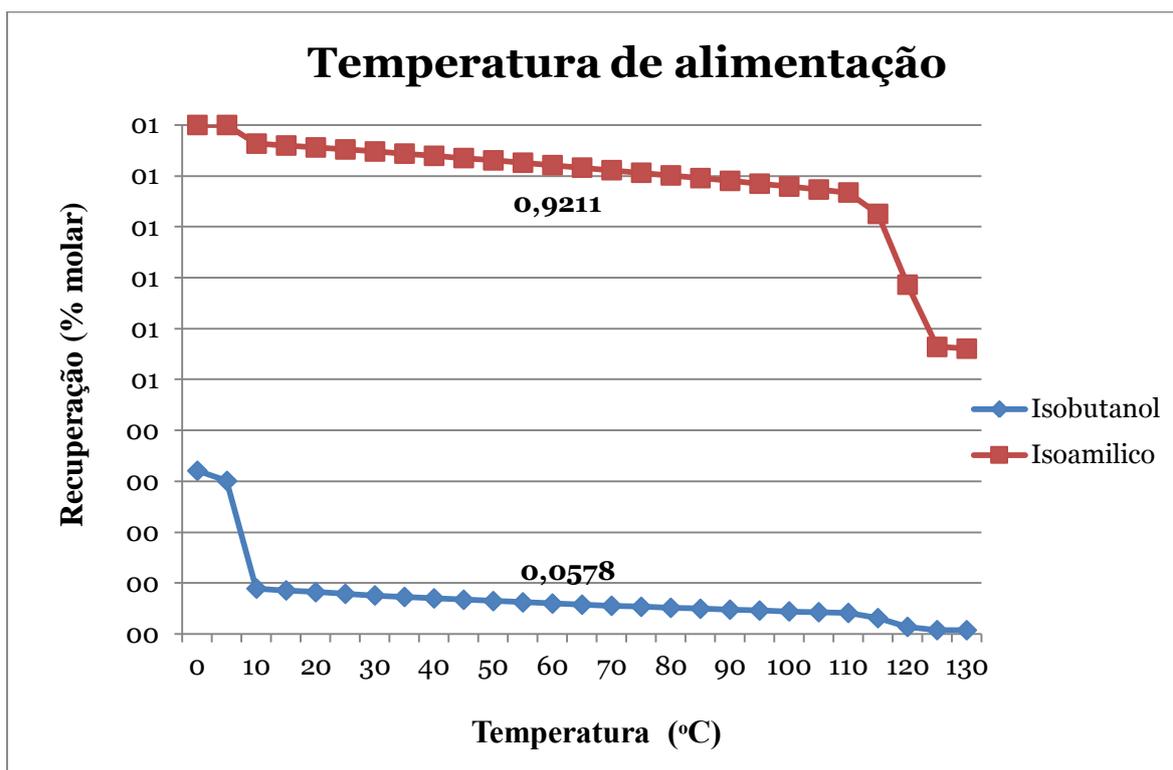
Fonte: Dados do simulador Chemsep

Figura 19 - Determinação da razão de refluxo no reboiler

Segundo a figura 19, observa-se a medida que se aumenta a razão de refluxo no reboiler diminui a composição de álcool isobutílico na corrente de fundo, porém, a medida que a razão de refluxo no reboiler ultrapasse o valor de 2.4 a perda de álcool isoamílico se torna bastante acentuada, nesta etapa da simulação cabe determinar aqui o grau de pureza que deseja obter, evidentemente que para isto existem limitações determinadas por outras variáveis envolvidas, neste estudo buscou-se o ponto de maior recuperação de álcool isoamílico por isso esta variável foi fixada em 2.4.

A próxima variável estudada compreende a temperatura de alimentação da coluna para a mistura dos componentes do óleo fúsel, a estimativa simulada e apresentada na figura 20 indica a composição no fundo da coluna para a mistura de alcoóis isoamílico e isobutílico recuperada.

Apenas como critério para simulação iniciou a partir de 0 °C incrementando de 5 em 5 °C até atingir 130 °C.



Fonte: Dados do simulador Chemsep

Figura 20 - Determinação da temperatura de alimentação

Em virtude do processo de destilação envolver vaporização e condensação da mistura, é requerido grande quantidade de energia representando o maior percentual do consumo global de energia de uma planta.

A temperatura adequada da corrente de alimentação é aquela que permite otimizar o consumo energético global do processo de destilação, este consumo pode ser compreendido pelo condensador mais reboiler e da própria corrente de alimentação.

Em função disso, fixou-se a temperatura de alimentação neste processo em 60°C, embora a figura 20 indique maior percentual de álcool isoamílico e

menor percentual de álcool isobutanol quando a temperatura seja mais baixa por volta de 10°C, em um processo real pode ser verificado que temperaturas baixas podem ocasionar queda de pressão no interno da coluna e, conseqüentemente na coluna como um todo, afim de prevenir este efeito fixou-se a temperatura em 10 °C, tendo em vista que os dados da figura 5 indicam que entre 10 °C e 110 °C a recuperação de álcool isoamílico esta em torno de 90% enquanto de álcool isobutílico fica em torno de 5% no fundo da coluna.

5.1.1. Dimensionamento da coluna

Reunindo todas as variáveis estudadas com os respectivos pontos ótimos estimados nesta simulação tem-se a seguinte configuração para esta coluna.

- Altura da coluna : 40 pratos
- Prato de alimentação: 33
- Razão de refluxo condensador : 1,8
- Razão de refluxo reboiler : 2,4
- Temperatura de alimentação: 60 °C

Considerando a composição de alimentação indicada na tabela 4, para configuração da coluna estabelecida anteriormente é possível recuperar na corrente no fundo da coluna a composição da tabela 5, considerando a temperatura de alimentação a 60 °C, foi estimado uma temperatura na base da coluna em 129,9 °C, mantendo a pressão constante ao longo da coluna em 1 atm, o total recuperado em função da alimentação foi estimado em base molar para o álcool isoamílico em 92% sendo o percentual mássico e a vazão para a composição indicado pela tabela 5.

Tabela 5 - Estimativa de composição do resíduo no fundo da coluna

Componente	% Mássica	Kg/s
Álcool Isoamílico	0,9793	52,7775
Álcool Isobutílico	0,0207	1,1129
Álcool isopropílico	0,0001	0,0039
Álcool etílico	0,0000	0,0001
Álcool metílico	0,0000	0,0000

Fonte: Simulação chemsep

A tabela 5 acima indica para uma boa recuperação do álcool isoamílico com um grau de pureza bastante elevado, porém para o destilado tem-se uma grande quantidade de álcool isobutílico, indicado na tabela 6, a temperatura no topo da coluna foi estimada em 99,6 °C, vale ressaltar que o percentual de álcool isoamílico retirado no topo da coluna em função da alimentação foi de aproximadamente 8%, estimativa em base molar, configurando uma perda neste processo, uma vez que o interesse deste estudo foi de recuperar o álcool isoamílico no fundo da coluna, a composição do topo em percentual mássico e a vazão de saída estão indicados na tabela 6.

Tabela 6 - Estimativa de composição do destilado no topo da coluna

Componente	% Molar	Kg/s
Álcool Isoamílico	0,1712	4,5189
Álcool Isobutílico	0,6598	17,4178
Álcool isopropílico	0,0454	1,1980
Álcool etílico	0,0873	2,3034
Álcool metílico	0,0364	0,9613

Fonte: Simulação chemsep

Neste ponto é importante salientar que um dos grandes fatores que influenciam o desempenho de uma coluna de destilação em especial nos estágios são, a formação de espuma, o arraste do líquido e vapor e a quantidade na concentração de líquido no estágio, no decorrer deste estudo foi considerado a pressão constante no interior da coluna, porém num processo real isto não é possível devido a fatores como gotejamento, inundação e queda de pressão nos estágios superiores. Por isso para estimar um processo real esses fatores devem ser considerados onde um mínimo de diferença de pressão entre a base e o topo da coluna deve existir para que não haja os efeitos relatados acima.

6. CONCLUSÃO

O estudo de destilação envolve conceitos muito importantes de diversos assuntos que compõe a formação do engenheiro químico, como termodinâmica, transferência de calor, transferência de massa, controle de processos, métodos numéricos, operações unitárias entre outros, conceitos esses, que foram desenvolvidos durante a graduação serviu como base para realização deste trabalho.

A grande importância da realização deste estudo foi a possibilidade de desenvolver e aplicar na prática fundamentos teóricos que foram adquiridos em sala de aula. Foi possível verificar a importância da utilização de simuladores tanto para indicar se um processo é técnica e economicamente viável ou mesmo em um segundo plano, fornecer elementos para otimizar os processos em plantas já em operação, neste segundo caso a simulação entra como uma ferramenta para melhoria continua do processo, se levarmos em conta esses fatores pode se dizer que o domínio desta ferramenta (simuladores) torna-se imprescindível na formação de engenheiros de diversas áreas de atuação, em especial para engenheiros envolvidos em processos químicos.

Tratando de processos químicos, como é o caso deste estudo, a utilização de simulador permitiu a aplicação direta dos conceitos teóricos da termodinâmica, possibilitando obter informações importantes para serem traduzidas na prática para se estabelecer o dimensionamento e análise de sensibilidade afim de verificar as melhores condições de operação de uma coluna de destilação, esta tendo como objetivo principal a recuperação de álcool isoamilico na corrente que sai no fundo desta coluna tendo como componente de entrada o óleo fúsel que é um subproduto derivado do processo de fermentação da cana-de-açúcar no processo de obtenção de etanol.

Uma análise mais aprofundada das propriedades dos constituintes que compõem a mistura do óleo fúsel permitiu estimar o comportamento bem como as interações. Em um primeiro momento foi descrito um pré-tratamento com NaOH para o óleo fúsel bruto afim de eliminar a água contida bem como os componentes pesados, ou seja, fora da faixa de destilação de 64 a 132°C, faixa

está que se encaixa no componente a ser estudado neste trabalho, no caso o álcool isoamílico, e finalmente definir o tipo de destilação a ser aplicado a este processo, neste contexto optou-se por utilizar a destilação fracionada, uma vez que, segundo a análise dos diagramas de interação binária obtidos através do cálculo FLASH não foram verificados a formação de azeótropos na interação entre os alcoóis, descrito no item 4.8. (metodologia), que faziam parte da composição do óleo fusel, após o tratamento com NaOH, denominou-se esta mistura como óleo fúsel de baixo ponto de ebulição devido a faixa de destilação anteriormente citada e levando em consideração aos demais constituintes que apresentavam ponto de ebulição bem superior aos componentes estudados e que foram eliminados por decantação após o tratamento com NaOH e posteriormente por destilação extrativa, lembrando que através deste tratamento além de eliminar os compostos pesados também foi possível a eliminação da água contida no óleo fúsel bruto, permitindo ser utilizado a destilação fracionada, vale aqui salientar que só foi possível utilizar esse tipo de destilação devido as interações entre os componentes do óleo fusel de baixo ponto de ebulição não apresentarem a formação de azeótropos, caso isto não ocorresse teria que optar por outro tipo de destilação, destilação extrativa por exemplo, conhecida também como destilação azetrópica, o que poderia gerar um custo mais elevado para o processo devido a utilização de um solvente, por isso a eliminação da água e os componentes pesados desta composição é de grande importância no pré tratamento.

Em base aos resultados obtidos na simulação foi possível recuperar por volta de 92% de todo o álcool isoamílico contido no óleo fúsel, conforme pode ser observado na figura 20, logo após, na tabela 6, que apresenta a fração mássica da composição de recuperação na base da coluna sendo descrito como resíduo, pode ser verificado que o grau de pureza do álcool isoamílico atingiu uma faixa de pureza de aproximadamente 98%, neste ponto vale ressaltar que o objetivo deste estudo foi atingir um valor próximo de 100% para as duas propriedades estudadas, (recuperação e grau de pureza do álcool isoamílico), para atingir este resultado analisou-se 5 variáveis sendo os valores estimados pelo software Chemsep versão 7.14, utilizando o método NRTL DECHEMA para predizer as interações entre os componentes.

Para altura da coluna foi fixado em 40 estágios sendo o melhor ponto de alimentação no estágio 33; a razão de refluxo no condensador foi estabelecida em 1.8 e no reboiler 2.4; levando em consideração que entre 25 e 110°C a recuperação do álcool isoamílico ficou na faixa de 90% e a composição no fundo da coluna para álcool isobutílico ficou na faixa de 5% estabeleceu-se a temperatura média de alimentação ficaria em torno de 60°C.

Sabe-se que existem outras variáveis a serem considerados em um projeto deste porte e que não foram analisados neste estudo como exemplo pode citar, as pressões no topo e base da coluna de destilação, sabe-se que deve existir uma diferença, mesmo que mínima, entre as pressões, isto porque quando se trabalha com pressão constante pode haver um efeito chamado de gotejamento causando superaquecimento da coluna como um todo, inviabilizando o processo.

Neste contexto é possível considerar que deve haver uma continuação deste estudo com a finalidade de avaliar outras variáveis, por exemplo, como, já citado, estimar a diferença de pressão entre o topo e a base da coluna, outro ponto seria o tipo de prato a ser utilizado nos estágios, também poderia ser verificado o balanço energético para operação da coluna estudada e buscar otimizar este processo. Em um uma próxima etapa do estudo poderá contemplar análises experimentais com objetivo de avaliar a validade dos dados obtidos pelo simulador, além disso poderá ser realizado uma avaliação de viabilidade econômica para este processo.

Levando em conta os aspectos relevantes deste estudo, que teve como foco principal adquirir conhecimento e aplicar a teoria na prática, é possível concluir que os resultados obtidos atenderam as expectativas, sinalizando um campo bastante promissor para atuação do engenheiro químico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZANIA, A.A.P.M.; MARQUES, M.O.; PAVANI, M.C.M.D.; AZANIA, C.A.M. Germinação de sementes de *Sida rhombifolia* e *Brachiaria decumbens* influenciada por vinhaça, flegmaça e óleo fúsel. *Planta Daninha*. Jaboticabal-SP, v.21, 2003.

BARRETO, T. V; Destilação. In: SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. (Ed.). *Cana-de-açúcar: bioenergia, açúcar e etanol*. 2. ed. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2012. p. 489-513.

BUCKLE, P. S.; LUYBEN, W. L.; SHUNTA, J. P. *Design of distillation column control systems*. New York: Elsevier Science & Technology, 1985. p 576.

FERREIRA, M. C. Estudo do processo de destilação do óleo fúsel. 2012. 228f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos. Campinas. 2012.

FELIU, J. A., Importancia de la termodinámica en la simulación de procesos, *Ingeniería Química*, 438, 111-117, 2006.

GOMIDE, R.;- Operações Unitárias. Volume IV 1998.

GLINOS, K. N.; MALONE, M. F. *Design of sidestream distillation columns*. *Industrial Engineering Chemistry Development*, 1985a. p 822.

GLINOS, K. N.; MALONE, M. F. *Steady-State control of sidestream distillation columns*. *Industrial Engineering Chemistry Development*, 1985b. p 608.

http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id

HENLEY, E.J., SEADER, J.D. *Equilibrium-stage separation operations in Chemical Engineering*. John Wiley & Sons, New York, 1981.

OXITENO S.A. Manual de Operação: Unidade de aproveitamento de subproduto de destilaria. Documento interno. P.18.2006.

PÉREZ, E.R.; CARDOSO, D.W. Análise dos alcoóis, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. *Química Nova*, volume 24, n.1, p. 10-12.

PATIL, A. G.; KOOLWAL, S. M.; BUTALA, H. D. Fusel oil: composition, removal and potential utilization. *International Sugar Journal*, Pune, v. 104, n. 1238, p. 51-63, 2002.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. *Perry's Chemical Engineering Handbook*. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

RIVERA, E. C., COSTA, A. C., LUNELI, B. H., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R. Kinetic modeling and parameter estimation in a tower bioreactor for bioethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 148, 163-173, 2008.

RIBEIRO, V. S., *Predição de Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Multicomponentes através de Redes Neurais*, 125P., Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

RICO-RAMIREZ, V. D. (2000). Multicomponente Distillation. Em *Encyclopedia of Separation Science* (pp. 1071-1076). Pittsburgh: Academic Press.

SILVA, J. I. S. *Simulação dinâmica do processo de destilação de bioetanol em simulador baseado em equações (EMSO)*. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2012.

SOUZA, R. R. *Panorama, Oportunidades e Desafios para o Mercado Mundial de Álcool Automotivo*. Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 2006.

SEADER, J. D., HENLEY, E. J. *Separation Process Principles*. New York: Wiley, 1998.

VAN NESS, H. C; SMITH, J. M.; ABBOTT, M. M. *Introdução à termodinâmica da Engenharia química*. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2007.

ZARPELON, F. *Destilação de etanol no Brasil*, Mar.2011

8. ANEXO

8.1. Anexo A

Nos anexos a seguir serão apresentadas as tabelas com os dados estimados na simulação multicomponente presentes nas etapas de destilação, utilizando o modelo NRTL para estimativa do coeficiente de atividade na fase líquida e DECHEMA para estimativa do coeficiente de fugacidade na fase vapor, conforme os parâmetros da tabela 5.

Tabela 7 - Parametros NRTL utilizados na simulação

Componentes	Aij	Aji	α_{ij}	Bij	Bji
Isobutanol(i)/Isoamílico(j)	0	0	0,3	1242000	-806117
Isobutanol(i)/Água(j)	0	0	0,3	3351500	-57617,3
Isobutanol(i)/ isopropanol (j)	1807,13	-2470,87	0,3	275050	172687
Isobutanol(i)/Etanol(j)	-2077,02	-866,527	0,3	418831	629899
Isobutanol(i)/Metanol(j)	35740,9	-40011,6	0,3	13578000	-11850000
Isoamílico(i)/Água(j)	0	0	0,3	4611400	-11553,4
Isoamílico(i)/ isopropanol (j)	7026,25	-9552,5	0,3	3900900	-2897000
Isoamílico(i)/Etanol(j)	3372,32	-8404,61	0,3	3398500	-1436000
Isoamílico(i)/Metanol(j)	0	0	0,3	1002700	-512753
Água(i)/ isopropanol (j)	13590,6	-4342,86	0,3	-2148000	1437800
Água(i)/Etanol(j)	8624,86	-1997,7	0,3	-1461000	614052
Água(i)/Metanol(j)	6814,98	-1728,56	0,3	431485	-1539000
isopropanol (i)/Etanol(j)	-24247,3	20604,6	0,3	-7100000	8504800
isopropanol (i)/Metanol(j)	0	0	0,3	48775,7	-22166,3
Etanol(j)/Metanol(j)	-5768,61	11753	0,3	-2899000	1206800

Fonte: Banco de dados Chemsep

Tabela 8 – Composições molares estimados para altura na base da coluna

Quant. de estágios	Estágio de alimentação	Metanol	Etanol	Isopropanol	Isobutanol	Isoamilico
10	5	0,0010	0,0018	0,0580	0,3604	0,9422
12	6	0,0003	0,0007	0,0374	0,3265	0,9563
14	7	0,0001	0,0003	0,0249	0,3009	0,9666
16	8	0,0000	0,0001	0,0170	0,2813	0,9742
18	9	0,0000	0,0000	0,0118	0,2661	0,9801
20	10	0,0000	0,0000	0,0083	0,2542	0,9847
22	11	0,0000	0,0000	0,0059	0,2447	0,9882
24	12	0,0000	0,0000	0,0042	0,2372	0,9911
26	13	0,0000	0,0000	0,0030	0,2312	0,9933
28	14	0,0000	0,0000	0,0022	0,2266	0,9950
30	15	0,0000	0,0000	0,0016	0,2229	0,9963
32	16	0,0000	0,0000	0,0011	0,2202	0,9973
34	17	0,0000	0,0000	0,0008	0,2181	0,9981
36	18	0,0000	0,0000	0,0006	0,2166	0,9987
38	19	0,0000	0,0000	0,0005	0,2155	0,9990
40	20	0,0000	0,0000	0,0003	0,2148	0,9993
42	21	0,0000	0,0000	0,0002	0,2142	0,9995
44	22	0,0000	0,0000	0,0002	0,2138	0,9997
46	23	0,0000	0,0000	0,0001	0,2136	0,9998
48	24	0,0000	0,0000	0,0001	0,2134	0,9998
50	25	0,0000	0,0000	0,0001	0,2132	0,9999

Fonte: Chemsep

Tabela 9 - Composições molares estimados para alimentação na base da coluna

Estágio de alimentação	Metanol	Etanol	Isopropanol	Isobutanol	Isoamilico
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,1696	0,4802
2	0,0000	0,0000	0,0001	0,5304	0,8829
3	0,0000	0,0000	0,0000	0,4423	0,9158
4	0,0000	0,0000	0,0000	0,3864	0,9365
5	0,0000	0,0000	0,0000	0,3472	0,9510
6	0,0000	0,0000	0,0000	0,3181	0,9618
7	0,0000	0,0000	0,0000	0,2959	0,9699
8	0,0000	0,0000	0,0000	0,2784	0,9763
9	0,0000	0,0000	0,0000	0,2646	0,9814
10	0,0000	0,0000	0,0000	0,2534	0,9854
11	0,0000	0,0000	0,0000	0,2444	0,9887
12	0,0000	0,0000	0,0000	0,2371	0,9913
13	0,0000	0,0000	0,0001	0,2313	0,9934
14	0,0000	0,0000	0,0001	0,2267	0,9951
15	0,0000	0,0000	0,0001	0,2230	0,9964
16	0,0000	0,0000	0,0001	0,2203	0,9974
17	0,0000	0,0000	0,0001	0,2182	0,9981
18	0,0000	0,0000	0,0002	0,2167	0,9987
19	0,0000	0,0000	0,0003	0,2155	0,9990
20	0,0000	0,0000	0,0003	0,2148	0,9993
21	0,0000	0,0004	0,0004	0,2142	0,9995
22	0,0000	0,0000	0,0006	0,2138	0,9997
23	0,0000	0,0000	0,0008	0,2135	0,9998
24	0,0000	0,0000	0,0011	0,2132	0,9998
25	0,0000	0,0000	0,0015	0,2130	0,9999
26	0,0000	0,0000	0,0020	0,2128	0,9999
27	0,0000	0,0000	0,0026	0,2127	0,9999
28	0,0000	0,0000	0,0035	0,2125	1,0000
29	0,0000	0,0000	0,0048	0,2122	1,0000
30	0,0000	0,0000	0,0064	0,2119	1,0000
31	0,0000	0,0000	0,0086	0,2116	1,0000
32	0,0000	0,0001	0,0117	0,2110	1,0000
33	0,0000	0,0002	0,0159	0,2103	1,0000
34	0,0001	0,0004	0,0218	0,2092	1,0000
35	0,0002	0,0010	0,0310	0,2146	0,9974
36	0,0007	0,0027	0,0477	0,2375	0,9877
37	0,0025	0,0076	0,0740	0,2671	0,9742
38	0,0087	0,0211	0,1156	0,3051	0,9542
39	0,0312	0,0580	0,1807	0,3534	0,9222
40	0,1103	0,1543	0,2799	0,4112	0,8625

Fonte: Chemsep

Tabela 10 - Composições molares estimados para razão de refluxo no condensador na base da coluna

Refluxo	Metanol	Etanol	Isopropanol	Isobutanol	Isoamilico
0,0	0,0000	0,0002	0,0133	0,1393	0,6779
0,2	0,0000	0,0002	0,0135	0,1477	0,7307
0,4	0,0000	0,0002	0,0137	0,1547	0,7772
0,6	0,0000	0,0002	0,0137	0,1605	0,8183
0,8	0,0000	0,0002	0,0138	0,1655	0,8550
1,0	0,0000	0,0001	0,0138	0,1697	0,8879
1,2	0,0000	0,0001	0,0138	0,1734	0,9174
1,4	0,0000	0,0001	0,0137	0,1765	0,9441
1,6	0,0000	0,0001	0,0137	0,1792	0,9682
1,8	0,0000	0,0001	0,0137	0,1816	0,9900
2,0	0,0000	0,0002	0,0159	0,2103	1,0000
2,2	0,0001	0,0002	0,0203	0,2621	1,0000
2,4	0,0001	0,0003	0,0246	0,3103	1,0000
2,6	0,0002	0,0003	0,0288	0,3551	1,0000
2,8	0,0003	0,0003	0,0328	0,3970	1,0000
3,0	0,0004	0,0004	0,0367	0,4362	1,0000

Fonte: Chemsep

Tabela 11 - Composições molares estimados para razão de refluxo no reboiler na base da coluna

Refluxo	Metanol	Etanol	1 propanol	Isobutanol	Isoamilico
1,0	0,0095	0,0115	0,3717	0,8169	1,0000
1,2	0,0031	0,0037	0,1933	0,6727	1,0000
1,4	0,0010	0,0014	0,0996	0,5299	1,0000
1,6	0,0003	0,0006	0,0514	0,3948	1,0000
1,8	0,0001	0,0003	0,0257	0,2697	0,9999
2,0	0,0000	0,0001	0,0137	0,1816	0,9900
2,2	0,0000	0,0001	0,0076	0,1200	0,9735
2,4	0,0000	0,0000	0,0045	0,0791	0,9520
2,6	0,0000	0,0000	0,0028	0,0542	0,9269
2,8	0,0000	0,0000	0,0019	0,0389	0,9004
3,0	0,0000	0,0000	0,0014	0,0293	0,8738
3,2	0,0000	0,0000	0,0011	0,0229	0,8477
3,4	0,0000	0,0000	0,0008	0,0184	0,8227
3,6	0,0000	0,0000	0,0007	0,0152	0,7987
3,8	0,0000	0,0000	0,0006	0,0128	0,7759
4,0	0,0000	0,0000	0,0005	0,0109	0,7542

Fonte: Chemsep

Tabela 12 - Composições molares estimados para temperatura de alimentação na base da coluna

Temperatura (°C)	Metanol	Etanol	Isopropanol	Isobutanol	Isoamilico
0	0,0002	0,0003	0,0262	0,3208	1,0000
5	0,0001	0,0002	0,0239	0,3009	1,0000
10	0,0000	0,0000	0,0051	0,0895	0,9634
15	0,0000	0,0000	0,0049	0,0859	0,9597
20	0,0000	0,0000	0,0047	0,0824	0,9559
25	0,0000	0,0000	0,0045	0,0791	0,9520
30	0,0000	0,0000	0,0043	0,0760	0,9479
35	0,0000	0,0000	0,0041	0,0730	0,9438
40	0,0000	0,0000	0,0039	0,0702	0,9395
45	0,0000	0,0000	0,0037	0,0675	0,9351
50	0,0000	0,0000	0,0036	0,0649	0,9305
55	0,0000	0,0000	0,0034	0,0624	0,9259
60	0,0000	0,0000	0,0033	0,0601	0,9211
65	0,0000	0,0000	0,0031	0,0578	0,9163
70	0,0000	0,0000	0,0030	0,0557	0,9113
75	0,0000	0,0000	0,0029	0,0536	0,9062
80	0,0000	0,0000	0,0028	0,0517	0,9010
85	0,0000	0,0000	0,0026	0,0498	0,8957
90	0,0000	0,0000	0,0025	0,0480	0,8903
95	0,0000	0,0000	0,0024	0,0463	0,8847
100	0,0000	0,0000	0,0024	0,0447	0,8791
105	0,0000	0,0000	0,0023	0,0431	0,8733
110	0,0000	0,0000	0,0022	0,0416	0,8674
115	0,0000	0,0000	0,0015	0,0315	0,8254
120	0,0000	0,0000	0,0005	0,0142	0,6864
125	0,0000	0,0000	0,0003	0,0079	0,5641
130	0,0000	0,0000	0,0003	0,0078	0,5607

Fonte: Chemsep

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
Curso de Engenharia Química

**CAROLINE APARECIDA LAZARINI
FABRICIO HENRIQUES TAVARES
HENRIQUE SERRANO DE CARVALHO OLIVEIRA
VINÍCIUS ALMEIDA BARCELLOS**

**APLICAÇÃO DE TÉCNICA DE INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA
NO SISTEMA DE PRÉ-TRATAMENTO DE MATÉRIA-PRIMA
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Campinas
2016

CAROLINE APARECIDA LAZARINI – R.A. 004201200218
FABRICIO HENRIQUES TAVARES – R.A. 004201401900
HENRIQUE SERRANO DE CARVALHO OLIVEIRA – R.A. 004201401900
VINÍCIUS ALMEIDA BARCELLOS – R.A. 004201300746

**APLICAÇÃO DE TÉCNICA DE INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA
NO SISTEMA DE PRÉ-TRATAMENTO DE MATÉRIA-PRIMA
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Graduação apresentada ao curso de Engenharia Química da Universidade São Francisco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Mario Eusébio Torres Alvarez

Campinas
2016

662.754/.756	Lazarini, Caroline Aparecida.
L459a	<p>Aplicação de técnica de integração energética no sistema de pré-tratamento de matéria-prima para a produção de biodiesel / Caroline Aparecida Lazarini...[et. al.]. -- Campinas, 2016.</p> <p>53 f.</p> <p>Trabalho de conclusão do curso (Engenharia Química).</p>

Ficha catalográfica elaborada pelas Bibliotecárias do Setor de Processamento Técnico da Universidade São Francisco.

**CAROLINE APARECIDA LAZARINI
FABRICIO HENRIQUES TAVARES
HENRIQUE SERRANO DE CARVALHO OLIVEIRA
VINÍCIUS ALMEIDA BARCELLOS**

**APLICAÇÃO DE TÉCNICA DE INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA
NO SISTEMA DE PRÉ-TRATAMENTO DE MATÉRIA-PRIMA
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Graduação aprovada pelo programa de Graduação de Bacharelado em Engenharia Química da Universidade São Francisco como requisito para a obtenção do título de Engenheiro Químico.

Área de concentração: Engenharia

Data de aprovação: ___/___/___

Banca Examinadora:

Prof. André Augusto Gutierrez Fernandes Beati (Presidente)

Universidade São Francisco

Prof. Dr. Mario Eusébio Torres Alvarez (Orientador)

Universidade São Francisco

Prof. Rosana Zanetti Baú (Coordenadora)

Universidade São Francisco

Prof. José Pedro Thompson Junior

Universidade São Francisco

RESUMO

Os estudos detalhados de processos produtivos visando a busca por melhorias vêm se mostrando extremamente importantes e fundamentais para a constante evolução industrial. Através disso, diversos conceitos relacionados com otimização e sustentabilidade estão se instaurando cada vez mais em companhias. Pensando nisso, este presente trabalho buscou atuar com estes dois conceitos focando em propor a otimização de processos relacionados com trocas térmicas dentro do processo de preparação de gordura animal como matéria-prima para a produção de biodiesel. Todo este conceito é proposto através de uma integração energética, a qual, após sua aplicação, traz benefícios comprovados, tais como: redução do consumo de utilidades, redução de custos, redução de agentes poluidores e redução na utilização de recursos hídricos. No estudo dos resultados, foca-se na questão de benefícios econômicos e de consumo de utilidades para quantificar numericamente qual é vantagem de se desenvolver e aplicar estudos de integração energética em plantas produtivas.

Palavras-chave: Biodiesel, Integração energética, Utilidades, sustentabilidade e Custos.

ABSTRACT

Searching for improvements, detailed studies about production processes have been extremely and fundamentally important to the industrial evolution. Through it, many concepts related with sustainability and process optimization have been applied at companies as never before. This academic study presents these both points cited before looking for the proposal of heat exchange processes optimizations within an industrial process of biodiesel production from animal fat, looking exclusively to the raw material preparation unit. All of this approach is proposed from an energy integration principle, which its application brings many proven benefits, such as: industrial utilities consumption reduction, cost-cutting, decrease of the generation of polluting gases and reduction in the use of water resources. At the results found, the main points are developed from the cost benefits brought and the reduction in the use of the industrial utilities, showing numerally the advantages of applying this kind of energy integration process at industrial processes.

Key words: Biodiesel, Energy Integration, Industrial Utilities, Sustainability e Costs.

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Categorias das matérias primas utilizadas na produção de biodiesel	16
TABELA 2.2 - Nomenclatura de um equipamento de transferência de calor de acordo com a sua função	18
TABELA 3.1 - Entalpias das utilidades envolvidas na etapa de secagem da matéria prima	29
TABELA 3.2 - Custo das utilidades envolvidas na etapa de secagem da matéria prima	30
TABELA 3.3 - Coeficientes de transferência de calor para permutadores	33
TABELA 4.1 - Poder calorífico, volume de ar para combustão e gases de combustão gerados para diversos combustíveis	39
TABELA 4.2 – Consumo das utilidades sistema atual e proposto.....	44
TABELA 4.3 - Situação das correntes antes da integração energética	46
TABELA 4.4 - Situação das correntes com a integração energética	46
TABELA 4.5 - Redução do consumo de combustível e emissão de gases na caldeira para a geração de vapor no processo de secagem da matéria prima	47
TABELA 4.6 - Comparativo financeiro entre o cenário atual e o cenário futuro com a proposta da integração energética	47

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Representação do diagrama área-temperatura para o trocador de calor de fluxo paralelo. (a) fluxo contracorrente; (b) fluxo paralelo	20
FIGURA 2.2 - Imagem fotográfica de um Trocador de calor Casco e Tubo	21
FIGURA 2.3 - Partes constituintes de um trocador de Calor Casco e Tubo	22
FIGURA 4.1 - Fluxograma do processo produtivo situação atual.....	36
FIGURA 4.2 - Representação gráfica de um diagrama temperatura-volume específico para água mostrando as regiões de duas fases líquida-vapor e vapor (fora de escala)	37
FIGURA 4.3 - Fluxograma do processo produtivo com a proposta da integração energética.	42

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 - Balanço de energético global	26
EQUAÇÃO 2 - Carga térmica	29
EQUAÇÃO 3 - Área de troca térmica	30
EQUAÇÃO 4 - Coeficiente Global de Transferência de Calor.....	31
EQUAÇÃO 5 - Resistência Térmica Total	31
EQUAÇÃO 6 - Resistência Térmica por condução	31
EQUAÇÃO 7 - Resistência Térmica por convecção.....	31
EQUAÇÃO 8 - Resistência Térmica por radiação.....	32
EQUAÇÃO 9 - Média logarítmica das temperaturas (ΔT_mL)	33
EQUAÇÃO 10 - Diferença de temperatura 1 (ΔT_1) para trocador de calor casco e tubo	33
EQUAÇÃO 11 - Diferença de temperatura 2 (ΔT_2) para trocador de calor casco e tubo	33
EQUAÇÃO 12 - Carga térmica envolvida na caldeira para a geração de vapor	38
EQUAÇÃO 13 - Consumo total de combustível na caldeira.....	39
EQUAÇÃO 14 - Retorno de investimento (payback).....	48

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 4.1 - Variação da temperatura de entrada em relação a temperatura de saída no trocador de calor E-01.....	43
GRÁFICO 4.2 - Variação da temperatura de entrada em relação a temperatura de saída no resfriador E-02.....	45

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ΔT	Diferença de Temperatura ($^{\circ}C$)
ΔT_{mL}	Média logarítmica de Temperatura ($^{\circ}C$)
ε	Eficiência da Caldeira (%)
A	Área de Troca térmica (m^2)
C_p	Calor Específico (kcal/kg $^{\circ}C$)
HEN	Heat Exchanger Network
H	Coeficiente de transferência de calor por convecção (W/($m^2.K$))
HI	Entalpia da água de alimentação da caldeira (kJ/kg)
Hr	Coeficiente de transferência de calor por radiação (W/($m^2.K$))
Hv	Entalpia do vapor (kJ/kg)
K	Condutividade Térmica, W/(m.K)
L	Comprimento (m)
M	Vazão Mássica (kg/h)
Mc	Consumo total de combustível na caldeira (kg)
Mv	Massa de vapor (kg)
Pci	Poder Calorífico Inferior (kcal/kg)
Q	Carga Térmica (kW)
Rt	Resistência Térmica (K/W)
Rt,cond	Resistência Térmica por condução (K/W)
Rt,conv	Resistência Térmica por convecção (K/W)
Rt,rad	Resistência Térmica por radiação (K/W)
RTC	Redes de Trocadores de Calor
Rtot	Resistência Térmica total (K/W)
Tf(in)	Temperatura fria de entrada no trocador de calor ($^{\circ}C$)
Tf(out)	Temperatura fria de saída do trocador de calor ($^{\circ}C$)
Tq(in)	Temperatura quente de entrada no trocador de calor ($^{\circ}C$)
Tq(out)	Temperatura quente de saída do trocador de calor ($^{\circ}C$)
U	Coeficiente Global de Transferência de Calor (kcal/h. $m^2.^{\circ}C$)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
2 DESENVOLVIMENTO	15
2.1 Revisão bibliográfica	15
2.1.1 Biodiesel	15
2.1.2 Trocadores de Calor	17
2.1.3 Integração Energética	22
3 METODOLOGIA.....	27
3.1 Avaliação do Processo	28
3.2 Identificação das linhas térmicas	28
3.3 Qualificação e quantificação dos dados de processo	29
3.4 Cálculos de propriedades termodinâmicas e de demanda de utilidades	30
3.4 Avaliação de alteração de layout produtivo, máquinas e equipamentos.....	34
3.5 Comparação Econômica.....	34
4 RESULTADOS	35
4.1 Descrição do Processo produtivo nas condições originais	35
4.2 Proposta de Integração Energética	40
5 CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

INTRODUÇÃO

Com o advento da globalização, as indústrias têm atuado dentro de um mercado que promove altos índices de competitividade e para se adaptarem a este cenário, estas têm desenvolvido a constante busca por melhorias e otimizações para aprimorar o desempenho de seus processos produtivos. Indo de encontro a estas questões, visualizou-se um fator de extrema importância que acresce consideráveis custos aos processos produtivos industriais, o fator de gastos atrelados a recursos energéticos.

Diante dessa situação, preconiza-se a necessidade de se preocupar com fontes e destinos energéticos envolvidos nestes processos, as diferentes maneiras de como esta energia será adicionada ou removida e quais os custos envolvidos para as promoções de tais efeitos (RELVAS, 2002). Como uma alternativa de interferir nestes pontos previamente citados, foram propostas metodologias de Integrações Energéticas (FALEIROS; LORDANO, 2009).

A integração energética vem sendo utilizada desde a década de 70, época quando o mundo passou por uma grave crise energética, provocada pelo aumento do preço do barril de petróleo, que até então, vinha sendo utilizado deliberadamente e sem uma conscientização adequada de seu uso (NOVAZZI, 2001). Essa crise impulsionou o desenvolvimento de análises mais profundas e críticas de sistemas produtivos, principalmente, em indústrias químicas e petroquímicas, as quais procuraram alternativas que trouxessem uma redução de consumo energético (RAVAGNANI, 1994). No entanto, somente após os anos 90 foram propostos métodos de integração energética que alcançassem eficiências e resultados plausíveis (FERNANDES, 2009).

O principal objetivo de propostas de integração energética é reduzir a necessidade de fornecimento de energia a sistemas produtivos e, conseqüentemente, reduzir não somente uso das utilidades (vapor, água de resfriamento, ar comprimido, N₂, combustíveis), mas também os custos atrelados a estas. Além disso, integrações energéticas trazem um benefício secundário de reduzir a geração de gases maléficos ao meio ambiente, principalmente aqueles gases que afetam diretamente o efeito estufa e aceleram o aquecimento global.

Após todos estes apontamentos, o uso ineficiente de energia em processos produtivos passa a ser visto, não apenas como um gerador de agentes poluidores, mas também como um gerador de perdas econômicas (SOUZA, 2005). Em uma caldeira, por exemplo, a formação de gases de combustão (CO_x, NO_x) é proporcional ao consumo de combustível da

mesma (NOVAZZI,2001). Assim, reduzindo o consumo de combustível da caldeira, geração de custos e gases de efeito estufa também serão reduzidos. Além disso, este desperdício energético acarreta em um maior consumo de água de resfriamento que passam por torres de resfriamento.

O desenvolvimento de processos químicos consiste de várias etapas, onde o objetivo principal é transformar matéria-prima em produtos de valor comercial (DA SILVA, 1995). Por esse motivo custo de utilidades em uma planta industrial, hoje é considerado um importante componente do custo global do processo, além de todo desafio de tornar sustentável o uso da água e da energia elétrica (FERNANDES, 2009). A redução do consumo de utilidades se dá através desta integração, fazendo com que a planta seja suprida pelas próprias correntes do processo, gerando uma rede de trocadores de calor (RAVAGNANI, 1994).

Este trabalho busca fazer uma integração energética simples na etapa de secagem de matéria-prima em uma planta de produção de biodiesel a partir de gordura animal, baseando-se nos princípios da Primeira Lei da Termodinâmica. Será aplicada a oportunidade de integração energética com o foco de reaproveitar a energia já presente no sistema para pré-aquecer a matéria-prima e diminuir a quantidade de calor necessária a ser fornecida no sistema por uma fonte externa (caldeira). Com a revitalização do layout produtivo e as proposições de alterações feitas, esse estudo visa demonstrar os benefícios trazidos e a influência direta dessas alterações no processo, ou seja, visa demonstrar a expressiva redução no consumo de utilidades que gera uma redução de custos atrelados ao processo produtivos e uma redução na emissão de gases poluentes.

Segmentando o presente trabalho em seções, a seção 2 apresenta uma revisão da literatura abordando os temas sobre biodiesel, os conceitos de trocadores de calor, integração energética. A terceira seção trata da metodologia adotada para a aplicação da integração energética. A seção 4 apresenta os resultados obtidos no presente estudo. A seção 5 por sua vez apresenta as conclusões extraídas dos resultados e a sumarização dos principais benefícios desenvolvidos por este estudo.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão bibliográfica

Neste item será apresentado os conceitos sobre o biodiesel, que é o produto final dessa planta industrial, conceitos sobre os trocadores de calor pois trata-se do principal equipamento para a aplicação da integração energética, o que é e para que serve essa integração.

2.1.1 Biodiesel

A partir da crise deflagrada na década de 70, teve um início a era da consciência de economizar energia juntamente com a ideia de utilizar combustível renovável. O ano de 1970 representou um marco na história energética do planeta, pois, a partir daí, vários esforços foram dedicados à superação da crise, os quais incidiram, basicamente em dois grupos de ações (5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 2008). O primeiro constitui a conservação ou economia energética, e o segundo dedicou-se ao aperfeiçoamento do uso de fontes energéticas alternativas como é o caso do biodiesel (5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 2008).

Nos últimos anos, a sociedade vem buscando sustentabilidade em seu desenvolvimento, ações ambientalmente corretas, economicamente viáveis e socialmente justas. E sem dúvida, a mudança no clima é a maior ameaça ambiental e social que o mundo enfrenta nos dias atuais. Como o principal vilão da história está o petróleo, uma fonte finita e não renovável, que a cada ano que passa seu consumo se eleva e conseqüentemente ocasiona o aumento da poluição atmosférica (FERRARI, 2005; OLIVEIRA, 2008). Diante dessa situação ficou claro a necessidade de ações imediatas para controlar e reverter os danos já causados ao meio ambiente.

Portanto os países desenvolvidos devem reduzir drasticamente suas emissões de dióxido de carbono e países em desenvolvimento, como o Brasil, devem manter seu crescimento de forma mais sustentável, combatendo o desmatamento e optando por fontes

energéticas limpas, conforme o Protocolo de Kyoto que foi assinado em 1997 no Japão¹, neste cenário os óleos vegetais são considerados uma das alternativas mais viáveis e eficientes para reduzir totalmente ou parcialmente os combustíveis de origem fóssil (FUKUDA, 2001).

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias primas, tais como, óleos vegetais, gorduras animais, óleos e gorduras residuais, por meio de diversos processos (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2004). O biodiesel oriundo das gorduras animais apresenta vantagens sobre o biodiesel de origem vegetal. Dentre elas pode-se destacar maior poder calorífico. O sebo animal sem destino adequado torna-se um passivo ambiental de significativo impacto nos corpos d'água e solos.

Seu aproveitamento na geração de energia vem enobrecer seu uso. Outra grande vantagem do biodiesel de gordura animal é que este não demanda o uso de terras cultiváveis para sua produção (5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 2008). A planta industrial a qual é estudada no presente trabalho de recuperação de energia, é um processo produtivo de biodiesel a partir de sebo bovino, onde focou-se apenas em avaliar a unidade de secagem da matéria prima.

As matérias primas podem ser classificadas em 4 categorias como mostra a tabela 2.1, sendo: óleos e gorduras de origem animal, óleos e gorduras de origem vegetal, óleos residuais de fritura, e matérias graxas de esgoto (HOLANDA, 2004).

TABELA 2.1 – Categorias das matérias primas utilizadas na produção de biodiesel.

Categoria	Origem	Obtenção
Óleos e gorduras de origem animal	Matadouros, frigoríficos e curtumes	Extração com água e vapor
Óleos e gorduras de origem vegetal	Agricultura temporária e permanente	Extração mecânica, por solvente ou mista
Óleos residuais de frituras	Cocções comerciais e industriais	Acumulações e coletas
Matérias graxas de esgoto	Águas residuais de cidade e industriais	Processo em fase de pesquisa

Fonte – Holanda (2004)

A etapa da preparação da matéria prima consiste em um tratamento físico onde ocorre a remoção das impurezas contidas na mesma. Além disso, a matéria prima passa também

¹ Disponível em <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/protocolo-de-kioto> acessado em 11/11/2016.

por um sistema de secagem onde, através de processos de troca térmica, retira-se a umidade do sebo bovino.

2.1.2 Trocadores de Calor

O trocador de calor é um equipamento onde dois fluidos com temperaturas diferentes trocam calor através de uma interface metálica. A característica comum à maior parte dos trocadores de calor é a transferência de calor de uma fase quente para uma fase fria com as duas fases separadas por uma fronteira sólida. (FOUST, 1980). Este calor está sob a forma de calor sensível e calor latente. (DIONISI, 2008)

As aplicações dos trocadores de calor vão desde aparelhos eletrodomésticos (aquecedores, geladeira, ar condicionado, etc.) até os de grandes portes nas indústrias (DIONISI, 2008). Podem ser utilizados no aquecimento e resfriamento de produtos, no condicionamento de ar, na produção de energia e na recuperação de calor (DE ARAÚJO, 1982).

O vapor e a água de resfriamento são utilizados no processo, de modo que o vapor é empregado para aquecer fluidos nos aquecedores, com exceção nas refinarias de petróleo, onde o óleo aquecido que circula serve para o mesmo objetivo. A água de resfriamento trata-se do principal meio refrigerante industrial e é utilizada para resfriar os fluidos em sistemas resfriadores (DE ARAÚJO, 1982).

A nomenclatura de um equipamento de transferência de calor está associada à sua utilização ou ao tipo de fluxo, como pode-se verificar na seção abaixo. Como foi dito anteriormente, o equipamento de transferência de calor pode ser identificado pelo tipo ou pela função (PERRY, 1980), conforme apresenta a tabela 2.2.

TABELA 2.2 – Nomenclatura de um equipamento de transferência de calor de acordo com a sua função.

EQUIPAMENTO	FUNÇÃO
Aquecedor (Heater)	Para aquecer um determinado fluido;
Condensador	Para total condensação de um determinado vapor
Gerador de vapor	Para a produção de vapor de aquecimento através da queima de um combustível.
Permutador	Efetua uma função dupla: aquece um fluido frio mediante um fluido quente que é resfriado. Sem perda de calor.
Refervedor (Reboiler)	É usado para fornecer calor à uma coluna de destilação.
Resfriador (Cooler)	Para resfriamento de uma corrente de processo, através do uso de água de resfriamento ou ar.
Resfriador de água gelada (Chiller)	Para resfriamento de uma corrente de processo, através do uso de água gelada ou outro meio refrigerante.
Evaporador	Trocador de calor utilizado para evaporar um determinado fluido
Trocador de calor	Nome genérico dado a um equipamento de troca térmica

Fonte: Handbook Chemical Engineers

Além da classificação quanto a utilização de um trocador de calor, estes podem também ser classificados quanto ao tipo de fluxo de operação, tais como:

- I. Trocador de Fluxo Contracorrente
- II. Trocador de Fluxo Paralelo

A operação de troca térmica é dita contracorrente quando os dois fluídos que trocam calor e interagem termicamente em direções opostas, ou seja, os dois fluídos, o quente e o frio, entram e saem no sistema de troca térmica por extremidades opostas. Por conta desse fluxo contracorrente, a força motriz é muito mais constante ao longo da extensão do trocador de calor (FOUST,1980). Para este tipo de trocador de calor é possível tirar o máximo da superfície de transferência, requerendo menos superfície para um dado serviço e atingindo o máximo de recuperação de calor (DIONISI,2008). Por este motivo a escolha deste tipo de trocador de calor se deve quando a principal razão é econômica (DIONISI,2008).

No trocador de fluxo paralelo, tanto o fluido quente quanto o fluido frio, fluem na mesma direção, isto é, ambos os fluidos entram e saem pelo mesmo lado do trocador de calor (DIONISI, 2008). Na entrada prevalece uma grande força motriz, proporcionando uma grande taxa de troca de transferência de calor. A medida que os fluidos avançam no trocador a força motriz é menor de modo que a taxa de troca térmica diminui atingindo uma temperatura limite. Este tipo de trocador é muito mais eficiente por unidade de área de troca térmica nas proximidades da entrada do que nas vizinhanças de saída (FOUST,1980).

O fluido quente não pode assumir uma temperatura menor do que a temperatura de saída do fluído frio, determinando assim um efeito marcante na capacidade deste sistema para a recuperação do calor. (KERN, 1980). Este efeito é determinante, pois este tipo de trocador tem um rendimento menor que o anterior, portanto quando se deseja recuperar calor este tipo de trocador não é recomendado (DIONISI, 2008). Entretanto, o escoamento paralelo é usado para fluidos viscosos frios, uma vez que o dispositivo pode permitir a obtenção de um valor de coeficiente global de troca térmica (U) mais elevado (KERN, 1980). A figura 2.1, representa o perfil das curvas características para trocadores de fluxo contracorrente e fluxo paralelo.

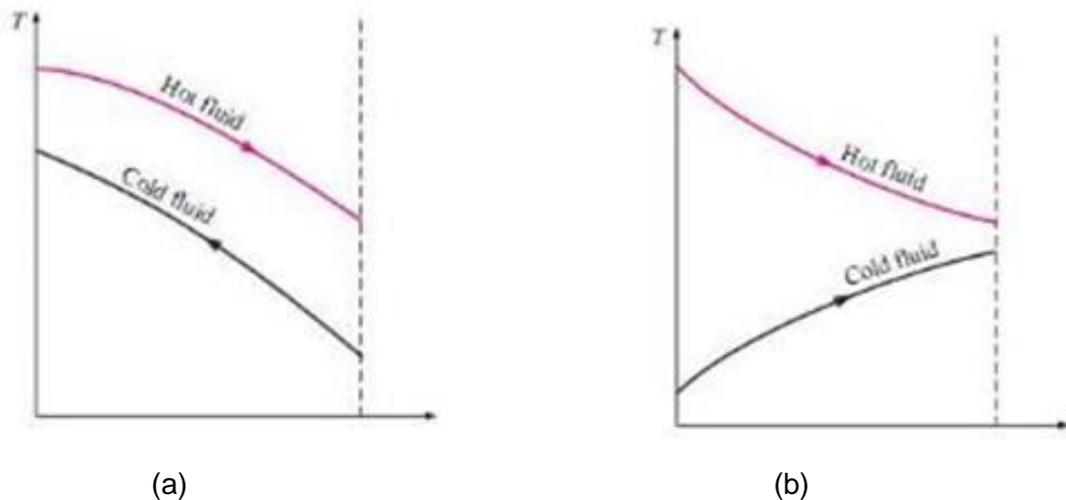


FIGURA 2.1 – Representação do diagrama área-temperatura para o trocador de calor de fluxo paralelo. (a) fluxo contra corrente; (b) fluxo paralelo

Fazendo uma comparação entre os tipos de correntes paralela e contracorrente, figura 2.1. É necessário adotar dois critérios de Engenharia: durabilidade e rendimento (DE ARAÚJO, 1982).

Com relação a durabilidade, observa-se na figura 2.1(a), que este sistema apresenta uma extremidade em que os dois fluídos apresentam temperaturas elevadas. Isso constitui numa zona de sacrifício para o equipamento, visto que, esse é metálico e devido as temperaturas altas podem ocorrer corrosão prematura, vazamento, ou seja, vida útil do trocador de calor de fluxo contracorrente menor que o do trocador de calor de fluxo paralelo (DE ARAÚJO, 1982).

Quanto ao rendimento, percebe-se no sistema de fluxo paralelo 2.1(b), um grande diferencial de temperatura na entrada do trocador e que vai decrescendo ao longo do trocador de calor, logo a troca térmica é mais elevada no início. Pode-se dizer então que este tipo de trocador aproveita mal a área de troca de calor, promovendo um rendimento relativamente pequeno. Por sua vez o trocador de calor de fluxo contracorrente, mantém um diferencial de temperatura mais constante permitindo aproveitar melhor a área de troca térmica logo maior rendimento (DE ARAÚJO, 1982).

Existe uma diversidade de tipos de trocadores de calor, tais como, trocador casco e tubo, trocador duplo tubo, trocador à placas, spiral plate, espiral, torres de resfriamento. Entretanto, como objeto deste estudo vamos abordar os trocadores casco e tubo, figura 2.2,

pelas seguintes vantagens: é o tipo mais comum na indústria, baixo valor de aquisição, capacidade de operação sob um grande faixa de pressão e temperatura, facilidade de manutenção do equipamento, além de reduzir perigo de vazamento devido a eliminação de juntas e a capacidade de atuar com uma variedade maior de efluentes (DIONISI,2008).



FIGURA 2.2 – Imagem fotográfica de um Trocador de calor Casco e Tubo

Este tipo de trocador de calor se caracteriza em função dos números de passes (quantidade de vezes que o fluido passa pelo trocador) no casco e nos tubos (INCROPERA, 2014), visto que o número de passes do fluido é o número de vezes em que o fluido escoar através dos tubos internos do trocador, indo de uma extremidade a outra (DIONISI,2008). O número de passes tem uma influência na melhora da troca térmica, ou seja, quanto maior o número de passes maior é a perda de carga no lado tubo e melhor será a troca térmica deste sistema (DIONISI,2008), de modo que sua forma mais simples é a de apenas um passe. (INCROPERA, 2014).

No lado casco são utilizadas chicanas, figura 2.3, para aumentar o coeficiente convectivo, além de servirem para apoiar fisicamente os tubos, diminuindo assim a vibração causada pelo escoamento (INCROPERA,2014). A figura 2.3, apresenta as principais partes constituintes de um trocador de calor casco e tubo.

O fluido que escoar internamente pelo tubo é geralmente o fluido que está a uma temperatura maior, o qual se deseja resfriar ou está numa pressão mais elevada enquanto que o fluido do lado casco é um líquido de viscosidade mais alta com temperatura menor a do tubo (PERRY,1980).

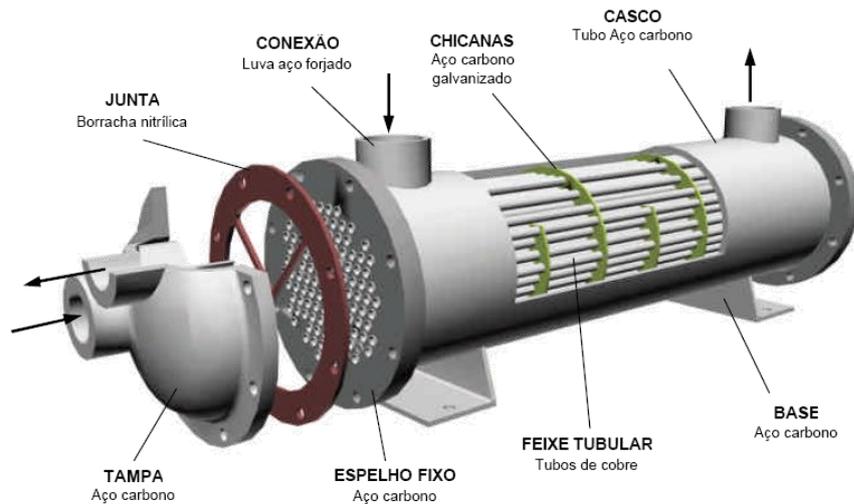


FIGURA 2.3 – Partes constituintes de um trocador de Calor Casco e Tubo

Como foi dito anteriormente, neste trabalho será utilizado o trocador casco e tubo de fluxo contracorrente para a integração energética, a qual, seguirá a metodologia a seguir com o intuito de comprovar a eficácia da aplicação deste processo.

2.1.3 Integração Energética

Este item apresenta os conceitos básicos utilizados na síntese de redes de trocadores de calor, principal instrumento de integração energética de um processo (PERLINGEIRO,2015).

Nos processos químicos é frequente encontrar correntes que precisam ter suas temperaturas ajustadas. As que precisam ser aquecidas são denominadas correntes frias e as que precisam ser resfriadas são denominadas correntes quentes, esse ajuste é promovido através dos trocadores de calor (PERLINGEIRO,2015).

Atualmente, todos os processos produtivos empregados na indústria moderna, desde os mais simples até os mais complexos, se beneficiam da utilização de algum tipo de forma de energia ou da combinação e transformação de energias, tais como: energia elétrica, energia cinética, energia térmica, energia gravitacional, energia hidrostática etc. Entretanto, devido às plantas produtivas com designs, equipamentos e processos tecnologicamente ultrapassados há uma falta de estudos direcionados e adequados, muitas dessas energias

são desperdiçadas ou não aproveitadas ao seu máximo potencial o que afeta diretamente nos custos de produção devido ao consumo maior de energia não reaproveitada. Além disso, outra questão muito difundida e discutida no presente é a redução nas emissões de agentes poluidores da atmosfera e a criação de uma consciência sócio ambientalmente correta na indústria, as quais, juntamente com os veículos movidos por combustíveis fósseis, são os maiores geradores de poluição para a atmosfera, solo e recursos hídricos.

Através disso, muitos estudos integrando a comunidade acadêmica junto à comunidade industrial tem sido desenvolvidos e aprimorados nas últimas quatro décadas para não somente beneficiar o meio ambiente, mas também para trazer benefícios financeiros às empresas.

Dentre essas técnicas industriais estudadas, umas das mais difundidas correlacionando redução de poluição, redução de custos, reaproveitamento de fontes energéticas e recursos naturais tem sido as técnicas de Integração Energética, as quais, devido à crise do petróleo e aumento na competitividade econômica, apareceram como uma excelente alternativa de contenção de custos industriais (GOMES, 2015).

Diversas técnicas de Integração Energética foram desenvolvidas e propostas no últimos anos para diversos tipos de processos com componentes, variáveis, tamanhos e complexidades diferentes. Todas essas metodologias abordam basicamente o mesmo princípio, a redução do consumo de utilidades no processo produtivo, ou seja, reduzir a produção de vapor e a utilização de água de resfriamento através do reaproveitamento da energia térmica já implicada no processo e que muitas vezes é simplesmente descartada. Resumidamente, essas metodologias de Integração energética atuam sobre a oportunidade de utilizar calor desperdiçado (MARKOWSKI, URBANIEC, BUDEK, WUKOVITS, FRIEDI, LJUNGGREN e ZACCHI, 2009).

Pelo senso comum, uma rede de vapor é conhecida como sendo uma unidade que consome bastante energia e portanto pode ser uma grande geradora de custos operacionais. Além disso, outros fatores inerentes às redes de vapor é a quantidade no consumo de combustíveis utilizados pelas caldeiras para realizarem a geração deste vapor e a quantidade de gases poluentes gerados nesse processo. Deste modo, através de uma otimização adequada na performance de uma rede vapor, pode-se trazer uma diminuição nos custos operacionais envolvidos e uma redução na geração de agentes poluidores.

Em meio as diversas abordagens desenvolvidas para otimizar uma rede de vapor, seguem abaixo as abordagens que se destacam (KHOSHGOFTAR, MOTEVALLIAN e AMIDPOUR, 2009).

- I. Uso de energias renováveis para a geração de vapor;
- II. Venda ou compra de energia térmica ou elétrica (depende das leis de cada país, além de fatores de localização geográfica adequada e infraestrutura moderna);
- III. Promoção do acoplamento de redes de vapor entre duas ou mais plantas produtivas;
- IV. Utilização de uma integração energética interna dentro de uma mesma planta produtiva.

Dentre todas essas alternativas apresentadas acima para reaproveitar energia térmica e reduzir a produção de vapor, a integração energética pode se sobressair quando falamos de retrofit (readaptação) de plantas existentes (SOUZA NETO, 2005), pois não demanda elevados gastos de investimentos (quando comparada com as outras alternativas) e parcerias governamentais ou privadas

Usufruindo dos métodos de integração energética para os fins previamente citados, deve-se atuar com um conciso estudo das redes de trocadores de calor (RTCs ou HENs – proveniente da tradução para o idioma inglês “heat exchanger network”) já utilizadas nos processos existentes, focando principalmente em recuperar o calor proveniente de correntes de materiais quentes para pré-aquecer correntes de materiais frios (PROMVITAK, SIEMANOND, BUNLUESRIRUANG e RAGHAREUTAI, 2009). Nesta abordagem de avaliação das RTCs, diversos métodos foram desenvolvidos e aprimorados, sendo estes a seguir os mais difundidos: análise Pinch (método Pinch), método de programação matemática e método de otimização estocástica (SMITH, JOBSON e CHEN, 2009).

Os métodos de modelagem matemática (programação matemática) e os métodos de otimização estocástica podem ser mais precisos, diminuindo variáveis e incertezas. Em contrapartida, o método Pinch, apesar de ser menos preciso, traz resultados com alto nível de eficácia e não possui um elevado grau de complexidade de aplicação. Além disso, este método é altamente aconselhável no retrofit de plantas produtivas já existentes (DUBUIS and MARECHAL, 2009), pois para desenvolver tal técnica são utilizados dados de correntes reais, ou seja, dados provenientes de processos já implementados e utilizados (TOVAZHNYANSKY, KAPUSTENKO, ULYEV e BOLDYRYEV, 2009).

Os termos chaves basilares mais encontrados nos estudos termodinâmicos e os quais compreender a diferença entre eles também é extremamente fundamental são:

- I. Calor: energia em forma térmica que se encontra em estado de transferência ou trânsito, a qual é decorrente da disparidade de temperaturas presentes em correntes de produtos ou corpos em um mesmo sistema (GONÇALVES, 2004).
- II. Energia: a palavra energia é proveniente da palavra “ergos” em grego, a qual significa trabalho (7Graus, 2016), ou seja, energia é a competência ou capacidade que um determinado corpo possui em executar um determinado trabalho (SANTOS, 2016).

A classificação dos sistemas termodinâmicos se dá em dois grandes grupos quando busca-se avaliar os efeitos da termodinâmica em processos industriais, são eles:

- I. Sistemas Abertos: são aqueles onde uma determinada massa tem liberdade de transição internamente e externamente ao sistema. Exemplos: colunas de destilação contínuas e reatores contínuos (FERNANDES; PIZZO; MORAES JUNIOR, 2006).
- II. Sistemas fechados: são literalmente opostos aos sistemas abertos, ou seja, são aqueles sistemas onde uma determinada massa não possui liberdade de transição interna e externa, se mantendo restrita somente a um determinado ambiente. Exemplos: colunas de destilação em batelada e reatores em batelada (FERNANDES; PIZZO; MORAES JUNIOR, 2006).

Os estudos termodinâmicos se dividem em quatro partes, as quais são difundidas como as Leis da Termodinâmica, porém somente a Primeira Lei é aplicada neste presente trabalho. Estes princípios utilizam-se das seguintes principais variáveis para realizar os estudos e cálculos: temperatura, força, pressão, energia, trabalho, calor, potência, densidade e volume específico (FERNANDES; PIZZO; MORAES JUNIOR, 2006).

A Primeira Lei da Termodinâmica pode ser definida como a Lei da Conservação, podendo esta ser relacionada à massa ou à energia, equação (1). Esta lei prediz sobre o conceito de que energia não se perde e nem se cria, mas sim se transforma em um outro tipo de energia. Lembrando, que por convenção, a energia que é adicionada ao sistema possui valor positivo e a energia retirada do sistema possui valor negativo. Resumidamente, em um balanço de energia em um determinado sistema, a mesma quantidade de energia que entra nesse sistema deve ser a mesma quantidade de energia que sai desse sistema (FERNANDES; PIZZO; MORAES JUNIOR, 2006).

$$\left(\begin{array}{c} \text{acúmulo} \\ \text{de} \\ \text{energia} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{entrada de energia} \\ \text{com o fluxo} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{saída de energia} \\ \text{com o fluxo} \end{array} \right) + (\text{calor}) + (\text{trabalho}) \quad (1)$$

Salienta-se também que a troca térmica sempre ocorrerá transferindo calor do corpo de maior temperatura para o corpo de menor temperatura até que ambos se encontrem em uma temperatura, teoricamente, igualitária, afim de estabelecer um equilíbrio na energia do sistema (SCHULZ, 2009).

Baseado nesta Primeira Lei da Termodinâmica e devido ao nosso processo possuir poucas linhas quentes e frias que podem ser interagidas, a metodologia de integração energética aplicada neste projeto é uma metodologia simples que preconiza a troca de calor entre um fluido quente e um fluido frio.

3 METODOLOGIA

A metodologia aplicada neste projeto visa mostrar de uma forma organizada as etapas necessárias para a aplicação de uma integração de uma RTC em uma planta existente, visando melhorias quanto à eficiência energética.

Este trabalho terá como objetivo principal a comparação entre a situação atual de uma planta existente com o foco em produção de biodiesel a partir de gordura animal e uma situação proposta de melhoria no processo da mesma, na qual será aplicada uma integração energética através da síntese de RTC, através de princípios de transferência de calor.

Adotando a integração energética, obtém-se uma redução do consumo de utilidades, que será comparado à situação atual, tendo como objetivo a redução do custo total anual e a diminuição do impacto ao meio ambiente.

As etapas envolvidas na proposta de Integração energética no processo de produção de biodiesel a partir de gordura animal serão:

- I. Avaliação do Processo;
- II. Identificação das linhas térmicas;
- III. Qualificação e quantificação dos dados de processo;
- IV. Cálculos de propriedades termodinâmicas e de demanda de utilidades;
- V. Avaliação de alteração de layout produtivo, máquinas e equipamentos;
- VI. Comparação Econômica.

Essas etapas servirão como auxílio para a dissertação do roteiro para a aplicação prática da metodologia.

3.1 Avaliação do Processo

Nesta etapa será realizado um levantamento do processo produtivo do biodiesel a partir de gordura animal focando principalmente nas linhas térmicas e nos processos de troca de calor. Após este levantamento será proposto em qual etapa do processo produtivo que a otimização energética poderá ser aplicada.

Após a definição do processo será elaborado um fluxograma e um descritivo que visará focar a aplicação da tecnologia de integração energética.

3.2 Identificação das linhas térmicas

Nesta etapa utilizaremos o fluxograma, figura 4.1, elaborado previamente na avaliação do processo como referência para os estudos iniciais de integração energética, identificando então as correntes quentes que precisam ser resfriadas e as correntes frias que precisam ser aquecidas, ou seja, atuando diretamente com os consumidores e fornecedores de energia inseridos no processo.

As correntes serão numeradas para facilitar a comparação entre os cenários que serão apresentados posteriormente.

No fluxograma uma diferenciação por cores deverá ser representada, figura 4.3, sendo a cor preta para equipamentos e redes existentes na planta. Além disso, a cor vermelha será utilizada na identificação de equipamentos e redes novas e a cor azul será utilizada para equipamentos e redes removidos na planta. Serão também conhecidas as utilidades disponíveis, como por exemplo: linhas de vapor, condensado, água de resfriamento e retorno da água de resfriamento.

3.3 Qualificação e quantificação dos dados de processo

Para qualificar e quantificar os dados de processo será necessário analisar alguns documentos para obter maiores informações sobre o mesmo. Os documentos necessários são: o fluxograma de engenharia (P&ID), lista de equipamentos com a descrição de cada equipamento, lista de linhas com suas respectivas vazões e propriedades físicas, balanços de massa e balanços energéticos, histórico de comportamento de processos produtivos anteriores e eventuais particularidades (estes dois últimos caso existam).

Após analisar estes documentos teremos os dados de processo, tais como: vazão, temperatura, pressão e demais propriedades correlacionadas.

Com os dados de processos em mãos será possível estimar o total de carga térmica necessária nos processos de trocas de calor através da equação (2)

$$Q = \dot{m} \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (2)$$

Onde:

Q - carga térmica (kW)

\dot{m} - vazão mássica (kg/h)

C_p - Calor Específico (kcal/kg°C)

ΔT - Diferença de Temperatura (°C)

A partir dessa carga térmica (Q) obtém-se a quantidade de utilidades necessárias para o aquecimento e resfriamento do sebo através do uso das tabelas de entalpias do vapor à 0,7 MPa e da água de resfriamento com um ΔT = 10°C, esse valor de variação é usualmente utilizado na indústria. Além da entalpia da água de alimentação da caldeira a 85°C para a geração de vapor. A tabela 3.1 apresenta as Entalpias para o vapor, água de resfriamento e água de alimentação da caldeira.

TABELA 3.1 – Entalpias das utilidades envolvidas na etapa de secagem da matéria prima

Utilidades	Vapor 0,7 MPa	Água Resfriamento 25°C	Água Resfriamento 35°C	Água Alimentação 85°C
Entalpias	2066,3 kJ/kg°C	104,87 kJ/kg°C	146,66 kJ/kg°C	355,88 kJ/kg°C

Fonte: Apêndice B tabelas Termodinâmicas.

Com os valores de entalpia, tabela 3.1, foi possível determinar a quantidade de vapor e/ou água de resfriamento para a estimativa do custo anual com utilidades nessa área de secagem. A tabela 3.2 mostra o custo de utilidades na etapa de secagem.

TABELA 3.2 – Custo das utilidades envolvidas na etapa de secagem da matéria prima

Utilidades	Vapor	Água Reposição
Custo	120 R\$/tonelada ⁽¹⁾	27,76 R\$/m ³ ⁽²⁾

Fonte: (1) Industrias químicas; (2) ARES-PCJ

Para aplicação da integração energética será proposto um novo trocador de calor casco e tubo, o qual será dimensionado para avaliar a viabilidade dessa otimização.

3.4 Cálculos de propriedades termodinâmicas e de demanda de utilidades

Nesta etapa serão realizados os cálculos de energia transferida em função dos dados de processos obtidos e desejados. Para o dimensionamento do trocador de calor introduzido ao processo será utilizada as seguintes etapas:

Para o cálculo da área de troca térmica será utilizado a equação (3):

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta TmL \quad (3)$$

Onde:

Q - Carga Térmica (kW)

U - Coeficiente Global de Troca Térmica (kcal/h.m².°C)

A - Área de Troca Térmica (m²)

ΔTmL - Média logarítmica de Temperatura (°C)

Através do uso da equação (3), é possível estimar a área de troca térmica, para isso é necessário a determinação do coeficiente global de transferência de calor (U). Essa é uma etapa essencial para uma análise de trocadores de calor (INCROPERA, 2014). Esse

coeficiente é definido em função da resistência térmica total de transferência de calor entre dois fluidos (INCROPERA,2014). Como apresenta a equação (4).

$$U = \frac{1}{R_{tot} \cdot A} \quad (4)$$

Onde:

U - Coeficiente Global de Troca Térmica (kcal/h.m².°C)

R_{tot} - Resistência Térmica Total (K/W)

A - Área de Troca Térmica (m²)

Lembrando que a resistência total é obtida através da equação (5). A somatória de resistência térmica (R_t) engloba as resistências térmica de condução, convecção e radiação.

$$R_{tot} = \sum R_t \quad (5)$$

Onde:

R_{tot} - Resistência Térmica Total (K/W)

R_t - Resistência Térmica (K/W)

Da mesma maneira que uma resistência elétrica está associada à condução de eletricidade, uma resistência térmica pode ser associada à uma condução de calor, conforme equação (6)

$$R_{t,cond} = \frac{L}{k \cdot A} \quad (6)$$

Onde:

R_{t,cond} - Resistência Térmica por Condução (K/W)

L - Comprimento (m)

A - Área de Troca Térmica (m²)

K - Condutividade Térmica (W/(m.k))

A equação (7) apresenta uma resistência térmica para a convecção em uma superfície A (INCROPERA,2014).

$$R_{t,conv} = \frac{1}{h \cdot A} \quad (7)$$

Onde:

$R_{t,conv}$ - Resistência Térmica por Convecção (K/W)

h - Coeficiente de Transferência de Calor por convecção (W/(m².k))

A - Área de Troca Térmica (m²)

Se o coeficiente de transferência de calor por convecção for pequeno, uma resistência térmica para a radiação pode ser definida (INCROPERA,2014), conforme equação (8).

$$R_{t,rad} = \frac{1}{h_r \cdot A} \quad (8)$$

Onde:

$R_{t,rad}$ - Resistência Térmica por Radiação (K/W)

h_r - Coeficiente de Transferência de calor por radiação (W/(m².k))

A - Área de Troca Térmica (m²)

K - Condutividade Térmica (W/(m.k))

Além dessas equações, o coeficiente global de transferência de calor pode ser estimado de uma maneira mais precisa através do uso de um simulador de processo. Entretanto, neste trabalho por não conhecer a condutividade térmica dos ácidos graxos presentes no sebo, usaremos uma alternativa baseada em uma tabela de coeficiente global de transferência de calor (U) conforme tabela 3.3.

TABELA 3.3 – Coeficiente Global de transferência de calor para permutadores

Trocador de calor		Kcal/h.m ² .°C
Fluído Quente	Fluído Frio	Coeficiente
Água	Água	700 – 1400
Prod. Orgânicos	Água	250 – 750
Gás	Água	15 – 200
Água	Salmoura	450 – 900
Prod. Orgânicos	Prod. Orgânicos	100 – 300
Aquecedores		Kcal/h.m ² .°C
Fluído Quente	Fluído Frio	Coeficiente
Vapor	Água	1200 – 3500
Vapor	Prod. Orgânicos	450 – 900
Vapor	Óleo Combustível	50 – 350
Vapor	Óleo Diesel	250 – 700
Vapor	Gás	25 – 250
Dowtherm	Gás	20 -200
Dowtherm	Óleo Combustível	40 -300

Fontes – Empresas Químicas

Para determinar a média logarítmica de temperatura (ΔT_{ml}) para trocadores em contracorrente utiliza-se a equação (9):

$$\Delta T_{mL} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}} \quad (9)$$

Onde:

 ΔT_{mL} - Média logarítmica de Temperatura (°C) ΔT_1 - Diferença de Temperatura do fluido 1 (°C) ΔT_2 - Diferença de Temperatura do fluido 2 (°C)

Por se tratar de um trocador de calor casco e tubo de fluxo contracorrente para determinar as diferenças de temperaturas ΔT_1 e o ΔT_2 toma-se como base as seguintes equações:

$$\Delta T_1 = Tq(in) - Tf(out) \quad (10)$$

$$\Delta T_2 = Tq(out) - Tf(in) \quad (11)$$

Onde:

ΔT_1 - Diferença de Temperatura do fluido 1 (°C)

ΔT_2 - Diferença de Temperatura do fluido 2 (°C)

$T_q(\text{in})$ - Temperatura quente de entrada (°C)

$T_q(\text{out})$ - Temperatura quente de saída (°C)

$T_f(\text{in})$ - Temperatura fria de entrada (°C)

$T_f(\text{out})$ - Temperatura fria de saída (°C)

Através destes cálculos e da proposta de aplicação da integração energética, alterações no processo produtivo atual serão propostas, podendo impactar nos seguintes aspectos do processo produtivo: Layout, equipamentos e maquinário.

3.4 Avaliação de alteração de layout produtivo, máquinas e equipamentos

A partir da proposta de integração da RTC será automaticamente também proposta a alteração do layout do processo produtivo, de modo a acrescentar e/ou subtrair as linhas quentes e frias necessárias. Além disso, caso necessário, será proposto também a inclusão ou exclusão de outros equipamentos anexos ao processo.

3.5 Comparação Econômica

Como etapa final, o levantamento de custos relacionados aos processos produtivos são de extrema visibilidade para se definir metas, prazos e o escopo do projeto.

Nesta etapa, busca-se realizar um estudo detalhado de levantamento econômico dentre todos os consumos, aditivos e recuperações que serão obtidas através da proposta de melhoria sugerida por este trabalho. Além disso, serão comparados os custos embutidos neste processo produtivo antes e depois da integração energética, tendo como alvo demonstrar os benefícios financeiros atrelados a este projeto.

4 RESULTADOS

Neste item apresenta-se a comparação entre situação original e a proposta de otimização energética na etapa de secagem de matéria prima de uma fábrica de produção de biodiesel. Considerando que a fábrica tenha uma capacidade produtiva de 7.200 toneladas/mês. Esta unidade fabril opera 24 horas por dia e 350 dias no ano, sendo que os restantes 15 dias são destinados para situações de manutenções e paradas.

4.1 Descrição do Processo produtivo nas condições originais

Na etapa de secagem da matéria prima o equipamento que executa esta tarefa é o tanque flash S-01 que opera à vácuo. Este equipamento tem a função de retirar a umidade do sebo, de modo que a corrente de topo é destinada para a recuperação do condensado. Além disso, a corrente de fundo é bombeada para o resfriador e encaminhada para dar sequência ao processo.

A figura 4.1, representa o fluxograma de processo atual no qual é possível observar as correntes, as vazões, as temperaturas e os equipamentos envolvidos na secagem da matéria prima.

Conforme a figura 4.1, o sebo (corrente 01), possui uma vazão de 10.000 kg/h e uma temperatura de 60°C, passa pela bomba P-01 e é bombeada para um trocador de calor E-01 (corrente 02), onde o fluido é aquecido à 130°C com vapor de 0,7 Mpa. Para esse aquecimento é necessário uma carga térmica de 487,67 kW obtida através da equação (2), o qual acarreta em um consumo de vapor de 7.136,93 ton/ano obtido através da tabela 3.1. Adotando uma base de valor de R\$120,00 a tonelada de vapor, tabela 3.2, a empresa desenvolve um custo anual de R\$ 856.431,69 com o consumo de vapor para esse trocador.

Após passar pelo E-01, a massa aquecida a 130°C (corrente 03) passa por uma válvula de expansão onde haverá uma queda da pressão devido à perda de carga causada pela diminuição da área e pela ação das forças viscosas (atrito), conseqüentemente haverá uma queda da temperatura, conforme ilustra a figura 4.2.

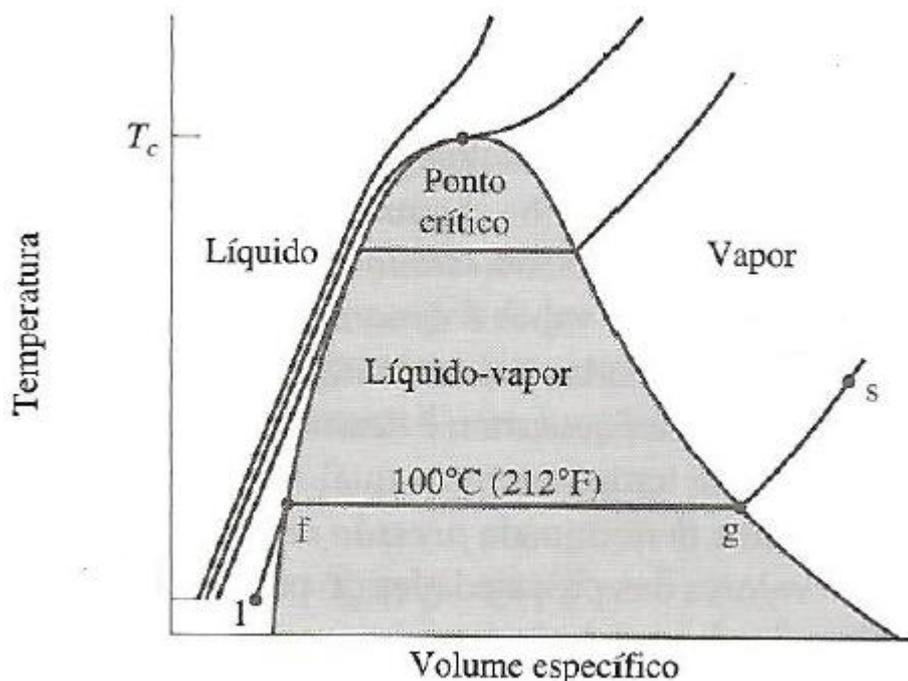


FIGURA 4.2 – Representação gráfica de um diagrama temperatura-volume específico para a água mostrando as regiões de duas fases líquido-vapor e vapor (fora de escala)

Nesse diagrama pode-se observar através das linhas isobáricas que quando há uma redução da pressão, passando da linha isobárica superior para a isobárica inferior, ocorre também uma redução de temperatura.

O fluido pós a válvula (corrente 04) está com uma mistura líquido-vapor em equilíbrio a 115°C. Quando há um equilíbrio entre suas fases e ao entrar no tanque flash S-01, esse vapor de água é separado da matéria prima, onde o vapor sai pelo topo do tanque com uma

vazão de 200 kg/h (corrente 08), passa pelo condensador E-03 e em seguida vai para o sistema de recuperação de condensado. Enquanto que o sebo sai pelo fundo do tanque S-01 com uma vazão de 9800 kg/h (corrente 05) e, através da bomba P-02 é enviado para um resfriador E-02 (corrente 06), onde o fluido é resfriado à 60°C com água de resfriamento. Para gerar este efeito é necessária uma carga térmica da ordem de 375,50 kW, calculada com a equação (2), o que acarreta em um consumo de água de resfriamento de 32,35 m³/h, conforme a diferença das entalpias de entrada e saída da água de resfriamento, tabela 3.1.

Nas torres de resfriamento há uma perda (purga, arraste, evaporação) de 2% (dados de processo) dessa vazão de água, tornando-se necessário fazer a reposição através da água de make-up. Deste modo, esta reposição é feita na ordem de 0,65 m³/h, totalizando 5434,32 m³/ano de água de make-up. Baseando-se em um custo de R\$ 27,76 o m³ da água tratada, tabela 3.2, a empresa tem um custo anual de, R\$ 150.859,50 com água de reposição para o resfriador(E-02).

Além da redução dos consumos de vapor e água de resfriamento, essa integração por sua vez reduziu também o consumo de combustível da caldeira e conseqüentemente a diminuição de emissão de gases da mesma para a atmosfera.

Considerando a geração de vapor da caldeira apenas para o trocador E-01, estimou-se uma capacidade de produção de 568,22 kW para o cenário 1, ou seja, sem a aplicação da integração energética, valor obtido através da equação (12).

$$Q = M_v \cdot (h_v - h_l) \quad (12)$$

Onde:

Q - Carga Térmica (kW)

Mv - Massa de vapor (kg)

h_v - Entalpia do vapor (kJ/kg)

h_l - Entalpia da água de alimentação da caldeira (kJ/kg)

Após calcular a carga térmica necessária para a geração de vapor na caldeira, equação (12), estimou-se o consumo de combustível na unidade geradora de vapor, este consumo é calculado em função da capacidade de produção de vapor e suas condições entálpicas, do poder calorífico do combustível e da eficiência do processo (LIMA, 1974) conforme equação (13).

$$M_c = \frac{M_v \cdot (h_v - h_l)}{\varepsilon \cdot pci} \quad (13)$$

Onde:

Mc - Consumo total de combustível na caldeira (kg)

Mv - Massa de vapor (kg)

hv - Entalpia do vapor (kJ/kg)

hl - Entalpia da água de alimentação da caldeira (kJ/kg)

ε - Eficiência da Caldeira (%)

pci - Poder calorífico inferior (Kcal/kg)

De acordo com a equação (13), o consumo de combustível é a relação da carga térmica da caldeira, a eficiência da mesma e o poder calorífico do combustível. A carga térmica é calcula conforme equação (12), a eficiência de uma caldeira é de 80% a 90%, o valor obtido junto ao fornecedor para este tipo de caldeira (fluido térmico) foi de 87% (site allborg), e o poder calorífico obtém-se na tabela 4.1.

Através da equação (13), o consumo de combustível necessário para gerar vapor para aquecer o sebo na unidade de secagem de matéria prima é de 57,69 kg/h, totalizando 484,62 toneladas/ano de óleo combustível.

TABELA 4.1 – Poder calorífico, volume de ar para combustão e gases de combustão gerados para diversos combustíveis

Combustível	Poder Calorífico	Excesso de ar(%)	Unidade	Ar para combustão	Gases Gerados
Óleo BPF	40.755 kJ/kg	20	Nm ³ /kg	12.76	13.36
Gás Natural	37.892 kJ/Nm ³	15	Nm ³ /Nm ³	11.56	12.61
Gás de rua	17.640 kJ/Nm ³	15	Nm ³ /Nm ³	5.00	5.71
Lenha	11.286 kJ/kg	40	Nm ³ /kg	4.52	5.34
Carvão Mineral	17.556 kJ/kg	40	Nm ³ /kg	6.64	7.28

Fonte:Allborg-Industries¹

Com os dados da tabela 4.1, estimou-se o total de gases gerados da queima do óleo combustível para produzir vapor para o trocador E-01. Observa-se na mesma que para o óleo

¹ Disponível em <<http://www.aalborg-industries.com.br/general.php?ix=18>>, acessado em 26/10/16

combustível a quantidade de gases gerados é de 13,36 Nm³/kg de combustível. Portanto com esses valores, o total de gases emitidos é de 770 Nm³/h, o que acarreta em um lançamento anual de 6.474.492,51 Nm³/ano.

Com intuito de economizar no consumo e nos custos com as utilidades no setor de secagem da matéria prima, este estudo propõe a aplicação de um sistema de integração energética baseado em princípios termodinâmicos.

4.2 Proposta de Integração Energética

Neste item será desenvolvida a proposta de integração energética baseada no layout e condições produtivas iniciais do processo de secagem do sebo bovino para a geração do biodiesel, conforme fora apresentado no item anterior.

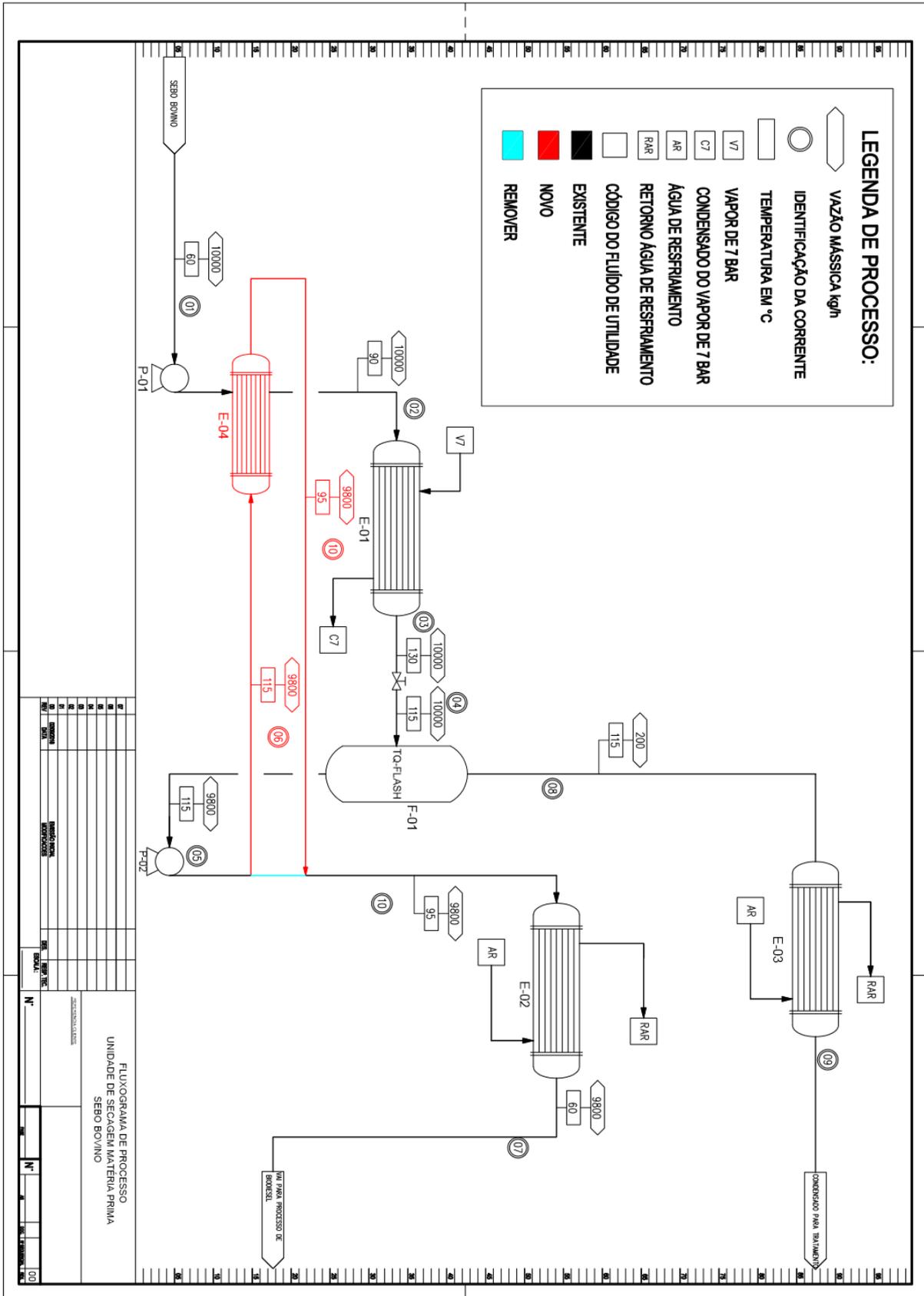
Desenvolvendo um estudo analítico com uma visão termodinâmica, visualizou-se que no layout produtivo original o potencial energético das utilidades poderia sofrer otimizações que gerassem benefícios econômicos e ambientais mantendo-se o mesmo volume produtivo de 7.200 toneladas/mês de biodiesel.

Visualizando a figura 4.1, pode-se observar que após a descarga do tanque flash S-01, o material é submetido a um sistema de resfriamento (E-02) antes de seguir adiante no fluxo do processo, onde este material sofre uma redução de temperatura de 115°C para 60°C. Analisando este processo, resumidamente, a energia térmica presente naquele material é transferida para a água de resfriamento e não reaproveitada. Identificando as demandas de energia térmica envolvidas no processo, verificou-se a possibilidade de utilizar aquela energia, que até então estava sendo descartada na água de resfriamento, para ser reaproveitada na etapa inicial do processo.

Na primeira troca térmica desta etapa de secagem do sebo bovino, no layout produtivo original, o material era aquecido no E-01, figura 4.1, de 60°C a 130°C, o que gerava uma diferença de temperatura na ordem de 70°C, exigia a aplicação de uma carga térmica de 487,67 kW e um gasto anual de R\$ 856.431,69. Buscando diminuir esta diferença de temperatura e conseqüentemente esta carga térmica, entendeu-se através da primeira Lei da Termodinâmica que a energia térmica extraída do material no resfriador E-02, poderia ser redirecionada para conceder calor ao sebo bovino que se encontrava inicialmente a 60°C. Deste modo, buscou-se avaliar esta interação energética e propor uma solução de integração

térmica entre a corrente 01 e 06, figura 4.3, com o objetivo de diminuir o delta de temperatura entre 60°C e 130°C sem aplicar uma fonte energia térmica externa.

Para obter êxito neste sistema de troca térmica, identificou-se a necessidade de adicionar um trocador de calor casco tubo ao longo do processo e realizar alterações no layout produtivo que permitissem esta integração energética sem afetar os parâmetros quantitativos de produção de biodiesel a partir do sebo bovino, conforme figura 4.3.



Nesta remodelagem do layout produtivo, representada na figura 4.3, o novo trocador de calor de fluxo contracorrente (E-04) foi dimensionado, posicionado próximo a corrente 01 e integrado a mesma. Através dos dados de processo das correntes 01 e 06 utilizou-se a equação (2), para conhecer a carga térmica total envolvida nessa troca térmica, essa carga térmica é da ordem de 208,94 kW. Com a carga térmica estimou-se a área de troca térmica através da utilização da equação (3) e com o uso da tabela 3.3 do coeficiente global de troca térmica adotou-se o valor de 627 kJ/h.m².°C, tabela 3.3, além das equações (9), (10) e (11) para determinar a média logarítmica de temperatura ΔT_{ml} , as diferenças de temperaturas ΔT_1 e o ΔT_2 respectivamente, com o desenvolvimento desses cálculos estimou-se uma área de troca térmica de aproximadamente 40 m².

Por sua vez, a corrente 06, antes de ser enviada ao resfriador E-02 e seguir adiante no processo, foi desviada e integrada a este novo trocador de calor E-04, permitindo assim a interação energética entre as corrente 01 e 06. Neste processo de troca térmica, as correntes 01 e 06 entram no trocador de calor E-04 com uma temperatura de 60°C e de 115°C respectivamente. Após a troca térmica, as correntes 02 e 10 saem do E-04, para o E-01 à 90°C e para o E-02 à 95°C respectivamente. Deste modo, diminui-se o delta de temperatura no trocador de calor E-01 de 70°C para 40°C, conforme gráfico 4.1.

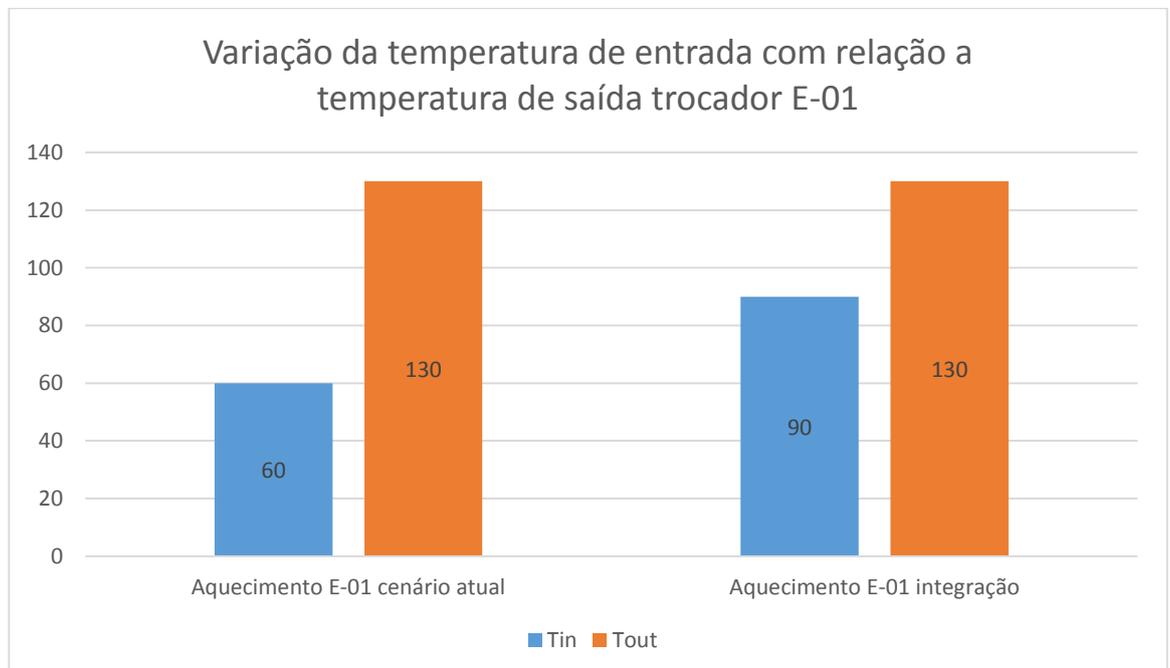


GRÁFICO 4.1 – Variação da temperatura de entrada em relação a temperatura de saída no trocador de calor E-01

De acordo com as diferenças de temperaturas do gráfico 4.1, exige-se uma aplicação reduzida de carga térmica nesta etapa do processo produtivo de 278,67 kW para o trocador

E-01, o qual acarreta em um consumo de vapor de 4.078,25 ton/ano obtido através da tabela 3. Adotando uma base de valor de R\$120,00 a tonelada de vapor, tabela 3.2, a empresa desenvolve um custo anual de R\$ 489.389,54 com a geração de vapor para esse trocador. A tabela 4.2 apresenta os consumos de utilidades do sistema atual e o proposto além da economia anual.

TABELA 4.2 – Consumo das utilidades sistema atual e proposto em Reais (R\$)

Trocador	Utilidades	Cenário Atual	Integração energética	Redução	R\$/ano
E-01	Vapor (ton/ano)	7.136,93	4.078,25	3.058,68	367.041,60
E-02	Água de reposição (m ³ /ano)	5.434,32	3.458,27	1.976,05	54.855,15

Diminuindo a quantidade de vapor empregada neste trocador, como resultado tem-se menor consumo de combustível e portanto menor será a emissão de gases gerados na caldeira. Conseqüentemente, a diferença de temperatura no resfriador E-02, será reduzida, gráfico 4.2, exigindo a aplicação de uma quantidade menor de água de resfriamento da ordem de 238,96 kW. Portanto, essa reposição é de 0,41 m³/h, totalizando 3458,27 m³/ano de água de make-up. Baseando-se na tabela 3.2, a empresa tem um custo anual de R\$ 96.001,50 com água de reposição para esse resfriador E-02.

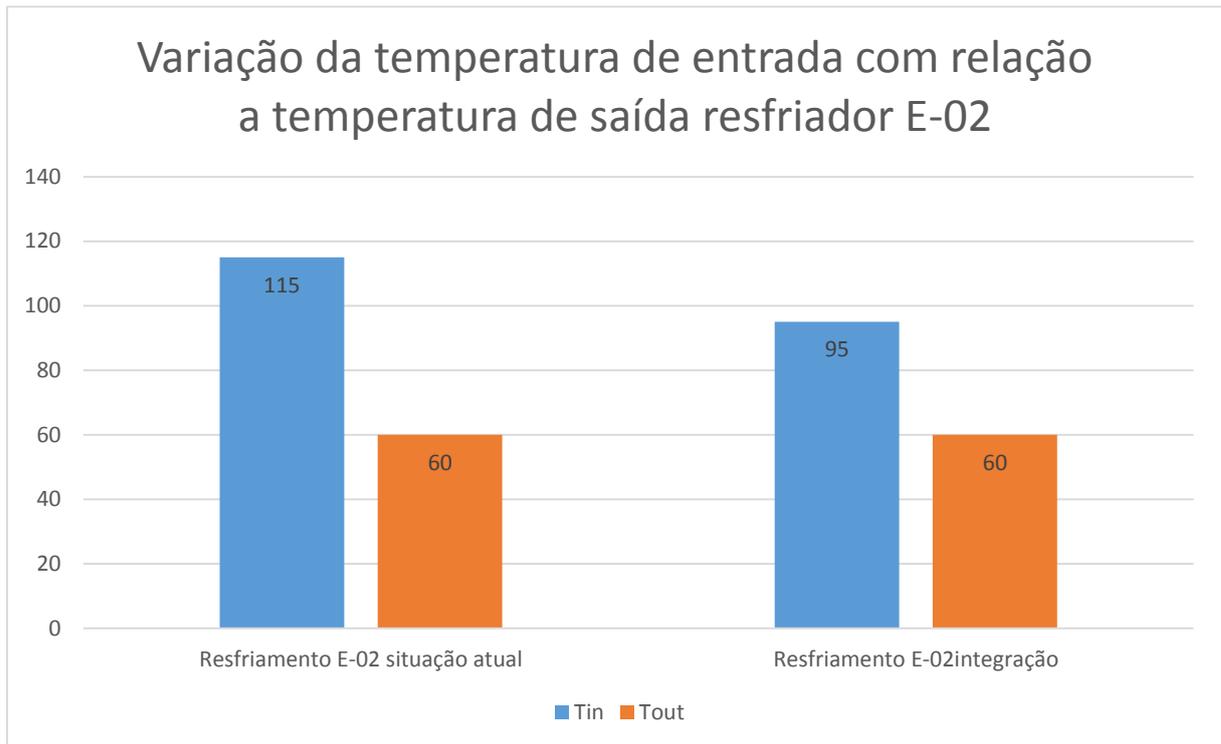


GRÁFICO 4.2 –Variação da temperatura de entrada com relação a temperatura de saída no resfriador de calor E-02

De acordo com o gráfico 4.2, diminui-se o delta de temperatura no resfriador E-02 de 55°C para 35°C, exigindo-se uma aplicação reduzida de carga térmica nesta etapa do processo produtivo na ordem 238,96 kW obtido pela equação (2) e assim diminuindo a quantidade de água de reposição nas torres de resfriamento.

Para o consumo de combustível na caldeira também houve uma redução pois a quantidade de consumo de combustível está ligada diretamente à quantidade de vapor produzido.

Para o cenário onde se aplica a integração energética estimou-se apenas para suprir o trocador E-01, uma capacidade de produção da caldeira em kW de 324,70 kW valor obtido através da equação (12). Após calcular a carga térmica necessária para a geração de vapor, estimou-se o consumo de combustível na unidade geradora de vapor utilizando a equação (13).

De acordo com a equação (13) o consumo de combustível necessário para gerar vapor para aquecer o sebo na unidade de secagem de matéria prima é de 32,97 kg/h, totalizando 276,92 toneladas/ano de combustível.

Com os dados da tabela 4.1, estimou-se o total de gases gerados da queima do óleo combustível para produzir vapor para o trocador E-01. O total de gases emitidos é de

aproximadamente 440,44 Nm³/h, o que acarreta em um lançamento anual de 3.699.710,00 Nm³/ano.

As tabelas 4.3 e 4.4 representam as temperaturas de entrada, de saída e a carga térmica para os trocadores E-01 e E-02. A tabela 4.3 apresenta os valores atuais, ou seja, sem a aplicação da integração energética na unidade de secagem da matéria prima no processamento de biodiesel.

TABELA 4.3 – Situação das correntes antes da integração energética

Corrente	Trocador	Utilidades	T entrada (°C)	T saída (°C)	Demanda (kW)
02 (Fria)	E-01	Vapor	60	130	487,67
06 (Quente)	E-02	Água de reposição	115	60	375,50

A tabela 4.4 apresenta os valores obtidos com a aplicação da integração energética, ou seja, com a implantação do trocador de calor E-04. Comparando as tabelas pode-se observar uma redução significativa na demanda de energia para utilização de utilidades no processo.

TABELA 4.4 – Situação das correntes com a integração energética

Corrente	Trocador	Utilidades	T entrada (°C)	T saída (°C)	Demanda (kW)	Economia %
02 (Fria)	E-01	Vapor	90	130	278,67	43%
06 (Quente)	E-02	Água de reposição	95	60	238,96	36%

De acordo com a tabela 4.4 pode-se observar uma diminuição na demanda energética para os trocadores de calor E-01 e E-02. Na situação atual a demanda para o E-01 era de 487,67 kW e reduziu com a integração energética para 278,67 kW o que corresponde uma redução de aproximadamente 43%, enquanto que para E-02 a demanda baixou de 375,50 kW para 238,96 kW correspondendo a 36% de economia energética.

A tabela 4.5 apresenta os valores das emissões de gases provenientes da caldeira para a geração de vapor para o processo de aquecimento do sebo bovino no trocador de calor E-01, no cenário atual e o proposto.

TABELA 4.5 – Redução do consumo de combustível e emissão de gases na caldeira para a geração de vapor no processo de secagem da matéria prima.

	Cenário Atual	Cenário com Integração	Economia %
Consumo Combustível (tonelada/ano)	484,62	276,92	42%
Gases emitidos para atmosfera (Nm ³ /ano)	6.474.492	3.699.710	42%

Pela tabela 4.5 observa-se uma redução de 42% de consumo de combustível e de gases emitidos para a atmosfera, na caldeira, o que é algo significativo quando visa a sustentabilidade e a redução de gastos simultaneamente.

Para comprovar a eficácia desse estudo é necessário fazer uma avaliação econômica para os cenários envolvidos no projeto. A tabela 4.6 apresenta os custos atuais da empresa e os custos futuros em caso de utilização da integração energética.

TABELA 4.6 – Comparativo financeiro entre o cenário atual e o cenário futuro com a proposta da integração energética.

Utilidades	Cenário Atual	Cenário com Integração	Economia %
Vapor 0,7 Mpa	R\$ 856.431,69	R\$ 489.389,54	43%
Água de resfriamento	R\$ 150.859,50	R\$ 96.001,50	36%
Total	R\$ 1.007.291,19	R\$ 585.391,04	42%

De acordo com tabela 4.6, considerando somente os resultados obtidos nas utilidades durante o período de um ano, estima-se uma redução de custo de aproximadamente 43% em vapor e 36% em água de make-up, o que pode acarretar em redução de custos anuais na ordem de 42% somente com esta proposta de projeto.

Em contato com fornecedores de trocadores de calor, estimou-se para uma área de troca térmica de 40m² um investimento de aproximadamente R\$ 450.000,00, custo o qual contempla todos os gastos com instalação do mesmo. E uma redução de custo com utilidades de R\$ 421.900,15 devido a aplicação da integração. De acordo com a equação (14), que apresenta o cálculo do payback, pode-se observar um retorno de investimento da ordem de 1 ano e 1 mês, valor esse considerado muito atraente para aplicar essa otimização energética, levando-se em conta que o tempo de vida útil de um trocador de calor é em média de 5 anos.

$$\textit{Pay back} = \frac{\textit{Valor de investimento}}{\textit{Economia Anual com utilidades}} \quad (14)$$

Deste modo, com um pouco mais de 1 ano o projeto se paga e nos demais 4 anos 100% é revertido em economia, além disso a empresa atinge o objetivo socioambiental devido a menor consumo de água, vapor, óleo combustível e menor emissão de gases poluentes para a atmosfera.

5 CONCLUSÃO

No caso estudado, foi possível identificar oportunidades significativas para a realização da integração energética nas correntes da etapa de secagem da matéria prima na produção de biodiesel. Isso mostra que a verificação de dados do processo, tais como: vazão, energia térmica envolvida nos trocadores de calor, temperatura, poder calorífico do óleo combustível na caldeira, foi um estágio muito importante para o sucesso do trabalho, pois é nesta etapa que se pode constatar quais são as correntes quentes e frias que podem interagir com o intuito de aplicar a integração energética.

Na otimização sugerida nesse trabalho, com a redução do consumo de utilidades água de resfriamento e vapor, houve uma diminuição de gases lançados para a atmosfera na caldeira pois o consumo de vapor está ligado diretamente com o tipo de combustível utilizado. Nesse estudo foi utilizado o óleo combustível. Além dos gases gerados na caldeira reduziu-se os efluentes nas torres de resfriamento. Dessa maneira, observa-se um duplo benefício com a integração energética: o econômico e o ambiental.

Como foi dito anteriormente o investimento com a instalação do trocador de calor é de aproximadamente R\$ 450.000,00 esse valor engloba além do equipamento, a parte civil, edificações, elétrica, automação, tubulação, estrutura metálica, isolamento pintura, montagem, equipe de engenharia e imprevistos técnicos. Com a instalação desse novo trocador de calor, haverá uma redução nos deltas de temperaturas para os dois trocadores já existentes no processo (E-01 e E-02), o que acarreta uma redução de aproximadamente 43% de consumo de vapor e 36% para água de resfriamento.

A economia obtida pela redução de consumo de utilidades foi de R\$ 367.041,60/ano com vapor e de R\$ 54.855,15/ano com água de make-up, totalizando R\$ 421.896,75/ano de redução de custo com as utilidades na unidade de secagem de matéria prima o que representa uma economia anual de aproximadamente 42%.

Podemos concluir que o tempo de retorno para o investimento proposto, de acordo com a equação (9), é de aproximadamente 1 ano e 1 mês, sendo considerado um retorno de curto prazo. Dessa maneira, conclui-se a efetividade da aplicação da integração energética de processos, pois além de aplicação simples é possível obter resultados cuja economia de energia térmica seja significativa, favorecendo dessa forma para processos industriais mais eficientes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anais do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005. v. I. p. 847-851.

BRANDÃO, K. S. R.; MOURA, K. M.; SILVA, F. C. ; SOUZA, A. G. ; CONCEIÇÃO, M. M. da . **Estabilidade térmica do sebo bovino e do biodiesel metílico e caracterização físico-química**. *Revista Biodiesel*, v. 13, p. 34-36, 2007.

DA SILVA, Aline P.; BISCAIA JUNIOR, Antonio C.; RAVAGNANI, Mauro A. da S. S. **Método do Enxame de Partículas Aplicado à Síntese de Redes de Trocadores de Calor**. Disponível em: <<http://www.omnipax.com.br/livros/2014/TICA/tica-cap09.pdf>>. Acesso em: 13 de Agosto de 2016.

DE ARAÚJO Celso, **Transmissão de Calor**, 2ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 1982.
Processos de Transmissão de Calor, Kern Q., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

DIONISI F, **Engenharia de Processos Químicos Aplicados a Processos de Industrias Químicas**, apostila treinamento, 2008.

DUBUIS M. and MARECHAL F., (2009), **Optimal Energy System Design Under Uncertain Parameters**, *Chemical Engineering Transactions*, 18, 159-164 DOI: 10.3303/CET0918024.

ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F., RODRÍGUEZ-REINARES, A. **Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization Fuel Processing Technology**, v.88, n. 5, p. 513-522, May 2007.

ENDOLE LTD. Dr Bodo Linnhoff. Disponível em: <<https://www.endole.co.uk/profile/9286170/bodo-linnhoff>>. Acesso em: 13 de Agosto de 2016.

FALEIROS, Raphael Rodrigues; LUIZ, Susana Lordano. **Integração energética em uma planta de formaldeído e análise de sua viabilidade econômica**. 2014.

FELIZARDO, P. CORREIA, M. J. N, RAPOSO, I. MENDES, J. F. BERKEMEIR, R. BORDADO, J.M. **Production of biodiesel from waste frying oils**. *Waste Management*, v.26, p.487-494. 2006.

FERNANDES, Fabiano A.N.; PIZZO, Sandro M.; MORAES JUNIOR, Deovaldo. **Termodinâmica Química**. Disponível em: <http://www.eq.ufc.br/MD_Termodinamica.pdf>. Acesso em: 14 de Agosto de 2016.

FERRARI, R.A.; OLIVERIA, V.S. e SCABIO, O.A. **Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FOUST A, **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.

FUKUDA, H.; KONDO, A. e NODA, H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils**. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. v. 92, n.5, pp.405-416, 2001. GAYLER, R.; PRATT, H.R.C. Hold-up and pressure drop in packed columns. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 29 (1951), 110-125.

GOMES, Leonardo. Integração Energética: **Estratégias de redução de custos na indústria**. Disponível em: <<http://betaeq.com.br/index.php/2015/10/14/integracao-energetica-estrategia-de-reducao-de-custos-na-industria/>>. Acesso em: 12 de Agosto de 2016.

GONÇALVES, Leila J. **Calor**. Disponível em: <<http://www.if.ufrgs.br/cref/leila/calor.htm>>. Acesso em: 15 de Agosto de 2016.

HIRATA K., (2009), **Heat Integration of Distillation Column**, Chemical Engineering Transactions, 18, 39-44 DOI: 10.3303/CET0918004.

HOLANDA, Aristo. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004. 212 p.

INCROPERA P. F , **Fundamentos de transferência de calor e de massa**, 7ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2014.

JANNOT, Yves. **Les Echangeurs de Chaleur**. Disponível em: <<http://www.thermique55.com/principal/chapitre6.pdf>>. Acesso em: 07 de Setembro de 2016.

KHOSHGOFTAR M. H., MOTEVALLIAN S. J. e AMIDPOUR M., (2009), **Optimization of Steam Network Through MINLP Method: Application to Utility of KHARK Island NGL Recovery Project**, Chemical Engineering Transactions, 18, 225-230 DOI: 10.3303/CET0918035.

KITOR, Glauber L. **Terceira Lei da Termodinâmica**. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/fisica/terceira-lei-da-termodinamica/>>. Acesso em: 14 de Agosto de 2016.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. **The Biodiesel Handbook**. Illinois: AOCS Press, 2005.

LUCAS, Jim. **What is Thermodynamics?** Disponível em: <<http://www.livescience.com/50776-thermodynamics.html>>. Acesso em 15 de Agosto de 2016.

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

MARKOWSKI M., URBANIEC K., BUDEK A., WUKOVITS W., FRIEDI A., LJUNGGREN M. e ZACCHI G., (2009) **Heat Integration of a Fermentation-based Hydrogen Plant Connected with Sugar Factory**, Chemical Engineering Transactions, 18, 351-356 DOI: 10.3303/CET0918056.

MAY, Decio Tily. **Otimização energética aplicada ao processo de refino de óleos vegetais**. 1998.

MEHER, L.C., SAGAR, D.V., NAIK, S.N., **Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review**, Renewable and Sustainable Energy Reviews. V.10. P. 248–268, 2006.

NOVAZZI, Luis Fernando. **Síntese de redes de trocadores de calor através de técnicas de decomposição**. 2001. 1-7 p.

OLIVEIRA, Ana P. M. **Integração Energética no Grupo Lameirinho**. Disponível em: <https://sigarra.up.pt/feup/pt/pub_geral.show_file?pi_gdoc_id=324727>. Acesso em: 13 de Agosto de 2016.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z. e SANTOS, W.L.P. **Biodiesel: possibilidades e desafios**. Química Nova na Escola, n. 8, maio, p. 3-8, 2008.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PERLINGEIRO, Carlos Augusto G. **Engenharia de Processos**. 4ª reimpressão, Blucher, São Paulo, 2015

PERRY & CHILTON, **Manual de Engenharia Química**. 5ª edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

PROMVITAK P., SIEMANOND K., BUNLUESRIRUANG S. and RAGHAREUTAI V., (2009), **Grassroots Design of Heat Exchanger Networks of Crude Distillation Unit**, Chemical Engineering Transactions, 18, 219-224 DOI: 10.3303/CET0918034.

RAVAGNANI, Mauro Antonio da Silva Sá . **Projeto e Otimização de Redes de Trocadores de Calor**. 1994. 2;3;6 p.

RELVAS, Susana et al. **Integração de Processos: Uma metodologia de otimização energética e ambiental**. Setubal, Portugal: Polarpress, Lda., 2002.

RODRIGUES, K. F.; FRAGA, A. C.; CASTRO NETO, P.; MACIEL, A. J. S.; LOPES, O. C. **POTENCIALIDADE DA GORDURA DE FRANGO COMO MATÉRIA**. In: **II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005, Varginha, MG**.

SANTOS, Marco A. da S. **Termodinâmica**. Disponível em <<http://brasilescola.uol.com.br/fisica/termodinamica.htm>>. Acesso em: 14 de Agosto de 2016.

SCHULZ, Daniel. **Leis da Termodinâmica**. Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/~dschulz/web/leis_termodinamica.htm>. Acesso em: 14 de Agosto de 2016.

SHEEHAM et al., **An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles**; National Renewable Energy Laboratory, 1998.

SMITH R., JOBSON M. e CHEN L., (2009), **Recent Development in the Retrofit of Heat Exchanger Networks.**, **Chemical Engineering Transactions**, 18, 27-32 DOI: 3303/CET0918002.

SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica 1**. LTC Livros Técnicos e Científicos S.A., 6.ed, 1996.

SOUZA NETO, João N. **Metodologia para aplicação de integração energética numa planta industrial**. Disponível em: <http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/dissertacoes/dis_joao_nery.pdf>. Acesso em: acesso em 12 de Agosto de 2016.

SUAREZ, P.A.Z.; e MENEGETTI, S.M.P. **70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil**. Química Nova, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. e WOLF, C.R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica.** Química Nova, v. 30, p. 667-676, 2007.

TOVAZHNYANSKY L., KAPUSTENKO P., ULYEV L. e BOLDYRYEV S., (2009), **Synthesis of energy saving integrated flowsheet for sodium hypophosphite production**, Chemical Engineering Transactions, 18, 93-98 DO 10.3303/CET0918013.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – LABORATÓRIO DE QUÍMICA AMBIENTAL. **Combustão e energia.** Disponível em: <http://www.usp.br/qambiental/combustao_energia.html>. Acesso em: 13 de Agosto de 2016.

VARGA Z., KUBOVICS Stocz K., RABI I., LORINCZOVA M. e POLAKOVINCOVA M., (2009), **Improve of Energy Efficiency a Tool for Reduction of CO₂ Emission**, Chemical Engineering Transactions, 18, 463-468 DOI; 10.3303/CET0918075.

7GRAUS. **Significado de Energia.** Disponível em: <<http://www.significados.com.br/energia/>>. Acesso em 15 de Agosto de 2016.

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO

Engenharia Química

Anelise Cristina Mestrinier

Christiane Real Serra

Natália Aparecida Vilela Gonçalves

Estudo da Bioreação do Herbicida Glifosato como Nutriente via H_2O_2 Como Agente Catalítico Bioativo

**CAMPINAS,
2016**

Anelise Cristina Mestrinier RA: 004201200621

Christiane Real Serra RA:004201401060

Natália Aparecida Vilela Gonçalves RA: 004201401057

Estudo da Bioreação do Herbicida Glifosato como Nutriente via H₂O₂ Como Agente Catalítico Bioativo

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química da Universidade São Francisco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Ms José Pedro Thompson Júnior

Co-Orientador: Prof. Dr. André Augusto Gutierrez Fernandes Beati

Campinas/SP

Dezembro 2016

632.95.024	Mestrinier, Anelise Cristina.
M55e	Estudo da Bioreação do herbicida glifosato como nutriente via H ₂ O ₂ como agente catalítico bioativo / Anelise Cristina Mestrinier, Christiane Real Serra, Natália Aparecida Vilela Gonçalves. -- Campinas, 2016.
	73 f.
	Trabalho de conclusão do curso (Engenharia Química).
	Orientação: Pedro José Thompson.
	Co-orientador: André Augusto Gutierrez Fernandes Beati.

Ficha catalográfica elaborada pelas Bibliotecárias do Setor de Processamento Técnico da Universidade São Francisco.

Anelise Cristina Mestrinier RA: 004201200621

Christiane Real Serra RA:004201401060

Natália Aparecida Vilela Gonçalves RA: 004201401057

Estudo da Bioreação do Herbicida Glifosato como Nutriente via H_2O_2 Como Agente Catalítico Bioativo

Monografia aprovada pelo Programa de Graduação da Universidade São Francisco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Data de aprovação: 12/12/2016

Bancada Examinadora:

Prof. Dr. André Augusto Gutierrez Fernandes Beati (Co-Orientador/Presidente)

Universidade São Francisco

Prof. Ms. José Pedro Thompson Júnior (Orientador/Examinador)

Universidade São Francisco

Prof. Ms. Rosana Zanetti Báu (Examinadora)

Universidade São Francisco

Prof. Mário Euzébio Torres Alvares (Examinador)

Universidade São Francisco

A todos familiares e amigos, pelo apoio, carinho, compreensão e companheirismo em toda a nossa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a DEUS, que nos deu muita sabedoria e muita determinação para trilhar os nossos caminhos, durante esta caminhada colocou aos nossos lados diversos anjos. Anjos que pudemos chamar de amigos, colegas, professores, orientados, técnicos e entre tantos que passaram. Todos que passaram deixaram algo de si e levaram algo de nós, pois apenas desta forma conseguimos ter a troca de conhecimento, o crescimento e desenvolvimento que temos hoje.

Em segundo agradecemos imensamente a nossa família, pois era onde encontrávamos conforto e alegria em momentos de aflição, era onde encontrávamos forças para continuar, mesmos sabendo que o caminho não seria fácil.

A todos os professores do curso, que foram tão importantes em nossas vidas acadêmicas. Assim como professores de outro Campus da Universidade São Francisco que disponibilizaram seu tempo e atenção para auxiliarem no desenvolvimento deste trabalho.

E a todos que influenciaram direta ou indiretamente neste trabalho.

RESUMO

O glifosato é um produto classificado como herbicida, que foi criado para eliminar algumas espécies de pragas, como planta daninha. Tais pragas são danosas aos interesses do ser humano, durante o cultivo de algumas culturas. Porém, com a sua utilização em larga escala, tanto de modo doméstico, quanto em grandes plantações, têm se notado que devido ao seu modo de ação e decomposição, pode estar causando a contaminação solo, ar e águas subterrâneas. O resíduo, gerado durante a decomposição, causa ação contaminadora em aves, peixes, animais e plantas silvestre, fazendo com que chegue até os seres humanos. Tendo em vista todo este impacto ambiental fazem-se necessários estudos sobre a degradação de resíduos deste herbicida. Contudo durante as pesquisas de temas observaram-se que havia muitos estudos com algas, bactérias e outros substratos, mas poucos estudos sobre a degradação através de oxidação. O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo oxidativo avançado sobre o glifosato formulação comercial, pois ao utilizar um método simples de oxidação, verificou-se que seria possível converter o tóxico em nutriente para plantas. Os experimentos foram realizados em duas etapas, utilizando um biorreator onde podíamos medir parâmetros como demanda de oxigênio, temperatura e pH. Na primeira etapa observou-se o comportamento de uma macrófita em diferentes condições, de forma semi quantitativa, e então, na segunda etapa foram realizados os experimentos comprobatórios. Uma vez que os foram obtidos de uma forma quantitativa, comprovou-se que o substrato passou a aumentar sua massa, recebendo assim nutrientes do meio em que se encontrava.

Palavras Chaves: Glifosato, Processo oxidativo, Macrófita, Biorreator e H_2O_2

ABSTRACT

The Glyphosate is a product classified as an herbicide. It was created in order to eradicate some unwanted species of plants called weeds. These kinds of plants are really harmful especially during the plantations. Nevertheless, the use of Glyphosate in large scale has been causing the soil and water contamination. The reason for that could be explained by its decomposition action. The residue, generate by the decomposition contaminates birds, fish, mammals, plants arriving until the human being. With this environmental problem was necessary study these residues generate by this herbicide. According with the literature was found many studies using algae, bacteria, and other substratum but nothing through the oxidation. The mainly goal of this research was analyze the advanced oxidative process with the Glyphosate commercial formulation. With this analyze was possible convert the toxic components into plant nutrients.

The experiments were made in the two phases. Using a bio-reactor where was possible measure the amount of oxygen, temperature and ph. In the first moment it has a macrophyte behavior in different conditions in a semi quantitative form. The second phase was the quantitative process. With the quantitative results, has been proven that the mass of the substratum increased receiving the nutrients that it was exposed.

Keywords: Glyphosate, Oxidative Process, hydrogen peroxide, and bio-reactor

SUMÁRIO FIGURAS

FIGURA 1 - ILUSTRAÇÃO DA DIVISÃO DOS SETORES DO AGRONEGÓCIO	13
FIGURA 2 - ESTRUTURA MOLECULAR GLIFOSATO	15
FIGURA 3 - MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO GLIFOSATO.	16
FIGURA 4 - DISSOCIAÇÃO DO GLIFOSATO.	17
FIGURA 5 - BIORREATOR UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS.	23
FIGURA 6 – FOTO DO SUBSTRATO NO BIORREATOR DURANTE OS EXPERIMENTOS.....	27
FIGURA 7 - SUBSTRATO DO 3º EXPERIMENTO, ANTES E APÓS O INÍCIO DO EXPERIMENTO.	32

SUMÁRIO TABELAS

TABELA 1-EXPERIMENTO E REAGENTES CONSTITUINTES DA PRIMEIRA ETAPA.....	24
TABELA 2-EXPERIMENTO E REAGENTES CONSTITUINTES DA SEGUNDA ETAPA.....	25

Sumário

1	Introdução.....	12
1.1	Agronegócio do Brasil.....	13
1.2	Herbicida Glifosato (HG).....	14
1.2.1	Degradação do Glifosato	15
1.3	Processos Oxidativos Avançados.....	18
1.4	Objetivo	19
2	Revisão Literária	19
2.1	O solo e impacto do pesticida	20
2.2	Impactos do herbicida sobre a sociedade.....	21
2.3	Biorreator e biodegradação	21
2.4	Processos de degradação oxidativo e métodos de identificação do composto ..	22
3	Materiais e Métodos.....	22
3.1	Experimentos Primeira Etapa	24
3.2	Experimentos Segunda Etapa	24
4	Resultados e Discussão.....	26
4.1	Efeito do Glifosato Formulado em Macrófita na Primeira Etapa.....	26
4.2	Efeito Glifosato Formulado em Macrófita na Segunda Etapa.....	28
5	Conclusão	33
	REFERÊNCIAS	34
	ANEXOS.....	36

1 Introdução

Com a ampla utilização do herbicida glifosato, em território nacional, houve-se a preocupação de se analisar a decomposição deste pesticida em diferentes técnicas, pois o mesmo gera resíduos que podem causar ações contaminadoras em aves, peixes, animais e plantas silvestres, fazendo com que chegue até os seres humanos. Estes resíduos podem desenvolver características de produto carcinogênico, que levaram o herbicida a entrar em um processo de reavaliação pela ANVISA, já que o Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002, determina a proibição de agrotóxicos com características carcinogênicas.

Neste trabalho os experimentos se desenvolveram em um Biorreator para o controle de alguns parâmetros como pH, demanda de oxigênio e temperatura. Para realizar as análises neste equipamento se fez necessário pesquisas e treinamento. O treinamento se constituiu por um docente qualificado, no Campus da Universidade São Francisco (USF) em Itatiba, onde se acompanhou o desenvolvimento de um experimento com algas.

Com um equipamento similar, no campus de Campinas, realizou-se todo o procedimento experimental. O método tem como intuito converter o tóxico em nutriente para o substrato, através de um processo de oxidação do glifosato.

1.1 Agronegócio do Brasil

O Agronegócio envolve operações que englobam a produção quanto a comercialização de insumos agrícolas. Cada vez mais os produtos agrícolas têm agregado valor ao mercado financeiro. O Agronegócio pode ser dividido em 5 setores: Insumos, produção, comercialização de produtos “in natura”, processamento (serviço, embalagem, distribuição e etc.) e consumo. A Figura 1 ilustra a divisão dos setores do agronegócio.



Figura 1 - Ilustração da divisão dos setores do agronegócio

O Brasil tem muitas características, como clima temperado e grandes extensões territoriais com solos férteis, que favorecem o crescimento da agricultura e todos os negócios relacionados a cadeia produtiva no país, conforme ilustrado na Figura 1. Hoje o agronegócio é o grande protagonista da economia brasileira.

Atualmente o país é um dos líderes mundiais de produção e exportação de diversos produtos, como soja e derivados da cana de açúcar. Tais índices foram alcançados devida a alta qualidade dos produtos que saem do território nacional. Este aumento na qualidade se dá pelo emprego de defensivos e fertilizantes. Porém o uso destes mecanismos só tem os resultados satisfatórios quando utilizados e aplicados de forma adequada, pois os produtos a serem exportados precisam obedecer a diversos parâmetros internacionais, como o limite máximo de resíduo (LMR) permitido por cada país, de acordo com a legislação vigente.

Segundo a legislação nacional vigente:

“Agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, utilizados nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, pastagens, proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais. ”

No mundo hoje são usados aproximadamente 2,5 milhões de toneladas, de acordo com o site da EMBRAPA ^[3], de agrotóxicos. Enquanto o consumo anual no Brasil é superior a 300 mil toneladas, fazendo com que seja o maior consumidor destes produtos. Os agrotóxicos são considerados de extrema importância para o constante desenvolvimento da agricultura no país, por proporcionarem o maior/melhor desempenho das lavouras.

Dentre todas as classes de agrotóxicos utilizados os herbicidas têm sido os mais utilizados nas lavouras de todo mundo. Herbicidas são produtos químicos que são utilizados para impedir o crescimento de algumas plantas como plantas dicotiledôneas e plantas daninhas, este mecanismo não afeta, na maioria das vezes, o crescimento da cultura.

1.2 Herbicida Glifosato (HG)

O N-fosfometil glicina é um ingrediente ativo da classe de Herbicidas, que tem seu nome comum como glifosato pertence ao grupo químico dos Glicina substituída, possui um modo de ação sistêmico e não seletivo ^[4].

O ingrediente ativo possui um aspecto de pó branco cristalino, inodoro comum, ponto de fusão de 184,5 °C, massa molecular de 169,07 g/mol e densidade de 1,704 (20°C). Solúvel em água e foto estável. Uma molécula relativamente pequena, conforme a Figura 2, com 3 grupos funcionais: carboxilas, amino e fosfonato.

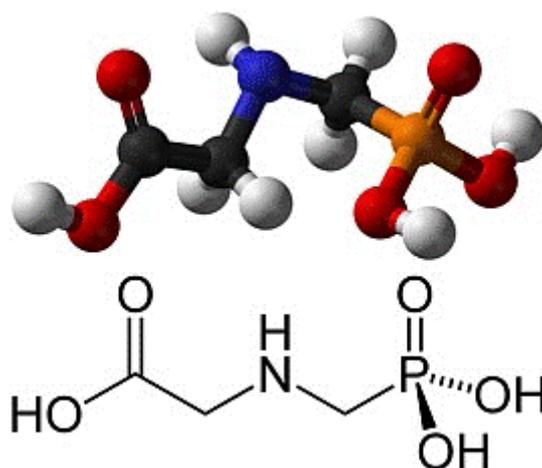


Figura 2 - Estrutura Molecular Glifosato

O chamado ingrediente ativo, representado na Figura 2, que no caso é o glifosato, é o que dá origem ao chamado produto técnico, que é considerado uma matéria prima do processo de fabricação de agroquímicos, ou seja, dá origem ao produto formulado que é o comercializado. Para todo produto formulado, produzidos no Brasil ou importados, é exigido o registro do respectivo produto técnico.

Para que o produto técnico se torne um produto formulado é necessário que ele passe por alguns processos industriais, em que serão acrescentados alguns componentes em sua formulação. Todos os componentes constituintes nos agrotóxicos só poderão ser manipulados, importados e utilizados no território nacional se previamente registrados no órgão federal.

Este herbicida é comercializado em forma de sal isopropilamina, sal de potássio e sal de amônio. No Brasil, a forma mais comum, utilizada em formulações comerciais, é o sal de isopropilamina. De acordo com os fabricantes a classificação de periculosidade ambiental classe III (produto perigoso)^[9].

1.2.1 Degradação do Glifosato

A permanência deste agrotóxico no solo, sua meia vida, é relativamente extenso, podendo ser de 7 a 70 dias. O CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) determina que o valor máximo permitido para essa substância em água doce é 0,280 mg L⁻¹.

A degradação do herbicida é realizada por uma ampla variedade de microrganismos, que estão presentes no solo e são os principais responsáveis por sua decomposição, conforme Figura 3. Estes microrganismos utilizam o produto como fonte de energia e fósforo.

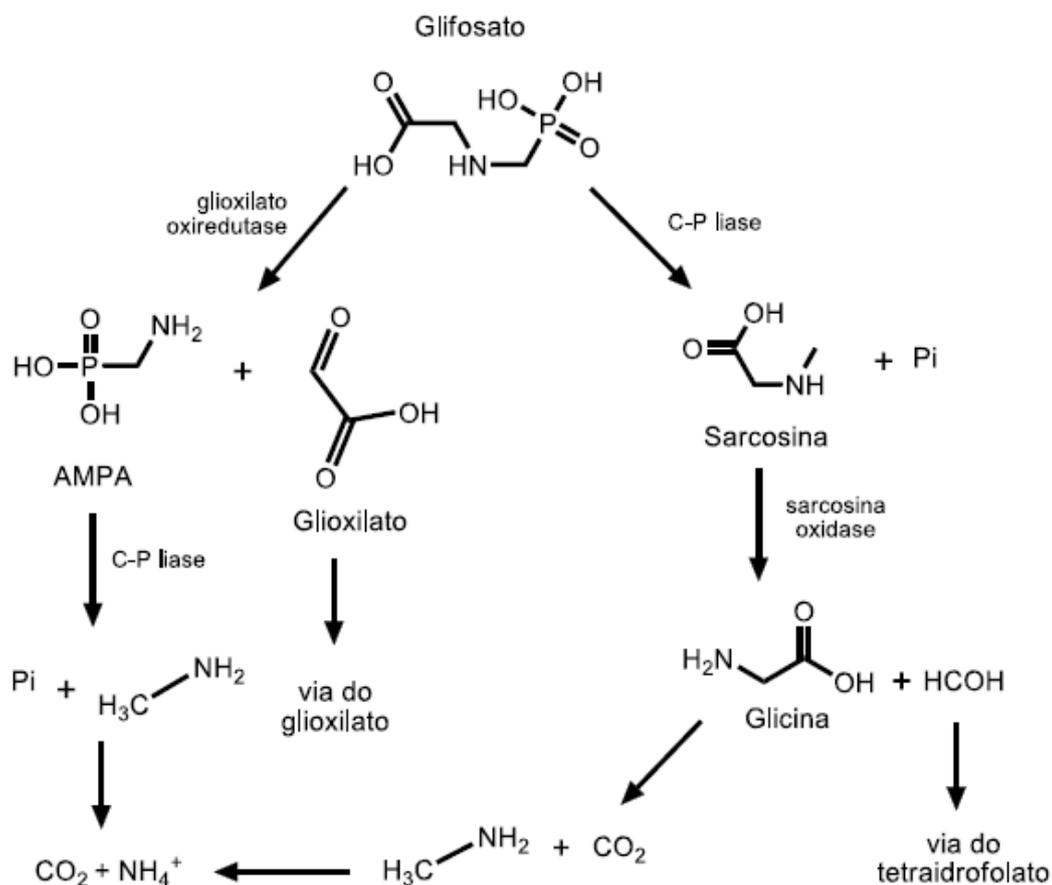


Figura 3 - Mecanismo de degradação do glifosato.¹

O herbicida em questão possui duas vias de degradação, conforme figura 3, uma leva a formação de AMPA e a outra a formação de sarcosina e glicina.

De acordo com estudos realizados o glifosato altera muito suas características devido ao pH, por ter hidrogênios ionizáveis em seu grupo funcional [5]. A partir da Figura 4, pode-se observar o grau de dissociação do glifosato.

¹ [5] DORR; Fabiane. Efeito do herbicida glifosato sobre o crescimento e produção de metabólitos. Tese Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

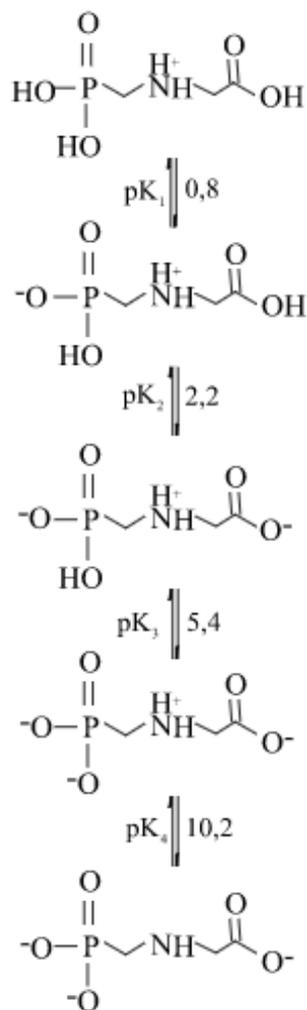


Figura 4 - Dissociação do glifosato.²

Conforme observado na Figura 4, o herbicida possui suas dissociações, com a primeira perda dos hidrogênios ligados ao oxigênio e apenas na última a perda daquele ligado ao nitrogênio, por ter relação entre a constante de dissociação e o pH.

A ANVISA é responsável por avaliar o impacto de substâncias sobre a saúde humana. O glifosato foi considerado como provável carcinógeno em humanos pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), órgão da Organização Mundial da Saúde (OMS).

Esta medida se baseou na quantidade de utilização do produto no Brasil, nos relatos de casos de intoxicação ocupacional e acidental, na solicitação de revisão da dose estabelecida para a Ingestão Diária Aceitável (IDA) por parte de empresa regis-

² [8]BRITO; Natilene Mesquita, RIBEIRO; Maria Lúcia. Glifosato: Propriedades, toxicidade, usos e legislação. Química Nova, volume 25, Número 4, páginas 589-593,2002.

trante, na necessidade de controle de limite máximo de impurezas presentes no produto técnico e nos possíveis efeitos toxicológicos adversos.

O Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002, determina a proibição de agrotóxicos com características carcinogênicas, de acordo com os critérios utilizados pela IARC (Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer) e conforme prevê a Portaria SNVS nº 03, de 16 de janeiro de 1992.

O registro de agrotóxicos não possui validade, porém quando surgem novas informações científicas das substâncias, estas podem ser submetidas a reavaliações. Por esse motivo a Resolução RDC nº 10, de 22 de fevereiro de 2008, determinou a reavaliação toxicológica dos produtos técnicos e formulados à base do ingrediente ativo glifosato.

Ao fim de todas as análises feitas através de relatório técnico, emitidos pela instituição Fiocruz, a ANVISA não considerou prioritária a reavaliação do ingrediente ativo, pois a Fundação conclui somente que as evidências de mutagenicidade, carcinogenicidade e desregulação endócrina deste ingrediente ativo eram insuficientes e indicando a necessidade de novos estudos.

1.3 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) são tecnologia química e/ou fotoquímica, que são utilizadas juntamente com agentes oxidantes na presença de um catalisador apropriado ou luz UV.

Este processo é baseado na geração de radical hidroxila ($\text{OH}\bullet$), que é altamente oxidante e não seletiva. O radical de hidroxila reage rapidamente com compostos orgânicos de várias formas, como:

- Através de formação de ligação de hidrogênio;
- Adição a ligações insaturadas e anéis aromáticos e;
- Através de transferência de elétrons.

As reações com H_2O_2 ou O_3 , como agentes oxidantes, são termodinamicamente espontâneas, mas cineticamente lentas. A foto decomposição do peróxido de hidrogênio é o mais direto e eficiente procedimento para a geração de radicais hidroxila e esta produção é dada pela reação (equação (1)):



O POA é uma tecnologia capaz de oxidar compostos orgânicos de difícil degradação e muitas vezes com baixas concentrações, é considerada como tecnologia “limpa”. Uma vez que os métodos de tratamento de efluentes industriais convencionais podem ser divididos em dois grupos: baseados na destruição dos poluentes e métodos baseados na transferência de fase. No processo de transferência de fase é gerado duas fases, uma composta de água limpa e outra pelo resíduo contaminante. Já a dentro os processos de destruição de poluentes estão os processos oxidativos e a incineração.

1.4 Objetivo

Com a grande preocupação no âmbito ambiental, se faz necessário aumentar os estudos sobre a degradação de resíduos de diferentes pesticidas. Este trabalho se desenvolveu para analisar o comportamento do glifosato em diferentes meios, através de quatro experimentos. Os experimentos foram divididos de forma a resultar a pesquisa em duas etapas: semi quantitativa e quantitativa.

Com o objetivo de analisar o processo de oxidação avançada que pudesse ocasionar efeito sobre um composto orgânico, desenvolveram-se diversos experimentos, para que o tóxico glifosato em sua formulação comercial, se transformasse em nutrientes para o substrato. Podendo assim promover um novo destino de águas residuais e resíduos geradas durante a utilização deste herbicida, que pela sua grande utilização tem sido considerado responsável por contaminação de solo, ar e águas subterrâneas.

2 Revisão Literária

Nesta subdivisão, será apresentada uma revisão da literatura, a qual está classificada em dado sobre a interação do pesticida com o solo e os impactos com o meio ambiente; processo de degradação oxidativos e métodos de identificação de compos-

tos. Esta parte do trabalho complementa com dados e estudos em uma ordem cronológica do tema apresentado neste trabalho de graduação.

2.1 O solo e impacto do pesticida

O solo é um composto complexo de nutrientes, vital de processos e ciclos ecológicos. É um meio insubstituível para as culturas, responsável pela purificação da água, acomodação e degradação de resíduos. Este vem sofrendo diversos tipos de impactos ambientais causados pela prática inconsciente do homem que vem alterando de diversas formas as propriedades ambientais, tais como físicas, químicas e biológicas.

Pode-se dizer que essas alterações se intensificam com crescimento da sociedade, onde ocorre um elevado desenvolvimento da agricultura. Com isso surgem novas técnicas para conservar e melhorar essas culturas de insetos e pragas. O uso de pesticidas se tornou frequente e muito efetivo, pois possui a capacidade de bloquear o processo metabólico dos microrganismos, produzindo uma eficácia de controle e trazendo certo custo benefício. ^[11]

Atualmente, de acordo com a literatura existem mais de 600 tipos de pesticidas que são utilizados mundialmente na agricultura, sendo os herbicidas, os mais empregados em larga escala (PATUSSI & BÜNDCHEN, 2012).

É válido dizer que apesar de todos os benefícios, o impacto gerado é muito grave. Em grandes quantidades no solo seus compostos causam a inibição da fixação anaeróbica de nitrogênio no solo, contaminação da água, morte de microrganismos não alvos, resistência das plantas a praga ^[12]. A fauna e a flora também são amplamente afetadas com o uso de insumos químicos indiscriminados. De acordo com Ferrari (1985, p.112).

Por possuir efeito acumulativo, os usos inadequados dos pesticidas podem em longo prazo trazer consequências relacionadas também à saúde humana.

2.2 Impactos do herbicida sobre a sociedade

A saúde humana é afetada diretamente por esses agrotóxicos; principalmente pelo Glifosato, por ser de baixo custo e fácil acesso. O Ministério da Saúde estima que mais de 400.000 pessoas são contaminadas anualmente por agrotóxicos, somente no país. Tais estimativas levam em conta o número de casos notificados no país (aproximadamente 8.000 em 2002 – Sinitox, 2003). (3)

Estudos dos efeitos sobre a saúde, decorrentes da exposição às substâncias químicas dos herbicidas apontam problemas no sistema nervoso, doenças cancerígenas ou alterações fetais. Problemas respiratórios, alérgicos, intoxicações e até morte em casos de ingestão de grande quantidade do produto.

Diante de todos os efeitos causados pelas glifosatos e outros herbicidas similares, um dos objetivos do trabalho é transformar os resíduos desse contaminante em um produto menos tóxico ao ser humano e ao meio ambiente, a partir de uma degradação oxidativa em biorreator, transformar o tóxico em nutriente.

2.3 Biorreator e biodegradação

A biodegradação refere -se a degradação biológica de um composto orgânico, que é a responsável pela degradação do pesticida utilizado nos experimentos deste trabalho de graduação. A alga, agente biológico, utiliza os compostos como substratos pela ação de suas enzimas e podem transformar- lo em nutriente e energia para sua sobrevivência.

Para a degradação ser efetiva, além da alga, utiliza - se o POA. Os Processos Oxidativos Avançados podem ser utilizados em conjunto com tratamentos biológicos para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos biológicos (De Moraes e Peralta- Zamora, 2005).

2.4 Processos de degradação oxidativo e métodos de identificação do composto

Utilizou-se o POA, que utiliza a hidroxila para promover uma oxidação mais rápida e efetiva. ^[13] Segundo Colonna et al. (1999), os radicais gerados pela fotólise do peróxido de hidrogênio, na presença de compostos orgânicos, podem originar diferentes reações, como reações de abstração de hidrogênio, adição eletrolítica e transferência de elétrons.

Conciliando os processos de oxidação avançados com um tratamento prévio ou posterior, tem-se o objetivo de transformar os compostos tóxicos em substâncias biodegradáveis ou em substâncias mais fáceis de serem eliminadas. (Kammradt e Fernandes, 2004).

Com o objetivo de identificar os subprodutos desta degradação, estas reações de oxidação foram monitoradas por 72 horas de 10 em 10 minutos e após obtenção de material sólido, foi submetida a análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e em espectrofotômetro UV/VIS.

3 Materiais e Métodos

As práticas dos experimentos foram realizadas em um biorreator, conforme Figura 5, o equipamento permite o controle de rotação, pH, temperatura e a demanda de oxigênio.



Figura 5 - Biorreator utilizado nos experimentos.³

Através do equipamento, representado na Figura 5, obtiveram-se os dados que compuseram as tabelas que consta no anexo (Anexo D, E, F e G), em sua forma bruta. Nas tabelas se analisa os dados gerados na etapa quantitativa, durante todos os experimentos por meio do equipamento.

A parte experimental se dividiu em duas etapas, cada etapa constituiu-se de quatro experimentos. A primeira etapa dos experimentos realizados se desenvolveu de forma semi quantitativa, pois se almejava observar a forma com que o substrato sobreviveria em cada meio e quanto tempo ele permaneceria vivo nas condições determinadas, uma vez que em todas as condições foram empíricas. E a segunda de modo quantitativo, uma vez que se estabeleceu através de cálculos e reações as quantidades de cada reagente, além do monitoramento mais detalhado da macrófita.

Para obtenção dos resultados os substratos eram pesados após estarem 72 horas em contato com os reagentes. A massa apresenta variação entre o início e fim do experimento, uma vez que a macrófita ao ser submetido em meios que não possibilitavam sua sobrevivência procura nutriente e apenas encontrava tóxico e oxigênio.

Outro parâmetro que se tentou utilizar é a análise de Cromatografia de Alta Eficiência (HPLC) e UV/VIS. Através de equipamentos localizados no campus da Universidade em Bragança Paulista, no laboratório de Biologia Aplicada da Professora Doutora

³ Fonte: < <http://www.tecnopon.com.br/tag/biorreator/>>.

Nathalia Rayko. Porém, em diferentes testes realizados não foi possível obter a curva do glifosato. Porque o mesmo apresenta fase móvel e fase estacionária de difícil cromatografia, isto ocorre, pois a molécula apresenta diferentes polaridades. Nas análises de UV/VIS se notou um grande campo de interferência no processo de absorção, uma vez que a molécula apresenta regiões ultravioletas bem próximas, esses dados ainda estão sendo tratados.

3.1 Experimentos Primeira Etapa

Conforme já explanado, esta etapa se constitui apenas para observar como o substrato reagiria aos diferentes reagentes no biorreator. Os experimentos da primeira etapa se dividiram da seguinte forma:

Tabela 1-Experimento e Reagentes constituintes da primeira etapa.

1º Experimento	2º Experimento	3º Experimento	4º Experimento
2L de H ₂ O destilada + Macrófita	2L de H ₂ O destilada + Macrófita +20 mL de Glifosato Formulado	2L de H ₂ O destilada + Macrófita +20 mL de Glifosato Formulado + 1,5 mL de H ₂ O ₂	2L de H ₂ O destilado + Macrófita +20 mL de Glifosato Formulado + 1,5 mL de H ₂ O ₂ + 0,2 mL de FeSO ₄

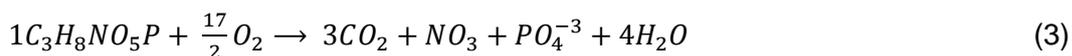
Conforme Tabela 1, os reagentes foram inseridos em quantidades estimadas, já a quantidade de água destilada trabalhou-se com o padrão de 2 litros.

3.2 Experimentos Segunda Etapa

Para realizar os experimentos desta etapa, teve-se como objetivo utilizar um processo de decomposição do H₂O₂, representado na equação 2.



Pois a presença de compostos orgânicos, o H_2O_2 causa diferentes reações, como a abstração de hidrogênio e ataques em radicais hidroxilas. Neste caso o peróxido de hidrogênio foi utilizado com o glifosato em sua formulação comercial, como composto orgânico. Com base em todas estas informações e em diversos artigos, a seguinte equação constituiu a pressuposição.



Nesta etapa também foram realizados quatro experimentos, divididos de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2-Experimento e Reagentes constituintes da segunda etapa

1º Experimento	2º Experimento	3º Experimento	4º Experimento
3L de H ₂ O destilada + Macrófita	3L de H ₂ O destilada + Macrófita +187,5 mg de Glifosato Formulado	3L de H ₂ O destilada + Macrófita +187,5 mg de Glifosato Formulado + 1,5 mL de H ₂ O ₂	3L de H ₂ O destilado + Macrófita +187,5 mg de Glifosato Formulado + 1,5 mL de H ₂ O ₂ + 0,8 g de FeSO ₄

No primeiro e segundo experimento a temperatura foi mantida a 25°C, no terceiro e quarto a temperatura inicial era de 30°C, essa temperatura era mantida por 24 horas. Após essas 24 horas a temperatura era retomada para 25°C por mais 24 horas, para estabilizar. Somente depois de 48 horas de início do experimento que se inseria o substrato.

Essas mudanças de temperatura eram essenciais para se ter as completas reações entre o H_2O_2 e o glifosato. Além do controle de temperatura, fez-se necessário se ter uma fonte de luminosidade em todos os experimentos, por 24 horas. Essa fonte de luminosa se constitui de três lâmpadas convencionais de 60 W.

4 Resultados e Discussão

Os agrotóxicos possuem suas próprias ações de decomposição do solo, seja microbiana ou a exposição à radiação solar. Este processo gera produtos intermediários que agravam o seu efeito no meio ambiente, provocando assim a contaminação de solo e águas subterrâneas.

Por este motivo a importância de se pesquisar a decomposição, oxidação e possíveis tratamentos de águas residuais, utilizadas durante o processo de aplicação e/ou utilização destes pesticidas. Nos próximos itens será exposto todos os parâmetros e resultados que se obteve durante o desenvolvimento dos experimentos com a oxidação do glifosato em sua formulação comercial.

4.1 Efeito do Glifosato Formulado em Macrófita na Primeira Etapa

Nesta fase observou-se que durante todos os experimentos o substrato não sobrevivia no meio por até 72 horas, pois o início falecimento da macrófita podia ser constatada em até 24 horas após a inclusão no biorreator, já preenchido com os reagentes. Este fato se constatou através de análises visuais, onde todos os substratos retirados do biorreator apresentavam suas folhas amareladas com aspectos de queimadas, conforme Figura 6.



Figura 6 – Foto do substrato no biorreator durante os experimentos.

Além dos aspectos visuais, segundo Figura 6, a perda de massa durante o processo se deu de forma extremamente significativa. Os valores de massa estão representados no Gráfico 1.

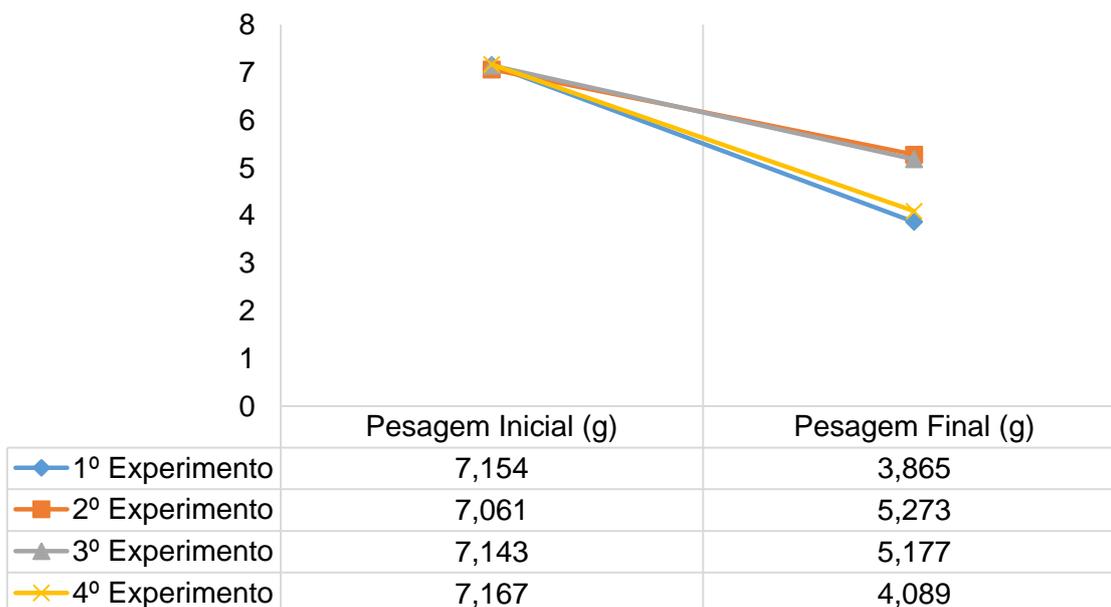


Gráfico 1 – Gráfico da pesagem de massa (g) do substrato durante a primeira etapa

Ao se observar o decrescimento de massa, representada no Gráfico 1, a teoria para explicar é que não houve a dissociação do glifosato, pois o primeiro e o segundo experimentos se comportam de forma semelhante aos demais, uma vez que o segundo experimento evidência a forma de ação do herbicida. Agora se tratando do terceiro experimento, onde o H_2O_2 se empregou para iniciar o processo de oxidação do glifosa-

to, fica manifesto que H_2O_2 não conseguia iniciar o processo, mesmo utilizando o $FeSO_4$ para catalisar a reação.

O peróxido de hidrogênio quando aplicado em excesso, em processos oxidativos, reage com a radical hidroxila, competindo desta forma com o ataque no radical herbicida. Explicando desta maneira a probabilidade de não se ter ocorrido a oxidação do composto orgânico.

Outra hipótese levantada foi a fato de que a quantidade de glifosato formulado estava desproporcional aos outros reagentes, permanecendo assim o mecanismo para que ele foi criado, de dificultar o crescimento de algumas plantas.

Então através destas observações foram realizadas as adaptações e correções para a segunda etapa. Como mencionado anteriormente existem poucos estudos que relacionam a oxidação do glifosato por meio de POAs, por isso a necessidade de se dividir este trabalho em duas etapas.

4.2 Efeito Glifosato Formulado em Macrófita na Segunda Etapa

Nesta etapa teve-se um controle mais rigoroso da temperatura, pH e tempo de cada experimento, no anexo consta todos os dados em sua forma bruta. A temperatura seguiu o padrão estabelecido anteriormente que no primeiro e segundo experimento a temperatura seria mantida a $25^{\circ}C$. Enquanto no terceiro e quarto a temperatura inicial seria de $30^{\circ}C$, e se manteve por 24 horas. Após 24 horas a temperatura recua para $25^{\circ}C$ por mais 24 horas, para estabilizar. Somente depois de 48 horas de início do experimento que introduz da macrófita.

O pH foi mantido entre 5 - 6, para garantir que o glifosato inicie sua dissociação em função do pH, tendo em vista que em diversos estudos e artigos é relacionado sua dissociação em função do pH nesta faixa ^[2]. Cada experimento teve um monitoramento por 72 horas após ser inserido o substrato.

No Gráfico 2, representado abaixo, temos a variação de OD do terceiro experimento. Pois, através de análises dos dados que se encontra no anexo (Anexo A, B e C), este é o que se observa um maior pico de variação de oxigênio dissolvido durante todo o experimento.

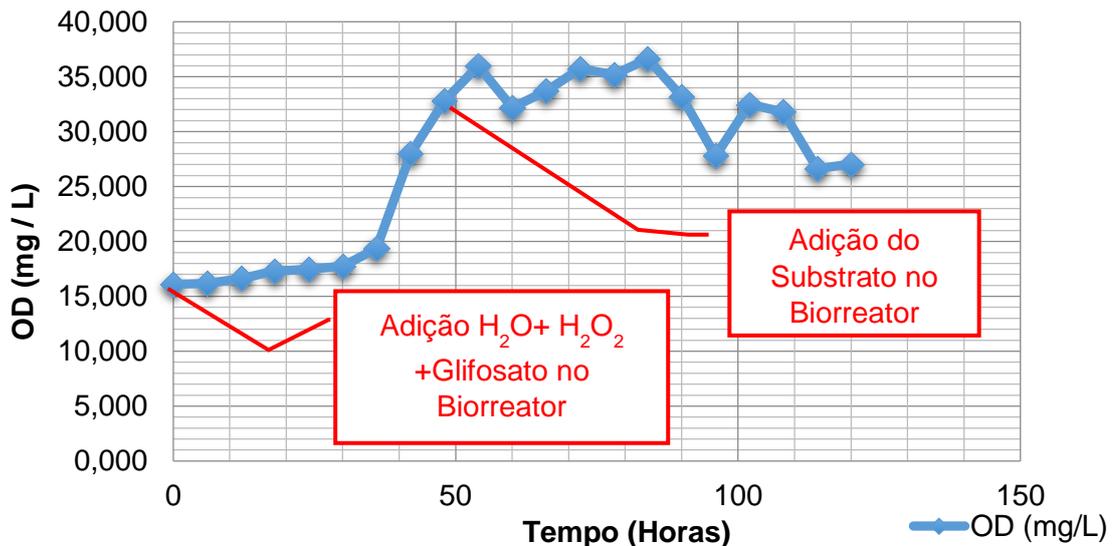


Gráfico 2 – Variação de OD em função do tempo de experimento.

Conforme Gráfico 2, observa-se as primeiras oscilações de oxigênio que representa a decomposição do peróxido de hidrogênio. Em seguida um aumento significativo deste pico, evidenciando que nesta fase já se tem o substrato no biorreator, onde está ocorrendo além das reações químicas e o processo de fotossíntese. Observam-se também picos de decrescimento que está ocorrendo pelas reações bioquímicas, pois estão acontecendo a todo o momento no interior do biorreator. Pois o H_2O_2 está reagindo com o glifosato formulado resultando em água, conforme exposto na reação 3.

Os Gráficos 3,4,5 e 6 estão representando uma síntese por experimento, onde se fez uma média por dia de todos os dados controlados temperatura, OD e pH.

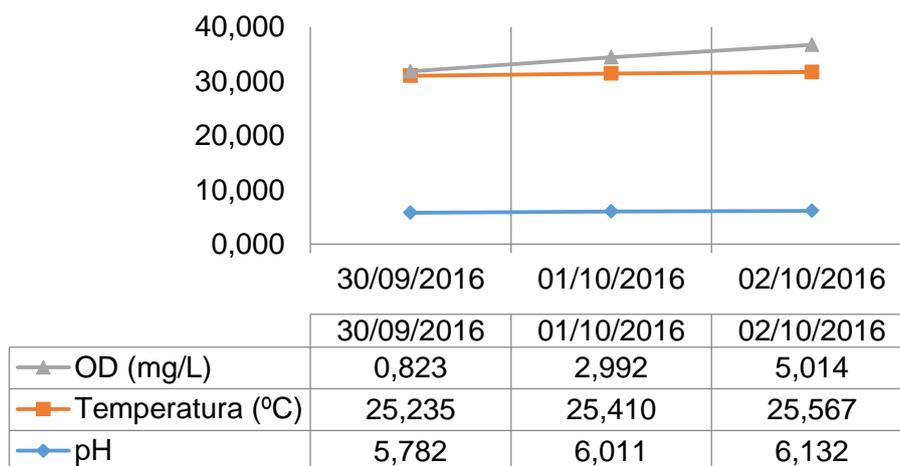


Gráfico 3 – Dados do 1º experimento de forma concisa.

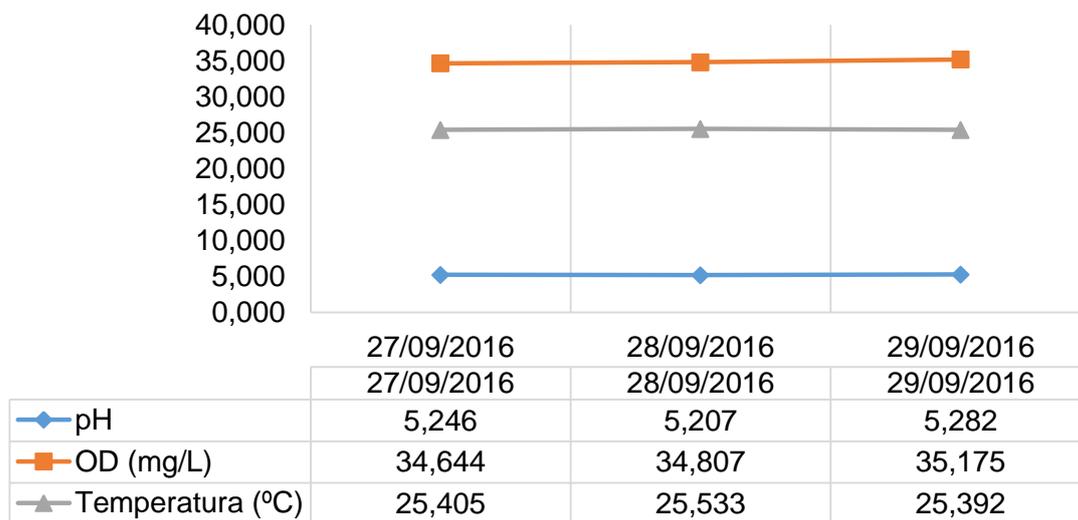


Gráfico 4 – Dados do 2º experimento de forma conciso.

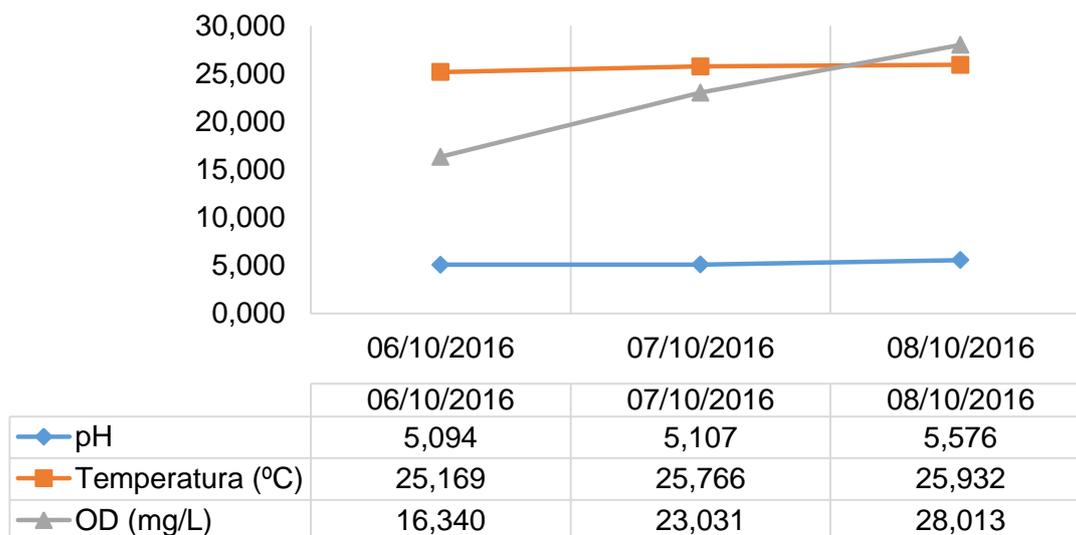


Gráfico 5 – Dados do 3º experimento de forma conciso.

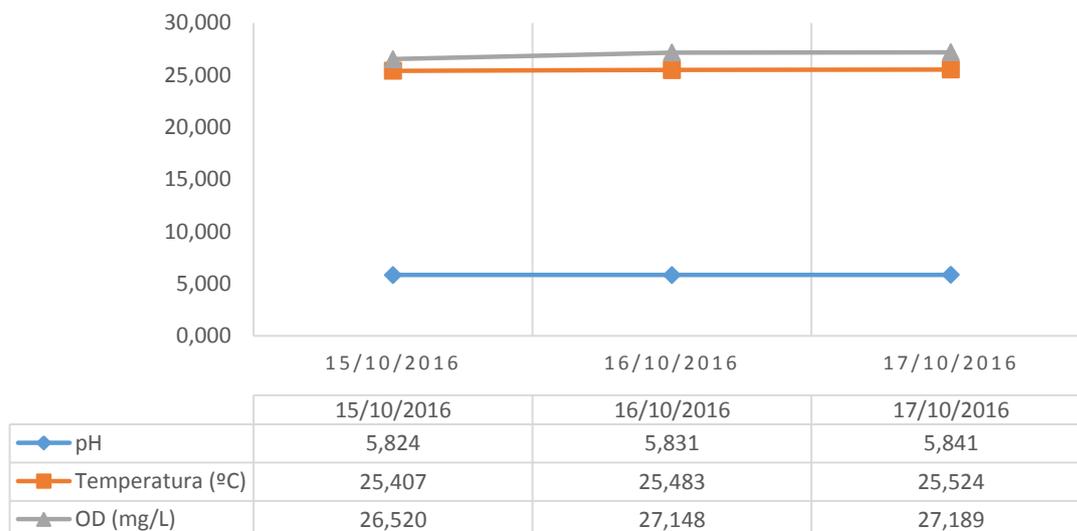


Gráfico 6 – Dados do 4º experimento de forma conciso.

Todos os resultados que se obteve através da análise destes Gráficos 3,4,5 e 6 se fez extrema importância, porque auxiliou na compreensão de como estava ocorrendo durante todo o processo. Entretanto com a análise gráfica de forma resumida, não é possível ver a variação de OD em detalhe, como mostrada no Gráfico 2, não evidenciando assim os picos de decomposição de H_2O_2 . Nos outros experimentos não se fez necessário evidenciar pois não houve variação significativa semelhante ao 3º experimento. Além destes parâmetros se monitoraram também as massas das Macrófitas, conforme demonstrado no Gráfico 7.

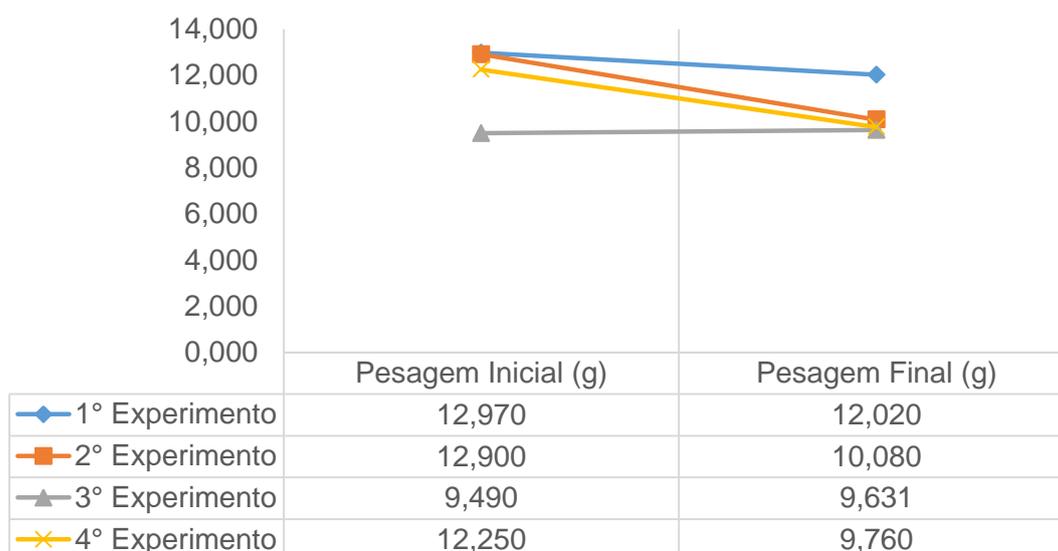


Gráfico 7 - Gráfica referente pesagem de massa do substrato durante a segunda etapa.

A pesagem do substrato se compôs de duas formas, segundo Gráfico 7, a pesagem inicial refere-se a massa do substrato antes de se iniciar os experimentos, en-

quanto a pesagem final constituí a massa referente a substrato após as 72 horas em meio aos reagentes preestabelecidos.

Ao observar os dados deste gráfico constata-se que no primeiro, segundo e quarto experimento houve um decréscimo da massa. No primeiro experimento tal decaimento estabelece relação lógica com os mecanismos de sobrevivência de macrófitas e com o ambiente proporcionado a ela, pois no ambiente em que se encontrava não havia nenhuma fonte de nutriente.

No segundo o declínio coloca em evidência a reação entre a macrófita e o glifosato, que é empregado para dificultar o crescimento de algumas plantas. Em comparação a estes dois primeiros experimentos o segundo teve uma diminuição bem mais significativa, demonstrando que seria quase impossível alguma espécie de plantas sobreviver ao efeito do herbicida.

No quarto experimento o sulfato de ferro se aplicou para realizar o papel de agente catalisador da reação. Acelerando assim a decomposição do peróxido de hidrogênio e o ataque de oxidação ao glifosato formulado. Causando assim a oxidação do composto orgânico, o tornando a assim fonte de nutrientes para o substrato. Porém o declínio da massa mostra que o FeSO_4 se aplicou de forma excessiva, pois auxiliou na destruição da macrófita.

O terceiro experimento se torna o único que expressou resultados satisfatórios esperados, pois ao oposto dos outros experimentos, este apresenta o aumento de massa da macrófita, conforme Figura 7.



Figura 7 - Substrato do 3º experimento, antes e após o início do experimento.

Ao se observar os experimentos ficam evidentes que as macrófitas não teriam como sobreviver sem a obtenção de nutrientes no próprio meio da solução. Por este motivo acredita-se que o H_2O_2 , empregado em quantidades corretas, agiu de maneira oxidativa no composto orgânico, conforme pressuposto na Equação 2. Uma vez que houve um aumento de massa, conforme Figura 7, levando-se a acreditar que o substrato conseguiu resistir por encontrar fontes de energia no próprio meio.

5 Conclusão

A realização dos experimentos tanto da primeira etapa, quanto a da segunda, constitui-se de extrema relevância, pois através dos resultados da primeira etapa que possibilitou estruturar a próxima fase. Em todos os experimentos se observou que a macrófita não sobreviveria às condições submetidas, ela apenas sobreviveria se de alguma forma estivesse recebendo nutrientes com base de nitrogênio e fósforo, e não mais estivesse na presença do herbicida glifosato.

Somente em um dos experimentos conseguiu-se observar os resultados esperados, que foi o aumento de massa do substrato e a elevada variação de OD. Porém devido às condições e todas as análises realizadas, constatou-se que utilizar métodos simples de oxidação através de peróxido de hidrogênio, pode sim, auxiliar a converter os tóxicos em nutrientes para plantas.

Tais métodos de oxidativos podem ser utilizados para oxidar diversos pesticidas, uma de suas vantagens é de poder realizar os experimentos em temperaturas próximas a ambiente ($25^{\circ}C$). Devido as grandes polêmicas com relação os resíduos, causados por uso de defensivos agrícolas, decidiram-se estudar um pouco mais os processos oxidativos avançados. Ainda existem incertezas sobre o mecanismo químico exato, custo, viabilidade para desenvolvimento de equipamentos e processo em âmbito comercial. Contudo a efetividade do processo ficou comprovada.

REFERÊNCIAS

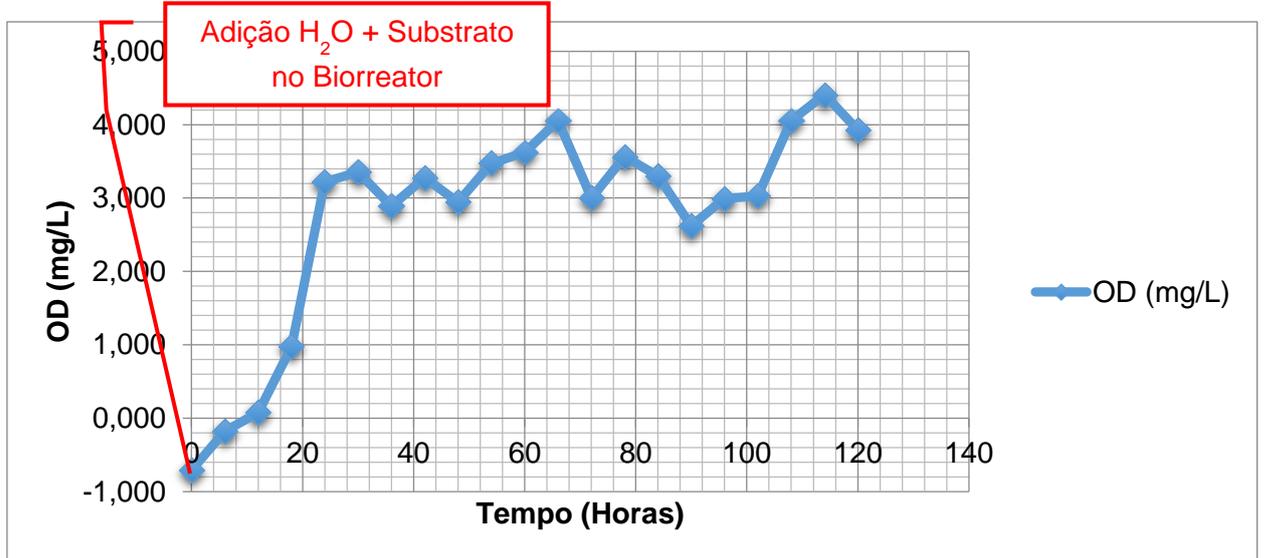
- [1] Agronegócio. Disponível em: < <http://www.portaldoagronegocio.com.br/pagina/o-que-e>>. Acessado em: 28 de julho de 2016 as 13:01 horas.
- [2] GOMES; Marco Antônio Ferreira, SPADOTTO Cláudio Aparecido. Agrotóxicos do Brasil. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTAG01_40_210200792814.html>. Acessado em: 28 de abril de 2016 as 15:36 horas.
- [3] LIMA; Eliana de Souza. Agrotóxicos no Brasil. Disponível em :< http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTAG01_40_210200792814.html>. Acessado em: 28 de abril de 2016 as 14:40 horas.
- [4] BCPC.The Pesticide Manual.Editora J.A.Tuner 17th Edition
- [5] DORR; Fabiane. Efeito do herbicida glifosato sobre o crescimento e produção de metabólitos. Tese Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo,2015.
- [6] AQUINO NETO; Sidney. Degradação do herbicida Glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto,2009.
- [7] Processos Oxidativos Avançados. Disponível em: < http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6043/6043_6.PDF>. Acessado em: 03 de outubro de 2016 as 21:15 horas.
- [8] BRITO; Natilene Mesquita, RIBEIRO; Maria Lúcia. Glifosato: Propriedades, toxicidade, usos e legislação. Química Nova, volume 25, Número 4, páginas 589-593,2002.
- [9] Monografia Glifosato. Disponível em :< <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/G01%2B%2BGlifosato.pdf/6a549ab8-990c-4c6b-b421-699e8f4b9ab4> >. Acessado em 28 de agosto de 2016.
- [10] BRAZUNA; Lorena Portela. Estudo da redução da demanda química de oxigênio (DQO) de soluções aquosas contendo herbicida Roundup através de UV/H₂O₂ e modelagem neural do processo. Trabalho de Graduação da Escola de Engenharia Química de Lorena-USP.
- [11] PATUSSI & BÜNDCHEN. Pesticidas: Classificação, Propriedades, Toxicidade, Problemas e Soluções. Disponível em :< <http://www.webartigos.com/artigos/pesticidas->

[classificacao-propriedades-toxicidade-problemas-e-solucoes/121404/#ixzz4RRft7J1h>](#)

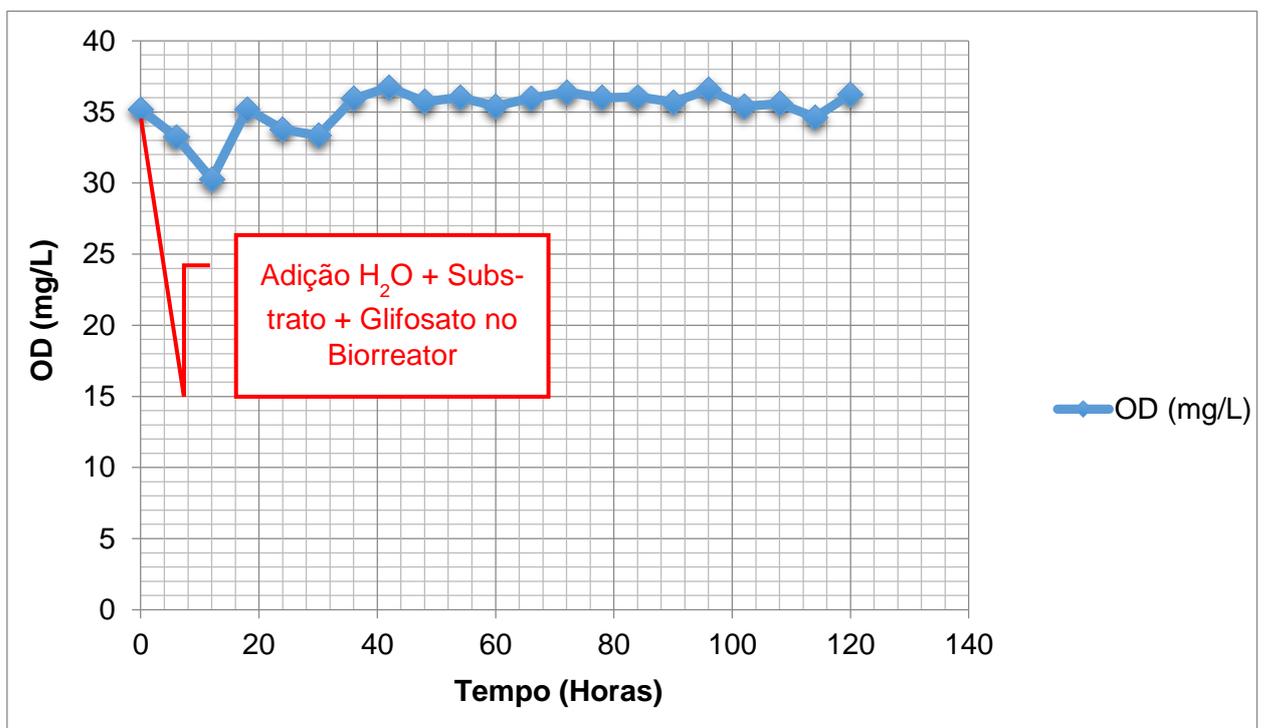
Acesso em: 29 de outubro de 2016 as 19:38 horas.

ANEXOS

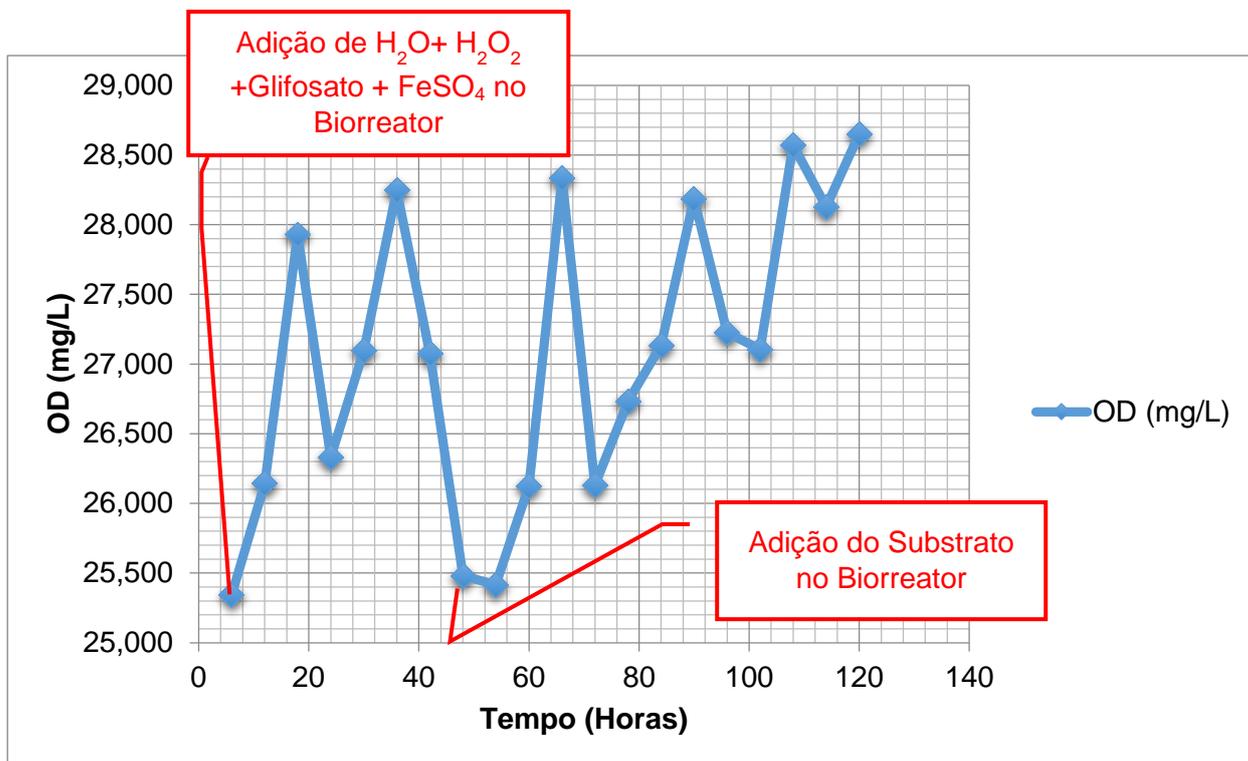
Anexo A – Variação de OD em função do tempo do 1º experimento.



Anexo B – Variação de OD em função do tempo do 2º experimento.



Anexo C – Variação de OD em função do tempo do 4º experimento.



Anexo D - Resultados do 1º Experimento, estes resultados representam às 72 horas de duração do experimento.

Tempo de Medição	pH	Temperatura (°C)	OD (mg/3L)	Data
20:14:33	5,577	24,218	-2,112	30/09/16
20:24:33	5,662	24,993	-2,642	30/09/16
20:34:33	5,686	25,722	0,832	30/09/16
20:44:33	5,715	25,950	0,418	30/09/16
20:54:33	5,735	25,188	1,956	30/09/16
21:04:33	5,743	25,251	6,328	30/09/16
21:14:33	5,758	25,279	3,960	30/09/16
21:24:33	5,777	25,350	5,306	30/09/16
21:34:33	5,788	25,355	6,965	30/09/16
21:44:33	5,802	25,446	4,778	30/09/16
21:54:33	5,800	25,360	4,888	30/09/16
22:04:32	5,801	25,198	5,762	30/09/16
22:14:33	5,812	25,162	5,002	30/09/16
22:24:33	5,817	25,276	2,361	30/09/16
22:34:32	5,818	25,264	-0,530	30/09/16
22:44:33	5,828	25,241	0,226	30/09/16
22:54:33	5,833	25,193	2,931	30/09/16
23:04:33	5,835	25,069	1,012	30/09/16
23:14:33	5,831	25,117	1,458	30/09/16
23:24:33	5,845	25,284	0,655	30/09/16
23:34:33	5,840	25,084	0,421	30/09/16
23:44:33	5,842	25,289	2,140	30/09/16
23:54:33	5,847	25,107	4,664	30/09/16
00:04:33	5,852	25,253	1,914	01/10/16
00:14:33	5,828	25,137	1,476	01/10/16
00:24:33	5,850	25,203	1,996	01/10/16
00:34:33	5,851	25,170	0,416	01/10/16
00:44:33	5,849	25,155	1,831	01/10/16
00:54:33	5,844	25,074	0,443	01/10/16
01:04:33	5,851	25,036	1,618	01/10/16
01:14:33	5,850	25,091	1,586	01/10/16
01:24:33	5,856	25,998	4,628	01/10/16

01:34:33	5,847	25,828	2,712	01/10/16
01:44:33	5,866	25,114	6,140	01/10/16
01:54:33	5,879	25,059	3,170	01/10/16
02:04:32	5,860	25,122	5,185	01/10/16
02:14:33	5,874	25,066	4,532	01/10/16
02:24:33	5,874	25,965	3,025	01/10/16
02:34:33	5,870	25,094	4,893	01/10/16
02:44:33	5,874	25,970	4,621	01/10/16
02:54:33	5,895	25,162	5,851	01/10/16
03:04:33	5,887	25,972	9,670	01/10/16
03:14:33	5,889	25,990	10,051	01/10/16
03:24:33	5,887	25,069	8,674	01/10/16
03:34:33	5,898	25,929	9,831	01/10/16
03:44:33	5,900	25,183	8,826	01/10/16
03:54:33	5,901	25,193	10,421	01/10/16
04:04:32	5,903	25,902	10,863	01/10/16
04:14:33	5,912	25,853	12,172	01/10/16
04:24:33	5,909	25,864	9,002	01/10/16
04:34:33	5,917	25,957	10,701	01/10/16
04:44:33	5,922	25,805	9,905	01/10/16
04:54:32	5,911	25,707	7,173	01/10/16
05:04:32	5,921	25,684	5,515	01/10/16
05:14:33	5,927	25,785	7,317	01/10/16
05:24:33	5,926	25,651	6,280	01/10/16
05:34:33	5,931	25,800	4,235	01/10/16
05:44:33	5,934	25,681	2,778	01/10/16
05:54:33	5,945	25,957	3,664	01/10/16
06:04:33	5,945	25,790	2,333	01/10/16
06:14:33	5,941	25,056	5,669	01/10/16
06:24:32	5,939	25,874	4,406	01/10/16
06:34:33	5,947	25,793	5,664	01/10/16
06:44:33	5,952	25,813	3,685	01/10/16
06:54:33	5,950	25,079	2,722	01/10/16
07:04:33	5,950	25,937	2,776	01/10/16
07:14:33	5,964	25,975	5,962	01/10/16
07:24:33	5,961	25,856	6,315	01/10/16

07:34:33	5,968	25,003	7,194	01/10/16
07:44:33	5,972	25,990	6,180	01/10/16
07:54:33	5,983	25,932	7,784	01/10/16
08:04:33	5,976	25,861	7,417	01/10/16
08:14:33	5,975	25,081	6,071	01/10/16
08:24:33	5,972	25,243	6,793	01/10/16
08:34:33	5,980	25,322	7,443	01/10/16
08:44:33	5,981	25,545	6,138	01/10/16
08:54:33	5,984	25,843	7,848	01/10/16
09:04:33	5,991	25,881	7,616	01/10/16
09:14:33	6,002	25,998	6,522	01/10/16
09:24:33	6,004	25,813	6,560	01/10/16
09:34:33	6,008	25,917	7,523	01/10/16
09:44:33	6,015	25,104	7,981	01/10/16
09:54:32	6,015	25,942	6,257	01/10/16
10:04:33	6,024	25,970	6,842	01/10/16
10:14:32	6,025	25,957	8,181	01/10/16
10:24:33	6,029	25,993	5,989	01/10/16
10:34:33	6,025	25,233	6,223	01/10/16
10:44:33	6,025	25,942	6,332	01/10/16
10:54:33	6,026	25,106	5,754	01/10/16
11:04:33	6,038	25,215	7,057	01/10/16
11:14:33	6,026	25,134	7,537	01/10/16
11:24:33	6,045	25,286	7,322	01/10/16
11:34:33	6,050	25,051	7,999	01/10/16
11:44:33	6,044	25,970	7,604	01/10/16
11:54:33	6,056	25,079	7,224	01/10/16
12:04:33	6,054	25,112	6,773	01/10/16
12:14:33	6,054	25,000	8,099	01/10/16
12:24:33	6,053	2,901	7,448	01/10/16
12:34:33	6,056	25,975	8,726	01/10/16
12:44:33	6,061	25,005	8,719	01/10/16
12:54:33	6,060	25,096	8,231	01/10/16
13:04:33	6,065	25,043	8,236	01/10/16
13:14:33	6,072	25,096	9,166	01/10/16
13:24:32	6,069	25,036	8,206	01/10/16

13:34:33	6,058	25,061	9,169	01/10/16
13:44:33	6,070	25,193	7,861	01/10/16
13:54:33	6,076	25,071	8,981	01/10/16
14:04:33	6,079	25,134	9,075	01/10/16
14:14:33	6,079	25,225	12,174	01/10/16
14:24:33	6,084	25,188	13,236	01/10/16
14:34:33	6,083	25,995	11,782	01/10/16
14:44:33	6,079	25,101	8,621	01/10/16
14:54:33	6,081	25,162	9,138	01/10/16
15:04:33	6,088	25,122	9,763	01/10/16
15:14:33	6,077	25,013	9,992	01/10/16
15:24:33	6,081	25,048	11,081	01/10/16
15:34:33	6,084	25,955	11,417	01/10/16
15:44:33	6,082	25,924	10,958	01/10/16
15:54:33	6,090	25,998	12,041	01/10/16
16:04:33	6,094	25,942	9,394	01/10/16
16:14:33	6,093	25,929	11,287	01/10/16
16:24:33	6,088	25,831	13,798	01/10/16
16:34:33	6,087	25,732	11,587	01/10/16
16:44:33	6,091	25,737	9,324	01/10/16
16:54:33	6,088	25,924	10,876	01/10/16
17:04:33	6,097	25,853	11,327	01/10/16
17:14:33	6,093	25,750	11,306	01/10/16
17:24:33	6,098	25,823	11,116	01/10/16
17:34:33	6,090	25,580	11,731	01/10/16
17:44:33	6,092	25,674	11,414	01/10/16
17:54:32	6,087	25,524	10,924	01/10/16
18:04:33	6,098	25,415	11,300	01/10/16
18:14:33	6,093	25,418	12,022	01/10/16
18:24:33	6,096	25,623	12,186	01/10/16
18:34:33	6,096	25,226	13,840	01/10/16
18:44:33	6,092	25,104	12,443	01/10/16
18:54:33	6,090	25,291	10,079	01/10/16
19:04:33	6,090	25,127	11,490	01/10/16
19:14:33	6,087	25,142	11,825	01/10/16
19:24:33	6,081	25,995	13,972	01/10/16

19:34:33	6,089	25,274	15,720	01/10/16
19:44:33	6,093	25,104	14,645	01/10/16
19:54:33	6,065	25,988	14,135	01/10/16
20:04:33	6,093	25,985	15,166	01/10/16
20:14:33	6,082	25,160	16,474	01/10/16
20:24:33	6,088	25,064	15,688	01/10/16
20:34:33	6,079	25,089	15,637	01/10/16
20:44:33	6,082	25,952	14,128	01/10/16
20:54:33	6,086	25,972	15,205	01/10/16
21:04:33	6,078	25,003	16,764	01/10/16
21:14:32	6,080	25,036	15,806	01/10/16
21:24:33	6,079	25,251	16,796	01/10/16
21:34:33	6,085	25,919	13,730	01/10/16
21:44:33	6,080	26,099	15,005	01/10/16
21:54:33	6,078	26,015	15,330	01/10/16
22:04:33	6,082	26,059	16,398	01/10/16
22:14:33	6,086	26,122	12,565	01/10/16
22:24:33	6,088	26,253	15,129	01/10/16
22:34:33	6,080	25,977	12,123	01/10/16
22:44:33	6,073	26,152	11,704	01/10/16
22:54:33	6,080	26,177	13,846	01/10/16
23:04:33	6,083	26,291	14,548	01/10/16
23:14:33	6,078	26,112	11,459	01/10/16
23:24:33	6,081	26,112	13,694	01/10/16
23:34:33	6,077	26,403	10,745	01/10/16
23:44:33	6,078	26,322	13,307	01/10/16
23:54:33	6,069	25,929	12,630	01/10/16
00:04:33	6,070	26,071	11,426	02/10/16
00:14:33	6,078	26,104	14,088	02/10/16
00:24:32	6,073	26,218	11,915	02/10/16
00:34:33	6,066	26,124	15,934	02/10/16
00:44:32	6,079	26,064	14,678	02/10/16
00:54:33	6,073	25,838	13,055	02/10/16
01:04:33	6,081	26,188	15,921	02/10/16
01:14:33	6,066	26,051	15,529	02/10/16
01:24:33	6,077	25,980	13,216	02/10/16

01:34:33	6,068	26,074	11,570	02/10/16
01:44:33	6,078	26,074	12,129	02/10/16
01:54:33	6,077	26,129	12,531	02/10/16
02:04:33	6,070	26,124	12,349	02/10/16
02:14:33	6,073	26,028	10,543	02/10/16
02:24:33	6,079	25,932	9,141	02/10/16
02:34:33	6,081	25,886	9,911	02/10/16
02:44:33	6,074	25,988	10,772	02/10/16
02:54:33	6,082	26,000	9,691	02/10/16
03:04:33	6,078	25,924	13,824	02/10/16
03:14:33	6,082	26,107	9,620	02/10/16
03:24:33	6,081	25,793	10,872	02/10/16
03:34:33	6,083	25,833	15,958	02/10/16
03:44:33	6,082	25,856	17,733	02/10/16
03:54:33	6,090	26,091	16,887	02/10/16
04:04:33	6,084	25,993	17,572	02/10/16
04:14:33	6,087	25,945	15,694	02/10/16
04:24:33	6,094	25,038	15,563	02/10/16
04:34:33	6,091	25,003	15,401	02/10/16
04:44:33	6,099	26,021	18,711	02/10/16
04:54:33	6,092	26,180	18,733	02/10/16
05:04:32	6,092	26,038	20,320	02/10/16
05:14:33	6,096	25,114	18,739	02/10/16
05:24:33	6,086	25,934	19,020	02/10/16
05:34:33	6,095	26,074	19,359	02/10/16
05:44:33	6,088	26,015	18,396	02/10/16
05:54:33	6,083	25,977	18,279	02/10/16
06:04:33	6,093	25,228	19,023	02/10/16
06:14:33	6,091	25,076	14,288	02/10/16
06:24:33	6,096	25,238	13,991	02/10/16
06:34:33	6,098	25,937	13,521	02/10/16
06:44:33	6,091	25,084	15,033	02/10/16
06:54:32	6,104	25,231	13,642	02/10/16
07:04:33	6,104	25,059	12,318	02/10/16
07:14:33	6,095	25,251	15,915	02/10/16
07:24:33	6,091	25,375	15,826	02/10/16

07:34:33	6,108	25,382	14,196	02/10/16
07:44:33	6,101	26,514	13,391	02/10/16
07:54:33	6,098	26,729	15,098	02/10/16
08:04:33	6,112	25,788	14,828	02/10/16
08:14:33	6,105	25,795	11,248	02/10/16
08:24:33	6,108	25,053	13,723	02/10/16
08:34:33	6,116	25,068	14,552	02/10/16
08:44:33	6,117	25,155	15,405	02/10/16
08:54:33	6,124	25,162	17,519	02/10/16
09:04:33	6,120	26,993	17,652	02/10/16
09:14:33	6,127	25,091	19,346	02/10/16
09:24:33	6,122	25,210	17,285	02/10/16
09:34:33	6,128	25,294	18,654	02/10/16
09:44:33	6,132	25,127	17,289	02/10/16
09:54:32	6,131	25,263	14,831	02/10/16
10:04:33	6,142	25,398	15,868	02/10/16
10:14:33	6,131	25,175	13,422	02/10/16
10:24:33	6,137	25,251	13,785	02/10/16
10:34:33	6,148	25,175	16,025	02/10/16
10:44:33	6,142	25,261	14,534	02/10/16
10:54:33	6,150	25,306	16,183	02/10/16
11:04:33	6,142	25,334	16,003	02/10/16
11:14:33	6,150	25,251	14,782	02/10/16
11:24:33	6,144	25,286	17,033	02/10/16
11:34:32	6,141	25,162	13,558	02/10/16
11:44:33	6,138	25,127	17,639	02/10/16
11:54:32	6,151	25,309	15,616	02/10/16
12:04:33	6,148	25,177	15,871	02/10/16
12:14:33	6,159	25,160	15,460	02/10/16
12:24:33	6,166	25,147	16,797	02/10/16
12:34:33	6,163	25,428	17,628	02/10/16
12:44:33	6,168	25,256	17,842	02/10/16
12:54:33	6,167	25,248	15,143	02/10/16
13:04:33	6,167	25,291	18,164	02/10/16
13:14:32	6,170	25,228	16,717	02/10/16
13:24:33	6,164	25,170	17,336	02/10/16

13:34:33	6,165	25,094	16,105	02/10/16
13:44:33	6,174	25,332	17,056	02/10/16
13:54:33	6,167	25,175	15,352	02/10/16
14:04:33	6,170	25,248	15,363	02/10/16
14:14:33	6,175	25,170	15,486	02/10/16
14:24:33	6,177	25,139	16,109	02/10/16
14:34:33	6,176	25,228	17,849	02/10/16
14:44:33	6,174	25,061	16,499	02/10/16
14:54:33	6,178	25,142	15,026	02/10/16
15:04:33	6,179	25,205	15,381	02/10/16
15:14:33	6,184	25,246	13,589	02/10/16
15:24:33	6,183	25,036	14,818	02/10/16
15:34:33	6,176	25,258	11,454	02/10/16
15:44:33	6,176	25,314	15,379	02/10/16
15:54:33	6,173	25,238	12,617	02/10/16
16:04:33	6,175	25,248	15,212	02/10/16
16:14:33	6,177	25,150	13,941	02/10/16
16:24:33	6,175	25,142	17,910	02/10/16
16:34:33	6,181	25,068	12,999	02/10/16
16:44:33	6,177	25,139	15,471	02/10/16
16:54:32	6,178	25,117	15,383	02/10/16
17:04:33	6,180	25,101	14,826	02/10/16
17:14:33	6,173	25,010	14,998	02/10/16
17:24:33	6,180	26,985	12,331	02/10/16
17:34:33	6,183	26,912	14,534	02/10/16
17:44:33	6,185	26,912	13,070	02/10/16
17:54:32	6,183	26,689	17,708	02/10/16
18:04:33	6,179	25,815	15,317	02/10/16
18:14:33	6,183	25,734	15,157	02/10/16
18:24:33	6,186	25,947	14,700	02/10/16
18:34:33	6,184	25,684	13,961	02/10/16
18:44:33	6,188	25,714	14,057	02/10/16
18:54:33	6,181	25,337	13,127	02/10/16
19:04:32	6,182	25,334	13,097	02/10/16
19:14:33	6,181	25,555	14,245	02/10/16
19:24:33	6,186	25,547	14,983	02/10/16

19:34:33	6,184	25,286	12,788	02/10/16
19:44:33	6,185	25,420	12,175	02/10/16
19:54:33	6,185	25,557	12,467	02/10/16
20:04:33	6,174	25,398	17,069	02/10/16
20:14:32	6,181	25,486	16,276	02/10/16

Anexo E - Resultados do 2º Experimento, estes resultados representam às 72 horas de duração do experimento.

Tempo de Medição	pH	Temperatura (°C)	OD (mg/3L)	Data
18:44:02	5,494	25,166	105,462	27/09/16
18:54:02	5,542	25,655	99,773	27/09/16
19:04:02	5,580	25,908	105,598	27/09/16
19:14:02	5,658	25,533	101,299	27/09/16
19:24:02	5,864	25,609	100,005	27/09/16
19:34:02	5,657	25,531	102,769	27/09/16
19:44:02	5,877	25,538	103,425	27/09/16
19:54:02	5,958	25,553	100,890	27/09/16
20:04:02	5,972	25,356	100,488	27/09/16
20:14:02	4,990	25,353	105,222	27/09/16
20:24:02	5,002	25,396	102,045	27/09/16
20:34:02	5,018	25,543	104,865	27/09/16
20:44:02	5,024	25,528	102,538	27/09/16
20:54:02	5,023	25,427	105,372	27/09/16
21:04:02	5,031	25,396	102,798	27/09/16
21:14:02	5,034	25,384	102,569	27/09/16
21:24:02	5,045	25,498	102,021	27/09/16
21:34:02	5,047	25,391	101,953	27/09/16
21:44:02	5,052	25,432	104,475	27/09/16
21:54:02	5,061	25,404	112,011	27/09/16
22:04:02	5,060	25,343	105,083	27/09/16
22:14:02	5,065	25,305	108,597	27/09/16
22:24:02	5,074	25,351	104,919	27/09/16
22:34:02	5,076	25,358	110,397	27/09/16
22:44:02	5,084	25,396	103,694	27/09/16
22:54:02	5,081	25,131	105,147	27/09/16
23:04:02	5,090	25,399	102,620	27/09/16
23:14:02	5,062	25,257	106,611	27/09/16
23:24:02	5,071	25,209	98,380	27/09/16
23:34:02	5,085	25,270	107,827	27/09/16
23:44:02	5,090	25,164	100,207	27/09/16
23:54:02	5,099	25,179	106,736	27/09/16

00:04:02	5,105	25,257	108,474	28/09/16
00:14:02	5,113	25,396	106,949	28/09/16
00:24:02	5,109	25,151	110,291	28/09/16
00:34:02	5,118	25,252	112,032	28/09/16
00:44:02	5,118	25,146	108,581	28/09/16
00:54:02	5,124	25,348	101,648	28/09/16
01:04:02	5,121	25,310	109,793	28/09/16
01:14:02	5,127	25,252	104,703	28/09/16
01:24:02	5,132	25,224	102,278	28/09/16
01:34:02	5,133	25,326	100,944	28/09/16
01:44:02	5,128	25,227	111,594	28/09/16
01:54:02	5,131	25,131	103,027	28/09/16
02:04:02	5,134	25,153	99,193	28/09/16
02:14:02	5,136	25,194	102,594	28/09/16
02:24:02	5,137	25,171	100,687	28/09/16
02:34:02	5,145	25,298	100,314	28/09/16
02:44:02	5,143	25,196	101,958	28/09/16
02:54:02	5,144	25,434	100,431	28/09/16
03:04:02	5,146	25,189	100,163	28/09/16
03:14:02	5,136	25,285	98,418	28/09/16
03:24:02	5,021	25,341	101,783	28/09/16
03:34:02	5,075	25,128	101,362	28/09/16
03:44:02	5,112	25,288	98,408	28/09/16
03:54:02	5,138	25,164	102,355	28/09/16
04:04:02	5,157	25,288	102,323	28/09/16
04:14:02	5,160	25,346	101,947	28/09/16
04:24:02	5,163	25,265	100,887	28/09/16
04:34:02	5,162	25,217	101,309	28/09/16
04:44:02	5,166	25,164	99,459	28/09/16
04:54:02	5,164	25,204	101,619	28/09/16
05:04:02	5,167	25,371	98,569	28/09/16
05:14:02	5,175	25,353	103,889	28/09/16
05:24:02	5,178	25,186	104,170	28/09/16
05:34:02	5,171	25,285	100,349	28/09/16
05:44:02	5,178	25,204	102,224	28/09/16
05:54:02	5,183	25,300	100,197	28/09/16

06:04:02	5,183	25,346	99,892	28/09/16
06:14:02	5,186	25,419	104,182	28/09/16
06:24:02	5,184	25,255	102,969	28/09/16
06:34:02	5,186	25,275	103,845	28/09/16
06:44:02	5,191	25,146	99,058	28/09/16
06:54:02	5,193	25,457	101,596	28/09/16
07:04:02	5,192	25,369	105,230	28/09/16
07:14:02	5,189	25,214	103,490	28/09/16
07:24:02	5,190	25,320	103,952	28/09/16
07:34:02	5,193	25,467	99,807	28/09/16
07:44:02	5,201	25,528	103,118	28/09/16
07:54:02	5,192	25,510	104,574	28/09/16
08:04:02	5,180	25,847	103,903	28/09/16
08:14:02	5,182	25,738	102,776	28/09/16
08:24:02	4,804	25,862	102,902	28/09/16
08:34:02	4,961	25,956	104,446	28/09/16
08:44:02	5,101	25,981	101,456	28/09/16
08:54:02	5,136	25,946	104,359	28/09/16
09:04:02	5,169	25,913	101,653	28/09/16
09:14:02	5,180	25,882	106,395	28/09/16
09:24:02	5,193	25,905	103,141	28/09/16
09:34:02	5,205	25,057	102,141	28/09/16
09:44:02	5,206	25,047	102,068	28/09/16
09:54:02	5,207	25,920	104,087	28/09/16
10:04:02	5,217	25,948	104,528	28/09/16
10:14:02	5,217	25,763	105,931	28/09/16
10:24:02	5,222	25,842	106,485	28/09/16
10:34:02	5,217	25,817	107,349	28/09/16
10:44:02	5,223	25,794	107,140	28/09/16
10:54:02	5,223	25,905	103,393	28/09/16
11:04:02	5,219	25,903	107,084	28/09/16
11:14:02	5,225	25,779	102,273	28/09/16
11:24:02	5,228	25,779	107,670	28/09/16
11:34:02	5,234	25,756	103,364	28/09/16
11:44:02	5,236	25,943	103,274	28/09/16
11:54:02	5,235	25,812	104,402	28/09/16

12:04:02	5,238	25,756	106,893	28/09/16
12:14:02	5,241	25,700	104,863	28/09/16
12:24:02	5,241	25,804	105,847	28/09/16
12:34:02	5,239	25,682	106,264	28/09/16
12:44:02	5,244	25,756	103,294	28/09/16
12:54:02	5,246	25,847	109,236	28/09/16
13:04:02	5,250	25,915	105,634	28/09/16
13:14:02	5,239	25,645	105,825	28/09/16
13:24:02	5,246	25,834	105,089	28/09/16
13:34:02	5,248	25,832	106,411	28/09/16
13:44:02	5,242	25,698	105,112	28/09/16
13:54:02	5,248	25,867	108,577	28/09/16
14:04:02	5,242	25,723	108,620	28/09/16
14:14:02	5,244	25,743	108,990	28/09/16
14:24:02	5,248	25,794	105,379	28/09/16
14:34:02	5,247	25,771	105,189	28/09/16
14:44:02	5,246	25,708	105,711	28/09/16
14:54:02	5,246	25,584	106,563	28/09/16
15:04:02	5,244	25,700	106,151	28/09/16
15:14:02	5,249	25,622	109,336	28/09/16
15:24:02	5,250	25,645	107,124	28/09/16
15:34:02	5,252	25,758	105,378	28/09/16
15:44:02	5,248	25,741	106,925	28/09/16
15:54:02	5,254	25,882	103,854	28/09/16
16:04:02	5,256	25,715	106,457	28/09/16
16:14:02	5,258	25,761	105,956	28/09/16
16:24:02	5,251	25,637	109,376	28/09/16
16:34:02	5,248	25,665	103,645	28/09/16
16:44:02	5,250	25,551	106,468	28/09/16
16:54:02	5,251	25,655	106,260	28/09/16
17:04:02	5,249	25,596	106,650	28/09/16
17:14:02	5,254	25,756	106,726	28/09/16
17:24:02	5,252	25,546	105,403	28/09/16
17:34:02	5,253	25,627	102,432	28/09/16
17:44:02	5,254	25,728	104,946	28/09/16
17:54:02	5,255	25,594	102,674	28/09/16

18:04:02	5,258	25,738	103,465	28/09/16
18:14:02	5,259	25,579	102,480	28/09/16
18:24:02	5,259	25,672	109,127	28/09/16
18:34:02	5,256	25,647	104,572	28/09/16
18:44:02	5,262	25,832	104,569	28/09/16
18:54:02	5,259	25,617	103,681	28/09/16
19:04:02	5,254	25,470	104,783	28/09/16
19:14:02	5,256	25,495	106,082	28/09/16
19:24:02	5,260	25,574	104,364	28/09/16
19:34:02	5,259	25,660	103,053	28/09/16
19:44:02	5,252	25,419	106,716	28/09/16
19:54:02	5,255	25,465	106,059	28/09/16
20:04:02	5,260	25,531	105,788	28/09/16
20:14:02	5,257	25,607	108,342	28/09/16
20:24:02	5,261	25,513	107,281	28/09/16
20:34:02	5,260	25,586	104,979	28/09/16
20:44:02	5,267	25,632	103,318	28/09/16
20:54:02	5,261	25,515	103,872	28/09/16
21:04:02	5,259	25,432	102,831	28/09/16
21:14:02	5,265	25,581	102,275	28/09/16
21:24:02	5,264	25,531	104,258	28/09/16
21:34:02	5,263	25,331	104,707	28/09/16
21:44:02	5,263	25,442	105,330	28/09/16
21:54:02	5,262	25,414	105,209	28/09/16
22:04:02	5,267	25,488	104,657	28/09/16
22:14:02	5,269	25,566	104,553	28/09/16
22:24:02	5,267	25,447	106,693	28/09/16
22:34:02	5,268	25,356	106,705	28/09/16
22:44:02	5,267	25,500	102,170	28/09/16
22:54:02	5,261	25,239	107,037	28/09/16
23:04:02	5,264	25,447	107,743	28/09/16
23:14:02	5,265	25,455	103,632	28/09/16
23:24:02	5,264	25,457	104,442	28/09/16
23:34:02	5,264	25,318	104,438	28/09/16
23:44:02	5,270	25,584	106,146	28/09/16
23:54:02	5,265	25,399	103,028	28/09/16

00:04:02	5,265	25,328	103,145	29/09/16
00:14:02	5,269	25,450	104,270	29/09/16
00:24:02	5,267	25,336	103,016	29/09/16
00:34:02	5,270	25,262	105,680	29/09/16
00:44:02	5,267	25,283	107,819	29/09/16
00:54:02	5,268	25,275	105,342	29/09/16
01:04:02	5,264	25,389	105,112	29/09/16
01:14:02	5,267	25,252	104,993	29/09/16
01:24:02	5,271	25,477	107,104	29/09/16
01:34:02	5,269	25,138	104,276	29/09/16
01:44:02	5,273	25,194	104,944	29/09/16
01:54:02	5,275	25,272	101,308	29/09/16
02:04:02	5,277	25,356	107,214	29/09/16
02:14:02	5,270	25,396	107,012	29/09/16
02:24:02	5,279	25,467	101,650	29/09/16
02:34:02	5,277	25,394	103,850	29/09/16
02:44:02	5,277	25,262	103,033	29/09/16
02:54:02	5,276	25,376	106,406	29/09/16
03:04:02	5,276	25,288	106,813	29/09/16
03:14:02	5,283	25,531	102,419	29/09/16
03:24:02	5,281	25,419	104,573	29/09/16
03:34:02	5,289	25,488	101,006	29/09/16
03:44:02	5,280	25,298	102,816	29/09/16
03:54:02	5,281	25,462	103,800	29/09/16
04:04:02	5,280	25,343	103,144	29/09/16
04:14:02	5,281	25,318	100,407	29/09/16
04:24:02	5,283	25,427	102,671	29/09/16
04:34:02	5,286	25,384	106,627	29/09/16
04:44:02	5,288	25,452	105,505	29/09/16
04:54:02	5,289	25,407	106,423	29/09/16
05:04:02	5,284	25,467	102,669	29/09/16
05:14:02	5,276	25,379	103,777	29/09/16
05:24:02	5,278	25,313	104,125	29/09/16
05:34:02	5,286	25,343	107,091	29/09/16
05:44:02	5,281	25,505	105,293	29/09/16
05:54:02	5,287	25,488	102,912	29/09/16

06:04:02	5,284	25,457	104,210	29/09/16
06:14:02	5,282	25,412	105,191	29/09/16
06:24:02	5,288	25,505	102,851	29/09/16
06:34:02	5,281	25,399	103,135	29/09/16
06:44:02	5,278	25,288	105,836	29/09/16
06:54:02	5,283	25,402	106,591	29/09/16
07:04:02	5,283	25,318	106,765	29/09/16
07:14:02	5,284	25,503	104,442	29/09/16
07:24:02	5,280	25,379	101,289	29/09/16
07:34:02	5,276	25,515	101,334	29/09/16
07:44:02	5,277	25,548	104,705	29/09/16
07:54:02	5,281	25,632	104,268	29/09/16
08:04:02	5,276	25,569	107,187	29/09/16
08:14:02	4,997	25,738	106,716	29/09/16
08:24:02	5,142	25,006	102,542	29/09/16
08:34:02	5,227	25,865	105,238	29/09/16
08:44:02	5,248	24,951	106,331	29/09/16
08:54:02	5,257	25,032	100,610	29/09/16
09:04:02	5,265	25,936	103,729	29/09/16
09:14:02	5,271	25,867	107,876	29/09/16
09:24:02	5,263	25,655	107,136	29/09/16
09:34:02	5,273	25,832	107,126	29/09/16
09:44:02	5,274	26,044	107,854	29/09/16
09:54:02	5,278	25,796	108,129	29/09/16
10:04:02	5,275	25,812	107,623	29/09/16
10:14:02	5,279	25,824	108,274	29/09/16
10:24:02	5,281	25,736	96,694	29/09/16
10:34:02	5,287	25,652	95,574	29/09/16
10:44:02	5,280	25,541	110,144	29/09/16
10:54:02	5,287	25,586	105,949	29/09/16
11:04:02	5,291	25,657	95,893	29/09/16
11:14:02	5,284	25,346	106,410	29/09/16
11:24:02	5,287	25,366	106,567	29/09/16
11:34:02	5,291	25,488	109,195	29/09/16
11:44:02	5,284	25,442	103,859	29/09/16
11:54:02	5,285	25,348	96,316	29/09/16

12:04:02	5,291	25,460	105,810	29/09/16
12:14:02	5,287	25,369	107,451	29/09/16
12:24:02	5,291	25,407	96,800	29/09/16
12:34:02	5,297	25,515	109,697	29/09/16
12:44:02	5,294	25,485	108,461	29/09/16
12:54:02	5,294	25,422	108,715	29/09/16
13:04:02	5,297	25,396	108,684	29/09/16
13:14:02	5,292	25,245	108,821	29/09/16
13:24:02	5,294	25,323	100,914	29/09/16
13:34:02	5,300	25,305	108,077	29/09/16
13:44:02	5,297	25,318	108,619	29/09/16
13:54:02	5,298	25,288	95,791	29/09/16
14:04:02	5,297	25,358	108,662	29/09/16
14:14:02	5,294	25,267	108,539	29/09/16
14:24:02	5,298	25,308	109,630	29/09/16
14:34:02	5,298	25,452	106,390	29/09/16
14:44:02	5,300	25,358	108,858	29/09/16
14:54:02	5,296	25,100	108,823	29/09/16
15:04:02	5,302	25,353	110,649	29/09/16
15:14:02	5,303	25,353	110,406	29/09/16
15:24:02	5,303	25,161	108,352	29/09/16
15:34:02	5,301	25,133	110,584	29/09/16
15:44:02	5,309	25,346	107,682	29/09/16
15:54:02	5,306	25,371	107,253	29/09/16
16:04:02	5,304	25,209	107,952	29/09/16
16:14:02	5,304	25,283	107,800	29/09/16
16:24:02	5,309	25,232	110,195	29/09/16
16:34:02	5,312	25,202	107,139	29/09/16
16:44:02	5,311	25,189	108,061	29/09/16
16:54:02	5,310	25,181	106,218	29/09/16
17:04:02	5,311	25,239	107,912	29/09/16
17:14:02	5,312	25,214	109,176	29/09/16
17:24:02	5,311	25,042	107,937	29/09/16
17:34:02	5,305	25,039	108,205	29/09/16
17:44:02	5,307	25,126	107,110	29/09/16
17:54:02	5,307	25,156	109,665	29/09/16

18:04:02	5,311	25,085	106,127	29/09/16
18:14:02	5,306	25,022	106,763	29/09/16
18:24:02	5,308	25,971	103,895	29/09/16
18:34:02	5,309	25,171	105,930	29/09/16
18:44:02	5,310	25,123	108,717	29/09/16

Anexo F - Resultados do 3º Experimento, estes resultados representam às 72 horas de duração do experimento, neste caso as medições começaram a ser monitoradas após a inclusão do substrato.

Tempo de Medição	pH	Temperatura (°C)	OD (mg/3L)	Data
16:14:33	5,101	26,078	48,317	06/10/16
16:24:33	5,105	25,202	48,205	06/10/16
16:34:33	5,103	25,212	48,295	06/10/16
16:44:32	5,098	25,048	48,426	06/10/16
16:54:33	5,101	25,174	48,430	06/10/16
17:04:32	5,109	25,134	48,278	06/10/16
17:14:33	5,101	25,020	48,527	06/10/16
17:24:33	5,100	25,038	48,500	06/10/16
17:34:33	5,100	25,997	48,563	06/10/16
17:44:33	5,102	26,157	48,438	06/10/16
17:54:33	5,098	26,096	48,541	06/10/16
18:04:33	5,095	25,185	48,500	06/10/16
18:14:32	5,101	25,126	48,465	06/10/16
18:24:33	5,104	25,309	48,239	06/10/16
18:34:32	5,103	25,126	48,479	06/10/16
18:44:33	5,093	25,881	48,815	06/10/16
18:54:33	5,100	25,891	48,776	06/10/16
19:04:33	5,099	25,147	48,570	06/10/16
19:14:33	5,102	25,187	48,678	06/10/16
19:24:33	5,099	2,797	48,805	06/10/16
19:34:33	5,102	25,987	48,722	06/10/16
19:44:33	5,095	25,957	48,919	06/10/16
19:54:33	5,098	25,974	48,835	06/10/16
20:04:33	5,089	25,815	49,024	06/10/16
20:14:33	5,093	25,929	48,873	06/10/16
20:24:33	5,084	25,848	48,899	06/10/16
20:34:33	5,093	25,904	49,000	06/10/16
20:44:33	5,085	25,896	49,002	06/10/16
20:54:33	5,088	25,673	49,216	06/10/16
21:04:33	5,092	25,838	49,099	06/10/16
21:14:33	5,084	25,820	49,109	06/10/16

21:24:33	5,089	25,759	49,216	06/10/16
21:34:33	5,089	25,701	49,365	06/10/16
21:44:33	5,088	25,853	49,299	06/10/16
21:54:33	5,085	25,825	49,361	06/10/16
22:04:33	5,090	25,929	49,306	06/10/16
22:14:33	5,087	25,734	49,570	06/10/16
22:24:33	5,088	25,871	49,531	06/10/16
22:34:33	5,085	25,605	49,670	06/10/16
22:44:33	5,085	25,785	49,662	06/10/16
22:54:33	5,082	25,749	49,835	06/10/16
23:04:33	5,086	25,762	49,739	06/10/16
23:14:33	5,093	25,886	49,637	06/10/16
23:24:33	5,088	25,757	50,062	06/10/16
23:34:33	5,088	25,780	50,253	06/10/16
23:44:33	5,088	25,638	50,418	06/10/16
23:54:33	5,087	25,861	50,450	06/10/16
00:04:33	5,091	25,759	50,950	07/10/16
00:14:33	5,089	25,820	51,176	07/10/16
00:24:33	5,089	25,577	51,907	07/10/16
00:34:33	5,086	25,719	52,350	07/10/16
00:44:33	5,082	25,721	53,137	07/10/16
00:54:33	5,080	25,580	53,244	07/10/16
01:04:33	5,081	25,534	53,788	07/10/16
01:14:33	5,082	25,574	54,013	07/10/16
01:24:33	5,080	25,552	54,217	07/10/16
01:34:33	5,080	25,519	54,440	07/10/16
01:44:33	5,086	25,645	54,653	07/10/16
01:54:33	5,087	25,595	54,947	07/10/16
02:04:33	5,081	25,552	55,380	07/10/16
02:14:33	5,080	25,435	55,142	07/10/16
02:24:32	5,084	25,450	55,415	07/10/16
02:34:33	5,079	25,291	55,695	07/10/16
02:44:33	5,081	25,324	55,669	07/10/16
02:54:33	5,080	25,326	55,921	07/10/16
03:04:33	5,077	25,238	56,038	07/10/16
03:14:33	5,077	25,326	55,953	07/10/16

03:24:33	5,079	25,248	56,048	07/10/16
03:34:33	5,083	25,456	55,715	07/10/16
03:44:33	5,080	25,552	55,224	07/10/16
03:54:33	5,085	25,476	54,981	07/10/16
04:04:33	5,078	25,321	55,079	07/10/16
04:14:33	5,091	25,463	55,205	07/10/16
04:24:33	5,082	25,516	55,150	07/10/16
04:34:33	5,081	25,516	54,558	07/10/16
04:44:33	5,079	25,400	54,283	07/10/16
04:54:33	5,080	25,410	54,319	07/10/16
05:04:33	5,077	25,344	53,468	07/10/16
05:14:33	5,079	25,501	52,920	07/10/16
05:24:32	5,079	25,377	52,711	07/10/16
05:34:33	5,074	25,499	52,498	07/10/16
05:44:33	5,076	25,380	52,393	07/10/16
05:54:33	5,077	25,420	51,948	07/10/16
06:04:32	5,081	25,430	51,865	07/10/16
06:14:33	5,080	25,569	51,577	07/10/16
06:24:33	5,080	25,428	52,036	07/10/16
06:34:33	5,074	25,466	52,300	07/10/16
06:44:33	5,084	25,688	52,058	07/10/16
06:54:33	5,077	25,395	52,433	07/10/16
07:04:33	5,079	25,529	52,329	07/10/16
07:14:33	5,078	25,729	52,157	07/10/16
07:24:33	5,073	25,569	52,329	07/10/16
07:34:33	5,079	25,868	52,274	07/10/16
07:44:33	5,078	25,574	52,388	07/10/16
07:54:33	5,080	25,833	52,418	07/10/16
08:04:33	5,082	25,734	52,374	07/10/16
08:14:33	5,077	25,590	52,628	07/10/16
08:24:32	5,077	25,496	52,631	07/10/16
08:34:33	5,082	25,883	52,340	07/10/16
08:44:33	5,085	25,828	52,508	07/10/16
08:54:32	5,077	25,757	52,421	07/10/16
09:04:33	5,075	25,914	52,496	07/10/16
09:14:33	5,081	25,899	52,325	07/10/16

09:24:33	5,079	25,934	52,415	07/10/16
09:34:33	5,079	26,250	52,348	07/10/16
09:44:33	5,086	26,339	52,194	07/10/16
09:54:33	5,088	26,243	52,619	07/10/16
10:04:33	5,088	25,455	52,408	07/10/16
10:14:33	5,090	25,354	52,534	07/10/16
10:24:33	5,089	25,460	52,536	07/10/16
10:34:33	5,090	25,329	52,600	07/10/16
10:44:33	5,086	25,314	53,135	07/10/16
10:54:33	5,091	25,149	53,297	07/10/16
11:04:33	5,093	25,261	53,282	07/10/16
11:14:33	5,095	25,362	53,305	07/10/16
11:24:33	5,088	25,516	53,026	07/10/16
11:34:33	5,092	25,374	53,322	07/10/16
11:44:32	5,092	25,329	53,435	07/10/16
11:54:33	5,089	25,554	53,196	07/10/16
12:04:33	5,092	25,478	53,290	07/10/16
12:14:32	5,088	25,169	53,611	07/10/16
12:24:33	5,092	25,324	53,467	07/10/16
12:34:33	5,094	25,362	53,657	07/10/16
12:44:33	5,097	25,349	53,681	07/10/16
12:54:33	5,094	25,088	54,089	07/10/16
13:04:33	5,089	25,169	53,993	07/10/16
13:14:32	5,090	25,192	53,902	07/10/16
13:24:33	5,090	25,002	54,245	07/10/16
13:34:32	5,087	25,033	54,201	07/10/16
13:44:33	5,091	25,124	54,172	07/10/16
13:54:33	5,094	25,309	54,111	07/10/16
14:04:33	5,095	25,286	57,318	07/10/16
14:14:32	5,089	25,306	57,424	07/10/16
14:24:33	5,090	25,142	57,561	07/10/16
14:34:33	5,092	25,190	57,760	07/10/16
14:44:33	5,081	25,134	57,965	07/10/16
14:54:33	5,079	25,109	57,980	07/10/16
15:04:33	5,084	25,104	58,025	07/10/16
15:14:32	5,086	25,276	57,956	07/10/16

15:24:33	5,082	25,157	58,001	07/10/16
15:34:33	5,088	25,319	57,770	07/10/16
15:44:32	5,086	25,245	57,984	07/10/16
15:54:32	5,081	25,174	57,978	07/10/16
16:04:33	5,075	25,180	58,014	07/10/16
16:14:33	5,081	25,172	57,933	07/10/16
16:24:33	-4,143	25,698	84,002	07/10/16
16:34:33	5,193	25,901	98,484	07/10/16
16:44:33	5,228	25,860	107,945	07/10/16
16:54:33	5,212	25,579	96,620	07/10/16
17:04:33	5,259	25,977	101,063	07/10/16
17:14:33	5,272	25,364	107,151	07/10/16
17:24:33	5,289	25,205	105,575	07/10/16
17:34:33	5,308	25,347	103,325	07/10/16
17:44:33	5,314	25,000	100,097	07/10/16
17:54:32	5,315	26,818	96,899	07/10/16
18:04:33	5,331	26,924	99,182	07/10/16
18:14:33	5,327	26,962	101,697	07/10/16
18:24:33	5,332	25,076	101,460	07/10/16
18:34:33	5,337	25,031	105,246	07/10/16
18:44:33	5,337	26,874	98,136	07/10/16
18:54:33	5,347	25,096	94,220	07/10/16
19:04:33	5,341	26,891	102,811	07/10/16
19:14:33	5,339	26,889	103,283	07/10/16
19:24:33	5,346	26,993	108,041	07/10/16
19:34:32	5,348	26,955	104,044	07/10/16
19:44:33	5,353	26,929	109,839	07/10/16
19:54:33	5,359	26,863	108,497	07/10/16
20:04:33	5,364	26,907	108,495	07/10/16
20:14:33	5,359	26,775	107,300	07/10/16
20:24:33	5,373	26,790	109,005	07/10/16
20:34:33	5,367	26,628	107,290	07/10/16
20:44:33	5,380	26,899	108,511	07/10/16
20:54:33	5,383	26,734	107,965	07/10/16
21:04:33	5,387	26,788	102,930	07/10/16
21:14:32	5,392	26,825	97,823	07/10/16

21:24:33	5,399	26,922	105,382	07/10/16
21:34:33	5,402	26,755	102,734	07/10/16
21:44:33	5,405	26,856	98,497	07/10/16
21:54:33	5,417	26,750	98,733	07/10/16
22:04:33	5,422	26,790	94,792	07/10/16
22:14:33	5,422	26,608	96,800	07/10/16
22:24:33	5,427	26,377	103,903	07/10/16
22:34:32	5,426	26,446	100,357	07/10/16
22:44:33	5,432	26,527	96,472	07/10/16
22:54:33	5,440	26,552	96,974	07/10/16
23:04:33	5,435	26,656	97,177	07/10/16
23:14:33	5,445	26,514	95,515	07/10/16
23:24:33	5,445	26,631	94,806	07/10/16
23:34:33	5,455	26,709	99,135	07/10/16
23:44:33	5,457	26,684	99,655	07/10/16
23:54:33	5,468	26,724	83,387	07/10/16
01:04:33	5,468	26,598	97,489	08/10/16
01:14:33	5,470	26,600	95,350	08/10/16
01:24:32	5,475	26,509	94,115	08/10/16
01:34:33	5,478	26,653	90,040	08/10/16
01:44:33	5,478	26,653	83,783	08/10/16
01:54:33	5,486	26,534	90,844	08/10/16
02:04:33	5,484	26,215	95,211	08/10/16
02:14:33	5,483	26,433	91,905	08/10/16
02:24:33	5,487	26,385	81,063	08/10/16
02:34:33	5,494	26,676	92,118	08/10/16
02:44:33	5,496	26,545	90,013	08/10/16
02:54:33	5,494	26,547	93,475	08/10/16
03:04:33	5,496	26,575	78,518	08/10/16
03:14:33	5,499	26,529	90,670	08/10/16
03:24:32	5,503	26,494	91,665	08/10/16
03:34:33	5,504	26,446	89,955	08/10/16
03:44:33	5,513	26,499	84,487	08/10/16
03:54:33	5,505	26,314	86,155	08/10/16
04:04:33	5,512	26,684	79,412	08/10/16
04:14:33	5,515	26,570	85,713	08/10/16

04:24:32	5,519	26,727	84,440	08/10/16
04:34:33	5,522	26,729	83,776	08/10/16
04:44:33	5,524	26,858	82,453	08/10/16
04:54:32	5,522	26,869	85,341	08/10/16
05:04:33	5,533	25,061	83,803	08/10/16
05:14:33	5,529	26,851	83,977	08/10/16
05:24:33	5,527	26,745	80,986	08/10/16
05:34:33	5,531	26,944	79,326	08/10/16
05:44:33	5,532	26,739	80,030	08/10/16
05:54:33	5,532	26,886	78,754	08/10/16
06:04:33	5,531	26,757	88,588	08/10/16
06:14:33	5,538	26,851	88,266	08/10/16
06:24:33	5,540	26,770	81,896	08/10/16
06:34:33	5,536	26,739	83,847	08/10/16
06:44:33	5,542	26,861	83,926	08/10/16
06:54:33	5,553	26,795	79,382	08/10/16
07:04:33	5,559	26,747	81,134	08/10/16
07:14:33	5,553	26,853	81,023	08/10/16
07:24:33	5,553	26,681	80,138	08/10/16
07:34:32	5,562	26,934	83,371	08/10/16
07:44:33	5,564	26,747	81,295	08/10/16
07:54:33	5,563	26,889	79,937	08/10/16
08:04:33	5,571	26,901	79,922	08/10/16
08:14:33	5,571	26,689	82,532	08/10/16
08:24:33	5,569	25,008	81,350	08/10/16
08:34:33	5,569	26,861	85,842	08/10/16
08:44:33	5,568	26,871	79,088	08/10/16
08:54:33	5,575	25,066	81,188	08/10/16
09:04:33	5,574	25,261	81,700	08/10/16
09:14:32	5,571	25,185	89,126	08/10/16
09:24:33	5,580	25,398	83,892	08/10/16
09:34:33	5,575	25,350	82,698	08/10/16
09:44:32	5,582	25,471	84,867	08/10/16
09:54:33	5,588	25,327	83,404	08/10/16
10:04:33	5,597	25,347	86,046	08/10/16
10:14:33	5,601	25,410	84,582	08/10/16

10:24:33	5,600	25,539	85,804	08/10/16
10:34:33	5,605	25,511	83,470	08/10/16
10:44:33	5,606	25,537	82,473	08/10/16
10:54:32	5,607	25,610	82,868	08/10/16
11:04:33	5,606	25,390	82,344	08/10/16
11:14:33	5,618	25,557	83,722	08/10/16
11:24:33	5,620	25,572	81,865	08/10/16
11:34:32	5,614	25,463	81,790	08/10/16
11:44:33	5,620	25,461	81,907	08/10/16
11:54:33	5,623	25,532	84,157	08/10/16
12:04:33	5,616	25,408	84,990	08/10/16
12:14:33	5,616	25,309	83,171	08/10/16
12:24:33	5,625	25,552	80,578	08/10/16
12:34:33	5,620	25,360	82,110	08/10/16
12:44:32	5,625	25,405	82,761	08/10/16
12:54:32	5,629	25,319	82,078	08/10/16
13:04:33	5,620	25,372	81,971	08/10/16
13:14:33	5,630	25,448	84,755	08/10/16
13:24:33	5,631	25,420	85,213	08/10/16
13:34:33	5,634	25,360	85,023	08/10/16
13:44:33	5,631	25,380	83,522	08/10/16
13:54:33	5,628	25,294	81,364	08/10/16
14:04:33	5,635	25,425	80,999	08/10/16
14:14:33	5,632	25,223	83,545	08/10/16
14:24:33	5,633	25,279	84,418	08/10/16
14:34:33	5,632	25,304	85,488	08/10/16
14:44:33	5,635	25,344	81,203	08/10/16
14:54:33	5,631	25,215	88,823	08/10/16
15:04:33	5,628	25,248	85,044	08/10/16
15:14:33	5,631	25,405	81,020	08/10/16
15:24:33	5,629	25,253	80,270	08/10/16
15:34:33	5,628	25,324	82,001	08/10/16
15:44:33	5,637	25,299	81,121	08/10/16
15:54:33	5,635	25,337	82,315	08/10/16
16:04:33	5,633	25,284	81,825	08/10/16
16:14:32	5,634	25,453	80,721	08/10/16

16:24:33	5,636	25,436	81,266	08/10/16
16:34:33	5,629	25,309	81,153	08/10/16
16:44:33	5,634	25,372	84,512	08/10/16
16:54:32	5,636	25,309	82,915	08/10/16
17:04:33	5,633	25,172	81,834	08/10/16
17:14:33	5,634	25,468	81,717	08/10/16
17:24:33	5,637	25,329	83,069	08/10/16
17:34:33	5,633	25,213	82,796	08/10/16
17:44:33	5,627	25,089	81,112	08/10/16
17:54:32	5,635	25,253	83,072	08/10/16
18:04:33	5,634	25,491	82,779	08/10/16
18:14:33	5,635	25,648	83,330	08/10/16

Anexo G - Resultados do 4º Experimento, estes resultados representam às 72 horas de duração do experimento.

Tempo de Medição	pH	Temperatura (°C)	OD (mg/3L)	Data
16:14:33	5,824	25,438	80,212	15/10/16
16:24:32	5,825	25,512	76,029	15/10/16
16:34:33	5,821	25,403	78,429	15/10/16
16:44:33	5,819	25,456	83,792	15/10/16
16:54:33	5,824	25,461	78,994	15/10/16
17:04:32	5,823	25,360	81,296	15/10/16
17:14:33	5,821	25,451	80,050	15/10/16
17:24:33	5,825	25,481	80,740	15/10/16
17:34:33	5,824	25,562	83,956	15/10/16
17:44:33	5,820	25,365	79,763	15/10/16
17:54:33	5,822	25,418	78,720	15/10/16
18:04:33	5,825	25,519	80,605	15/10/16
18:14:32	5,823	25,557	80,512	15/10/16
18:24:33	5,826	25,365	80,200	15/10/16
18:34:33	5,826	25,428	79,590	15/10/16
18:44:32	5,820	25,491	80,760	15/10/16
18:54:33	5,825	25,469	85,984	15/10/16
19:04:33	5,828	25,545	85,553	15/10/16
19:14:33	5,824	25,522	84,742	15/10/16
19:24:33	5,824	25,382	81,230	15/10/16
19:34:33	5,822	25,339	76,438	15/10/16
19:44:33	5,825	25,433	76,250	15/10/16
19:54:33	5,822	25,388	78,378	15/10/16
20:04:33	5,825	25,476	85,003	15/10/16
20:14:33	5,827	25,502	78,386	15/10/16
20:24:33	5,824	25,372	85,125	15/10/16
20:34:33	5,824	25,451	79,637	15/10/16
20:44:33	5,826	25,466	77,940	15/10/16
20:54:33	5,827	25,494	79,646	15/10/16
21:04:33	5,826	25,410	80,067	15/10/16
21:14:33	5,824	25,441	77,686	15/10/16

21:24:33	5,826	25,453	78,832	15/10/16
21:34:33	5,826	25,284	79,224	15/10/16
21:44:33	5,823	25,327	84,208	15/10/16
21:54:33	5,826	25,410	85,491	15/10/16
22:04:33	5,825	25,390	83,687	15/10/16
22:14:33	5,824	25,261	85,301	15/10/16
22:24:33	5,823	25,226	80,434	15/10/16
22:34:32	5,824	25,405	79,539	15/10/16
22:44:33	5,826	25,382	83,573	15/10/16
22:54:33	5,824	25,251	84,179	15/10/16
23:04:33	5,818	25,198	81,751	15/10/16
23:14:33	5,826	25,410	78,150	15/10/16
23:24:33	5,824	25,329	83,196	15/10/16
23:34:33	5,824	25,337	78,456	15/10/16
23:44:33	5,824	25,302	79,504	15/10/16
23:54:33	5,823	25,228	84,403	15/10/16
00:04:33	5,821	25,183	83,269	16/10/16
00:14:33	5,822	25,155	81,562	16/10/16
00:24:33	5,821	25,165	81,172	16/10/16
00:34:33	5,824	25,218	85,753	16/10/16
00:44:32	5,824	25,269	83,601	16/10/16
00:54:32	5,823	25,193	77,005	16/10/16
01:04:32	5,827	25,289	79,894	16/10/16
01:14:32	5,830	25,456	79,251	16/10/16
01:24:33	5,820	25,241	81,840	16/10/16
01:34:33	5,822	25,337	81,348	16/10/16
01:44:32	5,824	25,324	83,714	16/10/16
01:54:33	5,824	25,347	81,652	16/10/16
02:04:33	5,827	25,228	85,292	16/10/16
02:14:33	5,828	25,365	85,405	16/10/16
02:24:33	5,822	25,127	81,681	16/10/16
02:34:33	5,827	25,405	81,280	16/10/16
02:44:33	5,819	25,114	85,636	16/10/16
02:54:33	5,827	25,312	81,544	16/10/16
03:04:33	5,826	25,167	79,579	16/10/16
03:14:32	5,827	25,274	78,311	16/10/16

03:24:33	5,826	25,248	79,347	16/10/16
03:34:33	5,824	25,139	83,041	16/10/16
03:44:33	5,826	25,251	85,850	16/10/16
03:54:33	5,829	25,382	81,987	16/10/16
04:04:33	5,829	25,238	81,351	16/10/16
04:14:33	5,822	25,190	83,090	16/10/16
04:24:33	5,832	25,403	83,334	16/10/16
04:34:33	5,829	25,248	77,408	16/10/16
04:44:33	5,822	25,139	77,221	16/10/16
04:54:33	5,826	25,271	85,546	16/10/16
05:04:33	5,829	25,241	81,028	16/10/16
05:14:33	5,831	25,309	83,236	16/10/16
05:24:33	5,830	25,289	76,765	16/10/16
05:34:33	5,829	25,286	78,640	16/10/16
05:44:33	5,827	25,198	84,645	16/10/16
05:54:32	5,826	25,160	85,857	16/10/16
06:04:33	5,822	25,084	79,592	16/10/16
06:14:33	5,824	25,180	77,844	16/10/16
06:24:33	5,824	25,117	77,485	16/10/16
06:34:33	5,826	25,150	85,251	16/10/16
06:44:33	5,825	25,177	76,878	16/10/16
06:54:33	5,831	25,279	75,980	16/10/16
07:04:33	5,832	25,332	76,372	16/10/16
07:14:33	5,823	25,157	80,775	16/10/16
07:24:33	5,830	25,238	78,132	16/10/16
07:34:33	5,828	25,289	78,760	16/10/16
07:44:33	5,828	25,243	78,880	16/10/16
07:54:33	5,827	25,352	81,687	16/10/16
08:04:33	5,830	25,355	79,106	16/10/16
08:14:33	5,830	25,372	79,272	16/10/16
08:24:33	5,832	25,347	84,061	16/10/16
08:34:33	5,826	25,286	81,319	16/10/16
08:44:33	5,829	25,418	83,913	16/10/16
08:54:33	5,830	25,489	80,370	16/10/16
09:04:33	5,833	25,694	85,436	16/10/16
09:14:33	5,827	25,610	78,862	16/10/16

09:24:33	5,829	25,694	84,489	16/10/16
09:34:33	5,830	25,790	80,929	16/10/16
09:44:33	5,834	25,805	79,674	16/10/16
09:54:33	5,828	25,674	80,535	16/10/16
10:04:33	5,836	25,765	85,053	16/10/16
10:14:33	5,833	25,770	80,212	16/10/16
10:24:33	5,835	25,820	77,942	16/10/16
10:34:33	5,836	25,729	80,136	16/10/16
10:44:32	5,836	25,732	81,140	16/10/16
10:54:33	5,838	25,813	77,948	16/10/16
11:04:33	5,839	25,777	80,966	16/10/16
11:14:33	5,839	25,671	85,397	16/10/16
11:24:33	5,832	25,727	80,173	16/10/16
11:34:32	5,832	25,585	85,462	16/10/16
11:44:33	5,837	25,691	85,907	16/10/16
11:54:33	5,838	25,777	78,751	16/10/16
12:04:33	5,839	25,737	80,493	16/10/16
12:14:33	5,839	25,747	78,974	16/10/16
12:24:33	5,834	25,691	84,181	16/10/16
12:34:33	5,836	25,674	85,193	16/10/16
12:44:33	5,834	25,648	80,994	16/10/16
12:54:33	5,831	25,527	81,476	16/10/16
13:04:33	5,834	25,691	85,364	16/10/16
13:14:33	5,836	25,671	85,175	16/10/16
13:24:33	5,832	25,699	80,801	16/10/16
13:34:33	5,836	25,681	85,518	16/10/16
13:44:33	5,832	25,593	85,234	16/10/16
13:54:33	5,831	25,618	84,898	16/10/16
14:04:33	5,835	25,628	80,185	16/10/16
14:14:33	5,833	25,699	79,700	16/10/16
14:24:33	5,836	25,719	81,088	16/10/16
14:34:33	5,836	25,714	78,300	16/10/16
14:44:33	5,836	25,600	80,942	16/10/16
14:54:33	5,832	25,656	85,025	16/10/16
15:04:33	5,833	25,598	81,957	16/10/16
15:14:33	5,832	25,491	84,308	16/10/16

15:24:33	5,833	25,603	78,061	16/10/16
15:34:33	5,835	25,737	81,126	16/10/16
15:44:32	5,836	25,757	85,118	16/10/16
15:54:33	5,835	25,671	83,683	16/10/16
16:04:33	5,836	25,747	78,016	16/10/16
16:14:33	5,835	25,742	80,833	16/10/16
16:24:33	5,833	25,681	84,891	16/10/16
16:34:33	5,837	25,795	85,293	16/10/16
16:44:33	5,834	25,681	77,646	16/10/16
16:54:33	5,835	25,747	81,171	16/10/16
17:04:33	5,837	25,686	83,924	16/10/16
17:14:33	5,834	25,681	79,632	16/10/16
17:24:33	5,831	25,618	81,650	16/10/16
17:34:33	5,832	25,514	78,107	16/10/16
17:44:33	5,831	25,570	83,731	16/10/16
17:54:33	5,835	25,638	78,563	16/10/16
18:04:33	5,835	25,628	78,278	16/10/16
18:14:33	5,831	25,577	81,519	16/10/16
18:24:33	5,837	25,603	81,155	16/10/16
18:34:33	5,836	25,666	77,481	16/10/16
18:44:33	5,837	25,618	79,519	16/10/16
18:54:33	5,831	25,509	79,180	16/10/16
19:04:33	5,832	25,534	85,563	16/10/16
19:14:32	5,830	25,542	78,939	16/10/16
19:24:33	5,835	25,674	83,255	16/10/16
19:34:32	5,837	25,656	80,698	16/10/16
19:44:33	5,829	25,474	83,355	16/10/16
19:54:33	5,833	25,522	80,124	16/10/16
20:04:33	5,826	25,393	80,953	16/10/16
20:14:33	5,832	25,674	80,974	16/10/16
20:24:33	5,830	25,572	79,142	16/10/16
20:34:33	5,827	25,507	83,986	16/10/16
20:44:32	5,830	25,494	77,398	16/10/16
20:54:33	5,827	25,494	80,214	16/10/16
21:04:32	5,831	25,605	83,562	16/10/16
21:14:33	5,830	25,507	83,169	16/10/16

21:24:32	5,836	25,476	80,967	16/10/16
21:34:33	5,829	25,451	85,197	16/10/16
21:44:33	5,835	25,446	83,264	16/10/16
21:54:33	5,835	25,539	81,112	16/10/16
22:04:33	5,829	25,410	77,808	16/10/16
22:14:33	5,829	25,479	80,363	16/10/16
22:24:33	5,828	25,433	81,488	16/10/16
22:34:33	5,829	25,469	85,045	16/10/16
22:44:33	5,831	25,499	78,929	16/10/16
22:54:33	5,834	25,372	80,379	16/10/16
23:04:33	5,832	25,464	80,803	16/10/16
23:14:33	5,832	25,431	84,696	16/10/16
23:24:33	5,833	25,395	83,363	16/10/16
23:34:33	5,827	25,380	81,472	16/10/16
23:44:33	5,834	25,486	80,736	16/10/16
23:54:33	5,832	25,466	80,569	16/10/16
00:04:33	5,829	25,342	84,845	17/10/16
00:14:32	5,834	25,453	80,229	17/10/16
00:24:33	5,834	25,474	80,742	17/10/16
00:34:32	5,833	25,393	77,571	17/10/16
00:44:32	5,832	25,431	80,789	17/10/16
00:54:33	5,832	25,370	84,988	17/10/16
01:04:33	5,831	25,355	81,391	17/10/16
01:14:33	5,831	25,431	76,293	17/10/16
01:24:32	5,832	25,476	84,234	17/10/16
01:34:33	5,835	25,461	78,152	17/10/16
01:44:33	5,837	25,489	78,535	17/10/16
01:54:32	5,836	25,408	78,239	17/10/16
02:04:33	5,830	25,362	84,748	17/10/16
02:14:33	5,834	25,398	84,805	17/10/16
02:24:32	5,839	25,567	83,008	17/10/16
02:34:33	5,834	25,448	85,563	17/10/16
02:44:33	5,836	25,390	80,391	17/10/16
02:54:33	5,833	25,423	80,523	17/10/16
03:04:33	5,835	25,466	84,131	17/10/16
03:14:32	5,832	25,393	84,388	17/10/16

03:24:33	5,834	25,415	78,279	17/10/16
03:34:33	5,833	25,431	81,505	17/10/16
03:44:33	5,832	25,279	84,503	17/10/16
03:54:33	5,831	25,269	81,066	17/10/16
04:04:33	5,836	25,418	84,307	17/10/16
04:14:33	5,836	25,415	80,341	17/10/16
04:24:33	5,840	25,398	85,443	17/10/16
04:34:33	5,834	25,289	83,104	17/10/16
04:44:33	5,839	25,539	78,463	17/10/16
04:54:33	5,837	25,380	80,887	17/10/16
05:04:33	5,837	25,236	80,821	17/10/16
05:14:33	5,835	25,248	80,980	17/10/16
05:24:33	5,838	25,223	80,630	17/10/16
05:34:33	5,839	25,226	78,354	17/10/16
05:44:33	5,842	25,352	84,537	17/10/16
05:54:33	5,836	25,195	81,059	17/10/16
06:04:33	5,838	25,286	78,504	17/10/16
06:14:33	5,840	25,302	79,823	17/10/16
06:24:33	5,842	25,377	84,764	17/10/16
06:34:33	5,839	25,210	77,719	17/10/16
06:44:33	5,838	25,160	80,020	17/10/16
06:54:33	5,839	25,155	85,385	17/10/16
07:04:33	5,839	25,213	80,185	17/10/16
07:14:33	5,845	25,398	85,958	17/10/16
07:24:33	5,840	25,162	83,229	17/10/16
07:34:33	5,840	25,377	80,178	17/10/16
07:44:33	5,842	25,274	77,582	17/10/16
07:54:33	5,837	25,236	84,172	17/10/16
08:04:32	5,842	25,243	84,353	17/10/16
08:14:33	5,839	25,360	80,527	17/10/16
08:24:33	5,839	25,284	77,619	17/10/16
08:34:32	5,844	25,494	80,461	17/10/16
08:44:33	5,838	25,382	79,388	17/10/16
08:54:33	5,843	25,522	79,506	17/10/16
09:04:33	5,842	25,605	78,577	17/10/16
09:14:33	5,846	25,737	83,602	17/10/16

09:24:32	5,846	25,853	79,096	17/10/16
09:34:33	5,840	25,742	80,188	17/10/16
09:44:33	5,847	25,795	83,882	17/10/16
09:54:33	5,843	25,729	84,432	17/10/16
10:04:33	5,844	25,707	81,363	17/10/16
10:14:33	5,848	25,838	84,647	17/10/16
10:24:33	5,842	25,663	85,264	17/10/16
10:34:33	5,843	25,770	83,005	17/10/16
10:44:32	5,849	25,777	78,966	17/10/16
10:54:33	5,848	25,707	83,297	17/10/16
11:04:32	5,850	25,742	79,343	17/10/16
11:14:33	5,842	25,663	79,142	17/10/16
11:24:32	5,847	25,790	77,543	17/10/16
11:34:33	5,849	25,717	79,543	17/10/16
11:44:33	5,850	25,772	80,812	17/10/16
11:54:33	5,845	25,666	81,417	17/10/16
12:04:33	5,847	25,782	81,658	17/10/16
12:14:33	5,846	25,732	79,075	17/10/16
12:24:33	5,845	25,658	83,617	17/10/16
12:34:33	5,848	25,760	79,007	17/10/16
12:44:33	5,848	25,732	85,519	17/10/16
12:54:33	5,845	25,739	80,148	17/10/16
13:04:33	5,852	25,924	78,674	17/10/16
13:14:33	5,844	25,770	83,944	17/10/16
13:24:33	5,850	25,760	85,333	17/10/16
13:34:33	5,843	25,631	85,745	17/10/16
13:44:33	5,847	25,689	78,230	17/10/16
13:54:33	5,848	25,669	81,444	17/10/16
14:04:33	5,843	25,613	78,507	17/10/16
14:14:33	5,844	25,793	78,965	17/10/16
14:24:33	5,842	25,577	80,873	17/10/16
14:34:32	5,843	25,727	84,517	17/10/16
14:44:33	5,847	25,709	85,358	17/10/16
14:54:33	5,848	25,727	80,195	17/10/16
15:04:33	5,847	25,651	81,404	17/10/16
15:14:33	5,847	25,793	84,564	17/10/16

15:24:32	5,846	25,623	81,674	17/10/16
15:34:33	5,848	25,833	81,319	17/10/16
15:44:33	5,846	25,686	85,717	17/10/16
15:54:33	5,851	25,765	84,382	17/10/16
16:04:33	5,849	25,788	81,958	17/10/16
16:14:33	5,845	25,681	80,272	17/10/16

r



USF

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO