

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
BIODIESEL – MODELAGEM, SIMULAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO DE UM ALGORITMO GENÉTICO HÍBRIDO**

DOUGLAS CASTILHO MARIANI
Engenheiro Químico, UEM, 2006

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Márcia Marcondes
Altimari Samed

Tese de Doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, área de Síntese e Otimização de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Dezembro de 2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Douglas Castilho Mariani perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 16 de dezembro de 2011.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Orientador

Profa. Dr^a. Márcia Marcondes Altimari Samed
Co-orientadora

Prof. Dr. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani
Membro

Prof. Dr. Luiz Mário de Mattos Jorge
Membro

Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo
Membro

Prof. Dr. Sérgio Pérsio Ravagnani
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

M333e Mariani, Douglas Castilho
Estudo da otimização do processo de produção de biodiesel - desenvolvimento de um algoritmo genético híbrido / Douglas Castilho Mariani. -- Maringá, 2011.
107 f. : il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.
Co-orientadora: Prof.a Dr.a Márcia Marcondes Altimari Samed.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011.

1. Otimização - Processo de produção - Biodiesel.
2. Modelagem matemática. 3. Algoritmo híbrido I.
Pereira, Nehemias Curvelo, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 21.ed.665.3

ECSL-00078

DEDICO,

A minha família, e em especial a minha esposa Luciane e minha mãe Tânia, com amor e
carinho

AGRADEÇO,

À Deus, por tudo.

À minha esposa Luciane, pelo apoio incondicional para a concretização deste e dos demais desafios de minha vida.

À minha família, pelo apoio total e irrestrito em toda a minha caminhada.

Aos meus orientadores Nehemias e Márcia, pelo direcionamento, confiança e paciência com minha rotina durante a realização deste trabalho.

A colega de doutorado Maria Carolina Sergi Gomes pelas ideias e contribuições científicas que tanto enriqueceram este trabalho.

Aos colegas da Soteica do Brasil e em especial a Nelson Juniti Nakamura pelo apoio e disponibilidade para a realização deste trabalho.

À todos os amigos do PEQ-UEM.

Aos funcionários do DEQ-UEM que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“O homem vangloria-se de ter imitado o vôo das aves com uma complicação técnica que elas dispensam.”

Carlos Drummond de Andrade

ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL – MODELAGEM, SIMULAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE UM ALGORITMO HÍBRIDO

AUTOR: DOUGLAS CASTILHO MARIANI

ORIENTADOR: PROF. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

CO-ORIENTADORA: PROFA. Dr^a. MÁRCIA MARCONDES ALTIMARI SAMED

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790 , Bloco E-46 - 09, CEP 87020-900 - Maringá – PR, Brasil, defendida em 16 de dezembro de 2011. 107 p.

RESUMO

O biodiesel é obtido a partir do processamento de plantas oleaginosas ou óleos residuais e desponta como um substituto do diesel mineral, obtido a partir do refino de petróleo. A utilização do biodiesel vem ao encontro da necessidade da humanidade de substituir sua matriz energética, hoje baseada no petróleo, por uma fonte renovável e que contribua para a redução de emissões de compostos de carbono na atmosfera.

Este trabalho tem como objetivo a modelagem, simulação e otimização de plantas de produção de biodiesel, culminando em um software que seja capaz de estudar os diversos layouts produtivos e matérias-primas que são processadas nestes layouts, através de uma interface simples e moderna, acoplada ao algoritmo de otimização que utiliza técnicas híbridas.

Foram estudados os principais processos de produção de biodiesel utilizados ao redor do mundo, as matérias-primas, rotas de produção e catalisadores mais comumente utilizados nesses processos e identificou-se a falta de um layout que seja mais adequado à realidade brasileira. Com base nesta observação foi proposto um layout que melhor se ajustasse às condições do Brasil e que também fosse utilizado como base para construção do software de simulação.

No desenvolvimento do software foi utilizado o simulador comercial HYSYS para prever o comportamento termodinâmico e fluidodinâmico das operações unitárias de cada layout. Foram construídas no HYSYS as moléculas das matérias-primas que não estavam presentes em seu banco de dados, e validada a capacidade deste de representar os equipamentos dos layouts mais comuns. Foram criadas interfaces de comunicação e

integração com as demais soluções computacionais que foram utilizadas juntamente com o HYSYS para gerar o software.

O algoritmo foi desenvolvido com o objetivo de reduzir o custo final do biodiesel produzido, definindo quais os valores ótimos para as variáveis do processo produtivo para que este custo seja obtido. Dada à pluralidade dos layouts encontrados, estas variáveis são diversas em cada um deles e o algoritmo deveria ser genérico o suficiente para resolver cada um dos problemas que fossem simulados, sem necessitar de ajustes adicionais. Além do algoritmo ter de lidar com esta variedade de processos, a modelagem genérica do problema leva a um equacionamento de certa complexidade, que necessita de um método de solução robusto. Assim, foi utilizado o método não determinístico conhecido como Algoritmos Genéticos, hibridizado com um método determinístico conhecido como Algoritmo do Politopo para esta tarefa.

O Algoritmo Genético Híbrido desenvolvido se mostrou robusto e capaz de lidar com o problema em questão, apresentando um resultado coerente e interessante para a definição dos *set-points* das variáveis, levando à redução do custo do biodiesel produzido.

Este algoritmo acoplado ao software desenvolvido, que tem interface simples e moderna, cumpre o objetivo proposto de se obter uma solução computacional que permita modelagem, simulação e otimização de quaisquer processos de produção de biodiesel que utilize variados tipos de matérias-primas.

Palavras-chave: otimização, modelagem matemática, produção biodiesel, algoritmo híbrido.

**STUDY OF OPTIMIZATION OF BIODIESEL PRODUCTION PROCESS –
MODELING, SIMULATION AND DEVELOPMENT OF A HYBRID
ALGORITHM**

AUTHOR: DOUGLAS CASTILHO MARIANI

SUPERVISOR: PROF. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

CO-SUPERVISOR: PROFA. Dra. MÁRCIA MARCONDES ALTIMARI SAMED

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá;
Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 887020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on
16th March 2011. 107 p.

ABSTRACT

Biodiesel is obtained through the processing of oil plants and or waste oils and emerges as a substitute for mineral diesel obtained from the petrol refining. The use of biodiesel has to meet the need of humanity to replace its energy matrix, now based on oil, to a renewable source and that contribute to reducing carbon emissions in the atmosphere.

This work aims at modeling, simulation and optimization of biodiesel production plants, culminating in a software that is able to study the various productive layouts and raw materials that are processed in these layouts, through a simple and modern interface, coupled to an algorithm of optimization using hybrid techniques.

It was studied the main processes of biodiesel production used around the world, the raw materials, production routes and the most commonly used catalysts in these processes and it was identified the lack of a layout that is more adequate to Brazilian reality. Based on this observation it was proposed a layout that best suits the conditions in Brazil and which will also be used as a basis for building the simulation software.

In the software development it was used the commercial simulator HYSYS to predict the thermodynamic and fluid-dynamic behavior of the unit operation of each layout. The molecules of raw materials that were not present in its database were built in HYSYS, and validated the ability of it to represent the equipment of the most common layouts. Communication and integration interfaces were created with other computing solutions in conjunction with HYSYS to generate the software.

The algorithm was developed with the aim of reducing the final cost of the biodiesel produced, defining the optimal values for the variables of the production process so that this cost is obtained. According to the plurality of the layouts found, these variables

are different in each one and the algorithm should be generic enough to solve all problems that were simulated, without requiring additional adjustments. In addition to the algorithm have to deal with this variety of processes, the generic modeling of the problem leads to an equation of some complexity, which requires a robust solution method. Thus, it was used a non-deterministic method known as Genetic Algorithms, hybridized with a deterministic method known as Polytope Algorithm for this task.

The Hybrid Genetic Algorithm developed proved robust and capable of dealing with the problem, presenting a coherent and interesting result for the definition of set-points of the variables, leading to the cost reduction of the biodiesel produced.

This algorithm coupled with the software developed, which has simple and modern interface, meets the proposed objective of obtaining a computational solution that allows modeling, simulation and optimization of any processes of biodiesel production that use various types of raw materials.

Keywords: optimization, mathematical modeling, biodiesel production, hybrid algorithm.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1. Processos de Produção.....	6
2.1.1. Matérias-primas	10
2.1.2. Rotas de Produção	12
2.1.3. Catalisadores.....	14
2.1.4. Layouts Produtivos	15
2.1.4.1 Processo em Batelada com Catálise Básica.....	15
2.1.4.2. Processo Contínuo com Catálise Básica.....	18
2.1.4.3. Processo Contínuo com Tratamento Ácido	19
2.2. Simulação e Otimização	20
2.2.1. Simulação	20
2.2.2. Otimização.....	23
3. LAYOUT DENSENVOLVIDO	26
4. DESENVOLVIMENTO	31
4.1. Simulação e Modelagem	31
4.1.1. Pacote Termodinâmico	31
4.1.2. Caracterização dos Compostos	31
4.1.3. Estudo das Operações Unitárias	35
4.1.3.1. Reação	35
4.1.3.2. Evaporação	38
4.1.3.3. Decantação.....	41
4.1.4. Modelagem	43
4.2. Desenvolvimento do Simulador	46
4.2.1. Ferramentas Computacionais	46
4.2.1.1. HYSYS	47
4.2.1.2. Visual Studio	48
4.2.1.3. ILOG.....	49
4.2.2. Interação entre os Recursos	50
4.3. Otimização.....	51
4.3.1. Método do Politopo	53
4.3.2. Algoritmo Genético Híbrido.....	56
4.3.2.1. Operador de Cruzamento.....	59
4.3.2.2. Operador de Mutação	59
4.3.2.3. Avaliação e Seleção.....	59
4.3.2.4. Critério de Parada.....	60
5. RESULTADOS	61
5.1. Predição de moléculas das matérias-primas	61
5.2. Simulador Desenvolvido	62
5.3. Resultados da Otimização	67
5.3.1. Análise de Desempenho do Algoritmo Genético Híbrido.....	67
5.3.2. Aplicação do Algoritmo Genético Híbrido na Otimização de Processos de Produção de Biodiesel	69
5.3.2.1. Resultados - Layout Desenvolvido Utilizando Óleo de Soja	71
5.3.2.2. Resultados - Layout Desenvolvido Utilizando Óleo de Canola	75
5.3.2.3. Resultados - Layout Desenvolvido Utilizando Óleo de Girassol	77
5.3.2.4. Resultados - Layout Desenvolvido Utilizando Sebo Bovino	78
5.3.2.5. Resultados - Layout Desenvolvido.....	79

5.3.2.6. Resultados – Processo em Batelada com Catálise Básica Utilizando Óleo de Soja	80
5.3.2.7. Resultados – Processo em Batelada com Catálise Básica Utilizando Óleo de Canola	81
5.3.2.8. Resultados – Processo em Batelada com Catálise Básica Utilizando Óleo de Girassol	83
5.3.2.9. Resultados – Processo em Batelada com Catálise Básica Utilizando Sebo Bovino	84
5.3.2.10. Resultados – Processo Batelada com Catálise Básica	85
5.3.2.11. Resultados – Processo Contínuo com Catálise Básica Utilizando Óleo de Soja	86
5.3.2.12. Resultados – Processo Contínuo com Catálise Básica Utilizando Óleo de Canola	87
5.3.2.13. Resultados – Processo Contínuo com Catálise Básica Utilizando Óleo de Girassol	89
5.3.2.14. Resultados – Processo Contínuo com Catálise Básica Utilizando Sebo Bovino	90
5.3.2.15. Resultados – Processo Contínuo com Catálise Básica	91
5.3.2.16. Resultados – Processo Contínuo com Tratamento Ácido Utilizando Óleo de Soja	92
5.3.2.17. Resultados – Processo Contínuo com Tratamento Ácido Utilizando Óleo de Canola	93
5.3.2.18. Resultados – Processo Contínuo com Tratamento Ácido Utilizando Óleo de Girassol	95
5.3.2.19. Resultados – Processo Contínuo com Tratamento Ácido Utilizando Sebo Bovino	96
5.3.2.20. Resultados – Processo Contínuo com Tratamento Ácido	98
5.3.2.21. Discussão dos resultados dos layouts	98
6. CONCLUSÕES	100
7. REFERÊNCIAS	102

ÍNDICE DE FIGURAS


Figura 01: Ciclo Fechado de Carbono	3
Figura 02: Representação da reação de transesterificação.....	3
Figura 03: Evolução da regulamentação do blend	4
Figura 04: Representação geral do processo de produção de biodiesel.....	7
Figura 05: Processo em batelada com catálise básica	17
Figura 06: Processo contínuo com catálise básica.....	18
Figura 07: Processo contínuo com catálise ácida.....	19
Figura 08: Fluxograma do layout desenvolvido para o processo produtivo	28
Figura 09: Construção da molécula de óleo.....	33
Figura 10: Balanço da reação de transesterificação	35
Figura 11: Conversão teórica da reação de transesterificação.....	36
Figura 12: Comparação entre o evaporador e sua representação no HYSYS	38
Figura 13: Fluxo das informações entre as ferramentas	51
Figura 14: Triângulo BGW e ponto médio M e ponto de reflexão R.....	54
Figura 15: Triângulo BGW e ponto de reflexão R e ponto de extensão E.....	55
Figura 16: Ponto de contração C1 e C2.....	55
Figura 17: Redução do triângulo na direção de B.....	55
Figura 18: Fluxograma do Algoritmo Genético Híbrido Desenvolvido	57
Figura 19: Entrada de dados da operação de evaporação	63
Figura 20: Representação do layout base no software desenvolvido	63
Figura 21: Representação da planta de Zhang <i>et al</i> (2003a) no software desenvolvido.....	64
Figura 22: Representação da planta de Santana (2008) no software desenvolvido	66
Figura 23: Resultados AGH – Layout Desenvolvido – Óleo de Soja	72
Figura 24: Resultados do AG sem AP – Layout Desenvolvido – Óleo de Soja.....	74
Figura 25: Resultados AGH – Layout Desenvolvido – Óleo de Canola	76
Figura 26: Resultados AGH – Layout Desenvolvido – Óleo de Girassol.....	78
Figura 27: Resultados AGH – Layout Desenvolvido – Sebo Bovino	79
Figura 28: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Soja.....	81
Figura 29: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Canola	82
Figura 30: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Girassol	84
Figura 31: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Sebo Bovino	85
Figura 32: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Soja.....	87
Figura 33: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Canola.....	88
Figura 34: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Girassol.....	90
Figura 35: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Sebo Bovino.....	91
Figura 36: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Soja	93
Figura 37: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Canola.....	94
Figura 38: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Girassol.....	96
Figura 39: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Sebo Bovino	97

ÍNDICE DE TABELAS


Tabela 01: Oleaginosas com maior capacidade de produção de biodiesel	11
Tabela 02: Capacidade de produção de biodiesel por área	11
Tabela 03: Comparação entre ésteres metílico e etílico.....	13
Tabela 04: Diferenças entre cada uma das rotas.....	13
Tabela 05: Estrutura química dos ácidos graxos.....	34
Tabela 06: Percentual de ácidos graxos em cada tipo de óleo.....	34
Tabela 07: Condições de processo das correntes envolvidas na reação	37
Tabela 08: Propriedades das correntes envolvidas na reação.....	37
Tabela 09: Composições das correntes envolvidas na reação	38
Tabela 10: Condições de processo das correntes da evaporação.....	40
Tabela 11: Composições das correntes da evaporação.....	40
Tabela 12: Propriedades das correntes da evaporação	41
Tabela 13: Condições de processo das correntes da decantação	42
Tabela 14: Composições das correntes da decantação	42
Tabela 15: Propriedades das correntes da decantação.....	43
Tabela 16: Algoritmo para a execução do Método do Politopo	56
Tabela 17: Comparativo entre resultados de análise laboratorial e predição do HYSYS.....	61
Tabela 18: Comparação dos dados do software desenvolvido com trabalho de Zhang et al (2003a)	65
Tabela 19: Comparação dos dados do software desenvolvido com o trabalho de Santana (2008).....	67
Tabela 20: Desempenho dos algoritmos da literatura para a função de teste de Rosembrock	68
Tabela 21: Desempenho AGH desenvolvido para a função de teste de Rosembrock.....	68
Tabela 22: Preço das matérias-primas	71
Tabela 23: Limite das variáveis – Layout desenvolvido – Óleo de Soja.....	72
Tabela 24: Resultados AGH – Layout desenvolvido – Óleo de Soja.....	72
Tabela 25: Ações dos operadores genéticos e do AP.....	73
Tabela 26: Comparativos entre os resultados do AG e AGH.....	75
Tabela 27: Limite das variáveis – Layout desenvolvido – Óleo de Canola	76
Tabela 28: Resultados AGH – Layout desenvolvido – Óleo de Canola.....	76
Tabela 29: Limite das variáveis – Layout desenvolvido – Óleo de Girassol	77
Tabela 30: Resultados AGH – Layout desenvolvido – Óleo de Girassol.....	77
Tabela 31: Limite das variáveis – Layout desenvolvido – Sebo Bovino.....	78
Tabela 32: Resultados AGH – Layout desenvolvido – Óleo de Sebo Bovino	79
Tabela 33: Limite das variáveis – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Soja.....	80
Tabela 34: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Soja.....	80
Tabela 35: Limite das variáveis – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Canola	81
Tabela 36: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Canola.....	82
Tabela 37: Limite das variáveis – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Girassol	83
Tabela 38: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Girassol.....	83
Tabela 39: Limite das variáveis – Processo em Batelada com Catálise Básica – Sebo Bovino.....	84
Tabela 40: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Sebo Bovino.....	85
Tabela 41: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Soja.....	86
Tabela 42: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Soja	86
Tabela 43: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Canola.....	87
Tabela 44: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Canola	88
Tabela 45: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Girassol.....	89
Tabela 46: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Girassol.....	89
Tabela 47: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Catálise Básica – Sebo Bovino	90
Tabela 48: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Sebo Bovino	91
Tabela 49: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Soja	92

Tabela 50: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Soja.....	92
Tabela 51: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Canola ...	93
Tabela 52: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Canola	94
Tabela 53: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Girassol..	95
Tabela 54: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Girassol	95
Tabela 55: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Sebo Bovino	96
Tabela 56: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Sebo Bovino	97
Tabela 57: Relação de custo e vazão do biodiesel produzido nos cenários ótimos para cada layout estudado	99

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Termo da equação de Peng e Robinson	-
a_c	Termo da equação de Peng e Robinson	-
bm	Termo da equação de Peng e Robinson	-
m	Termo da equação de Peng e Robinson	-
B	Melhor vértice do triângulo do Politopo	R\$/L
BFi	Vazão de biodiesel produzido	L/h
BP _j	Sub-produto j	L/h
BPC _j	Custo do sub-produto j	R\$/L
C	Ponto de contração do triângulo do Politopo	R\$/L
CT	Encargos e tributos	R\$/L
E	Ponto de extensão do triângulo do Politopo	R\$/L
G	Vértice médio do triângulo do Politopo	R\$/L
	Energia livre de Gibbs	-
i	Componente i	-
j	Componente j que interage com i e k	-
k	Componente k que interage com i e j	-
M	Ponto médio do triângulo do Politopo	R\$/L
m	Número de matérias-primas empregadas	-
n	Número de produtos e/ou sub-produtos empregadas	-
OC	Custo operacional	R\$/L
P	Pressão de vapor segundo Peng e Robinson	atm
P_c	Pressão crítica	atm
p_i	Raízes da Função de Rosenbrock	-
R	Constante dos gases perfeitos	-
RAN	Número randômico	-
RM _i	Matéria-prima i	L/h
RMC _i	Custo da matéria-prima i	R\$/L
RP	Ponto de reflexão do triângulo do Politopo	R\$/L
S	Ponto de redução do triângulo do Politopo	R\$/L
T _i	Temperatura do componente i	°C

T_i^{cross}	Indívduo da população inicial que representa a temperatura do componente i no operador de cruzamento	°C
T_i^{ini}	Indívduo da população inicial que representa a temperatura do componente i na geração da população inicial	°C
T_i^{min}	Limite mínimo do indivíduo que representa a temperatura do componente i nos operadores genéticos	°C
T_i^{max}	Limite máximo do indivíduo que representa a temperatura do componente i nos operadores genéticos	°C
T_i^{mut}	Indívduo da população inicial que representa a temperatura do componente i no operador de mutação	°C
T_r	Temperatura reduzida	°C
T_c	Temperatura crítica	°C
V	Volume de vapor	L
V_i	Volume do componente i	L
V_i^{cross}	Indívduo da população inicial que representa o volume do componente i no operador de cruzamento	L
V_i^{ini}	Indívduo da população inicial que representa o volume do componente i na geração da população inicial	L
V_i^{min}	Limite mínimo do indivíduo que representa o volume do componente i nos operadores genéticos	L
V_i^{max}	Limite máximo do indivíduo que representa o volume do componente i nos operadores genéticos	L
V_i^{mut}	Indívduo da população inicial que representa o volume do componente i no operador de mutação	L
W	Pior vértice do triângulo do Politopo	R\$/L
x_i	Composição do componente i	%
x_i^{cross}	Indívduo da população inicial que representa a composição do componente i no operador de cruzamento	%
x_i^{ini}	Indívduo da população inicial que representa a composição do componente i na geração da população inicial	%
x_i^{min}	Limite mínimo do indivíduo que representa a composição do componente i nos operadores genéticos	%
x_i^{max}	Limite máximo do indivíduo que representa a composição	%

	do componente i nos operadores genéticos	
	Indivíduo da população inicial que representa a composição do componente i no operador de mutação	%

Símbolos gregos

ω	Fator acêntrico	-
α	Termo da equação de Peng e Robinson e NRTL	-
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i	-

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O conjunto de produtos capazes de promover inclusão social, com desenvolvimento sustentável e movimentar a economia em grande escala é seletivo e o biodiesel integra esta lista.

A participação do biodiesel se deve ao fato deste combustível despontar como um substituto do diesel mineral, obtido a partir do refino de petróleo.

O biodiesel é obtido por meio do processamento de plantas oleaginosas ou óleos residuais, sendo um produto originário de fontes renováveis.

Estas oleaginosas podem ser plantadas em lavouras extensas ou de subsistência. Esta característica permite a inclusão de pequenos produtores na cadeia produtiva do biodiesel, promovendo a distribuição de renda.

Quando este é originário de óleos residuais, promove apoio à reciclagem, reduzindo o impacto destes resíduos no meio ambiente e gera riquezas.

A utilização do biodiesel vem ao encontro da necessidade da humanidade de substituir sua matriz energética, hoje baseada no petróleo, por uma fonte renovável e que esteja de acordo com a política mundial de redução de emissão de compostos de carbono na atmosfera, acordada em 1997 pelo Protocolo de Kyoto, que tem como claro objetivo a redução de emissão de gases causadores do efeito estufa e o estímulo à substituição do uso de derivados de petróleo.

O uso de óleos vegetais como combustível está longe de ser considerado como uma inovação, uma vez que o próprio Rudolph Christian Carl Diesel (1853-1913), inventor do motor a diesel no século XIX já os utilizava como combustível. O óleo de amendoim foi o primeiro óleo vegetal utilizado diretamente em motores do ciclo diesel (Parente, 2003).

Porém, com os custos praticados para o óleo diesel mineral na época, suas características e potencial energético, fizeram com que a utilização de óleos vegetais fosse totalmente substituída pelo derivado de petróleo.

No Brasil este assunto também não é novo, iniciou-se na década de 70 com estudos iniciados na Universidade Federal do Ceará. Estes estudos foram impulsionados pela crise do petróleo e culminaram em um produto oriundo de óleos vegetais que possuía características semelhantes às do diesel mineral (Parente, 2003).

No início dos anos 80, o Dr. Expedito Parente deposita a primeira patente brasileira de biodiesel, caracterizada por uma mistura de metanol, etanol e óleos vegetais.

Na sequência houve trabalhos que contaram com a participação de institutos de pesquisa, indústrias automobilísticas, processadores de óleos vegetais, fabricantes de peças, produtores de combustíveis e de lubrificantes. Os estudos eram coordenados pelo Governo Federal, através da Secretaria de Tecnologia Industrial.

Ao longo dos anos estes trabalhos fracassaram, uma vez que com o fim da crise mundial do petróleo, o mundo árabe inundava os mercados com petróleo barato e a utilização do biodiesel em escala comercial se tornou inviável.

Este cenário muda nos últimos anos com o aumento do preço do petróleo e consequentemente do óleo diesel. No caso brasileiro soma-se a isso a escassez de diesel em função do consumo crescente em um país cuja estrutura de transporte é baseada em rodovias.

Deste modo, em 2004, o biodiesel volta a ser visto com interesse e o Governo Federal lança o Programa Brasileiro de Desenvolvimento do Biodiesel – PROBIODIESEL, com o intuito de promover a inserção deste combustível na matriz energética nacional, reduzindo assim as importações, equilibrando a balança comercial e promovendo a inclusão social pela compra de matéria-prima oriunda de agricultura familiar.

Os produtores de biodiesel que compram matéria-prima oriunda de agricultura familiar e que atendem a certos requisitos governamentais recebem uma certificação denominada Selo Social. Esta certificação permite que estes produtores comercializem o biodiesel nos leilões que a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) promove regularmente.

Neste contexto, o governo vem incentivando e financiando pesquisas para o desenvolvimento do produto e de seu processo produtivo, de forma a incluí-lo na matriz energética nacional, ratificando a vocação brasileira para produção em larga escala de combustíveis renováveis.

O biodiesel, assim como o álcool, apresenta uma vantagem ambiental substancial em relação aos combustíveis fósseis, pois estes biocombustíveis apresentam ciclo fechado de carbono. Ou seja, todo o carbono emitido na atmosfera pela sua queima é reabsorvido pelas plantas no processo de fotossíntese, reduzindo os efeitos negativos dos gases de efeito estufa. Na Figura 01 é mostrado como o carbono se comporta em ciclo fechado.

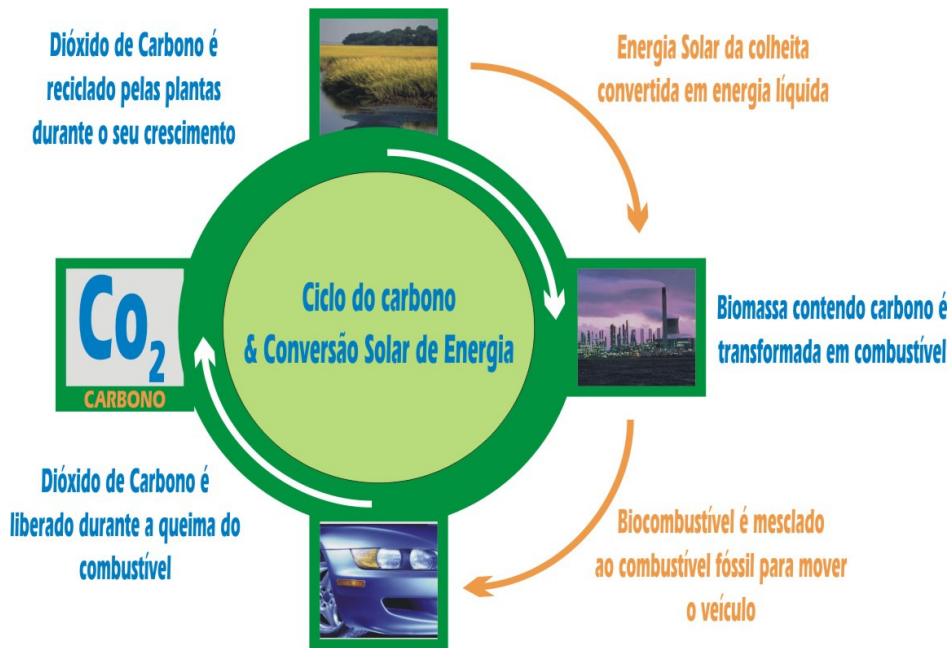


Figura 01: Ciclo Fechado de Carbono
 Fonte: Del Vecchio (2006)

Segundo Del Vecchio (2006), biodiesel pode ser definido quimicamente como ésteres monoalquilados de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e, pode ser produzido, juntamente com a glicerina, a partir da reação de triacilgliceróis ou triglicerídeos, com alcoóis de cadeia curta na presença de um catalisador ácido ou básico. A esta reação dá-se o nome de transesterificação, a qual está representada na Figura 02.

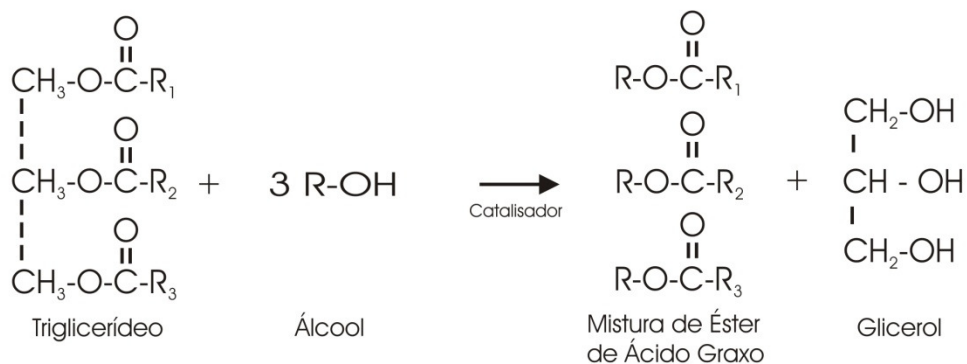


Figura 02: Representação da reação de transesterificação

Os álcoois de cadeia curta comumente utilizados são o metanol e o etanol.

Nos Estados Unidos e Europa existe a predominância do uso do metanol, produto derivado de petróleo, atualmente obtido pela reação do gás de síntese, uma mistura de H₂ com CO, passando sobre um catalisador metálico a altas temperaturas e pressões.

No Brasil há uma tendência a utilização de etanol, devido à oferta deste produto no mercado nacional, e por se tratar de um combustível de origem renovável.

De acordo com a legislação brasileira, biodiesel é definido como uma mistura de monoésteres de ácidos graxos, de origem vegetal ou animal, e deve apresentar conformidade com a especificação contida na Portaria 255/2003 da ANP.

Esta Portaria estabeleceu uma especificação preliminar para o biodiesel, com algumas premissas, considerando o uso de misturas com até 20% de biodiesel misturado ao diesel mineral.

Em 2005, pela lei 11.097 a mistura de percentuais mínimos de biodiesel ao diesel foi regulamentada.

Esta regulamentação passa por três fases como pode ser visto na Figura 03.

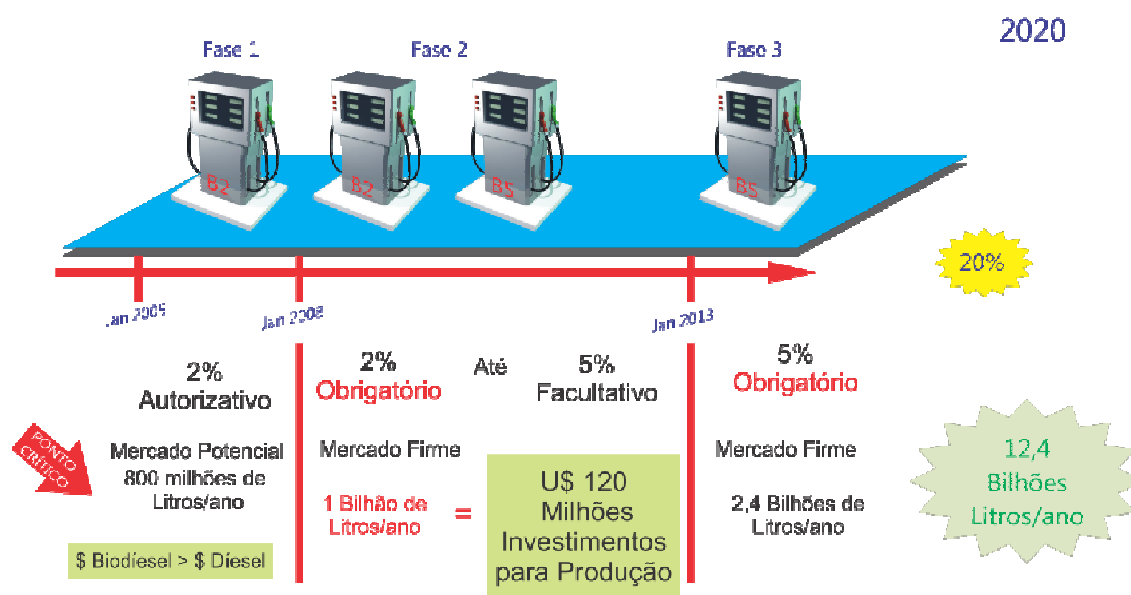


Figura 03: Evolução da regulamentação do blend

Fonte: Del Vecchio (2006)

Ao redor do mundo o uso do biodiesel também já vem se tornando realidade, uma vez que desde a década de 90 a Europa e os Estados Unidos vêm investindo em técnicas e na utilização deste biocombustível.

Estima-se que apenas na Europa cerca de dois milhões de veículos utilizam biodiesel de alguma forma. Sendo que Áustria e Alemanha utilizam o combustível puro, enquanto nos demais países ele é misturado em proporções que variam de 5 a 20 %.

A expansão mundial deste biocombustível é uma realidade e assim como no mercado do álcool, o Brasil detém todas as características e condições para se tornar líder mundial neste combustível renovável.

Os processos utilizados mundialmente para a produção de biodiesel são diversos e não há uma definição de qual layout produtivo seja o mais eficiente. Até o presente momento se conclui que cada layout proposto tem sua aplicação em determinado cenário no qual a planta está instalada.

Neste contexto, esta Tese tem os seguintes objetivos:

- Modelar a planta de produção de biodiesel utilizando variadas matérias-primas;
- Desenvolver um algoritmo de otimização utilizando técnicas híbridas;
- Desenvolver interfaces que permitam que o algoritmo seja executado utilizando balanços e equilíbrios de fase, predito pelo simulador HYSYS;
- Aplicar o algoritmo na simulação de processos com variadas matérias-primas e otimizar o problema levando em conta o custo de matérias-primas e o valor agregado dos produtos.

Nesta Tese, durante a revisão bibliográfica descrita no Capítulo 2, serão demonstrados os principais processos de produção de biodiesel utilizados ao redor do mundo, as matérias-primas, rotas de produção e catalisadores mais comumente utilizados nesses processos. Neste mesmo capítulo também é apresentada uma revisão dos trabalhos sobre simulação e otimização pertinentes ao tema.

No entanto, os estudos na área evidenciam a falta de um layout que seja mais adequado à realidade brasileira e às condições específicas que são encontradas ao longo deste grande território. Desta forma, no Capítulo 3 é proposto um layout que se ajuste a estas condições e que possa servir de base para o desenvolvimento do software de simulação.

No Capítulo 4, está descrito o desenvolvimento do trabalho, o modo de construção das moléculas das matérias-primas no HYSYS, a simulação dos equipamentos presentes nos layouts e a construção do simulador integrado à otimização, que pode ser aplicado aos diversos layouts de plantas produtoras de biodiesel. O grande desafio foi a criação de interfaces de comunicação e integração das soluções para gerar o software. Neste capítulo também é detalhada a estrutura e funcionamento do algoritmo de otimização.

Os resultados obtidos, como o próprio simulador, e aqueles obtidos pelo algoritmo de otimização quando aplicados a cada tipo de processo e matéria-prima encontram-se apresentados no Capítulo 5.

Por fim, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões sobre o trabalho.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO DA LITERATURA

Segundo Parente (2003), o registro do uso de óleos vegetais como combustível data do início do século XIX, quando em 1900, Rudolf Diesel na Exposição Mundial de Paris apresentou seu motor que utilizava como combustível óleo de amendoim. Os estudos e a evolução deste tema ficaram latentes durante quase todo o século XX.

O uso dos óleos vegetais foi rapidamente superado pelo uso do óleo diesel, derivado de petróleo, tanto por fatores econômicos quanto técnicos. A falta de atenção aos fatores ambientais, considerados menos importantes naquela época, também contribuiu para este cenário.

Com a crise do petróleo, que teve seu início em 1973, observou-se o primeiro momento na história energética do planeta em que o homem valorizou as energias renováveis. Deste então, a cotação do barril de petróleo é diretamente proporcional aos esforços e estudos empregados na obtenção de alternativas energéticas.

Sendo assim, com o aumento da cotação do petróleo na última década, observou-se um aumento dos estudos nesta área.

Com base nestes estudos, foi realizada a revisão de literatura que se segue.

Devido à pluralidade do material objeto desta revisão, esta foi dividida em duas seções principais. A primeira, se refere aos processos de produção, suas matérias-primas, rotas produtivas, catalisadores e parâmetros. A segunda, trata da simulação e otimização de processos.

2.1. Processos de Produção

Noureddini *et al.* (1997) estudaram a reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, objetivando o levantamento da cinética da reação. O estudo levou a acreditar que a reação ocorre em três etapas reversíveis, controladas no início pela transferência de massa e depois pela cinética reacional. Os dados experimentais se ajustaram bem a uma curva cinética de segunda ordem. A energia de ativação é influenciada tanto pela reação

direta, quanto pela reversa. Os estudos foram realizados com temperaturas que variavam de 30 a 70 °C e com intensidade de mistura determinada por Reynolds entre 3.100 a 12.400.

Em estudos experimentais da reação de transesterificação de óleo de palma, na presença de catalisador básico (KOH) e utilizando metanol, Darnoko e Cheryan (2000) concluíram que em um reator batelada a conversão tende a aumentar em temperaturas próximas de 60 °C. No entanto, há restrição a este aumento pela temperatura de ebulição do metanol, que é próxima de 68 °C. Nesse trabalho também foram determinadas as taxas da reação e a cinética, que se mostra de aparente segunda ordem após os 30 minutos iniciais e alcança o equilíbrio em torno dos 60 minutos de reação.

Devido à pluralidade de processos empregados na fabricação de biodiesel, Parente (2003) buscou descrever de modo genérico as etapas de produção, sem levar em conta as particularidades, mas com foco nos processos indispensáveis pelos quais devem passar as matérias-primas e os reagentes para produzirem produtos capazes de atender as especificações de qualidade.

Estas etapas tradicionais para a produção de biodiesel estão resumidas no fluxograma apresentado na Figura 04 e cada uma delas está descrita a seguir.

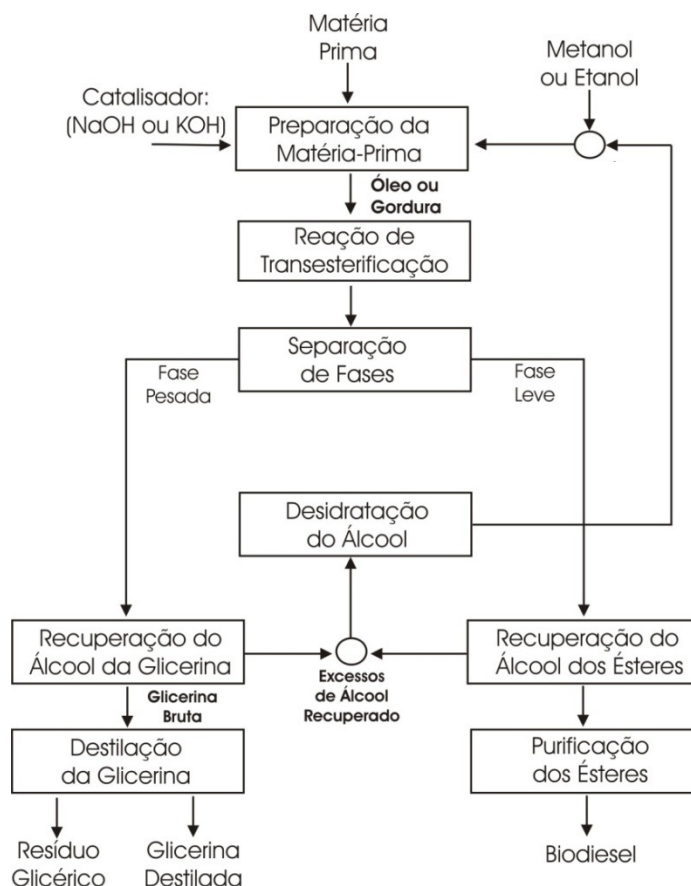


Figura 04: Representação geral do processo de produção de biodiesel

Fonte: Parente (2003)

Gerpen (2004) estudou o processo de produção de biodiesel de modo geral, concluindo que o processo convencional, que utiliza catálise básica apresenta alto custo de matéria-prima e promove a saponificação do produto, reduzindo a qualidade e valor agregado do produto final.

Com base nestas conclusões, propôs-se variações nesses modelos, tais como processos que utilizam pré-tratamento utilizando ácido forte. Esses processos propostos apresentaram conversões aceitáveis e alta qualidade nos produtos finais, além de viabilizar o uso de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, que geralmente apresentam um menor custo.

Estudos referentes à taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química destes e avaliação de consumo em geradores de energia foram desenvolvidos por Ferrari *et al.* (2005). A reação foi conduzida em torno de 50 °C, utilizando etanol e NaOH na razão de 1% da vazão mássica. Após 5 minutos, a reação foi dada como completa e procedeu-se a separação dos produtos por decantação e evaporação. O biodiesel obtido foi analisado qualitativamente por meio de cromatografia em camada delgada. Pode-se concluir a partir de óleo com pH neutralizado que esse esquema de reação atinge uma conversão de 97%. Os parâmetros físico-químicos analisados mostram que o biodiesel obtido apresenta qualidade de acordo com os padrões da ANP e seu consumo em gerador de energia é similar ao do diesel mineral.

Tendo em vista que a etapa de reação é o núcleo do processo, Turner (2005) analisou a cinética da reação de transesterificação levantada em trabalhos anteriores de Freedman (1984, 1986) e Komers (2002). Uma simulação computacional do modelo de Komers foi desenvolvida em linguagem Fortran. Este programa computacional resolve as equações diferenciais utilizando a integração de Runge-Kutta de quarta ordem. As análises do modelo mostram que a taxa de esterificação é inversamente proporcional às concentrações de água na reação.

As características da degradação do biodiesel sobre diferentes condições de armazenamento foram investigadas por Leung *et al.* (2005). Foram analisadas 12 amostras de biodiesel divididas em 3 grupos, armazenadas em diferentes temperaturas e ambientes, monitoradas em intervalos regulares por um período de 52 semanas. Os resultados mostraram que o biodiesel sofria apenas pequena degradação à temperaturas menores que 20 °C e degradações mais sensíveis acima dos 40 °C. Então, altas temperaturas com exposição ao ar aumentam de modo significativo a taxa de degradação do combustível.

A separação do biodiesel da glicerina após a transesterificação se apresenta como um problema do processo produtivo. Trabalhos como o de Garner (2005) lidaram com essa questão. Nesse trabalho foi estudado o problema de separação da mistura formada por glicerina e biodiesel para obtenção de biodiesel puro sem a utilização de centrífugas, a partir da análise experimental de um modelo de tanques contínuos e compararam-se os resultados com os obtidos por modelos numéricos.

Pagliard *et al.* (2006) estudaram a viabilidade econômica de uma planta piloto para o biodiesel. No trabalho foram consideradas ferramentas comuns de análise econômica, como *payback*, taxa de retorno e valor presente líquido. Análises com este ferramental levam à conclusão de que a planta é viável e o aumento da escala torna o retorno mais atraente. No entanto, o estudo salienta que este resultado diz respeito aos indicadores econômicos do período de análise, como preço do petróleo e taxas de juros praticadas no momento do estudo. Também salienta a importância ambiental e social do projeto de produção de biodiesel.

Souza *et al.* (2006) estudaram o processo de produção de biodiesel utilizando como matéria-prima um resíduo do abate de frango no estado do Paraná, o óleo de frango. A reação de transesterificação foi processada por volta dos 60 °C, utilizando KOH como catalisador e metanol como álcool primário, em um reator com agitação constante. O tempo de reação foi de aproximadamente 60 minutos. A partir do balanço mássico e análises por infravermelho determinou-se que o rendimento utilizando esta matéria-prima alcançou os 95%.

Dubé *et al.* (2006) estudaram um reator que utiliza membrana na reação de transesterificação do óleo de canola, produzindo biodiesel e utilizando metanol como álcool primário. O reator foi analisado tanto para a catálise ácida, quanto para a básica, em várias condições térmicas e de concentração. Os resultados mostraram que o reator com membrana é particularmente útil na remoção de óleo de canola do biodiesel produzido, pois direciona o equilíbrio da reação para o lado do produto.

Korus *et al.* (2006) utilizaram óleo de colza em uma reação de transesterificação pela rota etílica e concluíram que as variáveis que mais influenciam o rendimento da reação e os processos de purificação que ocorrem na seqüência são a temperatura, o catalisador empregado, a agitação dos reagentes no reator, grau de hidratação do álcool e quantidade de água utilizada nas etapas no processo.

As propriedades de escoamento do diesel misturado com biodiesel a baixas temperaturas foram estudadas por Joshi e Pegg (2007). Estes estudaram misturas com 100,

80, 60, 40, 20 e 0% de biodiesel no diesel mineral e as avaliaram o ponto de névoa e viscosidade segundo os padrões e métodos internacionais. Concluíram que em todos os casos o ponto de névoa do biodiesel cai com o aumento da concentração de diesel mineral. Em se tratando de viscosidade, observou-se que os resultados são similares aos observados com o ponto de névoa e a viscosidade dinâmica aumenta com a queda da temperatura para todos os *blends*. Ambas as propriedades foram determinadas por equações empíricas e os resultados comparados com dados experimentais.

Allen *et al.* (2009) modelaram um reator contínuo para a produção de biodiesel a partir do óleo de palma, utilizando o metanol como álcool de cadeia curta. O complexo conjunto de equações reversíveis foi resolvido pela técnica de diferenças finitas e foram obtidos bons resultados em termos de conversão.

Em função da pluralidade de matérias-primas, tanto de origem animal quanto vegetal, da rota produtiva e da variedade de catalisadores disponíveis no mercado, dedicou-se atenção a cada uma destas variações.

2.1.1. Matérias-primas

Em se tratando de matérias-primas, os dados e afirmações desta seção se pautam nos estudos do Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, divulgado nos Cadernos NAE (2005), sobre o tema de biocombustíveis, que apresenta um trabalho bem estruturado no que diz respeito às matérias-primas mais promissoras para utilização na produção de biodiesel em escala industrial. Esta publicação tem seus dados calcados em estudos da Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (Embrapa), que foram levantados com o objetivo de mapear as características de cada cultura, como ciclo de colheita, rendimento de óleo por área cultivada e conteúdo percentual de óleo, identificando assim as oleaginosas com maior potencial produtivo em cada região.

A Tabela 01 indica para as espécies mais comumente utilizadas, o potencial de produção de óleo, considerando valores de produtividade e teor de óleo. Recentes pesquisas agrônômicas têm mostrado que esses valores podem ser considerados conservadores, uma vez que os avanços em pesquisas e evolução nas técnicas agrícolas têm elevado a produtividade destas oleaginosas.

Tabela 01: Oleaginosas com maior capacidade de produção de biodiesel

Espécie	Origem do Óleo	Conteúdo de Óleo (%)	Meses de Colheita	Rendimento em Óleo (t/há)
Dendê (<i>Elaeis guineensis</i> N.)	Amêndoa	26	12	3,0 – 6,0
Babaçu (<i>Attalea speciosa</i> M.)	Amêndoa	66	12	0,4 – 0,8
Girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	Grão	38 – 48	3	0,5 – 1,5
Colza (<i>Brassica campestris</i>)	Grão	40 – 48	3	0,5 - ,09
Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	Grão	43 – 45	3	0,5 – 1,0
Amendoim (<i>Arachis hipogaea</i>)	Grão	40 – 50	3	0,6 – 0,8
Soja (<i>Glycine Max</i>)	Grão	17	3	0,2 – 0,6

Fonte: Cadernos NAE (2005)

Além das espécies descritas na Tabela 01, outras oleaginosas despontam como potenciais produtoras de biodiesel. Dentre elas podemos considerar o pinhão manso, pinhão bravo, nabo forrageiro e as palmáceas tropicais.

Na verdade, não se definiu uma cultura base para a produção de biodiesel, e as implantações no caso brasileiro apontam para que cada região terá a sua cultura típica, pois estas apresentam vantagens regionais em relação às demais.

O estudo da Embrapa, também aponta quais as oleaginosas que se mostram mais aptas para cada região.

De modo geral, conclui-se que para as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste a soja desponta como melhor alternativa. Em se tratando da região Nordeste, a mamona apresenta melhor potencial. O dendê aparece como alternativa para a região Amazônica.

As necessidades de cada área para atender a Lei Federal 11.097 em 2013, quando será obrigatória a adição de 5% de biodiesel ao diesel mineral, estão demonstradas na Tabela 02, com as oleaginosas mais promissoras em cada região, de acordo com o zoneamento obtido no estudo da Embrapa.

Tabela 02: Capacidade de produção de biodiesel por área

Região	Óleo Vegetal para (B5), 1.000 m ³	Matéria-prima	Área, 1.000 ha
Sul	7.200	Soja	600
Sudeste	15.840	Soja	1.320
Nordeste	5.400	Mamona	600
Norte	3.240	Dendê	35
Centro-Oeste	4.320	Soja	360
Total	36.000		2.916

Fonte: Cadernos NAE (2005)

As matérias-primas de origem animal, como gorduras obtidas do processo de abate de bovinos e aves ou óleos vegetais utilizados no cozimento de alimentos também se fazem presentes na diversidade de matérias-primas do biodiesel.

Importante mencionar que estas matérias-primas têm a vantagem de ser mais baratas do que as oriundas dos óleos vegetais, e podem ser utilizadas inclusive em locais isolados, promovendo a redução da poluição.

Porém, para que óleos residuais estejam aptos para o processamento no reator de transesterificação é necessário um pré-tratamento, de forma a neutralizá-lo e homogeneizá-lo, uma vez que estes apresentam heterogeneidade, inclusive quando provêm de uma mesma fonte.

Logo, este tratamento tem um custo adicional, que deve ser levado em conta no custo final da matéria-prima. Também deve ser levado em conta o aumento do custo de capital, com os equipamentos usados neste tratamento.

Como no caso da cana-de-açúcar, em que o bagaço representa um subproduto importante, os resíduos da fabricação do biodiesel também podem representar um diferencial significativo entre as diversas biomassas para aplicação energética.

No caso da soja, os rendimentos obtidos com a venda do farelo de soja podem ser o ponto no qual se obteria o equilíbrio econômico e a viabilidade do processo.

Deste modo, não se tem uma unanimidade em termos de uma matéria-prima para a produção do biodiesel. A evolução da cadeia produtiva mostra que muito provavelmente serão utilizadas mais de uma matéria-prima. Cada região deve utilizar aquela que melhor se adapta à sua realidade.

2.1.2. Rotas de Produção

Para a produção de biodiesel deve se utilizar álcoois de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol e butanol juntamente com o triglicerídeo proveniente de fonte animal ou vegetal.

O aumento do tamanho da cadeia do álcool leva a uma maior sofisticação no mecanismo de reação e dificulta a separação dos produtos formados. Porém, esta sofisticação tem pouco impacto no rendimento final de ésteres. Logo, a decisão de qual álcool utilizar no processo fica a cargo de outros fatores.

Dentre os outros fatores influenciados pela escolha do álcool primário, o mais relevante é o processo de separação. Em estudos em laboratório e simulações realizadas, Mariani (2007) mostra que o álcool primário residual afeta a capacidade de separação da mistura pós-reacional.

A presença de etanol na mistura aumenta a solubilidade do éster no glicerol. Este efeito não ocorre quando se utiliza o álcool metílico. Esse comportamento também foi verificado por demais pesquisadores, como Kucek (2004). Resultados de Cadernos NAE (2005) demonstram a diferença no que diz respeito ao tempo de separação utilizando os dois tipos de álcoois.

Assim, processos que utilizam álcool etílico têm custos maiores e equipamentos de separação mais sofisticados do que processos que utilizam o álcool metílico. Entretanto, estes processos são denominados rotas verdes, pois toda a cadeia produtiva é oriunda de fonte vegetal.

Estudos de Peterson *et al.* (2002) apud Cadernos NAE (2005) mostraram uma comparação entre os ésteres metílicos e etílicos. Esta comparação pode ser observada na Tabela 03.

Tabela 03: Comparação entre ésteres metílico e etílico

Propriedade	Éster Metílico	Éster Etílico
Conversão (Óleo -> Biodiesel)	97,5 %	94,3 %
Glicerina total no biodiesel	0,87 %	1,40 %
Viscosidade	3,9 a 5,6 cSt @ 40C	7,2 % superior ao éster metílico
$\Delta\%$ potência frente ao diesel	2,5 % menor	4,0 % menor
$\Delta\%$ consumo frente ao diesel	10 % maior	12 % maior

Fonte: Cadernos NAE (2005)

No Brasil, há grande tendência na utilização de etanol, devido à oferta deste produto no mercado nacional e pelo fato de se tratar de um combustível também de origem renovável. A Tabela 04 sumariza as diferenças entre cada rota produtiva.

Tabela 04: Diferenças entre cada uma das rotas

	Rota Metílica	Rota Etílica
Origem	Petroquímica	Sucro-Alcooleira
Oferta	Importado	Produto Nacional
Fonte	Não-Renovável	Renovável
Volatilidade	Alta	Moderada
Chama	Invisível	Visível
Toxicidade	Elevada	Moderada
Oferta	Limitada	Estável
Cetano Éster	53	64

Fonte: Gerpen et al. (2004)

2.1.3. Catalisadores

Segundo Cadernos NAE (2005), variados tipos de catalisadores podem ser empregados na reação de transesterificação.

O uso de catalisadores homogêneos ácidos ou básicos é largamente difundido nos processos industriais. Dentre estes, a preferência se volta para a catálise básica, uma vez que esta proporciona altas conversões e necessita de temperaturas de reação menos elevadas.

Porém a catálise homogênea requer processos de neutralização e separação da mistura formada após a etapa de reação, encarecendo o processo e dificultando que os produtos finais alcancem as especificações. Geralmente estes processos ocorrem em sistemas semi-contínuos e apresentam formação de sabões e glicerina com pureza por volta de 80%.

Os catalisadores básicos comumente utilizados são hidróxidos alcalinos, metais alcalinos e acetatos. Dentre estes, os compostos mais comuns são o hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e metóxilato de sódio (CH₃ONa).

Os catalisadores ácidos mais comuns são os sulfúricos, sulfônicos, fosfóricos e ácidos clorídricos.

Os problemas supracitados em relação aos catalisadores homogêneos são minimizados pelo uso da catálise heterogênea, porém as conversões e custos destes catalisadores ainda os tornam pouco viáveis para aplicação industrial. Todavia, inúmeros estudos vêm sendo realizados para o desenvolvimento destes catalisadores de modo a tornar-los comercialmente viáveis.

Dentre estes estudos pode-se destacar o de Dossin *et al.* (2006), que estuda a utilização de um catalisador heterogêneo de MgO operando em um reator CSTR. Estudos termodinâmicos da reação, do modelo cinético e reacional foram realizados levando a conclusão de que este catalisador é viável e poderá ser utilizado em processos industriais nos anos seguintes.

Bournay *et al.* (2005) desenvolveram um processo contínuo, com catálise heterogênea utilizando um catalisador com mistura de óxido de zinco e alumínio, que utiliza no processo temperaturas e pressões mais elevadas que as do processo convencional, também com excesso de metanol como observado nos convencionais. Segundo Bournay *et al.* (2005), este novo processo apresenta alta conversão, pode ser

utilizado em plantas com alta capacidade de processamento, reduz a geração de produtos indesejados e o consumo de reagentes para o tratamento de subprodutos. Além disso, obtém uma glicerina de alta pureza, o que representa um fator relevante para a viabilidade econômica do processo.

Catalisadores enzimáticos oferecem vantagens em relação aos ácidos ou básicos no que diz respeito à sensibilidade a presença de água no meio reacional, recuperação de produtos e processos de separação e purificação posteriores. Estes catalisadores apresentam alto custo e o desenvolvimento tecnológico ainda não se mostra consolidado para utilização comercial em plantas de médio e grande porte.

Obregon (2004) propôs um processo de transesterificação do óleo de dendê com etanol, mediante mecanismos produtores de lipase. Nesse trabalho foram propostas as melhores condições para potencializar o rendimento catalítico e a qualidade dos produtos reacionais em um estudo em escala de bancada. O trabalho aponta as lípases em sua forma comercial pura como enzimas mais adequadas para este tipo de reação.

2.1.4. Layouts Produtivos

Nesta seção serão apresentados três tipos típicos de processos de produção de biodiesel que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho e que sintetizam os layouts mais comumente encontrados. Estes foram retirados de trabalhos da literatura e servem de base para simulações.

Estes processos analisados usam catalisadores homogêneos ácidos e básicos, matérias-primas animais e vegetais e constituem uma amostra dos processos produtivos que são efetivamente utilizados no meio industrial atualmente.

2.1.4.1 Processo em Batelada com Catálise Básica

Segundo Gerpen (2004), o método mais comumente utilizado para a produção de biodiesel utiliza um reator batelada, no qual os triglicerídeos, de origem vegetal ou animal, são alimentados juntamente com o álcool primário e um catalisador homogêneo, ácido ou básico.

No processo descrito por Gerpen (2004), o álcool é alimentado em excesso no reator com relação ao triglicerídeo, a uma taxa molar que varia entre 4:1 e 20:1. A taxa típica de excesso de alimentação do álcool é de 6:1. O reator batelada opera a uma

temperatura típica de 65 °C, porém há registros de plantas que operam à temperaturas que variam entre 25 °C e 85 °C. É necessário que o reator tenha um sistema de agitação que facilite a mistura e promova o íntimo contato entre os reagentes.

Os catalisadores mais comumente utilizados são os hidróxidos de sódio e de potássio, em percentuais que variam de 0,3% até 1,5% da mistura reacional.

No início da reação, a mistura entre os reagentes é extremamente importante, pois afeta diretamente o rendimento da mesma. No entanto, ao final da reação, a redução nesta agitação é aconselhável, uma vez que a redução da mistura entre os componentes nesta fase inibem a produção de glicerina, a saponificação e formação de demais produtos indesejados. A redução de agitação nesta fase não prejudica de forma significativa o rendimento da reação.

A reação de transesterificação tem um rendimento típico entre 85 a 94%.

Em alguns dos processos descritos por Gerpen (2004) a reação ocorre em duas etapas, com a retirada do glicerol entre elas. Isto ocorre com o intuito de aumentar o rendimento da reação pelo deslocamento do equilíbrio reacional. Os resultados mostram rendimentos reacionais superiores a 95% quando esta prática é utilizada. Inclusive existem alguns processos que utilizam membranas no reator batelada e promovem a retirada constante do glicerol do meio reacional, deslocando assim o equilíbrio da reação reversível para o lado dos produtos desejados.

As bateladas típicas variam de 20 minutos a 1 hora e, muitas vezes, grande excesso de álcool e altas temperaturas são utilizados para melhorar o rendimento e reduzir o tempo da reação.

A Figura 05 mostra um fluxograma de processo típico para o sistema de produção de biodiesel em batelada. O triglicerídeo é primeiramente carregado no reator, seguido do catalisador e do álcool primário. Os compostos são agitados durante o tempo reacional. Após a reação, a mistura segue para os processos de separação que, geralmente, utilizam centrífugas. O álcool é removido, tanto do glicerol como do fluxo de éster, por um evaporador ou um flash. Os ésteres são então neutralizados, lavados suavemente com água morna e ligeiramente ácida para remover metanol residual e sais. Depois de retirada a água remanescente, o biodiesel especificado é transferido para armazenamento. O fluxo de glicerol é neutralizado e lavado com água. O glicerol é enviado para a seção de tratamento ou vendido em sua forma bruta.

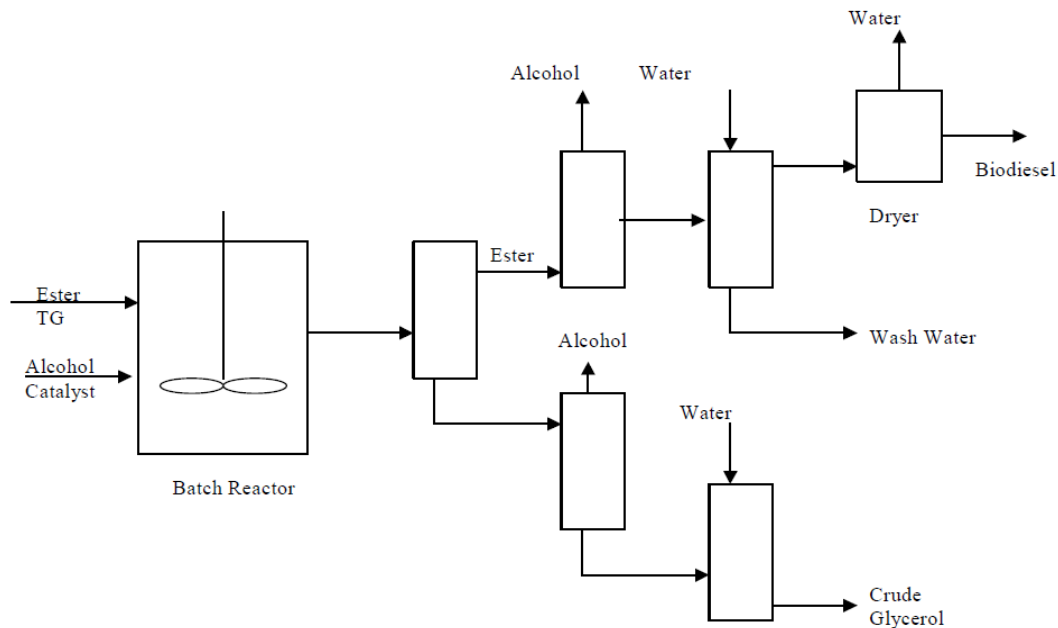


Figura 05: Processo em batelada com catálise básica

Fonte: Gerpen et al. (2004)

Gerpen (2004) descreve que para o processamento de gorduras animais, o sistema é ligeiramente modificado, com a utilização de catálise e pré-tratamento ácido. Geralmente é utilizado o ácido sulfúrico. A matéria-prima é seca e filtrada antes de alimentar o reator de esterificação.

Assim, o ácido sulfúrico é misturado ao álcool primário e esta mistura é adicionada ao sistema em agitação. Temperaturas semelhantes às de transesterificação de óleos vegetais são utilizados e em alguns processos o sistema pode ser pressurizado ou utilizado um co-solvente.

Este processo geralmente ocorre em duas etapas. Entre estas etapas a agitação é interrompida para que o álcool primário, geralmente metanol, se separe e seja retirado. Logo após, adiciona-se uma alimentação fresca de metanol e ácido sulfúrico e reinicia-se a agitação.

Depois que a conversão dos ácidos graxos para ésteres metílicos atingiu o equilíbrio, a mistura metanol/água/ácido é removida por decantação ou centrífugas.

A mistura remanescente é neutralizada ou enviada diretamente para a transesterificação. Quaisquer ácidos graxos livres restantes serão convertidos em sabão na fase de transesterificação.

A batelada de transesterificação ocorre como descrito anteriormente nesta seção.

2.1.4.2. Processo Contínuo com Catálise Básica

A descrição deste processo foi retirada do trabalho de Zhang *et al.* (2003a) e mostram um processo usando reatores CSTR e catálise básica para obtenção de biodiesel a partir de óleos vegetais.

O layout apresentado neste trabalho foi simulado no simulador HYSYS e realizada uma análise econômica comparativa entre este e demais layouts propostos por Zhang *et al.* (2003a).

O fluxograma deste processo contínuo, que utiliza catálise básica e óleo vegetal virgem é demonstrado na Figura 06.

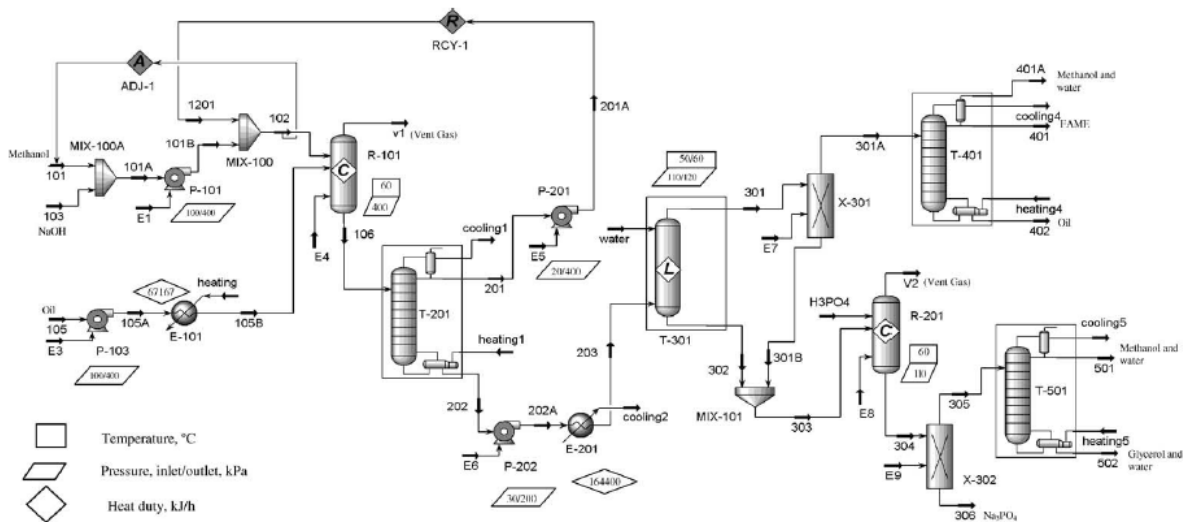


Figura 06: Processo contínuo com catálise básica

Fonte: Zhang et al. (2003a)

A reação é realizada com metanol em excesso, a taxa molar de 6:1 em relação ao óleo vegetal, 1% de hidróxido de sódio com base em óleo, 60 °C e 400 kPa. Metanol fresco, metanol reciclado e hidróxido de sódio anidro são misturados antes de alimentarem o reator de transesterificação.

O óleo vegetal virgem é aquecido antes de entrar no reator e o produto da reação é a conversão de 95% do óleo em biodiesel, produzindo glicerol como subproduto. Este produto reacional segue para uma coluna de recuperação de metanol.

Esta coluna opera com cinco pratos teóricos e razão de refluxo de dois, para se obter uma boa separação entre o metanol e os demais componentes. O metanol recuperado será retornando ao reator juntamente com um complemento de metanol fresco. O produto de

fundo desta coluna, que é composto de 85% em base mássica de biodiesel, segue para uma coluna de lavagem.

O objetivo desta etapa é de separar o biodiesel do glicerol e dos demais componentes pós-reacionais. A mistura dos demais produtos da reação segue para colunas onde é purificado o glicerol.

Para o biodiesel separado do glicerol atender as especificações, foi utilizada uma coluna de destilação a vácuo com quatro estágios teóricos e razão de refluxo de dois. A coluna opera a vácuo para evitar que altas temperaturas degradem o biodiesel.

O hidróxido de sódio separado do glicerol segue para um reator de neutralização. Ele reage com ácido fosfórico que tem pureza de 100%. Nesta reação é gerado o fosfato de potássio que é um subproduto de bom valor agregado por ser utilizado como fertilizante.

2.1.4.3. Processo Contínuo com Tratamento Ácido

Visando diminuir o custo do biodiesel obtido pelo processo contínuo usando catálise básica, Zhang *et al.* (2003a) propõem um processo utilizando óleo de cozinha usado.

Este processo é idêntico ao proposto na seção anterior a menos de um pré-tratamento que envolve uma reação de esterificação. O processo pode ser visto na Figura 07.

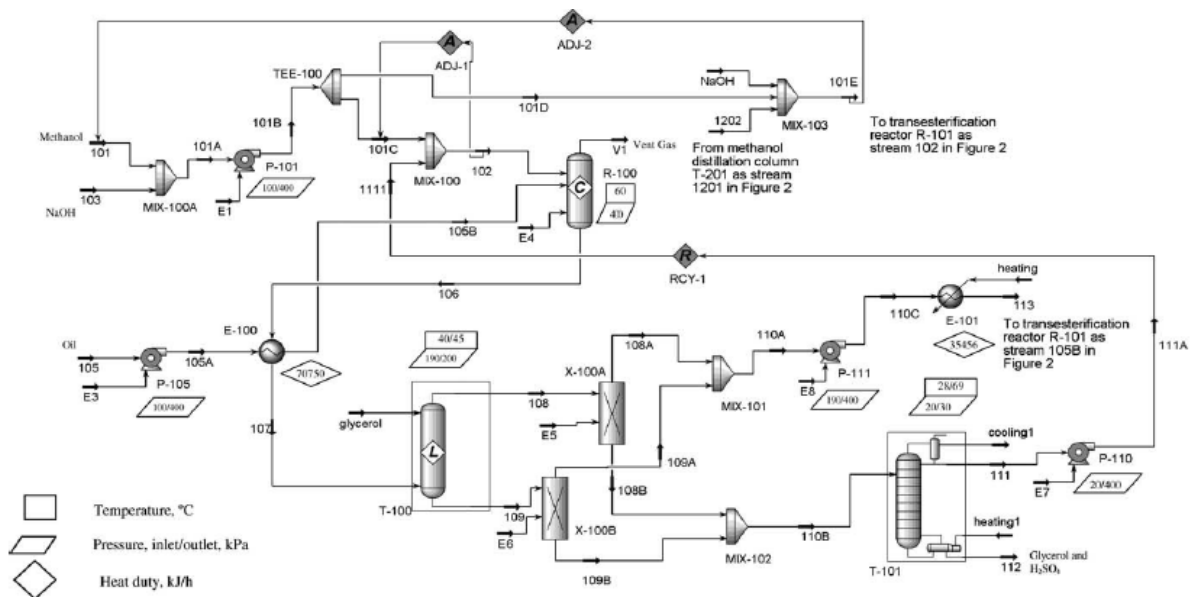


Figura 07: Processo contínuo com catálise ácida

Fonte: Zhang et al. (2003a)

A reação de esterificação foi realizada a 70 °C, 400 kPa e uma relação molar 6:1 de excesso de metanol em relação ao óleo de cozinha usado. O metanol fresco é misturado a um fluxo de metanol reciclado e a outro fluxo de H₂SO₄ e então alimenta o reator de esterificação, que contém 6% de ácidos graxos livres e é aquecido a 60 °C. Na reação todos os ácidos graxos livres são convertidos em ésteres metílicos.

Após resfriado a 46 °C, o fluxo é transferido a uma coluna de lavagem de glicerina para remover o ácido sulfúrico e água.

A água e catalisador ácido (H₂SO₄) resultante da reação devem ser completamente removidos antes de seguir ao processo de transesterificação alcalina.

Uma vez que o óleo refinado sem ácidos graxos livres é obtido, o processo utilizado é idêntico ao do óleo vegetal virgem.

2.2. Simulação e Otimização

2.2.1. Simulação

A simulação de um processo pode ser entendida como a utilização de um programa computacional contendo modelos matemáticos que representam o seu comportamento, assim como o de seus equipamentos, a partir de equações características.

Esses modelos são baseados nos balanços de massa e energia, nas relações de equilíbrio de fases e química, em dados termodinâmicos e experimentais, e em correlações para as taxas de reação e transferência de massa e calor.

Desta forma, fornecendo dados termodinâmicos e condições de operação, é possível simular o comportamento de uma planta, melhorar a eficiência da mesma e analisar as mudanças que podem ocorrer com a variação de determinados *set-points* do processo.

Zhang *et al.* (2003a) simularam, utilizando o simulador comercial HYSYS, quatro arranjos de planta para a produção de biodiesel, a partir de óleos vegetais e de óleos usados para cozer alimentos. Nesses processos foram avaliadas as utilizações dos catalisadores ácidos e básicos em escala comercial. Desta forma, avaliou-se o desempenho destes processos, seus benefícios e limitações. Essas análises mostraram que processos utilizando catálise básica e óleos vegetais como matérias-primas requerem menos e menores equipamentos, porém o custo da matéria-prima é maior.

Assim, o uso de óleo de cozimento reduz o custo com matéria-prima e ainda se pode notar que processos utilizando esta matéria-prima e catálise ácida são factíveis e apresentam menor complexidade do que os com catálise básica.

Foi realizada a análise econômica baseada nas quatro variações de plantas estudadas por Zhang *et al.* (2003a). Nesse trabalho verificou-se que o processo com catálise alcalina, utilizando óleos vegetais virgens, obteve o menor custo de capital. Já o custo considerando catálise ácida e utilizando óleo de cozinha usado é economicamente mais viável devido ao baixo custo total de fabricação, mais atrativa taxa de retorno e menor preço no custo final do biodiesel. Nota-se nesse trabalho, que os fatores que mais afetam economicamente o processo são a capacidade instalada da planta e o preço da matéria-prima (Zhang *et al.*, 2003b).

Um modelo computacional foi desenvolvido por Haas *et al.* (2005) para estimar custos de capital e de operação de uma planta de porte médio para a produção de biodiesel. Este modelo utilizou-se de modernos softwares de simulação e preços atuais de mercado para os equipamentos, reagentes e matéria-prima. Como resultado, obteve-se que um terço do custo capital é atribuído a tancagem para armazenar produtos e matéria-prima por cerca de 25 dias. Em se tratando de custo de produção, o preço da matéria-prima é o que mais influencia no custo final, sendo importante salientar a influência da qualidade e consequente valor agregado dos subprodutos como a glicerina no resultado final e na viabilidade econômica do empreendimento.

O número de cetanas é uma das propriedades mais importantes para especificar a qualidade da ignição do diesel em motores de combustão interna. O número de cetanas varia de 48 a 67, dependendo de vários parâmetros, incluindo a tecnologia de processamento e condições climáticas onde a matéria-prima é processada. A determinação do número de cetanas experimentalmente é um processo oneroso e de certa complexidade para a emergente indústria do biodiesel. Tendo em vista esta necessidade, Ramadhas *et al.* (2006) desenvolveram um modelo baseado em redes neurais para prever o número de cetanas no biodiesel produzido a partir de qualquer matéria-prima. Na escolha da rede a ser empregada foram avaliados os modelos multicamada *feed-forward*, função de base radial, regressão generalizada e rede recorrente. Os resultados mostraram que as redes multicamada *feed-forward* e rede recorrente apresentaram a melhor precisão. Como é de praxe em redes neurais a quantidade de parâmetros para treinamento da rede afeta diretamente o desempenho da mesma.

Oliveira *et al.* (2006) simularam, com menor complexidade do que Zhang *et al.* (2003a), no simulador HYSYS, uma planta completa para a produção de biodiesel utilizando etanol como álcool primário e NaOH como catalisador básico. Nesta simulação o óleo vegetal, representado por tripalmitina pura, foi adicionado ao banco de dados de compostos do simulador como uma substância hipotética, que tem suas propriedades críticas preditas pelo método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani (1995). A relação molar óleo/álcool foi de 6:1 e a proporção de catalisador de 1% da vazão mássica do óleo. Os resultados mostraram que nestas condições, após a recuperação do excesso de etanol, obtêm-se no máximo um produto com 65,06% molar de etil palmitato, biodiesel, para conversão de 82,5 %.

Santana (2008) simulou e analisou a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais de soja, dendê, pinhão manso e mamona. Nesse trabalho foi levada em consideração a cinética da reação envolvendo cada tipo de óleo vegetal utilizando catálise básica e pacotes termodinâmicos obtidos da literatura para a predição das propriedades dos compostos envolvidos.

Partindo dos resultados desta simulação, análises econômicas foram realizadas de modo a evidenciar quais fatores têm maior influência na composição de custo do biodiesel. Assim como no trabalho de Zhang *et al.* (2003b), fica evidente aqui a influência do custo da matéria-prima no custo final do biodiesel. Para Santana (2008), esta influência é maior do que 70%. Outra análise interessante é a de que dependendo da matéria-prima a adição do biodiesel ao diesel resulta num incremento de preço que pode variar de 1,28 até 10,57%.

Ellis *et al.* (2008) simularam e analisaram, utilizando o HYSYS, quatro processos de produção de biodiesel, sendo dois deles utilizando catalisadores homogêneos ácidos e básicos e outros dois que utilizam catalisador heterogêneo e métodos supercríticos. Para cada layout foi realizado o dimensionamento com base no balanço de massa e energia, e posterior avaliação econômica. O layout com catálise heterogênea apresentou o menor custo de capital e de produção e foi o único que apresentou taxa de retorno positiva.

A produção de biodiesel com o uso de técnicas que favoreçam a sustentabilidade do processo e de toda a cadeia produtiva é discutida largamente no trabalho de Kim *et al.* (2009), que revisam os layouts de processo que fazem uso de técnicas para rotas verdes. No trabalho são apresentados processos em batelada e contínuos, mostrando a predominância da catálise homogênea e os esforços na etapa de purificação desse tipo de processo.

Peña *et al.* (2010) realizaram a simulação de processos de produção de biodiesel para prever o comportamento cinético de reatores CSTR com o Aspen HYSYS 7.0. Vários pacotes termodinâmicos foram avaliados e o NRTL foi o que se mostrou mais adequado em termos de representatividade dos compostos envolvidos. Cerca de 25 parâmetros foram comparados com normas e ensaios e a simulação se mostrou válida como instrumento de predição e otimização.

2.2.2. Otimização

Muitos dos problemas de engenharia podem ser encarados como problemas de otimização, uma vez que podem apresentar mais do que uma solução possível e dentre estas soluções tem-se algumas que promovem o aumento do rendimento e/ou retorno operacional do processo.

Edgar e Himmelblau (2000) definem que a otimização matemática é uma área da ciência computacional que busca a melhoria na solução de um processo, e cujo comportamento pode ser descrito por uma função, denominada “função objetivo”, que traduz este comportamento em um número.

Na sequência estão listados um conjunto de trabalhos pertinentes ao desenvolvimento do algoritmo de otimização desta tese.

Um processo de otimização para processos de produção de biodiesel foi aplicado por Vicente *et al.* (1998) desenvolvendo uma aplicação com a metodologia de curva de resposta e planejamento fatorial, desenvolvido originalmente por Box (1951) *apud* Vicente *et al.* (1998). Por meio dessa metodologia foram estudados diferentes tipos de catalisadores, tanto heterogêneos como homogêneos e temperaturas de reação, usando óleo de girassol como matéria-prima. Temperatura e concentração de catalisador tiveram uma influência positiva na resposta, sendo os efeitos da concentração mais influentes que os da temperatura. Como resultado tem-se um modelo de segunda ordem capaz de prever a conversão como função destas duas variáveis. Deste modo, pode-se definir o ponto ótimo para a operação do sistema utilizando este modelo.

O trabalho de Samed (2004) relata que por volta da década de 50, houve o surgimento de algoritmos heurísticos, que tinham por objetivo realizar otimização baseada na simulação dos fenômenos biológicos. Estes algoritmos apresentam um caráter aleatório, que também está presente nos processos e eventos da natureza. O uso deste tipo de algoritmo é indicado a problemas em que a função objetivo não pode ser expressa, ou os

métodos tradicionais não se mostram apropriados e/ou não conseguem alcançar a convergência ao máximo ou mínimo global.

Os Algoritmos Genéticos (AG) foram criados por Holland (1975), estes buscam a otimização do problema em questão, da mesma forma que os indivíduos de uma população buscam melhor se adaptar ao ambiente em que vivem.

Michalewicz (1995) mostra que os problemas de otimização que utilizam o sistema de codificação real são mais precisos, consistentes e levam à convergência mais rapidamente.

O Algoritmo Politopo (AP) é um método numérico para otimização de problemas livres multidimensionais, pertencentes à classe mais geral de algoritmos de busca. Neste trabalho foi utilizado como um método auxiliar para direcionar e refinar a procura da solução ótima pelo AG. Este método, introduzido por Nelder e Mead (1965), não requer o cálculo de derivada e é adequado a problemas onde a função objetivo não está explícita, é muito complexa ou ambos.

O uso de AG em conjunto com outras técnicas de otimização tem sido observado em vários estudos, como o de Seetharamu (2004), onde foi combinado redes neurais artificiais com AG para otimizar a emissão compostos de carbono em moinhos de óleo de palma na Malásia. A rede neural prediz o comportamento do processo e o AG direciona a operação de modo a manter a emissão dentro dos limites permitidos.

Hu (2003) segue a mesma linha, introduzindo uma variável chamada caótica no AG, promovendo assim a hibridização e o incremento da eficiência do algoritmo. Os resultados mostram que a implementação desta variável realmente melhorou a convergência nos dois casos de estudo apresentados.

Plucenio *et al.* (2004), apresentou um AG modificado com o AP para a otimização da alocação de poços de produção de petróleo através da manipulação das variáveis de decisão, como a localização, a taxa de injeção e a taxa de produção dos poços visando aumentar o total de hidrocarbonetos recuperados. Os resultados mostram que a inclusão do AP contribui de maneira significativa na aceleração da velocidade de convergência.

Tsoulos (2008) apresenta uma série de modificações em um AG com codificação real, cuja tarefa é de localizar o mínimo global de funções multidimensionais. Essas modificações incluem um novo critério de parada, um novo mecanismo de mutação e uma aplicação periódica de um procedimento de busca local. As alterações propostas foram testadas em uma série de problemas de otimização. Os resultados mostram que estas modificações aumentaram significativamente a velocidade de convergência do algoritmo.

No trabalho de Gutiérrez *et al.* (2011) foi utilizado um algoritmo genético multi-objetivo com restrições e interligado com o simulador Aspen Plus para otimizar sistemas de destilação de Petlyuk, usando um modelo de design rigoroso para determinar o projeto com menor consumo de energia. Uma vez que o AG utilizado nesse trabalho não gerencia as penalidades, ele não apresenta os problemas de sintonia que podem levar convergência prematura, ou até a não convergência.

Os estudos realizados para misturas de hidrocarbonetos mostrou que a redução do consumo de energia chegou até a 20% frente aos resultados apresentados por Jiménez *et al.* (2003) para a mesma estrutura, mas com a alimentação sempre locada no meio do coluna pré-fracionadora. Os resultados mostram uma clara tendência de deslocamento do local de alimentação em função da natureza da mistura.

CAPÍTULO 3

3. LAYOUT DESENVOLVIDO

O layout desenvolvido na dissertação de Mariani (2007), que antecede e serve de base para o desenvolvimento deste trabalho, completa a lista de layouts descritos na seção 2.1.4.

O desenvolvimento deste layout pautou-se na necessidade de um processo base para a simulação, que fosse mais conhecido que os da literatura e apresentasse características que permitissem versatilidade e potencializassem os estudos de sensibilidade no simulador.

Levou-se em conta também que a maioria das configurações de processo encontradas baseava-se em modelos europeus ou americanos, os quais nem sempre se aplicam às realidades e características do Brasil. Sendo a grande diferença no álcool primário utilizado.

A Europa e os Estados Unidos têm a tendência de utilizar o metanol ao invés do etanol, uma vez que o metanol apresenta melhor viabilidade econômica e é facilmente adquirido naqueles mercados, já que este é produto originário do grande parque petroquímico instalado nestes países.

No Brasil, com o mercado sucro-alcooleiro em expansão, o etanol desponta como alternativa mais viável, tanto em termos de custo, quanto de toxicidade e potencial de poluição. Soma-se a isto o fato de que com o uso do etanol tem-se um combustível produzido completamente de fontes renováveis.

No entanto, a utilização do etanol leva a uma separação de fases mais lenta entre a glicerina e o biodiesel. Esta dificuldade não pôde ser deixada de lado durante o desenvolvimento do layout de processo.

Os dados referentes ao uso de metanol e sua diferença no que diz respeito ao tempo de separação estão presentes na literatura em Cadernos NAE (2005) e também foram observadas em visitas realizadas a plantas industriais em operação ou em fase de pré-operação.

Outro fator relevante é a determinação do catalisador mais apropriado. Dados da literatura e informações obtidas junto a indústrias, mostravam que os catalisadores básicos

tendiam a saponificar, gerando uma emulsão na saída do reator, que dificultava os processos posteriores de separação e purificação dos produtos e subprodutos.

Os estudos de bancada foram de fundamental importância para compreender a influência de todas estas variáveis no conjunto do processo produtivo e defini-las dentro de uma faixa de operação condizente com a realidade operacional.

Estes estudos tiveram por objetivo a obtenção de parâmetros operacionais do processo produtivo tendo, no início, o foco voltado para a reação propriamente dita.

Para estes estudos, definiu-se que a planta utilizaria como matéria-prima o óleo de soja. Dado que o estado do Paraná é um grande produtor desta oleaginosa e abriga um parque agroindustrial com diversas indústrias que a processam.

O óleo utilizado nestes experimentos foi cedido pela Cooperativa Agroindustrial Cocamar, empresa da região de Maringá, ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. Esta empresa forneceu óleo de soja de três etapas distintas do seu processamento: óleo bruto de soja, óleo degomado de soja e óleo neutro seco de soja.

O layout proposto a partir destes experimentos busca a versatilidade, uma vez que pretende viabilizar a utilização do etanol e/ou metanol na reação de transesterificação, que utiliza catálise ácida ou básica.

Os estudos de bancada realizados para o desenvolvimento deste layout estão descritos em detalhes em Mariani (2007).

Este layout apresenta um diferencial tecnológico quando comparado com aqueles encontrados na literatura e está alinhado às peculiaridades do cenário brasileiro, sendo versátil e utilizando tecnologias consagradas do mercado sucro-alcooleiro.

A inovação no processo advinda do mercado sucroalcooleiro é o uso de um evaporador, que promove a separação do álcool logo após a saída do reator. A utilização deste equipamento acelera o processo de separação do biodiesel da glicerina, viabilizando a separação por simples decantação e o uso do etanol na reação de transesterificação.

Os estudos de bancada indicaram que a retirada do álcool após a reação acelera o processo de separação por decantação em mais de 10 vezes, permitindo a implementação desta separação, de menor custo em se tratando de valor dos equipamentos e na sua operação.

O tratamento dos subprodutos não foi objeto de estudo deste layout, que está apresentado na Figura 08.

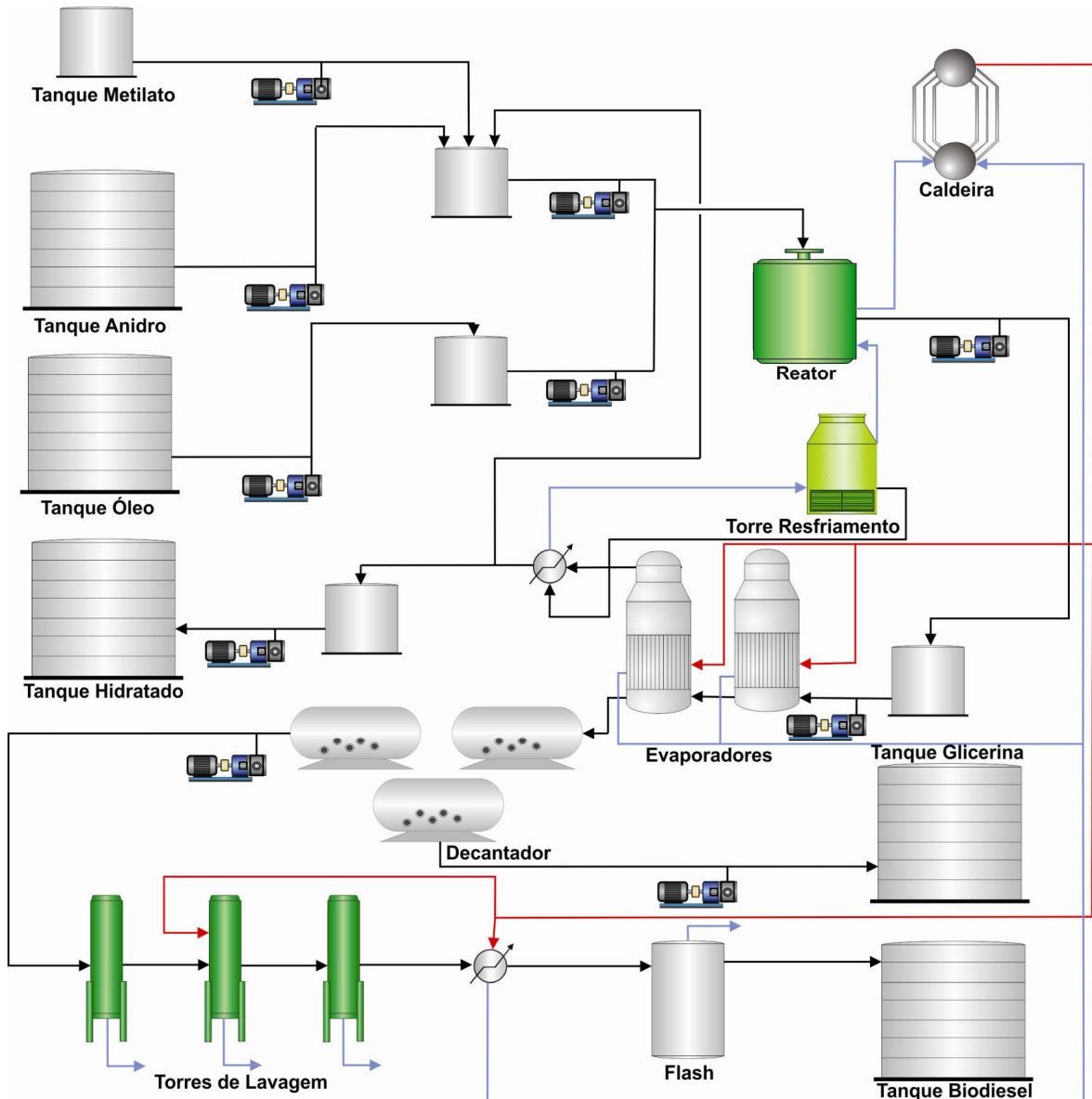


Figura 08: Fluxograma do layout desenvolvido para o processo produtivo

No layout proposto, a alimentação de óleo vegetal é feita diretamente no reator à temperatura ambiente, passando apenas por um tanque pulmão que tem a função de equalizar a vazão e garantir a qualidade da matéria-prima. Também é neste ponto do processo que amostragens podem ser realizadas.

O álcool anidro fresco proveniente da armazenagem é misturado em um tanque pulmão com álcool recuperado no evaporador, que está a uma temperatura por volta de 80°C, compondo assim a carga de etanol a uma temperatura em torno dos 40°C.

O álcool recuperado tem graduação alcoólica inferior à do anidro, porém substancialmente superior à especificação do álcool hidratado. Deste modo, a carga que efetivamente entra no reator tem baixa quantidade de água.

Antes deste álcool alimentar o reator, ele é misturado ao catalisador. Nos estudos foi utilizado um catalisador comercial básico, metilato de sódio, que mantém as características do hidróxido de sódio, porém reduz os íons livres na solução e, conseqüentemente a saponificação durante a reação.

Essa mistura é realizada em um tanque pulmão e depois de homogeneizada é alimentada no reator que opera com agitação moderada.

A função da agitação no processo de reação é apenas de homogeneizar o meio reativo, pois uma agitação muito vigorosa pode levar a formação de emulsão no reator, o que dificulta os processos de separação e purificação posteriores.

O reator batelada é operado à temperatura constante por volta de 30 °C e é encamisado, para que a água de resfriamento retire calor da mistura reacional mantendo a temperatura constante. O tempo de residência é de aproximadamente 60 minutos.

Na saída do reator tem-se um tanque pulmão, de onde será alimentado o evaporador, que opera de forma contínua, retirando o álcool da mistura pós-reacional por evaporação. O álcool recuperado é realimentado ao processo como descrito acima.

Os produtos de fundo do evaporador, que são compostos por biodiesel, glicerina, triglicerídeo não reagido, sabão, catalisador e água, são alimentados aos decantadores que promovem a separação entre o biodiesel, fase leve, e os demais produtos, como fase pesada.

Os decantadores operam em batelada, de forma alternada, e têm um tempo de residência de aproximadamente 180 minutos para promover a separação do biodiesel dos demais produtos. Este tempo de residência foi adotado, uma vez que cada batelada dura cerca de 60 minutos e no layout propôs-se três decantadores com capacidade idêntica a do reator. Logo se pode utilizar um tempo de decantação de 180 minutos, que garante a total separação do biodiesel da glicerina.

O biodiesel passa por uma sequência de colunas de lavagem para retirar algum traço de impurezas ou sabões que por ventura ficaram retidos e segue para um tanque de *flash*, que promove a secagem antes de enviá-lo ao tanque de produto.

Uma das colunas de lavagem operada aquecida com vapor saturado.

Antes deste tanque de produto especificado, tem-se um tanque medidor para retirada de amostras e verificação se o produto segue as especificações. Uma vez especificado, o combustível é enviado para o tanque de produto final e segue para a venda.

O álcool evaporado deve ser condensado para retornar ao processo, e para tanto, se utiliza água de resfriamento em um trocador tubular. É importante salientar que nem todo o álcool recuperado retorna ao processo, uma vez que isto resultaria em um acúmulo de água no meio reacional, o que é prejudicial aos processos de separação e purificação, afetando diretamente a qualidade do produto.

Esta água de resfriamento do condensador juntamente com aquela usada para resfriar a mistura reacional deve ser resfriada e, para isso, o processo utiliza uma torre para manter o circuito de água fechado. Deste modo, o processo só necessitará de água de reposição para a porção evaporada na torre de resfriamento.

Ainda no que se refere às utilidades, a planta apresenta uma caldeira de baixa pressão, que opera em torno de 10 bar, queimando óleo combustível e produzindo vapor saturado que é utilizado para aquecimento do biodiesel após a lavagem e no feixe tubular do evaporador.

Todo o vapor utilizado no processo é condensado e realimenta a caldeira, reduzindo a captação e tratamento de água para geração de vapor.

A glicerina bruta, retirada como produto de fundo dos decantadores é armazenada e vendida para tratamento e purificação por terceiros, uma vez que a purificação dos subprodutos não é o foco deste trabalho.

CAPÍTULO 4

4. DESENVOLVIMENTO

4.1. *Simulação e Modelagem*

Os primeiros passos na simulação são a escolha do pacote termodinâmico e das substâncias que estarão presentes no processo que será simulado.

Uma vez determinado os layouts produtivos, cada equipamento que compõem estes layouts foram simulados e validados quanto à sua representatividade dos processos produtivos reais. As moléculas das matérias-primas também tiveram sua representatividade avaliada.

4.1.1. Pacote Termodinâmico

O pacote termodinâmico utilizado na simulação foi o de NRTL, com o comportamento da fase vapor predito por Peng Robinson.

Estes pacotes foram escolhidos por não apresentarem nenhuma restrição quanto à predição dos compostos presentes na simulação e, além disso, apresentarem boa representatividade com relação a compostos alcoólicos, como pode ser observado no trabalho de Marquini *et al.* (2007) e na simulação de compostos envolvidos na produção de biodiesel descritos em Santana (2008) e Peña *et al.* (2010).

4.1.2. Caracterização dos Compostos

Em uma simulação são escolhidos todos os produtos que serão utilizados para representar o comportamento do processo. Estes produtos geralmente fazem parte do vasto banco de dados de substâncias do simulador.

Entretanto, não foi encontrado no banco de dados do simulador uma substância que pudesse representar as características dos óleos vegetais comumente utilizados no processamento de biodiesel. Assim, se fez necessária a inclusão no simulador de uma nova substância.

As substâncias que não fazem parte do banco de dados do simulador e são inseridas no mesmo se denominam substâncias hipotéticas.

Para se inserir uma substância hipotética no HYSYS é necessário conhecer algumas de suas propriedades, como temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e volume crítico (V_c), além de massa molar, massa específica do líquido, ponto de ebulição e fator acêntrico.

Também é possível inserir substâncias das quais não se conheçam estas propriedades, mas para isso, é necessário conhecer a estrutura molecular do composto em questão e utilizar o método da contribuição de grupos baseado no trabalho UNIFAC, desenvolvido por Fredenslud *et al* (1977).

Assim, foi utilizado o método da contribuição de grupos para inserção da substância que representasse os óleos vegetais no banco de dados de substâncias do HYSYS.

A molécula do óleo foi construída utilizando agrupamentos disponíveis no banco de dados do simulador. Grupamentos que juntos representam a estrutura química da molécula do óleo.

Cada um destes grupamentos está disponível na opção UNIFAC *Component Builder* do simulador e tem suas propriedades individuais conhecidas.

A metodologia empregada no método da contribuição de grupos consiste que da união de grupamentos químicos constituintes da molécula tem-se a característica da molécula em si.

Estudos sobre métodos de contribuição de grupos têm se difundido no meio termodinâmico com o decorrer do tempo, impulsionados pela possibilidade de modelar interações moleculares cada vez mais complexas devido à popularização dos computadores (Constantinou e Gani, 1995).

A Figura 09 mostra o exemplo da construção da molécula de óleo de soja a partir da união de grupamentos conhecidos disponíveis no simulador que representam a estrutura molecular deste óleo.

Os resultados descritos na seção 5.1 demonstram que a molécula simulada a partir desta metodologia representa a molécula de óleo de soja. A garantia desta representatividade se dá pela comparação das propriedades estimadas pelo simulador com as obtidas por análises experimentais.

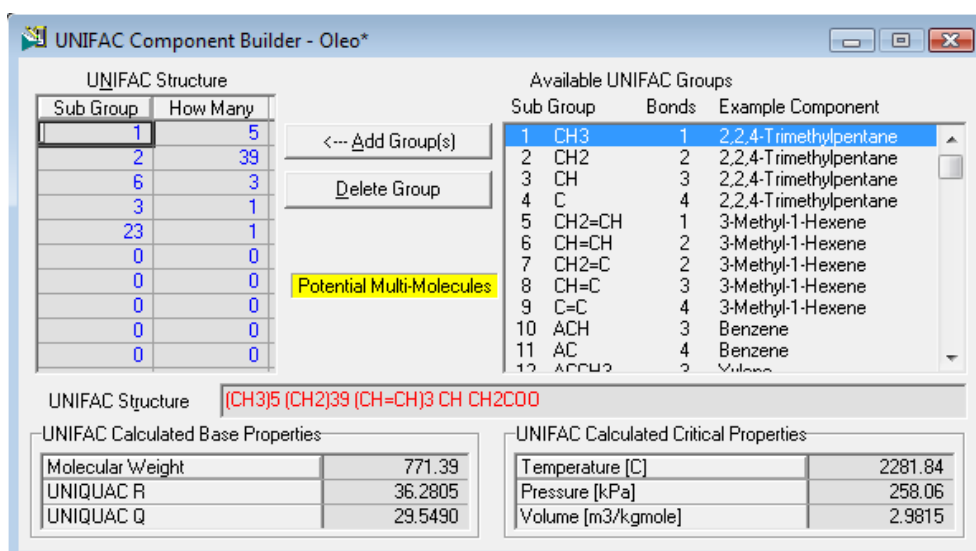


Figura 09: Construção da molécula de óleo

O intuito das simulações é prever o comportamento termodinâmico e fluidodinâmico das substâncias em cada uma das operações unitárias, para vários processos e matérias-primas, de modo que estes dados possam vir a ser utilizados pelo simulador de processos de produção de biodiesel que foi desenvolvido neste trabalho. Para tanto, uma alternativa seria montar todas as moléculas das possíveis matérias-primas utilizando a técnica da contribuição de grupos.

Esta abordagem, além de depender de muito tempo na construção de todas as moléculas, deixaria o sistema restrito caso um novo tipo de óleo fosse utilizado em algum dos layouts que podem ser simulados.

Para evitar que o software tivesse esta restrição, as características dos óleos foram estudadas e foi percebido que cada óleo é composto por ácidos graxos livres, presentes em cada tipo de óleo em certas proporções. O óleo de algodão, por exemplo, é a composição de 57,4% de ácido graxo linoléico, 28,7% de palmítico, 13,0% de oléico e 0,9% de esteárico. Com isso percebeu-se que não era necessário montar todas as moléculas dos óleos, mas apenas as moléculas dos ácidos graxos que compõem tais óleos.

Isto torna a simulação mais genérica e aumentou a flexibilidade no uso do simulador, uma vez que é necessário simplesmente informar qual o percentual de cada ácido graxo livre contido na molécula do óleo que se deseja simular.

Assim, a simulação pode ser efetuada para qualquer óleo que tenha a composição de ácidos graxos conhecidos, inclusive aqueles que ainda não são utilizados atualmente.

Utilizando o método da contribuição de grupos foram construídas substâncias hipotéticas que representam a molécula de cada tipo de ácido graxo.

Para a construção das moléculas dos ácidos graxos utilizou-se o trabalho de Singh (2010), que descreve em tabelas as informações sobre os ácidos graxos livres e suas composições em cada um dos óleos.

A Tabela 05 descreve a estrutura química dos ácidos graxos mais comuns, que foram inseridos no simulador.

Tabela 05: Estrutura química dos ácidos graxos

Nome Ácido Graxo	Nome Usual Ácido Graxo	Estrutura	Fórmula
Láurico	Dodecanoíco	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	Tetradecanoíco	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmítico	Hexadecanoíco	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Esteárico	Octadecanoíco	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Oléico	Octadecadienoíco	18:1	$C_{18}H_{32}O_2$
Linoléico	cis-9, cis-12, cis15-Octadecatrienoíco	18:2	$C_{18}H_{30}O_2$
Araquídico	Eicosanoíco	18:3	$C_{20}H_{40}O_2$
Beénico	Docosanoíco	20:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Erucle	Docosenoíco	22:1	$C_{32}H_{42}O_2$
Lignocérico	Tetracosanoíco	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$

Fonte: Singh (2010)

A Tabela 06 apresenta o percentual de cada ácido graxo livre em cada tipo de matéria-prima.

Tabela 06: Percentual de ácidos graxos em cada tipo de óleo

Óleo	12:0	14:0	14:1	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	18:4	20:0	20:1	22:0	22:1	24:0	outro
Algodão				28.7		0.9	13	57.4								
Tabaco		0.09		11	0.2	3.34	14.5	69.5	0.69							0.69
Colza				3.5		0.9	64.1	22.3	8.2							
Girassol				7.3		1.9	13.6	77.2								
Gergelim				13.1		3.9	52.8	30.2								
Linhaça				5.1	0.3	2.5	18.9	18.1	55.1							
Palma				42.6	0.3	4.4	40.5	0.2	1.1							
Milho				11.8		2	24.8	61.3		0.3						
Gordura		2.73	0.5	23	2.86	19.4	41.6	3.91	0.49	0.36	0.14	0.33				
Soja				13.9	0.3	2.1	23.2	56.2	4.3				2.7		1.3	
Amendoim				11.4		2.4	48.3	32	0.9	4						
Babaçú	48	16		10			14									5
Mamona				1.1		3.1	4.9	1.3								89.6
Papoula				12.6	0.1	4	22.3	60.2	0.5							
Azeite de Oliva				5	0.3	1.6	71.7	17.6		0.8						

Fonte: Singh (2010)

Com base nessas informações, define-se o percentual de cada ácido graxo na corrente simulada e o software é capaz de compor a molécula no HYSYS, permitindo a utilização do software para quaisquer tipos de óleos, inclusive os que não são utilizados atualmente.

4.1.3. Estudo das Operações Unitárias

Cada operação unitária que compõe o layout produtivo foi estudada separadamente no HYSYS, com o objetivo de determinar se a simulação é representativa do processo real.

Nem todas as operações unitárias estudadas estão descritas nesta Tese. As mais relevantes do layout desenvolvido neste trabalho foram escolhidas e estas estão descritas em detalhes na sequência.

4.1.3.1. Reação

O estudo de validação teve seu início pela operação de reação.

Para a escolha do reator na paleta de operações do HYSYS selecionou-se a opção *General Reactors* e nas opções de tipos específicos de reatores selecionou-se *Conversion Reactor*. Este então foi adicionado ao ambiente de simulação e realizou-se as inserções de dados necessários, como as reações e sua estequiometria.

Uma vez definidas as espécies participantes da reação e seus coeficientes estequiométricos, o simulador realiza uma avaliação do balanço estequiométrico da reação de transesterificação e os dados sobre conversão teórica são inseridos conforme demonstrado pelas Figuras 10 e 11.

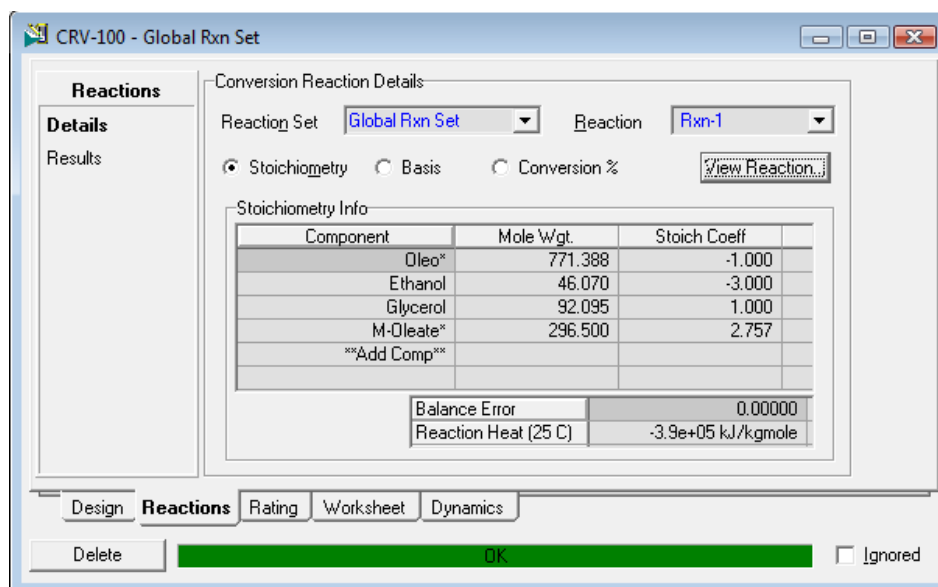


Figura 10: Balanço da reação de transesterificação

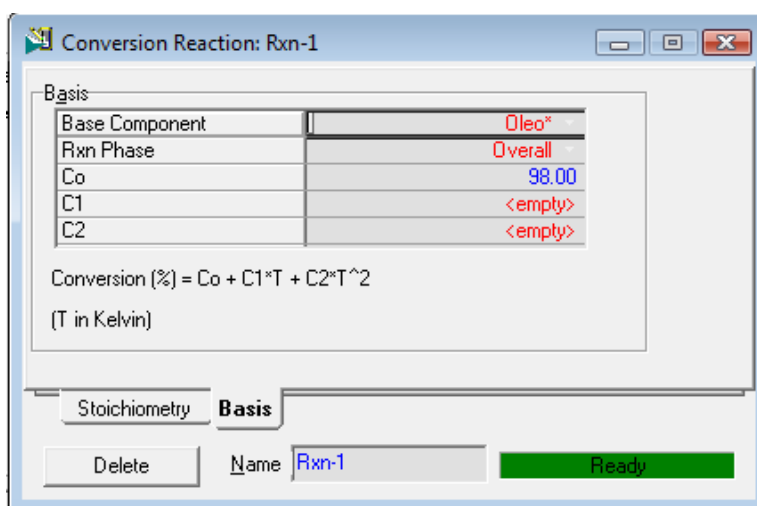


Figura 11: Conversão teórica da reação de transesterificação

No caso estudado foi utilizado o metiloleato, substância presente no banco de dados de propriedades termodinâmicas do HYSYS, que teve algumas de suas propriedades alteradas, uma vez que se utiliza álcool etílico e não metílico na reação. As alterações destas propriedades foram realizadas para que esta molécula fosse mais representativa frente aos dados experimentais.

As propriedades alteradas foram a massa molecular, densidade do líquido ideal e ponto de bolha. Cabe salientar que as alterações tiveram o objetivo de ajustar parâmetros e não de modificar a molécula estruturalmente.

A conversão teórica da reação foi determinada em 98%. Este valor se baseou em dados de conversão encontrados na literatura nos trabalhos de Zhang *et al.* (2003a) e Ferrari *et al.* (2005). No entanto, esta conversão pode variar para cada layout, de acordo com as informações obtidas na literatura ou em dados colhidos na indústria.

Os resultados obtidos pela simulação da reação com o arranjo descrito anteriormente estão demonstrados nas Tabelas 07 a 09.

Nestas tabelas, pode-se observar que as especificações da mistura pós-reacional em termos de concentração de produtos e reagentes estão de acordo com os dados de Ferrari *et al.* (2005), quando adotadas as mesmas condições de temperatura, pressão e vazão descrita neste trabalho.

Os dados de propriedades das correntes previstos pelo simulador também condizem com o observado nos trabalhos de Zhang *et al.* (2003a) e Ferrari *et al.* (2005).

Tabela 07: Condições de processo das correntes envolvidas na reação

Worksheet	Name	etox	oleo	Mistura Pós-Re.	Retirada	energia
Conditions	Vapour	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	<empty>
Conditions	Temperature [C]	38.96	25.00	28.00	28.00	<empty>
Properties	Pressure [kPa]	101.3	101.3	101.3	101.3	<empty>
Composition	Molar Flow [kgmole/h]	18.20	2.764	20.31	0.0000	<empty>
Composition	Mass Flow [kg/h]	845.0	2132	2977	0.0000	<empty>
PF Specs	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	1.045	2.260	3.343	0.0000	<empty>
PF Specs	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2.715e+005	-1.329e+006	-4.953e+005	-2.491e+005	<empty>
PF Specs	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	-12.95	1575	65.48	146.0	<empty>
PF Specs	Heat Flow [kJ/h]	-4.943e+006	-3.674e+006	-1.006e+007	0.0000	-1.441e+006

Tabela 08: Propriedades das correntes envolvidas na reação

Worksheet	Name	etox	oleo	Mistura Pós-Re.	Retirada
Conditions	Vapour Fraction	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
Conditions	Temperature [C]	38.961	25.000	28.000	28.000
Properties	Pressure [kPa]	101.32	101.32	101.32	101.32
Composition	Actual Vol. Flow [m3/h]	1.0806	2.2602	3.3301	0.00000
Composition	Mass Enthalpy [kJ/kg]	-5849.7	-1723.4	-3378.8	-4414.2
PF Specs	Mass Entropy [kJ/kg-C]	-0.27908	2.0422	0.44673	2.5866
PF Specs	Molecular Weight	46.417	771.39	146.59	56.428
PF Specs	Molar Density [kgmole/m3]	16.847	1.2228	6.0986	4.2097e-002
PF Specs	Mass Density [kg/m3]	781.98	943.26	893.98	2.3754
PF Specs	Std Ideal Liq Mass Density [kg/m3]	808.97	943.25	890.63	821.00
PF Specs	Liq Mass Density @Std Cond [kg/m3]	803.71	943.26	905.02	891.43
PF Specs	Molar Heat Capacity [kJ/kgmole-C]	155.74	1203.8	321.77	83.813
PF Specs	Mass Heat Capacity [kJ/kg-C]	3.3553	1.5606	2.1951	1.4853
PF Specs	Thermal Conductivity [W/m-K]	0.15668	0.17166	0.14413	1.2851e-002
PF Specs	Viscosity [cP]	0.75429	389.66	7.2934	1.8865e-003
PF Specs	Surface Tension [dyne/cm]	2319.9	-8.8143e-002	2355.0	<empty>
PF Specs	Specific Heat [kJ/kgmole-C]	155.74	1203.8	321.77	83.813
PF Specs	Z Factor	2.3177e-003	3.3427e-002	6.6355e-003	0.96129
PF Specs	Vap. Frac. (molar basis)	0.00000	0.00000	0.00000	1.0000
PF Specs	Vap. Frac. (mass basis)	0.00000	0.00000	0.00000	1.0000
PF Specs	Vap. Frac. (Volume Basis)	0.00000	0.00000	0.00000	1.0000
PF Specs	Molar Volume [m3/kgmole]	5.9358e-002	0.81779	0.16397	23.755
PF Specs	Act. Gas Flow [ACT_m3/h]	<empty>	<empty>	<empty>	0.00000
PF Specs	Act. Liq. Flow [m3/s]	3.0016e-004	6.2785e-004	9.2502e-004	<empty>
PF Specs	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	1.0514	2.2602	3.2894	0.00000
PF Specs	Std. Gas Flow [STD_m3/h]	430.44	65.350	480.19	0.00000
PF Specs	Watson K	10.679	14.679	11.032	11.079
PF Specs	Kinematic Viscosity [cSt]	0.96460	413.10	8.1583	0.79418
PF Specs	Cp/Cv	1.1038	1.0070	1.1031	1.1295
PF Specs	Lower Heating Value [kJ/kgmole]	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
PF Specs	Mass Lower Heating Value [kJ/kg]	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
PF Specs	Liquid Fraction	1.0000	1.0000	1.0000	0.00000
PF Specs	Partial Pressure of CO2 [kPa]	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
PF Specs	Avg. Liq. Density [kgmole/m3]	17.429	1.2228	6.0758	14.550
PF Specs	Heat Of Vap. [kJ/kgmole]	1.5774e+005	99675	5.1433e+005	39435
PF Specs	Mass Heat Of Vap. [kJ/kg]	3398.3	129.22	3508.7	698.86

Tabela 09: Composições das correntes envolvidas na reação

Worksheet		etox	oleo	istura Pós-Reactor	Retirada
Conditions	H2O	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Glycerol	0.0011	0.0000	0.1347	0.0000
Properties	Oleo*	0.0005	1.0000	0.0027	0.0143
	M-Oleate*	0.0005	0.0000	0.3693	0.0000
Composition	Ethanol	0.9691	0.0000	0.4673	0.9857
PF Specs	NaOH	0.0288	0.0000	0.0259	0.0000

Uma vez finalizado o estudo da operação unitária de reação, a operação estudada foi a evaporação na saída do reator.

4.1.3.2. Evaporação

A paleta de equipamentos do HYSYS não apresenta a operação unitária de evaporação. Deste modo, para simular o Evaporador de Roberts proposto no layout desenvolvido, utilizou-se um Trocador de Calor seguido de Tanque de *Flash*, presentes na paleta de equipamentos.

Na Figura 12 é apresentado o esquema de funcionamento de um Evaporador de Roberts (a) e como este foi representado no simulador HYSYS (b).

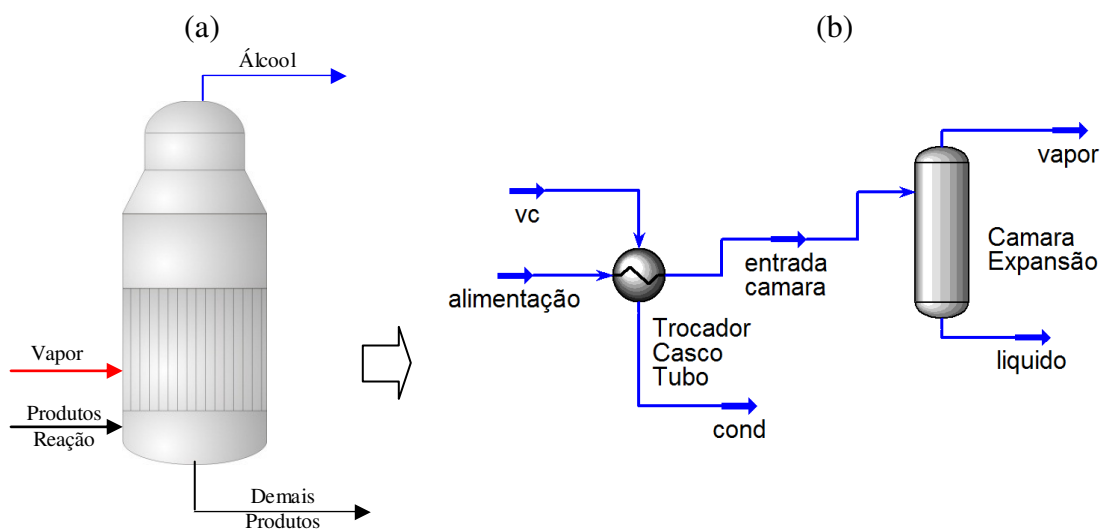


Figura 12: Comparação entre o evaporador e a sua representação no HYSYS

O arranjo representado foi escolhido para o evaporador, pois este tem uma região de troca térmica entre o líquido a ser concentrado, que se localiza em um feixe tubular, e o vapor saturado que percola este feixe. Acima do feixe tem-se uma câmara de expansão que permite a vaporização do solvente do soluto. No caso, a vaporização do álcool do restante dos produtos da reação.

O arranjo aqui apresentado para a simulação foi anteriormente estudado e validado com dados reais de processo. A validação ocorreu utilizando o HYSYS na simulação da área de evaporação de uma planta para produção de álcool anidro e hidratado descrito no trabalho de Righetto (2008). Os resultados obtidos com a simulação e demonstrados comprovam que a utilização deste arranjo representa o comportamento real do sistema.

Esta representatividade permitiu estudar a vazão ótima de vapor, que leva a máxima recuperação de etanol sem arraste de biodiesel ou óleo vegetal não reagido.

A recuperação do álcool em excesso após a reação e sua realimentação no reator juntamente com alimentação fresca foi também modelada, bem como a influência da concentração alcoólica da carga de álcool no rendimento da reação e na formação de impurezas.

A porcentagem de etanol recuperado se mostrou de grande importância para a viabilidade econômica da planta. A capacidade de avaliação de seus parâmetros de mistura com a alimentação fresca de álcool anidro demonstrou ainda mais a importância da simulação do processo.

Os resultados obtidos para a simulação da evaporação estão demonstrados nas Tabelas 10 a 12.

Os dados das condições de processamento que aparecem na Tabela 10 mostram o consumo de vapor necessário para promover a separação do álcool não reagido do resto da mistura reacional. A retirada do álcool é fundamental para aumentar a eficiência dos processos de purificação que ocorrerão na sequência.

Tabela 10: Condições de processo das correntes da evaporação

Worksheet	Name	entrada camara	liquido	vapor
Conditions	Vapour	0.4439	0.0000	1.0000
Properties	Temperature [C]	157.8	157.8	157.8
Composition	Pressure [kPa]	50.00	50.00	50.66
PF Specs	Molar Flow [kgmole/h]	20.31	11.29	9.015
	Mass Flow [kg/h]	2977	2543	433.8
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	3.343	2.802	0.5402
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-4.349e+005	-5.996e+005	-2.285e+005
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	293.2	400.2	159.1
	Heat Flow [kJ/h]	-8.832e+006	-6.772e+006	-2.060e+006

A Tabela 11 mostra que o uso do evaporador promove a retirada quase que completa do álcool em excesso no meio reacional.

Tabela 11: Composições das correntes da evaporação

Worksheet		entrada camara	liquido	vapor
Conditions	H2O	0.0000	0.0000	0.0000
Properties	Glycerol	0.1347	0.2391	0.0040
Composition	Oleo*	0.0027	0.0034	0.0019
PF Specs	M-Oleate*	0.3693	0.6626	0.0020
	Ethanol	0.4673	0.0485	0.9921
	NaOH	0.0259	0.0465	0.0000

Na Tabela 12 estão demonstradas em detalhes todas as propriedades das correntes do processo de evaporação.

Tabela 12: Propriedades das correntes da evaporação

Worksheet	Name	entrada camar	liquido	vapor
Conditions	Vapour Fraction	0.44390	0.00000	1.00000
	Temperature [C]	157.83	157.83	157.84
Properties	Pressure [kPa]	50.000	50.000	50.662
Composition	Actual Vol. Flow [m3/h]	645.17	2.9216	633.82
PF Specs	Mass Enthalpy [kJ/kg]	-2966.8	-2662.7	-4749.5
	Mass Entropy [kJ/kg-C]	2.0002	1.7771	3.3055
	Molecular Weight	146.59	225.19	48.119
	Molar Density [kgmole/m3]	3.1478e-002	3.8656	1.4223e-002
	Mass Density [kg/m3]	4.6143	870.48	0.68441
	Std Ideal Liq Mass Density [kg/m3]	890.63	907.53	802.97
	Liq Mass Density @Std Cond [kg/m3]	905.02	1010.7	811.09
	Molar Heat Capacity [kJ/kgmole-C]	350.26	557.75	90.319
	Mass Heat Capacity [kJ/kg-C]	2.3894	2.4768	1.8770
	Thermal Conductivity [W/m-K]	<empty>	0.11047	2.3542e-002
	Viscosity [cP]	<empty>	1.1601	9.6862e-003
	Surface Tension [dyne/cm]	<empty>	3041.1	<empty>
	Specific Heat [kJ/kgmole-C]	350.26	557.75	90.319
	Z Factor	<empty>	3.6097e-003	0.99401
	Vap. Frac. (molar basis)	0.44390	0.00000	1.0000
	Vap. Frac. (mass basis)	0.14571	0.00000	1.0000
	Vap. Frac. (Volume Basis)	0.16162	0.00000	1.0000
	Molar Volume [m3/kgmole]	31.768	0.25869	70.306
	Act. Gas Flow [ACT_m3/h]	<empty>	<empty>	633.82
	Act. Liq. Flow [m3/s]	8.1156e-004	8.1156e-004	<empty>
	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	3.2894	2.5163	0.53482
	Std. Gas Flow [STD_m3/h]	480.19	267.03	213.16
	Watson K	11.032	11.322	10.789
	Kinematic Viscosity [cSt]	<empty>	1.3327	14.153
	Cp/Cv	1.0110	1.0151	1.1046
	Lower Heating Value [kJ/kgmole]	<empty>	<empty>	<empty>
	Mass Lower Heating Value [kJ/kg]	<empty>	<empty>	<empty>
	Liquid Fraction	0.55610	1.0000	0.00000
	Partial Pressure of CO2 [kPa]	0.00000	0.00000	0.00000
	Avg. Liq. Density [kgmole/m3]	6.0758	4.0301	16.687
	Heat Of Vap. [kJ/kgmole]	5.1722e+005	8.4383e+005	48184
	Mass Heat Of Vap. [kJ/kg]	3528.4	3747.2	1001.3

4.1.3.3. Decantação

A simulação da operação de decantação se apresentou como uma etapa delicada do trabalho, uma vez que deveria representar um conjunto de decantadores que operavam cada um em batelada, mas que em conjunto operam de modo contínuo.

Soma-se a isso o fato do simulador representar apenas processos contínuos. Além deste detalhe, o modo com que a separação deveria ser representada leva em conta características termodinâmicas e de solubilidade dos produtos envolvidos. Estas especificações foram analisadas por meio de testes de sensibilidade na operação descrita na paleta do HYSYS como *Component Splitter*.

No *Component Splitter* as frações da mistura separada foram ajustadas no HYSYS de modo a atender as restrições termodinâmicas do processo pertinentes ao pacote termodinâmico utilizado.

A utilização desta operação teve êxito, pois os resultados demonstrados na simulação estão alinhados aos obtidos nos testes de bancada e na literatura.

Os resultados obtidos para a simulação da decantação estão demonstrados nas Tabelas 13 a 15.

Como demonstrados nos dados das tabelas, o uso da decantação sem presença significativa de álcool permite a separação completa do biodiesel dos subprodutos da reação.

As propriedades das correntes após a decantação condizem com os dados do trabalho de Garner (2005).

Tabela 13: Condições de processo das correntes da decantação

Worksheet	Name	Mistura p/ Dec.	biodiesel	glicerina + agua
Vapour		0.0000	0.0000	0.6135
Conditions	Temperature [C]	161.6	106.0	298.8
Properties	Pressure [kPa]	50.62	101.3	101.3
Composition	Molar Flow [kgmole/h]	11.27	7.335	3.930
PF Specs	Mass Flow [kg/h]	2544	2175	368.8
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	2.802	2.480	0.3221
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-5.987e+005	-6.791e+005	-4.488e+005
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	407.7	420.7	296.5
	Heat Flow [kJ/h]	-6.745e+006	-4.981e+006	-1.764e+006

Tabela 14: Composições das correntes da decantação

Worksheet		Mistura p/ Dec.	biodiesel	glicerina + agua
Conditions	H2O	0.0000	0.0000	0.0000
Properties	Glycerol	0.2402	0.0000	0.6884
Composition	Oleo*	0.0035	0.0000	0.0101
PF Specs	M-Oleate*	0.6644	1.0000	0.0381
	Ethanol	0.0453	0.0000	0.1298
	NaOH	0.0466	0.0000	0.1336

Tabela 15: Propriedades das correntes da decantação

Worksheet	Name	Mistura p/ Dec.	biodiesel	glicerina + agua
	Vapour Fraction	0.00000	0.00000	0.61355
Conditions	Temperature [C]	161.62	106.00	298.77
Properties	Pressure [kPa]	50.620	101.32	101.32
Composition	Actual Vol. Flow [m3/h]	2.9309	2.6823	111.70
PF Specs	Mass Enthalpy [kJ/kg]	-2651.8	-2290.3	-4783.3
	Mass Entropy [kJ/kg-C]	1.8057	1.4189	3.1605
	Molecular Weight	225.79	296.50	93.830
	Molar Density [kgmole/m3]	3.8436	2.7344	3.5189e-002
	Mass Density [kg/m3]	867.83	810.75	3.3018
	Std Ideal Liq Mass Density [kg/m3]	907.68	876.88	1144.8
	Liq Mass Density @Std Cond [kg/m3]	1012.1	877.41	1240.4
	Molar Heat Capacity [kJ/kgmole-C]	561.88	658.45	239.96
	Mass Heat Capacity [kJ/kg-C]	2.4886	2.2207	2.5575
	Thermal Conductivity [W/m-K]	0.10981	8.9215e-002	<empty>
	Viscosity [cP]	1.1076	1.6536	<empty>
	Surface Tension [dyne/cm]	3014.8	300.29	<empty>
	Specific Heat [kJ/kgmole-C]	561.88	658.45	239.96
	Z Factor	3.6434e-003	1.1755e-002	<empty>
	Vap. Frac. (molar basis)	0.00000	0.00000	0.61355
	Vap. Frac. (mass basis)	0.00000	0.00000	0.59616
	Vap. Frac. (Volume Basis)	0.00000	0.00000	0.60118
	Molar Volume [m3/kgmole]	0.26018	0.36571	28.418
	Act. Gas Flow [ACT_m3/h]	<empty>	<empty>	<empty>
	Act. Liq. Flow [m3/s]	8.1414e-004	7.4509e-004	4.3163e-005
	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	2.5131	2.4786	0.29732
	Std. Gas Flow [STD_m3/h]	266.36	173.42	92.934
	Watson K	11.324	11.786	8.8881
	Kinematic Viscosity [cSt]	1.2762	2.0396	<empty>
	Cp/Cv	1.0150	1.1145	1.0237

4.1.4. Modelagem

A predição do comportamento fluidodinâmico e termodinâmico é dada pelo simulador HYSYS. Nesse simulador é realizada a simulação rigorosa do processo em estudo e o comportamento e interações entre os componentes é predita.

Os resultados das seções anteriores comprovam que tal predição representa o comportamento real do processo.

Como exposto na seção 4.1.1, o pacote termodinâmico utilizado na simulação foi o de NRTL, com o comportamento da fase vapor predito por Peng Robinson.

A equação de Peng-Robinson descrita em Peng and Robinson (1976), é a mais conhecida das mudanças feitas para a equação Soave Redlich-Kwong, que recalcula e propõe uma nova variação no volume.

Na sequência tem-se a equação de Peng-Robinson.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (01)$$

Sendo

$$a = \alpha \cdot a_c \quad (02)$$

$$a_c = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (03)$$

$$\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad (04)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (05)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (06)$$

Onde: T_r : temperatura reduzida;

T_c : temperatura crítica;

P_c : pressão crítica;

ω : fator acêntrico;

R é a constante dos gases perfeitos;

A equação de NRTL é um modelo de coeficiente de atividade que correlaciona os coeficientes de atividade γ_i de um composto i com a sua fração molar x_i na fase líquida em causa. O conceito de NRTL é baseado na hipótese de Wilson, onde a concentração local em torno de uma molécula é diferente da concentração em massa. Esta diferença se dá entre a energia de interação da molécula central com as moléculas de sua própria espécie G_{ii}^E e com as moléculas do outro tipo G_{ij}^E . A diferença de energia também apresenta uma aleatoriedade a nível local molecular.

Os parâmetros NRTL para coeficientes de atividade são determinados a partir de dados experimentais de equilíbrio de fase (líquido-vapor, líquido-líquido, sólido-líquido).

A equação de NRTL, segundo Prausnitz et al (1968) é demonstrada na sequência.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \quad (07)$$

Sendo

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (08)$$

$$\ln G_{ij} = -\alpha \cdot \tau_{ij} \quad (09)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (10)$$

Onde α e Δg_{ij} : parâmetros termodinâmicos;

T : temperatura na condição de estudo;

R é a constante dos gases perfeitos;

Acoplando as Equações (1) e (7) tem-se a função que determina o comportamento termodinâmico do processo simulado.

O acoplamento está demonstrado na Equação (11) e tem sua solução pelo simulador HYSYS.

$$f(x_i, T_i, V_i) = \left\{ \begin{array}{l} P = \frac{R.T}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \\ \frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \end{array} \right. \quad (11)$$

Com base nesta função será realizada a otimização operacional dos processos de produção de biodiesel.

4.2. Desenvolvimento do Simulador

Um dos objetivos deste trabalho é o desenvolvimento de um software, que trabalhe paralelamente a um simulador comercial de processos químicos e petroquímicos, com o intuito de simular e otimizar processos industriais de produção de biodiesel.

Este software deve fazer uso das já amplamente consolidadas correlações de equilíbrio termodinâmico presentes no simulador, e deve proceder à otimização do processo simulado.

Assim, quando operado junto com o simulador de processos, será capaz de avaliar e melhorar o desempenho de plantas, otimizando as condições de processamento.

O desenvolvimento é voltado para análises com o processo em regime permanente, mas pode ainda avaliar o processo em condições de partidas e paradas, fornecendo informações para tomada de decisão, com o intuito de reduzir os custos e conseqüentemente elevar o rendimento operacional e econômico desta atividade.

Esta ferramenta ainda tem o objetivo de ser adaptável e capaz de reconhecer as especificidades de cada planta industrial que nela será simulada.

4.2.1. Ferramentas Computacionais

No desenvolvimento do software foram utilizados três recursos computacionais distintos:

- Um simulador comercial consagrado no mercado químico e petroquímico, o simulador HYSYS;
- As ferramentas para desenvolvimentos de saídas visuais da ILOG;
- Uma suíte de desenvolvimento que servisse como interface para estas duas soluções e permitisse desenvolvimentos específicos, o *Visual Studio 2008*.

Como ponto forte de cada ferramenta pode-se listar:

- **HYSYS:**
 - Pacotes termodinâmicos;
 - Predição de propriedades;
 - Comportamento fluidodinâmico.

- **ILOG:** - Facilidade na construção de interfaces;
- Redução no tempo de desenvolvimento.
- **Visual Studio:** - Comunicação com as demais ferramentas;
- Facilidade na construção de algoritmos;
- Integração com outros suites e padronização Microsoft.

4.2.1.1. HYSYS

O grande desafio no desenvolvimento do software, era o de prever o comportamento termodinâmico e fluidodinâmico dos processos que podem ser simulados e otimizados e determinar os limites e as factibilidades físicas das soluções matemáticas encontradas.

Construir modelos termodinâmicos e fluidodinâmicos por si só já é um trabalho considerável e, portanto, optou-se por utilizar modelos já consagrados e disponíveis nos simuladores comerciais de mercado. Assim, o HYSYS foi escolhido para ser o simulador comercial em uso neste trabalho devido a sua capacidade de realizar esta tarefa e pelo *know-how* nesta ferramenta.

O HYSYS é a ferramenta de modelagem de processos com histórico comprovado de benefícios econômicos em engenharia de processos. Com ele se tem a oportunidade de realizar simulações rigorosas que atendam a realidade de variados tipos de processo.

Ele tem algumas interfaces de desenvolvimento e comunicação com as demais soluções, como planilhas em Excel e Linguagens de Programação, permitindo que os resultados de simulações completas, de equipamentos isolados ou grupo de equipamentos sejam compartilhadas e utilizadas em desenvolvimentos específicos, como o que se propõe neste trabalho.

Com a disponibilidade de ferramentas deste tipo pode-se projetar uma mudança de paradigma de um ambiente de soluções não integradas, característico da atividade da Engenharia de Processos Químicos, para um ambiente dinâmico de troca de informações.

Um dos objetivos da utilização do simulador HYSYS no mercado é servir como base para a integração para softwares de engenharias.

A utilização do mesmo modelo termodinâmico propicia um ambiente comum de trabalho para problemas de projetos e controle do processo, possibilitando ainda:

- Modelagem e sequenciamento de processos em batelada;
- Modelos de partidas e paradas de plantas de processo;
- Otimização do volume de equipamentos;
- Dimensionamento de utilidades (vapor, água).

O simulador HYSYS possui um banco de dados que permite fazer:

- Simulação estática de processos;
- Simulação com sólidos;
- Simulação de processos petrolíferos;
- Regressão e ajuste de dados;
- Análise de sensibilidade e especificação de projeto;
- Otimização de processos;
- Uso de sub-rotinas para inserção de novos equipamentos e novos componentes;
- Simulação dinâmica.

Com estas características, o HYSYS se mostrou ser a melhor ferramenta de simulação adequada às necessidades do desenvolvimento deste trabalho.

A capacidade do HYSYS de comunicação com linguagens de programação foi fundamental, pois permitiu a integração do simulador com as rotinas de otimização e a interface de visualização desenvolvidas.

Assim o desenvolvimento no HYSYS foi modular, o que permitiu que se utilizasse o seu potencial de predição de comportamento termodinâmico e fluidodinâmico de maneira isolada ou em conjuntos de equipamentos e que estas informações fossem transmitidas para o algoritmo de otimização e visualização.

Os detalhes de funcionamento desta interface são descritos na seção 4.2.2.

4.2.1.2. Visual Studio

Visual Studio 2008 Team System é uma suíte integrada de ferramentas para todo o time de desenvolvimento, incluindo: arquitetos, engenheiros, desenvolvedores, analistas, *testers*, gerentes de projeto, e operações/infra-estrutura.

O Microsoft Visual Studio é um pacote de programas da Microsoft para a criação de software, especialmente dedicado ao framework .NET. Também é um grande produto de desenvolvimento na área web, usando a plataforma do ASP.NET. As linguagens com maior frequência nessa plataforma são: VB.NET e o C#. O Visual Studio 2008 possibilita que organizações de todos os tamanhos criem aplicativos.

Neste trabalho, este aplicativo foi utilizado por se tratar de uma suíte integrada, que como descrito, proporciona a integração com as demais soluções e softwares que foram escolhidos para este desenvolvimento.

Os produtos da ILOG, que foram utilizados para criação da interface, utilizam estas linguagens em sua base e foram determinantes na escolha do suíte como a solução de integração mais viável.

O mais interessante na utilização desta ferramenta neste trabalho é que ela faz a ponte entre o simulador comercial HYSYS e as ferramentas de visualização da ILOG. Sendo ainda capaz de permitir a codificação de rotinas de simulação e otimização próprias e a customização da solução.

A linguagem do Visual Studio que está sendo utilizada no desenvolvimento deste trabalho é o C#.

4.2.1.3. ILOG

No final dos anos 80, a ILOG inicia o desenvolvendo motores de otimização para resolução de diversos tipos de problemas de programação matemática e de lógicas de otimização.

O mercado principal no início era de motores de otimização, partes que eram utilizadas no desenvolvimento de aplicações maiores. Os clientes eram basicamente universidades e centros de pesquisa que utilizavam estas soluções para agilizar o desenvolvimento de produtos maiores e mais complexos, ou para ensino.

Ao longo dos anos e com o advento da computação orientada a objetos e interfaces mais apuradas, a ILOG começou a desenvolver produtos que permitissem uma visualização mais atraente dos resultados obtidos com suas rotinas de otimização.

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas as duas pontas das soluções da ILOG. Os motores de otimização foram utilizados para lidar com problemas específicos como sequenciamento de bateladas de decantação, tempo ótimo da batelada, entre outros e

também os visualizadores foram utilizados para desenvolver uma interface que permite ao usuário montar seu próprio layout de uma maneira rápida e simples.

A utilização destas ferramentas permitiu o desenvolvimento deste trabalho de acordo com o cronograma proposto e manteve o foco no desempenho do algoritmo de otimização e melhoria de seu desempenho.

4.2.2. Interação entre os Recursos

Sendo o HYSYS um simulador de processos químicos e petroquímicos e o ILOG um software para construção e visualização de processos, é necessário que estes sejam interligados para a criação do simulador de processos de produção de biodiesel. Para tanto, o Visual Studio foi utilizado como a interface entre estes recursos computacionais.

Como dito, o objetivo e diferencial deste trabalho é a unificação de diversos recursos computacionais disponíveis no mercado e compilação de suas características principais de modo a compor uma solução integrada de modelagem, simulação e posterior otimização para os diversos layouts produtivos próprios.

Para promover comunicação entre os recursos, utilizou-se o Visual Studio como elo entre o HYSYS e as soluções de visualização da ILOG.

A comunicação entre estes recursos se deu por meio das rotinas padrões de troca de informações de cada software, e posteriormente, realizou-se a configuração destas ligações.

Grande parte do trabalho consiste em determinar como cada uma das ferramentas se integra no ambiente Windows, fazendo uso dos arquivos com extensão DLL (*Dinamic Link Library*) nativos. Para tanto, os manuais e bom conhecimento das empresas desenvolvedoras de cada solução foram fundamentais na construção da solução.

A integração destas soluções foi desenvolvida, sendo o software codificado em C# na suíte do Visual Studio o centro das comunicações. Este software realiza a troca informações com o HYSYS e também com o visualizador da ILOG.

O funcionamento da solução se dá com o usuário inserindo os dados na interface de visualização desenvolvida a partir das soluções da ILOG. O dado inserido é transferido ao programa desenvolvido Visual Studio, que analisa se este deve ser enviado a algumas das rotinas internas de cálculo de balanço codificadas na linguagem ou se deverá ser encaminhada ao HYSYS, para que componha juntamente com as demais informações os

dados necessários para a predição do comportamento fluidodinâmico e termodinâmico no simulador.

Os resultados oriundos do HYSYS retornam ao software, que juntamente com cálculos realizados nas rotinas internas de balanço compõem os resultados da simulação, apresentados ao usuário pela interface de visualização construída com a solução da ILOG.

O fluxograma descrito na Figura 13 demonstra como ocorre o fluxo de informação no software desenvolvido neste trabalho.

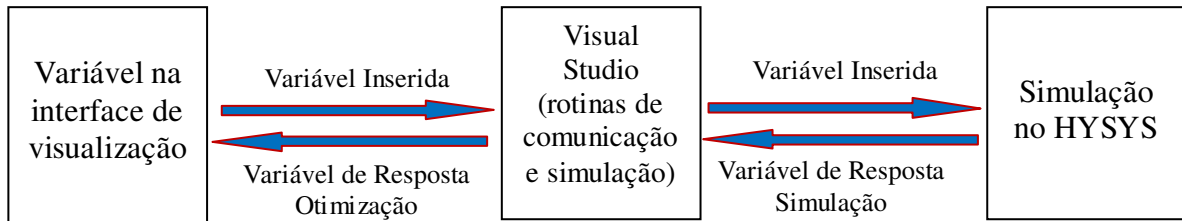


Figura 13: Fluxo das informações entre as ferramentas

4.3. Otimização

Um dos objetivos deste trabalho era o desenvolvimento de um algoritmo para a otimização dos processos de produção de biodiesel, que viriam a ser simulados pelo software.

Este algoritmo deveria ter a capacidade de reduzir o custo final do biodiesel produzido, definindo quais os valores ótimos para as variáveis do processo produtivo que levariam a este custo final mínimo.

Dada a pluralidade dos layouts encontrados, estas variáveis são diversas em cada um deles e o algoritmo deveria ser genérico o suficiente para resolver cada um dos problemas que fossem simulados, sem necessitar de ajustes adicionais.

Além de o algoritmo ter de lidar com esta variedade de processos, a modelagem genérica do problema leva a um equacionamento de certa complexidade, que necessita de um método de solução robusto.

Analisando este cenário, buscou-se um método de otimização robusto que não necessitasse o cálculo de derivada da função, uma vez que estas poderiam mudar de acordo com o layout que estava sendo modelado.

Assim, a utilização de métodos não determinísticos despontou como a melhor alternativa para este caso, uma vez que não necessitam do cálculo da derivada e lidam de forma eficiente com equacionamentos de alta complexidade.

Dentre os métodos não determinísticos mais utilizados, os AG se destacam, tendo sido aplicados em diversos problemas de otimização ao longo dos anos, com resultados interessantes.

O conhecimento deste tipo de algoritmo e experiência com estes em trabalhos anteriores foi o fator determinante na decisão da escolha deste método.

Este AG se baseia no trabalho de Holland (1975), porém utiliza o sistema de codificação real. Sendo que primeiramente foi utilizado um AG puro, com ajustes nos operadores genéticos propostos por Michalewicz (1995).

Esta primeira versão se mostrou capaz de otimizar o problema em questão, porém o tempo computacional para que se chegasse ao ótimo era elevado, pois para garantir a diversidade e evitar paradas em mínimos locais, a pressão sobre o operador de mutação é muito elevada. Com isso, o algoritmo demorava a se estabilizar e necessitava de muitas avaliações da função objetivo.

As avaliações da função objetivo significam acionar o simulador HYSYS para obter o comportamento termodinâmico e fluidodinâmico do processo, para o conjunto de variáveis geradas para cada indivíduo, em cada geração do operador genético. Esta avaliação necessita que informações do conjunto de variáveis sejam transferidas do software codificado em C# para o simulador HYSYS e que este calcule o equilíbrio e retorne os resultados ao software. Todo este processo tem custo em tempo computacional alto.

Desta forma, quanto mais vezes se aciona o simulador, maior é o tempo computacional da solução. Com isso, a primeira versão do software de otimização levava mais de 30 horas para se chegar ao custo ótimo em um microcomputador Intel Core 2 Quad 2.83 GHz, com 4 MB de RAM.

O elevado tempo computacional era então um problema grave na utilização do AG puro. Algumas variações do algoritmo foram testadas, mas não se conseguiu uma melhora significativa.

A solução encontrada foi hibridizar o AG para que houvesse um direcionamento da solução e então fossem reduzidas as avaliações da função objetivo, e conseqüentemente, o tempo computacional.

O grande problema nesta estratégia é que a hibridização geralmente se dá acoplando métodos determinísticos ao AG. O que retoma a necessidade de cálculo de derivadas e não permite a generalização do algoritmo para todo do tipo de layout.

Na literatura foi encontrado o trabalho de Plucenio *et al.* (2004), sobre o problema de otimização da prospecção de petróleo *off-shore*, que apresentava estrutura similar ao problema tratado nesta tese. Nesse trabalho, um AG é utilizado para determinar a alocação ótima de poços de petróleo *off-shore*, com o objetivo de aumentar o total de hidrocarbonetos produzido. Para tanto, eram manipuladas variáveis de decisão, como localização, taxa de injeção e taxa de produção e estas variáveis eram avaliadas em simulador que prediz o comportamento dos poços. A transferência de informações e avaliações do simulador também aumentava o tempo computacional e, por conta disso, o AG foi hibridizado com o método do Politopo.

Este método, que está descrito em detalhes na sequência, tem a grande vantagem de ter sido desenvolvido antes da popularização dos microcomputadores e usar uma análise geométrica da região, não necessitando o cálculo de derivadas e mantendo a capacidade do algoritmo de lidar com quaisquer tipos de plantas.

O AG desenvolvido neste trabalho foi então hibridizado com um método determinístico conhecido como método do Politopo ou Algoritmo do Politopo (AP). O objetivo desta hibridização foi direcionar a solução do AG, transformando-o em um Algoritmo Genético Híbrido (AGH) e melhorando assim sua convergência e reduzindo o tempo computacional.

4.3.1. Método do Politopo

O AP foi utilizado como um método auxiliar para direcionar e refinar a procura da solução ótima pelo AG.

Um politopo é uma figura geométrica na dimensão n constituída de segmentos de linha interconectando seus $n+1$ vértices. Em duas dimensões um politopo é um triângulo, em três dimensões um tetraedro e assim por diante. A cada passo do algoritmo, um novo vértice é gerado. Se o novo vértice é melhor do que pelo menos um dos vértices existentes, ele substitui o pior vértice.

Pode-se dizer que este algoritmo “tateia” o espaço de busca ao redor dos vértices, seguindo o equacionamento descrito na sequência. Ao vasculhar este espaço próximo aos vértices, ele encontra o caminho que leva a minimização do valor da função objetivo e direciona a solução neste caminho.

Este algoritmo sozinho também apresenta como desvantagem demandar muitas avaliações da função objetivo, o que corresponderia acionar o simulador muitas vezes. No

entanto, as soluções que são obtidas através dele são muito úteis no sentido de gerar indivíduos mais aptos para a nova população do AG, reduzindo a necessidade e muitas gerações do AG e, por consequência, reduzindo o tempo computacional necessário para a otimização como um todo.

O AP conta com uma série de funções que são executadas em sequência, seguindo um algoritmo pré-definido e que modificam os vértices dos triângulos. Cada mudança gera um novo vértice que é avaliado na função objetivo.

As funções executadas segundo o algoritmo para realizar as modificações dos vértices estão descritas nas equações de (12) a (16):

$$M = \frac{(B + G)}{2} \quad (12)$$

$$R = (2 \times M) - W \quad (13)$$

$$E = (2 \times R) - M \quad (14)$$

$$C = \frac{(W + M)}{2} \quad (15)$$

$$S = \frac{(R + W)}{2} \quad (16)$$

Onde, B , G e W são o Melhor, Bom e Pior vértices respectivamente do triângulo no início da busca.

Uma representação gráfica das modificações promovidas pelas funções em cada um dos vértices pode ser observada nas Figuras de 14 a 17.

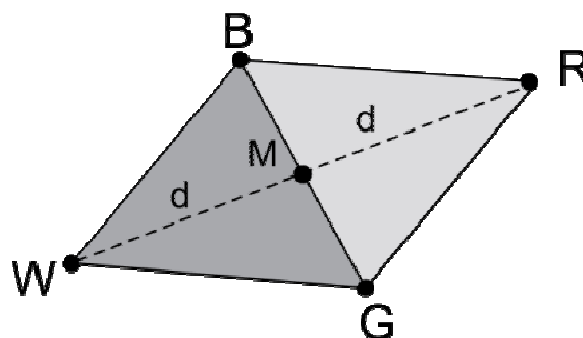


Figura 14: Triângulo BGW e ponto médio M e ponto de reflexão R
Fonte: Plucenio et al. (2004)

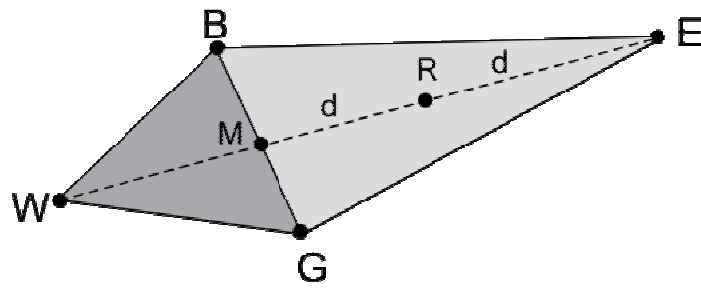


Figura 15: Triângulo BGW e ponto de reflexão R e ponto de extensão E
 Fonte: Plucenio et al. (2004)

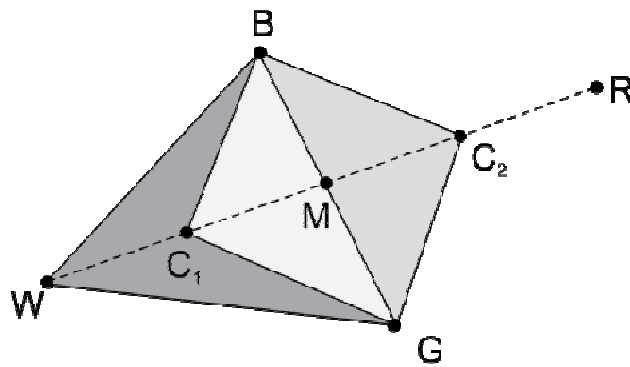


Figura 16: Ponto de contração C1 e C2
 Fonte: Plucenio et al. (2004)

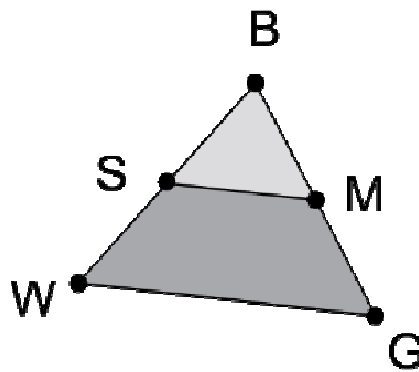


Figura 17: Redução do triângulo na direção de B
 Fonte: Plucenio et al. (2004)

O algoritmo para executar as modificações nos vértices segundo o método de Nelder-Mead está descrito na Tabela 16.

Tabela 16: Algoritmo para a execução do Método do Politopo

Se $f(R) < f(G)$, ENTÃO Executa Caso (i) {reflexão ou extensão}	SENÃO Executa Caso (ii) {contração ou redução}
INICIA {Caso (i)}	INICIA {Caso (ii)}
SE $f(B) < f(R)$ ENTÃO	SE $f(R) < f(W)$ ENTÃO
substitua W com R	substitua W com R
SENÃO	Calcule C e $f(C)$
Compute E and $f(E)$	SENÃO
SE $f(E) < f(B)$ ENTÃO	Calcule E e $f(E)$
substitua W com E	SE $f(C) < f(W)$ ENTÃO
SENÃO	substitua W com C
substitua W com R	SENAO
	Calcule S e $f(S)$
	substitua W com S
	substitua G com M
FINALIZA {Caso (i)}	FINALIZA {Caso (ii)}

4.3.2. Algoritmo Genético Híbrido

A metodologia escolhida para resolver o problema de otimização da planta de produção de biodiesel como um todo foi os AG, devido a sua capacidade de adaptação a problemas de difícil solução como problemas não-lineares e de difícil expressão de derivada.

No entanto, fez-se necessário incluir um método de busca local para promover um refinamento da solução final. O processo de minimização é alcançado através da interação dos operadores evolutivos, direcionados pelo AP. O diagrama da Figura 18 representa os fluxograma do AGH desenvolvido.

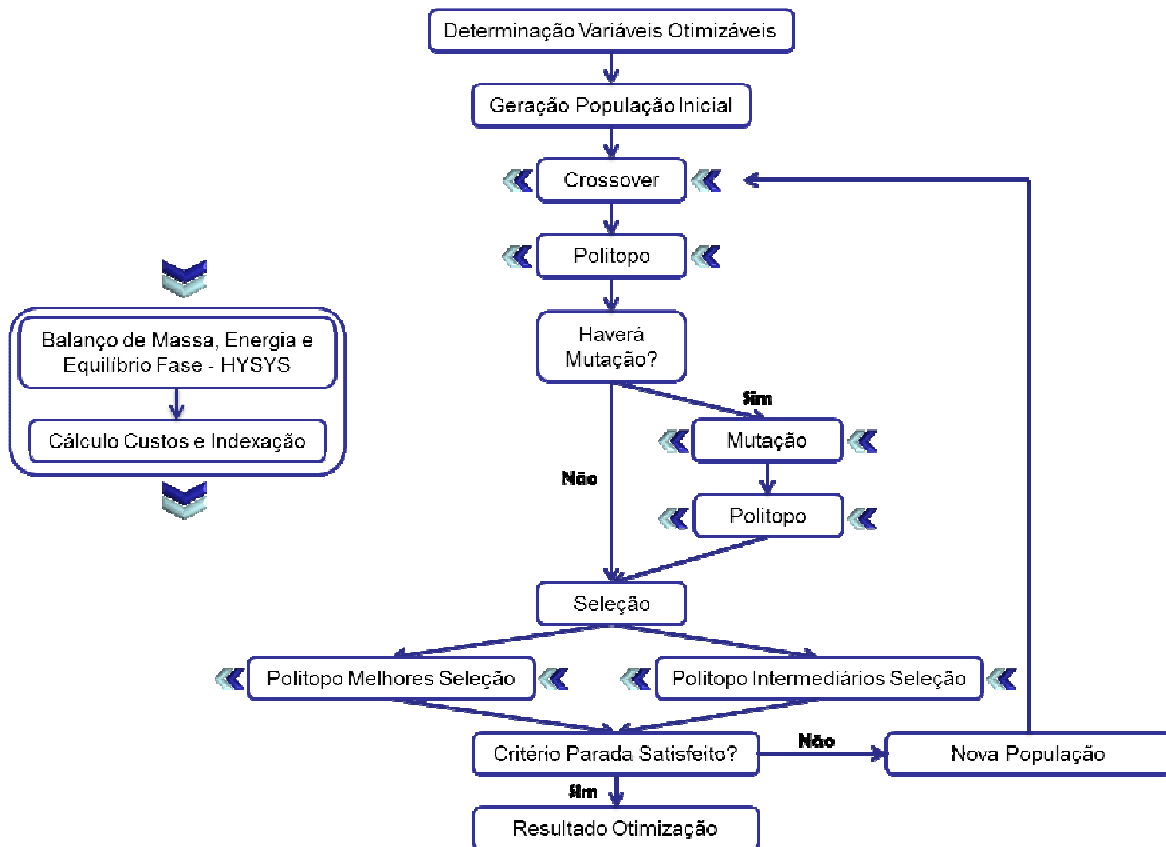


Figura 18: Fluxograma do Algoritmo Genético Híbrido Desenvolvido

O AGH desenvolvido reúne conceitos dos AG tradicionais, como a criação de uma população inicial de indivíduos, aleatoriamente, e os operadores básicos, com cruzamento e mutação.

Porém, difere dos AG tradicionais pelo direcionamento para região ótima, obtido com a utilização do AP, deixando assim de possuir caráter puramente aleatório e passando a também seguir regras determinísticas.

Como exposto no fluxograma da Figura 18, o algoritmo se inicia pela geração da população inicial. População esta gerada de modo randômico dentro das faixas operacionais das variáveis.

Estas faixas operacionais são determinadas pelo usuário para cada layout que é simulado e inseridas por ele no software desenvolvido.

Uma vez criada a população inicial, esta passa por cada um dos operadores genéticos demonstrados na sequência.

Em cada um dos operadores, os indivíduos gerados são avaliados junto à função objetivo. As respostas da função objetivo são dadas em termos de vazão de produtos e matérias-primas e devem ser indexadas em termos de custo.

Apesar do AG gerar como indivíduos variáveis de processo, a otimização se dá no resultado de custo que tais indivíduos retornam quando avaliados junto à modelagem. A resposta da modelagem em termos de vazões é traduzida para custo por uma equação demonstrada na seção 5.3.1.

Após o cruzamento, ocorre o primeiro direcionamento pelo AP, que nesta etapa tem a função de direcionar os indivíduos que podem ou não sofrer mutação. A mutação pode ou não ocorrer a cada geração. A decisão de ocorrência fica a cargo de uma variável binária gerada aleatoriamente a cada geração. Após a mutação, os indivíduos são novamente direcionados pelo AP.

Na sequência ocorre a Seleção por Torneio, onde aqueles que obtiveram melhor resultado, no caso o menor, junto da função objetivo prosseguem e serão escolhidos para formar a nova população inicial.

Os melhores indivíduos selecionados e os com resultados intermediários são novamente submetidos ao AP. Esta etapa visa vasculhar o espaço de busca onde se encontram os indivíduos mais aptos, objetivando encontrar um caminho que melhore a otimização como um todo.

Como o método é multidirecional, a avaliação dos resultados intermediários também pode levar a um caminho de busca mais eficiente e é por este motivo que estes também estão sendo avaliados no AP.

O algoritmo segue até que o critério de parada, que neste caso é o número de iterações sem alterações no valor ótimo, seja satisfeito.

A diversidade é mantida por novos indivíduos gerados no operador de mutação, quando este operador ocorre.

Os indivíduos da população inicial são variáveis manipuláveis do processo produtivo que têm sua influência sobre o custo final do produto e estão representados por números reais. A população inicial é encontrada pelas Equações de (17) a (19):

$$x_i^{ini} = x_i^{\min} + RAN(x_i^{\max} + x_i^{\min}) \quad (17)$$

$$T_i^{ini} = T_i^{\min} + RAN(T_i^{\max} + T_i^{\min}) \quad (18)$$

$$V_i^{ini} = V_i^{\min} + RAN(V_i^{\max} + V_i^{\min}) \quad (19)$$

em que *RAN* é um número randômico.

4.3.2.1. Operador de Cruzamento

O operador de cruzamento é representado por uma operação aritmética realizada entre os indivíduos da população inicial e novos, gerados dentro das restrições impostas na modelagem do problema como apresentado nas Equações de (20) a (22).

$$x_i^{cross} = ((x_i^{\min} + RAN(x_i^{\max} + x_i^{\min})) + x_i^{ini}) / 2 \quad (20)$$

$$T_i^{cross} = ((T_i^{\min} + RAN(T_i^{\max} + T_i^{\min})) + T_i^{ini}) / 2 \quad (21)$$

$$V_i^{cross} = ((V_i^{\min} + RAN(V_i^{\max} + V_i^{\min})) + V_i^{ini}) / 2 \quad (22)$$

4.3.2.2. Operador de Mutação

A mutação é a operação que envolve tanto os indivíduos iniciais, quanto os obtidos pelo operador de cruzamento, porém não deixando de gerar novos para manter a diversidade da população, sempre atendendo às restrições da modelagem do processo, como demonstrado nas Equações de (23) a (25):

$$x_i^{mut} = (x_i^{ini} + (x_i^{ini} / 2) + (x_i^{cross} / 2)) / 2 \quad (23)$$

$$T_i^{mut} = (T_i^{ini} + (T_i^{ini} / 2) + (T_i^{cross} / 2)) / 2 \quad (24)$$

$$V_i^{mut} = (V_i^{ini} + (V_i^{ini} / 2) + (V_i^{cross} / 2)) / 2 \quad (25)$$

4.3.2.3. Avaliação e Seleção

Os indivíduos são escalonados usando o método de Seleção por Torneio. Dois indivíduos são comparados e suas aptidões são avaliadas, sendo o mais apto é o selecionado.

Os indivíduos selecionados formam a população inicial da nova geração, respeitando o tamanho da população especificada nos parâmetros do AG.

Tem-se assim o uso do Elitismo, que tende a aumentar rapidamente o desempenho do AG, e ainda previne a perda da melhor solução já encontrada.

4.3.2.4. Critério de Parada

O processo se repete pelas iterações do algoritmo até que o número de iterações sem melhora no valor ótimo seja alcançado.

É importante salientar que o número de iterações influi no resultado final da otimização. Este é um parâmetro avaliado em sua influência no resultado em relação ao custo do tempo computacional.

Para alcançar os resultados demonstrados na seção 5.3, foi determinado que o AGH seria executado por 200 iterações no mínimo e este pararia se houvesse 200 iterações sem melhora do valor ótimo.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS

5.1. Predição de moléculas das matérias-primas

Um dos resultados relevantes deste trabalho é a predição do comportamento das moléculas das matérias-primas que não estão presentes no banco de dados do simulador.

Os resultados descritos na Tabela 17 demonstram que a molécula simulada a partir da metodologia proposta nesta Tese representam as moléculas de óleo de soja e girassol. A garantia desta representatividade se dá pela comparação das propriedades estimadas pelo simulador com as obtidas através de análises experimentais.

A Tabela 17 mostra o comparativo entre os resultados obtidos pela simulação com as análises experimentais.

Tabela 17: Comparativo entre resultados de análise laboratorial e predição do HYSYS

Propriedade	Soja		Girassol	
	Simulação	Experimental	Simulação	Experimental
Éster [% em massa]	98.4	96.9 ^f / 98.2 ^d	98.6	99.5 ^f / 97.2 ^d
Densidade @ 15°C [kg/m ³]	889	884 ^a / 884.5 ^d	885	880 ^b / 880 ^c
Viscosidade @ 40°C [cSt]	4.1	4.2 ^f / 4.08 ^a / 4 ^d	4.05	4.1 ^b / 4.9 ^c / 4.2 ^f / 4.2 ^a / 4 ^d
Ponto de Flash [°C]	126.5	171 ^f / 141 ^a / 139 ^d	125.6	177 ^f / 157 ^d
Número Cetano [adim]	48.9	49 ^f / 47 ^a	49.8	50 ^f / 49 ^a
Número Iodo [adim]	123	128 ^f	130.9	128.5 ^b / 132 ^f
HHV [MJ/kg]	39.2	39.8 ^a	39.2	45.3 ^c / 40.1 ^a
CFPP [°C]	4	-5 ^f	-4.5	-1 ^c / -3 ^f
Ponto de Névoa [°C]	-6	2 ^a	-7.3	1 ^c

Fonte: ^a Encinar et al. (2005), ^b Vicente et al. (2007), ^c Rashid et al. (2008), ^d Alpetekin and Canakci (2008), ^e Tang et al. (2008), ^f Ramos et al. (2009)

A metodologia inovadora utilizada para a predição do comportamento das moléculas permite que o software desenvolvido seja utilizado para qualquer matéria-prima composta por ácidos graxos, inclusive as que não são utilizadas atualmente na produção de biodiesel e que por ventura venham a ser utilizadas no futuro.

5.2. Simulador Desenvolvido

O software foi desenvolvido utilizando as ferramentas computacionais descritas em detalhes na seção 4.2.1.

Neste software, o usuário tem à sua disposição ferramentas que permitem a montagem do layout de seu interesse, de uma maneira rápida e simples. Esta interface foi desenvolvida com base nas soluções de visualização da ILOG e acoplada ao programa principal codificado em C#.

Nesta interface há um *toolbox* ao lado esquerdo, no qual o usuário escolhe o componente que representa a operação unitária, ou parte do processo do layout de seu interesse. O usuário arrasta o componente para uma área de desenho e vai montando parte a parte a planta que deseja simular.

Na interface há três tipos de ferramentas de ligação entre as operações unitárias, que representam qual o tipo de corrente com que o usuário está trabalhando. Os três tipos de corrente são: massa, energia elétrica e vapor.

Com este ferramental, ele vai fazendo as ligações com cada uma das operações unitárias, de modo a representar esquematicamente o processo no simulador.

Cada operação unitária tem suas variáveis de entrada e saída específicas, que dependem da modelagem de cada equipamento. Uma vez que o equipamento é arrastado para a tela de desenho, o usuário insere em cada um deles as informações específicas pertinentes, como propriedades, dados de dimensionamento e dados relativos aos fluxos.

Quando estas operações são conectadas aos fluxos de massa, vapor e/ou energia elétrica, os dados de saída e entrada de cada tipo são transferidos automaticamente aos fluxos e, conseqüentemente, entre as operações. Desta forma, também é realizada a validação do balanço de massa e energia no momento da conexão.

Para cada operação unitária foi desenvolvida uma rotina específica que representa matematicamente o comportamento deste equipamento, em se tratando do balanço de massa e energia. Nesta representação, todo o equilíbrio termodinâmico e fluidodinâmico é predito pelo HYSYS, que é executado como um serviço do Windows em *background*.

A Figura 19 demonstra a entrada de dados e os resultados obtidos para a simulação na operação unitária de evaporação. Do mesmo modo, o usuário pode informar em quaisquer equipamentos do layout simulado quais são os dados de entrada, e com isso, o software calcula o balanço de massa e energia, utilizando as informações de equilíbrio termodinâmico e fluidodinâmico, retornando como resposta as informações na saída do

equipamento. Assim a simulação rigorosa é efetuada em cada operação unitária presente no layout.

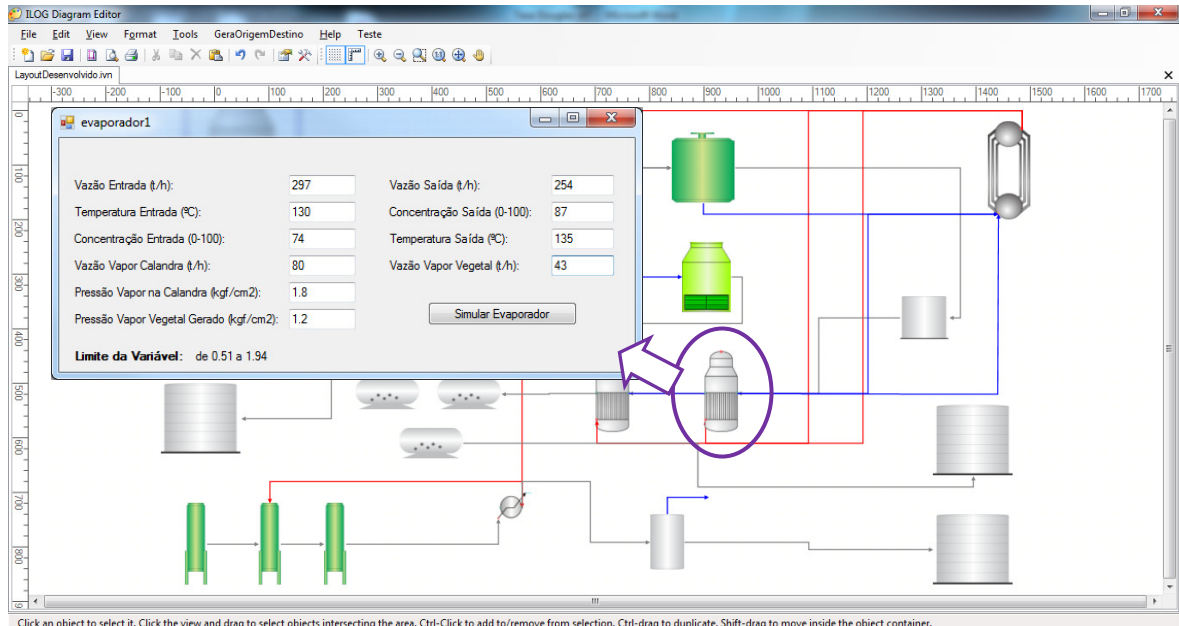


Figura 19: Entrada de dados da operação de evaporação

Na Figura 20 tem-se a representação do layout base do desenvolvimento.

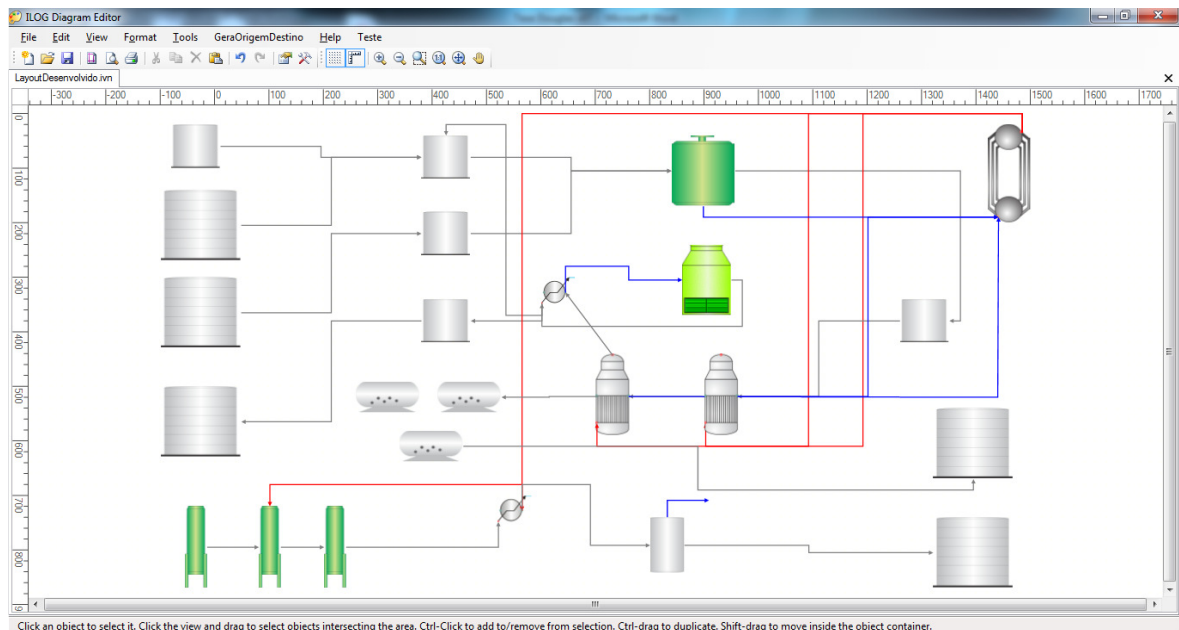


Figura 20: Representação do layout base no software desenvolvido

Como demonstrado nas Figuras 19 e 20, o software proporciona ao usuário uma interface na qual ele mesmo pode montar o layout a ser simulado, que será a base para a posterior otimização.

A compilação das ferramentas visa a utilização do melhor potencial de cada uma delas e a criação de interface entre elas foi uma atividade que consumiu grande esforço.

O layout proposto se mostrou de fácil simulação e o conhecimento mais detalhado deste foi fundamental no entendimento e desenvolvimento do simulador.

Os resultados referentes à representatividade das moléculas com a metodologia empregada, detalhada na seção 5.1, tornaram possível a análise de quaisquer matérias-primas, evitando um grande consumo de tempo de customização para cada molécula de óleo que se desejasse simular.

A construção do modelo matemático de cada operação unitária exigiu um alto esforço de modelagem para que fosse predito o comportamento. No entanto, este esforço culminou em uma solução aderente aos dados de bancada e da literatura.

Para um comparativo de representatividade, foram simuladas plantas propostas nos trabalhos de Zhang *et al* (2003a) e Santana (2008) e comparados os principais resultados com os obtidos no software desenvolvido.

A figura 21 mostra a representação da planta de Zhang *et al* (2003a) no software desenvolvido.

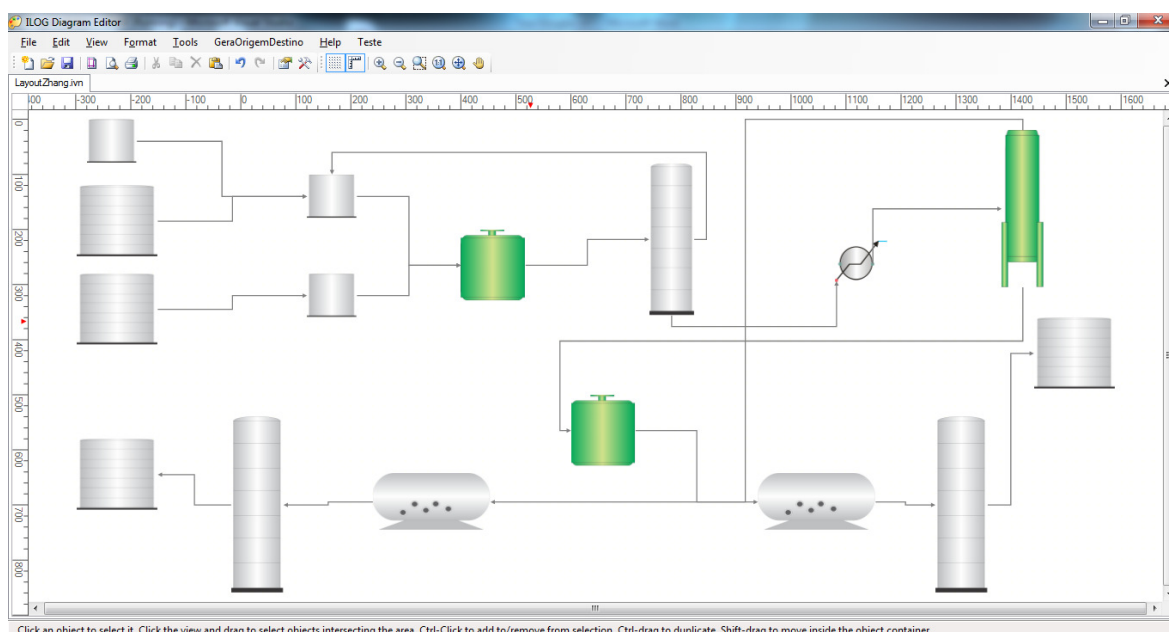


Figura 21: Representação da planta de Zhang *et al* (2003a) no software desenvolvido

Os dados da Tabela 18 mostram os resultados do software frente aos alcançados por Zhang (2003a) nas principais correntes de processo para a simulação da planta de processamento de óleos vegetais virgens utilizando catálise básica.

Tabela 18: Comparação dos dados do software desenvolvido com trabalho de Zhang et al (2003a)

Resultados Simulação – Zhang et al (2003a)				
Corrente	Entrada Metanol e NaOH Reator	Entrada Triglicerídeo Reator	Saída do Reator	Saída da Coluna Destilação
Vazão Mássica (kg/h)	238,39	1050,00	1228,40	999,88
Temperatura (°C)	26,70	60,00	60,0	193,70
Triglicerídeos (% massa)	0,000	1,000	0,041	0,000
Metanol (% massa)	0,956	0,000	0,092	0,000
NaOH (% massa)	0,044	0,000	0,008	0,000
Biodiesel (% massa)	0,000	0,000	0,779	0,997
Água (% massa)	0,000	0,000	0,000	0,003
Glicerol (% massa)	0,000	0,000	0,081	0,000
Resultados da Simulação – Software Desenvolvido				
Corrente	Entrada Metanol e NaOH Reator	Entrada Triglicerídeo Reator	Saída do Reator	Saída da Coluna Destilação
Vazão Mássica (kg/h)	240,00	1050,00	1250,00	999,88
Temperatura (°C)	25,00	60,00	60,00	192,90
Triglicerídeos (% massa)	0,000	1,000	0,031	0,000
Metanol (% massa)	0,960	0,000	0,087	0,000
NaOH (% massa)	0,040	0,000	0,011	0,000
Biodiesel (% massa)	0,000	0,000	0,796	0,995
Água (% massa)	0,000	0,000	0,000	0,005
Glicerol (% massa)	0,000	0,000	0,075	0,000

A figura 22 mostra a representação da planta de Santana (2008) no software desenvolvido.

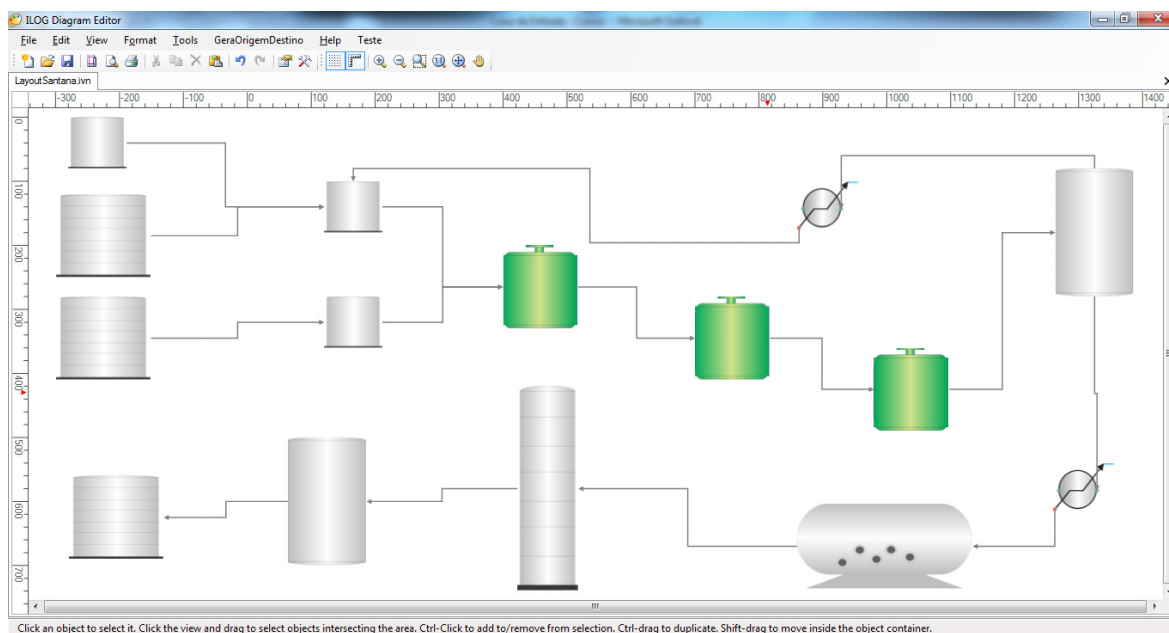


Figura 22: Representação da planta de Santana (2008) no software desenvolvido

Os dados da Tabela 19 mostram os resultados do software frente aos alcançados por Santana (2008) nas principais correntes de processo para a simulação da planta de produção de biodiesel a partir de óleo de soja, utilizando catálise básica.

Tabela 19: Comparação dos dados do software desenvolvido com o trabalho de Santana (2008)

Resultados da Simulação - Santana (2008)			
Corrente	Entrada da Sequência de Reatores CSTR	Saída da Sequência de Reatores CSTR	Saída do Decantador
Vazão Mássica (kg/h)	1201,0	1201,0	1028,0
Temperatura (°C)	65,0	66,0	60,0
Triglicerídeos (% massa)	0,8329	0,0010	0,0011
Metanol (% massa)	0,1499	0,0580	0,0066
NaOH (% massa)	0,0167	0,0167	0,0156
Biodiesel (% massa)	0,0001	0,8359	0,9753
Água (% massa)	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol (% massa)	0,0004	0,0884	0,0014
Resultados da Simulação – Software Desenvolvido			
Corrente	Entrada da Sequência de Reatores CSTR	Saída da Sequência de Reatores CSTR	Saída do Decantador
Vazão Mássica (kg/h)	1201,0	1201,0	1026,9
Temperatura (°C)	65,0	66,4	60,2
Triglicerídeos (% massa)	0,8330	0,0100	0,0100
Metanol (% massa)	0,1500	0,0620	0,0056
NaOH (% massa)	0,0170	0,0170	0,0159
Biodiesel (% massa)	0,0000	0,8154	0,9656
Água (% massa)	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol (% massa)	0,0000	0,0956	0,0029

5.3. Resultados da Otimização

5.3.1. Análise de Desempenho do Algoritmo Genético Híbrido

A Função de Rosenbrock (FR) foi utilizada para testar a convergência do AGH desenvolvido. Ela aparece entre o grupo de funções de teste de desempenho de algoritmos de otimização contemporâneos, como AG e outros de Computação Evolucionária.

A FR é um exemplo de uma função não-linear, com variáveis fortemente acopladas e é um real desafio para qualquer algoritmo de otimização, por conta de sua lenta convergência para a maioria dos métodos (Tai et al., 2010).

A FR com número n de variáveis é dada pela Equação (26):

$$f(p) = \sum_{i=1}^{n-1} [100(p_i^2 - p_{i+1})^2 + (1 - p_i)^2] \quad (26)$$

Onde $p = [p_1 \ p_2 \ \dots \ p_n]$, limite inferior $\leq p_i \leq$ limite superior

O mínimo global desta função é dado por $f(p) = 0$, quando $p = [1 \ 1 \ \dots \ 1]$ e a dificuldade em atingi-lo ocorre por este estar localizado em um profundo e estreito vale parabólico com fundo plano.

Métodos baseados em técnicas de gradiente podem gastar um grande número de iterações para atingir o mínimo global.

Alguns pesquisadores resolveram a função de Rosenbrock utilizando vários algoritmos. A Tabela 20 mostra os resultados obtidos em cada caso: *Chaos Genetic Algorithm (CGA)* (Chau et al., 2008), *Punctuated Anytime Learning (PAL)* (Parker et al., 2006), *Modified Differential Evolution (Modified DE)* (Rangaiah et al., 2006) e *Loosely Coupled GA (LCGA)* em (Seredynski et al., 2000) e *PC Aproach* (Tai et al., 2010).

Tabela 20: Desempenho dos algoritmos da literatura para a função de teste de Rosembrock

Método	Nº variáveis	Valor função	Avaliações função	Faixa variação
CGA	2	0.000145	250	-2,048 a 2,048
PAL	2	≈ 0,01	5.250	-2,048 a 2,048
	5	≈ 2,5	100.000	-2,048 a 2,048
Modified DE	2	1 x 10 ⁻⁶	1.089	-5 a 10
	5	1 x 10 ⁻⁶	11.413	-5 a 10
LCGA	2	≈ 0,00003	-	-2,12 a 2,12
PC Aproach	5	2 x 10 ⁻⁵	204.750	-5 a 10

Aplicando o algoritmo desenvolvido a esta função, os resultados para a minimização do problema com duas e cinco variáveis estão demonstrados na tabela 21.

Tabela 21: Desempenho AGH desenvolvido para a função de teste de Rosembrock

Nº variáveis	Valor função	Avaliações função	Faixa variação
2	2 x 10 ⁻⁴	1.456	- 5 a 10
5	2 x 10 ⁻⁴	12.389	- 5 a 10

Estes resultados, quando comparados àqueles da Tabela 20, comprovam a eficiência do algoritmo em termos de convergência e a sua capacidade para otimização.

5.3.2. Aplicação do Algoritmo Genético Híbrido na Otimização de Processos de Produção de Biodiesel

Um dos objetivos deste trabalho é aplicar o AGH acoplado no software desenvolvido ao problema da otimização operacional de plantas produtoras de biodiesel.

O usuário monta a simulação de acordo com o layout que deseja avaliar e define quais variáveis serão avaliadas e otimizadas para obtenção do custo mínimo do biodiesel produzido.

A faixa de variação das variáveis manipuláveis é definida pelo usuário no início da otimização.

Conforme demonstrado na seção 4.1.4, o equacionamento da modelagem utilizada pelo simulador para a predição do comportamento do processo ante as variáveis manipuláveis é dado pela Equação (11):

$$f(x_i, T_i, V_i) = \begin{cases} P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \\ \frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \end{cases} \quad (11)$$

Logo, o problema de otimização pode ser genericamente descrito como:

$$\min - f(x_i, T_i, V_i) \quad (27)$$

Sujeito à:

$$x_i^{\min} \leq x_i \leq x_i^{\max}$$

$$T_i^{\min} \leq T_i \leq T_i^{\max}$$

$$V_i^{\min} \leq V_i \leq V_i^{\max}$$

Sendo que os limites máximos e mínimos são definidos pela variabilidade factível ao processo no qual a otimização esteja sendo aplicada.

A resposta obtida para o modelo de otimização representado na equação (11) está em termos de vazões dos produtos, sub-produtos e matérias-primas e deve ser traduzida em termos de custo. O equacionamento proposto na Equação (28), correlaciona os resultados em termos de vazões a uma resposta em termos de custo de produção.

$$f_c(x_i, T_i, V_i) = \frac{[\sum_{i=1}^n (RM_i \cdot RMC_i) - \sum_{j=1}^m (BP_j \cdot BPC_j) + OC + CT]}{BF_i} \quad (28)$$

Onde: RM_i : matéria-prima;

RMC_i : custo de matéria-prima;

BP_j : sub-produtos;

BPC_j : custo de sub-produtos;

OC : custo operacional;

CT : encargos e tributos;

BF_i : vazão de biodiesel produzido;

n : número de matérias-primas empregadas;

m : número de produtos e/ou sub-produtos produzido.

Os resultados em termos de redução do custo de produção de biodiesel, obtidos com a aplicação desta modelagem e método de otimização aos processos demonstrados nas seções 2.1.4.1, 2.1.4.2, 2.1.4.3 e 3 estão descritos nas seções seguintes.

A otimização de cada processo foi realizada utilizando quatro tipos de matérias-primas:

- Óleo de soja;
- Óleo de canola;
- Óleo de girassol;
- Sebo bovino.

As matérias-primas estudadas têm origem vegetal e animal e, além destas, ainda foi utilizado como catalisadores metilato de sódio e hidróxido de sódio e como álcool primário, álcool etílico anidro.

Os preços de todas estas matérias-primas levados em conta para obtenção dos resultados estão descritos na Tabela 22.

Tabela 22: Preço das matérias-primas

Matéria-prima	Preço (R\$/L)
Óleo de Soja ^(a)	1,94
Óleo de Canola ^(b)	2,06
Óleo de Girassol ^(c)	2,01
Sebo Bovino ^(d)	1,75
Álcool Anidro ^(e)	1,25
Metilato de Sódio ^(f)	3,93
Hidróxido de Sódio (Concentração 85%) ^(g)	3,05

Fontes: ^{a, b, c} Fundo Monetário Internacional – março 2011, ^d Biodiesel BR – julho 2011, ^e Alcoopar – março 2011, ^{f, g} BASF Química – março 2011

Em se tratando de sebo bovino, o preço já considera o custo desta matéria-prima pré-tratada, na mesma condição das demais matérias-primas, objetivando a comparação do custo de processamento.

Vale salientar que pré-tratamentos e análise de custo de capital não fazem parte do objetivo deste trabalho.

5.3.2.1. Resultados - Layout Desenvolvido Utilizando Óleo de Soja

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o óleo de soja, metilato de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 23.

Tabela 23: Limite das variáveis – Layout desenvolvido – Óleo de Soja

Variável de Otimização	Limite Inferior (t/h)	Limite Superior (t/h)
Vazão de Álcool Fresco	300	1.000
Vazão de Metilato de Sódio	10	30
Vazão Vapor Alimentação – Evaporador 1	200	350
Vazão Vapor Alimentação – Evaporador 2	200	350
Vazão de Reciclo de Álcool	50	450
Vazão de Óleo de Soja	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 24.

Tabela 24: Resultados AGH – Layout desenvolvido – Óleo de Soja

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão Metilato (t/h)	Vazão Vapor Evap.1 (t/h)	Vazão Vapor Evap.2 (t/h)	Vazão Reciclo Álcool (t/h)	Vazão Óleo de Soja (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,7232	339,04	16,04	289,80	270,30	223,04	2068,48	2114,02

O gráfico visto na Figura 23 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

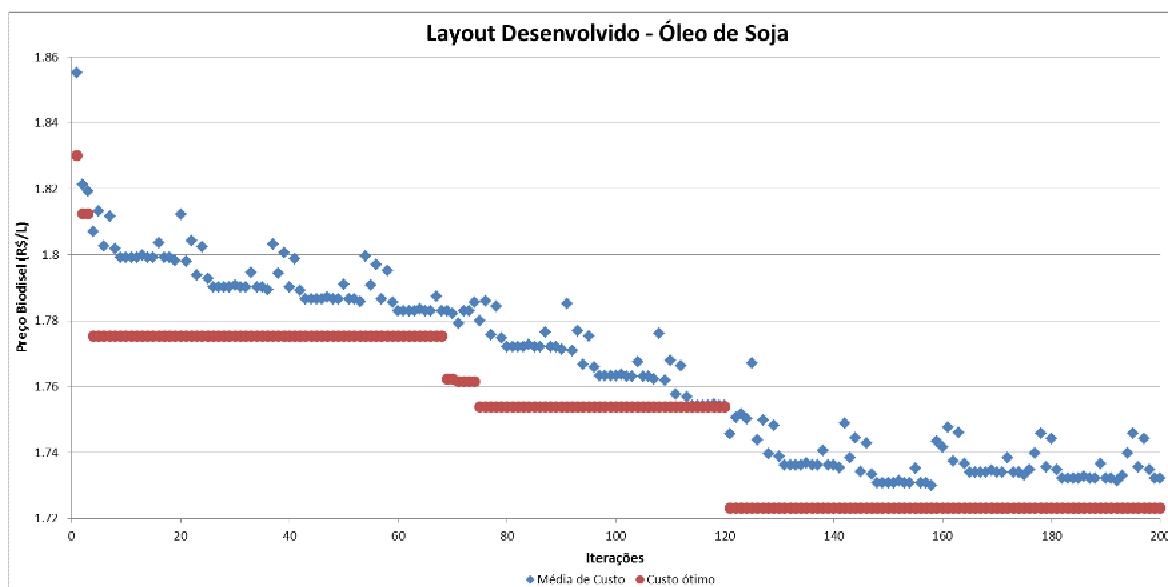


Figura 23: Resultados AGH – Layout Desenvolvido – Óleo de Soja

Observando o comportamento do valor médio dos indivíduos pela Figura 23, pode-se observar que a cada iteração a média dos indivíduos também converge para um valor próximo do ótimo. Este comportamento reitera a capacidade de convergência do algoritmo e mostra que esta convergência é contínua e acontece em patamares bem definidos.

Os dados da Tabela 25 mostram que os operadores genéticos contribuem no sentido de levar os indivíduos para uma região de menor custo operacional, mas é a pressão exercida pelo AP que leva a solução ao ótimo de cada iteração e, conseqüentemente, ao resultado ótimo obtido ao longo das iterações.

Analisando o espaço de busca como um todo, pode-se afirmar que o AG tem seu início com os indivíduos sendo gerados aleatoriamente em uma dada região e seus operadores levam estes a uma região mais favorável, que no caso apresenta menor custo operacional. Uma vez nesta região mais favorável, o AP vasculha ou “tateia” esta região e atinge o melhor ponto.

Este comportamento complementar mostra a importância da hibridização, que serve para direcionar e agilizar a solução obtida pelo método não determinístico puro.

Cabe ressaltar que a mutação tem uma probabilidade aleatória de ocorrer, como demonstrado no fluxograma da Figura 18.

Para todos os casos estudados, após 200 iterações, o algoritmo não apresentou melhora no valor ótimo obtido.

Tabela 25: Ações dos operadores genéticos e do AP

Iterações	Operadores Genéticos				Algoritmo do Politopo	
	Crossover		Mutação			
	Melhor Antes (R\$/L)	Melhor Depois (R\$/L)	Melhor Antes (R\$/L)	Melhor Depois (R\$/L)	Melhor Antes (R\$/L)	Melhor Depois (R\$/L)
1	1,8634	1,8594	1,8594	1,8495	1,8495	1,8302
2	1,8494	1,8358	1,8358	1,8349	1,8349	1,8124
3	1,8456	1,8426	1,8426	1,8258	1,8258	1,8124
4	1,8158	1,7959	1,7959	1,7925	1,7925	1,7753
69	1,8058	1,7926	1,7926	1,7869	1,7869	1,7622
71	1,7956	1,7846			1,7846	1,7614
75	1,7699	1,7689			1,7689	1,7537
121	1,7569	1,7458	1,7458	1,7359	1,7359	1,7232

Vale salientar que a redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira iteração e o valor ótimo alcançado é de 5,84% para este layout e esta matéria-prima. Isto representa em termos financeiros, em planta considerada de porte médio que produz cerca de 2.400 L/h, um potencial de redução de custo operacional em torno de R\$ 2.000.000,00 em um ano de operação.

Com o objetivo de evidenciar a importância da hibridização na melhoria da convergência do algoritmo e obtém dos resultados supracitados, a Figura 24 demonstra os resultados obtidos pelo AG sem a utilização do AP.

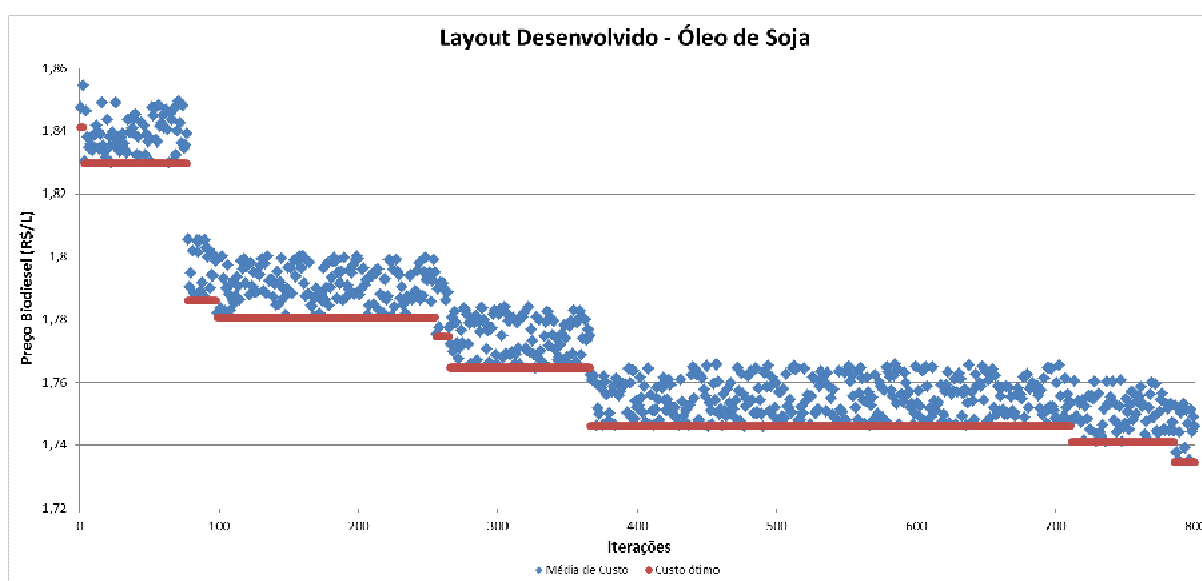


Figura 24: Resultados do AG sem AP – Layout Desenvolvido – Óleo de Soja

Na Figura 24 fica evidente que a média do custo a cada iteração é mais difusa do que a observada com o AGH, pois neste caso não há a presença do método determinístico para direcionar a solução. Com isso, a convergência se dá de maneira mais lenta e o tempo computacional é mais elevado. O AG leva cerca de 800 iterações para obter um resultado que é pior do que aquele obtido com o AGH em aproximadamente 200 iterações.

Quando executado em um microcomputador Intel Core 2 Quad 2.83 GHz, com 4 GB de RAM, o AG consome cerca de 30 horas para atingir o resultado em 800 iterações, enquanto o AGH obtém um resultado melhor em aproximadamente 2 horas.

A comparação dos resultados obtidos com os dois algoritmos pode ser observada na Tabela 26.

Tabela 26: Comparativos entre os resultados do AG e AGH

Algoritmo Genético		Algoritmo Genético Híbrido	
Iteração	Custo (R\$/L)	Iteração	Custo (R\$/L)
1	1,8410	1	1,8302
4	1,8297	2	1,8124
78	1,7859	3	1,8124
99	1,7804	4	1,7753
256	1,7745	69	1,7622
266	1,7645	71	1,7614
367	1,7459	75	1,7537
712	1,7408	121	1,7232
786	1,7346		

O comportamento dos demais casos estudados é similar ao explicitado nesta seção. As diferenças se dão na dificuldade de convergência em função da complexidade do layout demonstrados nos gráficos de convergência em cada seção e nos valores obtidos, devido à variação nos valores das matérias-primas. Deste modo, nas seções seguintes serão demonstrados apenas os resultados da execução do algoritmo para cada layout e matéria-prima.

5.3.2.2. Resultados - Layout Desenvolvido Utilizando Óleo de Canola

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o óleo de canola, metilato de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 27.

Tabela 27: Limite das variáveis – Layout desenvolvido – Óleo de Canola

Variável de Otimização	Limite Inferior (t/h)	Limite Superior (t/h)
Vazão de Álcool Fresco	300	1.000
Vazão de Metilato de Sódio	10	30
Vazão Vapor Alimentação – Evaporador 1	200	350
Vazão Vapor Alimentação – Evaporador 2	200	350
Vazão de Reciclo de Álcool	50	450
Vazão de Óleo de Canola	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 28.

Tabela 28: Resultados AGH – Layout desenvolvido – Óleo de Canola

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão Metilato (t/h)	Vazão Vapor Evap.1 (t/h)	Vazão Vapor Evap.2 (t/h)	Vazão Reciclo Álcool (t/h)	Vazão Óleo de Canola (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,9762	318,14	15,07	267,56	263,58	202,54	2048,75	2146,29

O gráfico visto na Figura 25 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

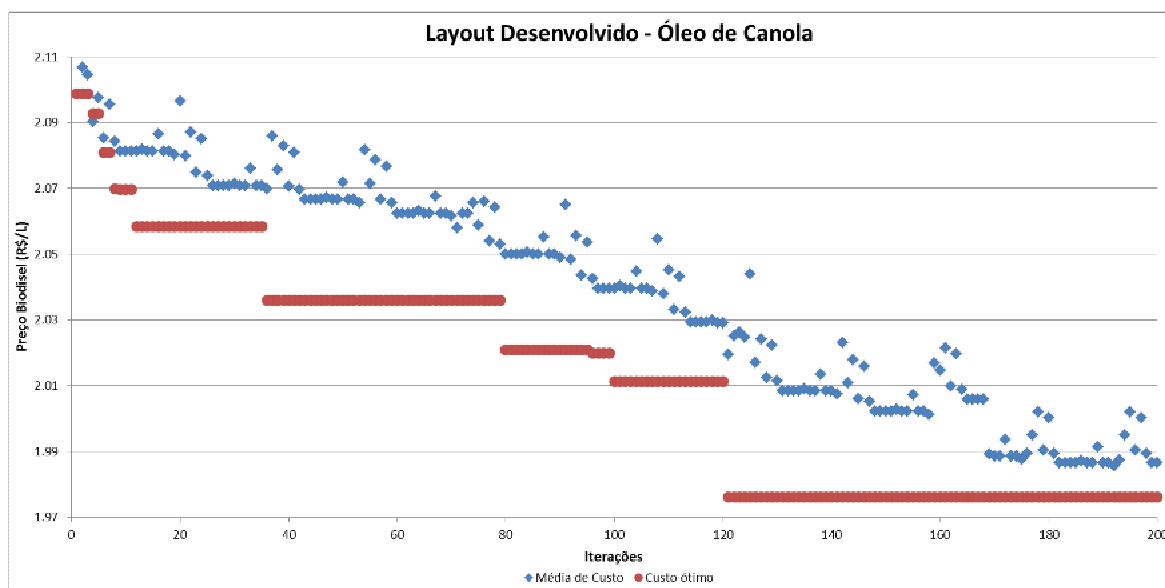


Figura 25: Resultados AGH – Layout Desenvolvido – Óleo de Canola

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 6,01%.

5.3.2.3. Resultados - Layout Desenvolvido Utilizando Óleo de Girassol

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o óleo de girassol, metilato de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 29.

Tabela 29: Limite das variáveis – Layout desenvolvido – Óleo de Girassol

Variável de Otimização	Limite Inferior (t/h)	Limite Superior (t/h)
Vazão de Álcool Fresco	300	1.000
Vazão de Metilato de Sódio	10	30
Vazão Vapor Alimentação – Evaporador 1	200	350
Vazão Vapor Alimentação – Evaporador 2	200	350
Vazão de Reciclo de Álcool	50	450
Vazão de Óleo de Girassol	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 30.

Tabela 30: Resultados AGH – Layout desenvolvido – Óleo de Girassol

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão Metilato (t/h)	Vazão Vapor Evap.1 (t/h)	Vazão Vapor Evap.2 (t/h)	Vazão Reciclo Álcool (t/h)	Vazão Óleo de Girassol (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,9169	328,48	17,26	278,56	277,54	216,58	2042,56	2159,63

O gráfico visto na Figura 26 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

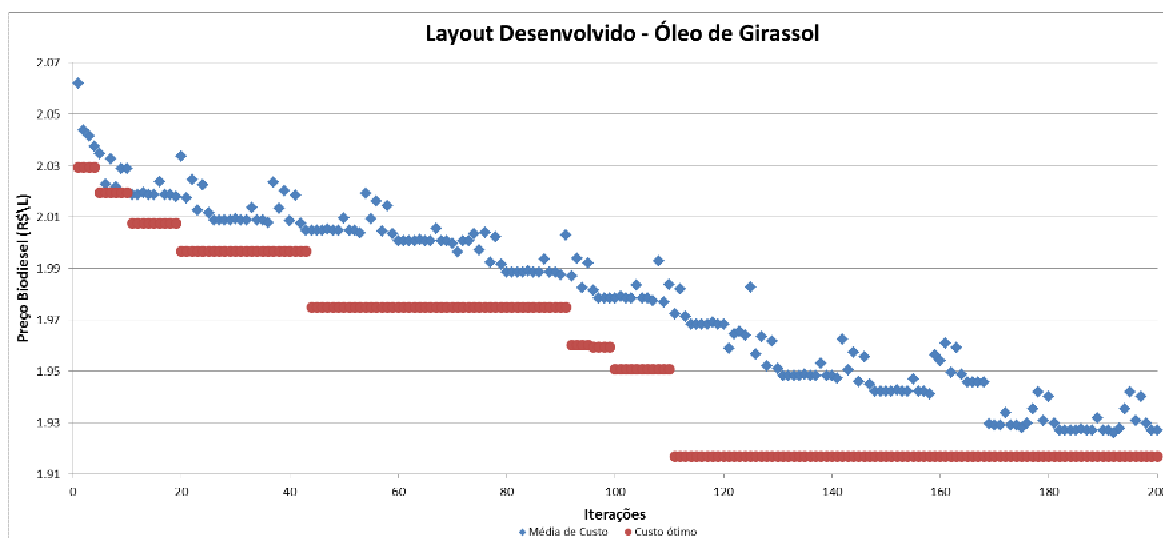


Figura 26: Resultados AGH – Layout Desenvolvido – Óleo de Girassol

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 5,55 %.

5.3.2.4. Resultados - Layout Desenvolvido Utilizando Sebo Bovino

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o sebo bovino, metilato de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 31.

Tabela 31: Limite das variáveis – Layout desenvolvido – Sebo Bovino

Variável de Otimização	Limite Inferior (t/h)	Limite Superior (t/h)
Vazão de Álcool Fresco	300	1.000
Vazão de Metilato de Sódio	10	30
Vazão Vapor Alimentação – Evaporador 1	200	350
Vazão Vapor Alimentação – Evaporador 2	200	350
Vazão de Reciclo de Álcool	50	450
Vazão de Sebo Bovino	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 32.

Tabela 32: Resultados AGH – Layout desenvolvido – Óleo de Sebo Bovino

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão Metilato (t/h)	Vazão Vapor Evap.1 (t/h)	Vazão Vapor Evap.2 (t/h)	Vazão Reciclo Álcool (t/h)	Vazão Sebo Bovino (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,6370	341,56	16,89	290,50	285,47	224,69	2072,64	2098,58

O gráfico visto na Figura 27 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

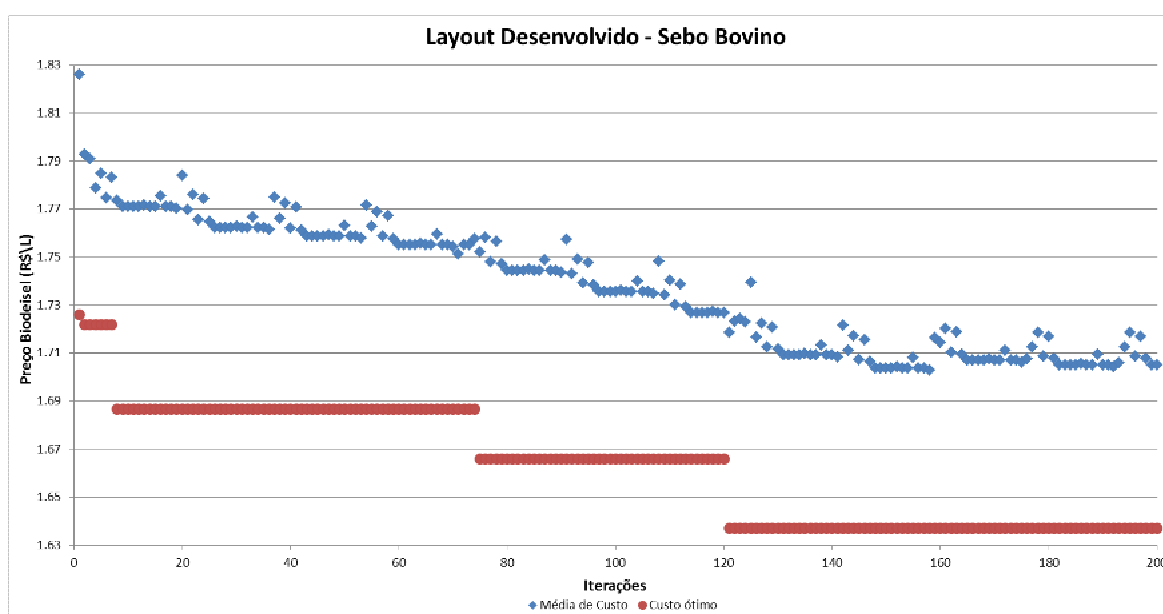


Figura 27: Resultados AGH – Layout Desenvolvido – Sebo Bovino

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 5,16 %.

5.3.2.5. Resultados - Layout Desenvolvido

Em termos de otimização, o layout desenvolvido neste trabalho não apresentou dificuldades em lidar com os variados tipos de matérias-primas, sendo que a convergência ocorreu de forma semelhante nas quatro variações estudadas. Algumas mudanças podem ser percebidas, e isso se deve às tênues mudanças na interação molecular de cada matéria-prima com os demais compostos.

A mudança no custo final do biodiesel é fortemente influenciada pelo custo da matéria-prima.

5.3.2.6. Resultados – Processo em Batelada com Catálise Básica Utilizando Óleo de Soja

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o óleo de soja, hidróxido de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 33.

Tabela 33: Limite das variáveis – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Soja

Variável de Otimização	Limite Inferior	Limite Superior
Vazão de Álcool Fresco (t/h)	300	1.000
Vazão de NaOH (t/h)	10	30
Pressão Operação – Flash Biodiesel (atm)	0,8	1,2
Pressão Operação – Flash Biodiesel (atm)	0,8	1,2
Vazão de Óleo de Soja (t/h)	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 34.

Tabela 34: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Soja

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão NaOH (t/h)	Press. Flash Biodiesel (atm)	Press. Flash Glicerol (atm)	Vazão Óleo de Soja (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,7822	348,54	18,22	1,12	1,09	2102,32	2201,58

O gráfico visto na Figura 28 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

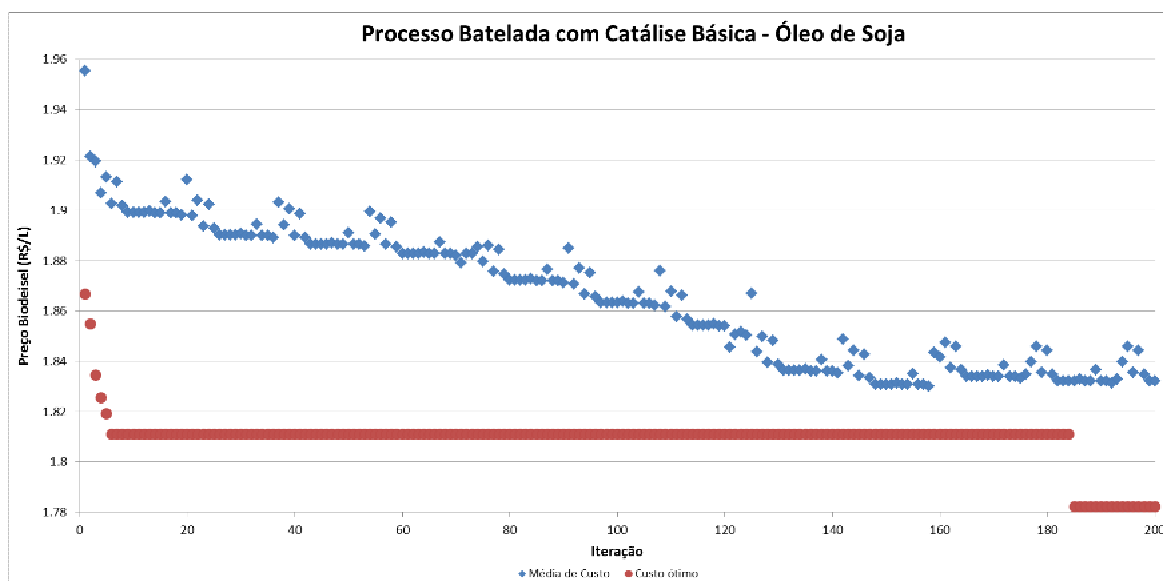


Figura 28: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Soja

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 4,53%.

5.3.2.7. Resultados – Processo em Batelada com Catálise Básica Utilizando Óleo de Canola

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o óleo de canola, hidróxido de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 35.

Tabela 35: Limite das variáveis – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Canola

Variável de Otimização	Limite Inferior	Limite Superior
Vazão de Álcool Fresco (t/h)	300	1.000
Vazão de NaOH (t/h)	10	30
Pressão Operação – Flash Biodiesel (atm)	0,8	1,2
Pressão Operação – Flash Biodiesel (atm)	0,8	1,2
Vazão de Óleo de Canola (t/h)	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 36.

Tabela 36: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Canola

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão NaOH (t/h)	Press. Flash Biodiesel (atm)	Press. Flash Glicerol (atm)	Vazão Óleo de Canola (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,8767	315,64	17,51	1,09	1,10	2056,68	2105,52

O gráfico visto na Figura 29 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

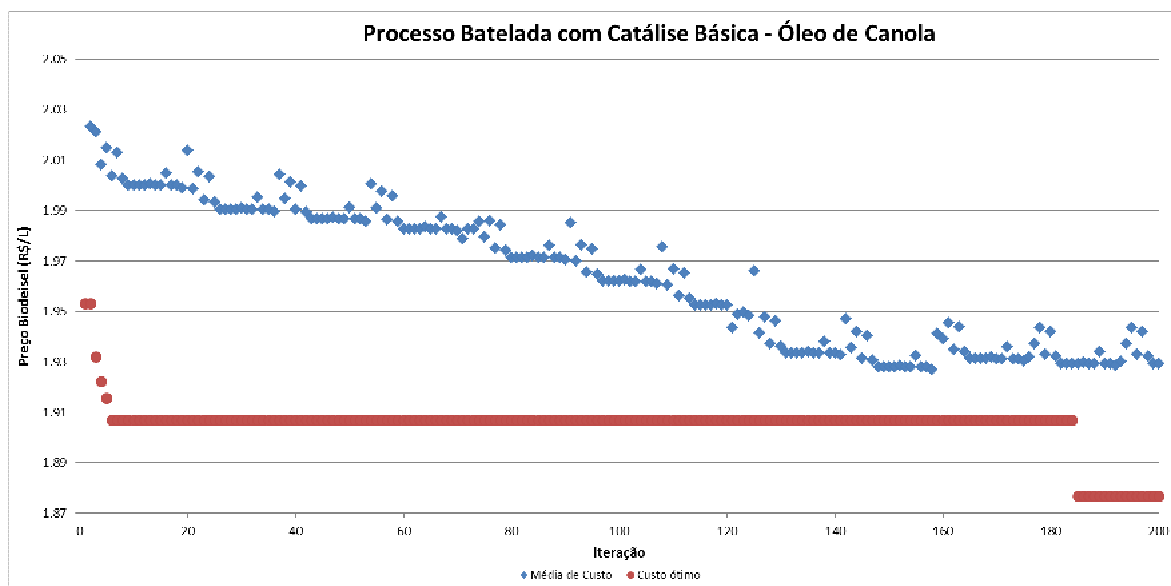


Figura 29: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Canola

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 3,92%.

5.3.2.8. Resultados – Processo em Batelada com Catálise Básica Utilizando Óleo de Girassol

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o óleo de girassol, hidróxido de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 37.

Tabela 37: Limite das variáveis – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Girassol

Variável de Otimização	Limite Inferior	Limite Superior
Vazão de Álcool Fresco (t/h)	300	1.000
Vazão de NaOH (t/h)	10	30
Pressão Operação – Flash Biodiesel (atm)	0,8	1,2
Pressão Operação – Flash Biodiesel (atm)	0,8	1,2
Vazão de Óleo de Girassol (t/h)	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 38.

Tabela 38: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Girassol

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão NaOH (t/h)	Press. Flash Biodiesel (atm)	Press. Flash Glicerol (atm)	Vazão Óleo de Girassol (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,8297	336,47	17,95	1,10	1,09	2152,59	2235,58

O gráfico visto na Figura 30 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

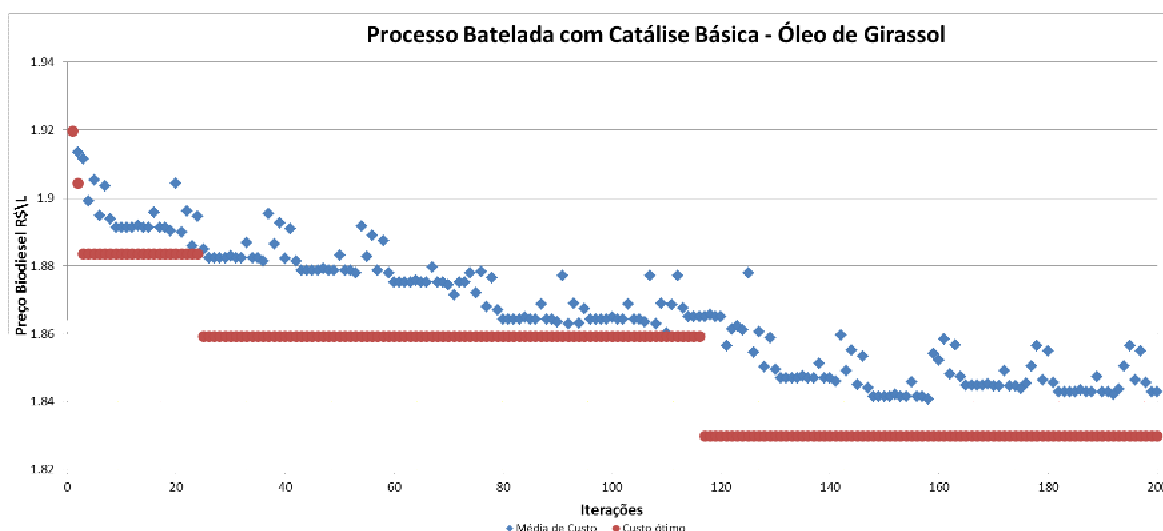


Figura 30: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Óleo de Girassol

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 4,68%.

5.3.2.9. Resultados – Processo em Batelada com Catálise Básica Utilizando Sebo Bovino

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o sebo bovino, hidróxido de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 39.

Tabela 39: Limite das variáveis – Processo em Batelada com Catálise Básica – Sebo Bovino

Variável de Otimização	Limite Inferior	Limite Superior
Vazão de Álcool Fresco (t/h)	300	1.000
Vazão de NaOH (t/h)	10	30
Pressão Operação – Flash Biodiesel (atm)	0,8	1,2
Pressão Operação – Flash Biodiesel (atm)	0,8	1,2
Vazão de Sebo Bovino (t/h)	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 40.

Tabela 40: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Sebo Bovino

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão NaOH (t/h)	Press. Flash Biodiesel (atm)	Press. Flash Glicerol (atm)	Vazão Sebo Bovino (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,7109	351,59	18,80	1,15	1,14	2096,58	2185,24

O gráfico visto na Figura 31 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

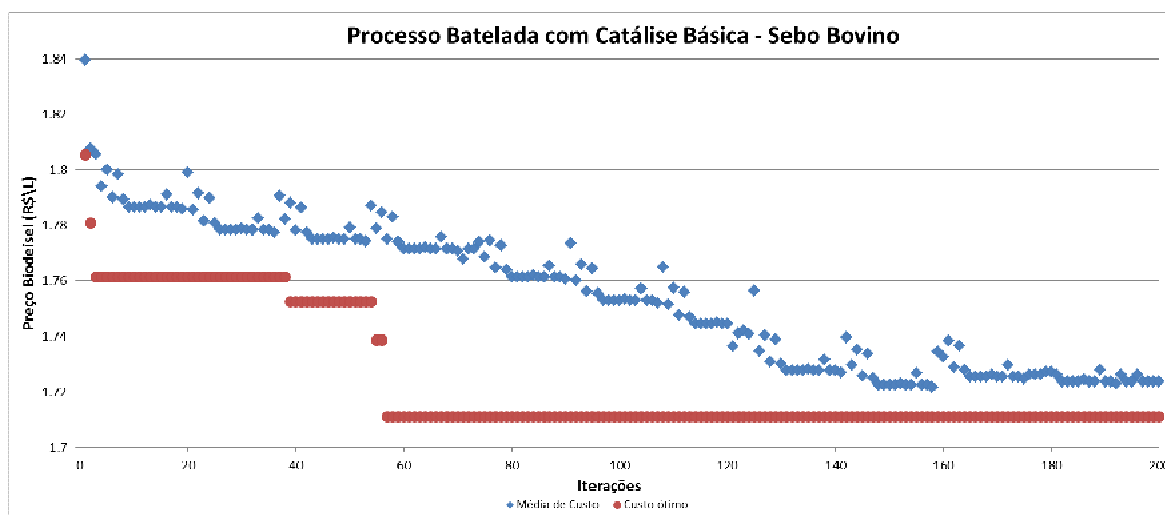


Figura 31: Resultados AGH – Processo em Batelada com Catálise Básica – Sebo Bovino

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 5,24%.

5.3.2.10. Resultados – Processo Batelada com Catálise Básica

Por se tratar de um processo mais simples do que o layout das seções anteriores, a convergência no processo batelada com catálise básica se dá mais rapidamente e em poucos patamares. Novamente o custo da matéria-prima tem uma influência mais relevante no custo final do biodiesel do que as características destas.

5.3.2.11. Resultados – Processo Contínuo com Catálise Básica Utilizando Óleo de Soja

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o óleo de soja, hidróxido de sódio como catalisador básico e metanol como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 41.

Tabela 41: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Soja

Variável de Otimização	Limite Inferior	Limite Superior
Vazão de Álcool Fresco (t/h)	300	1.000
Vazão de NaOH (t/h)	10	30
Razão Refluxo – Recuperação Metanol	0,5	2,0
Razão Refluxo – Destilação a Vácuo	0,5	2,0
Vazão de Reciclo de Metanol (t/h)	50	110
Vazão de Óleo de Soja (t/h)	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 42.

Tabela 42: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Soja

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão Hidróxido Sódio (t/h)	Razão Refluxo Recup. Metanol	Razão Refluxo Dest. Vácuo	Vazão Reciclo Metanol (t/h)	Vazão Óleo Soja (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,8005	402,67	19,86	1,81	1,88	76,39	2022,57	2138,91

O gráfico visto na Figura 32 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

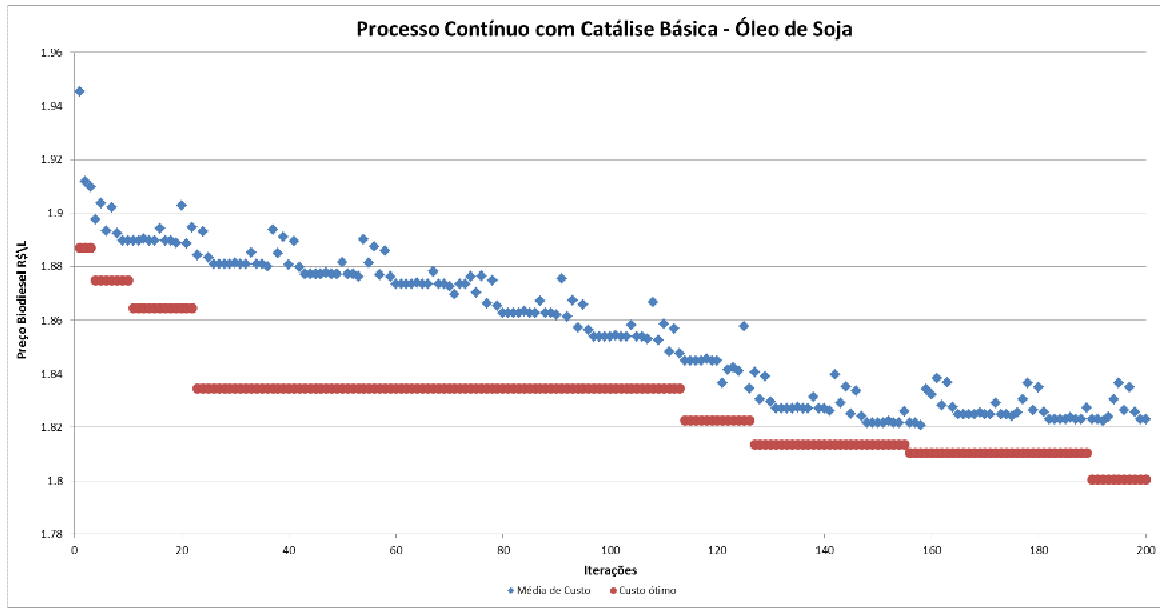


Figura 32: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Soja

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 4,79%.

5.3.2.12. Resultados – Processo Contínuo com Catálise Básica Utilizando Óleo de Canola

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o óleo de canola, hidróxido de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 43.

Tabela 43: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Canola

Variável de Otimização	Limite Inferior	Limite Superior
Vazão de Álcool Fresco (t/h)	300	1.000
Vazão de NaOH (t/h)	10	30
Razão Refluxo – Recuperação Metanol	0,5	2,0
Razão Refluxo – Destilação a Vácuo	0,5	2,0
Vazão de Reciclo de Metanol (t/h)	50	110
Vazão de Óleo de Canola (t/h)	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e limite de 200 iterações pode ser observado na Tabela 44.

Tabela 44: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Canola

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão Hidróxido Sódio (t/h)	Razão Refluxo Recup. Metanol	Razão Refluxo Dest. Vácuo	Vazão Reciclo Metanol (t/h)	Vazão Óleo Canola (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,8725	398,73	21,36	1,91	1,92	86,45	2044,22	2097,11

O gráfico visto na Figura 33 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

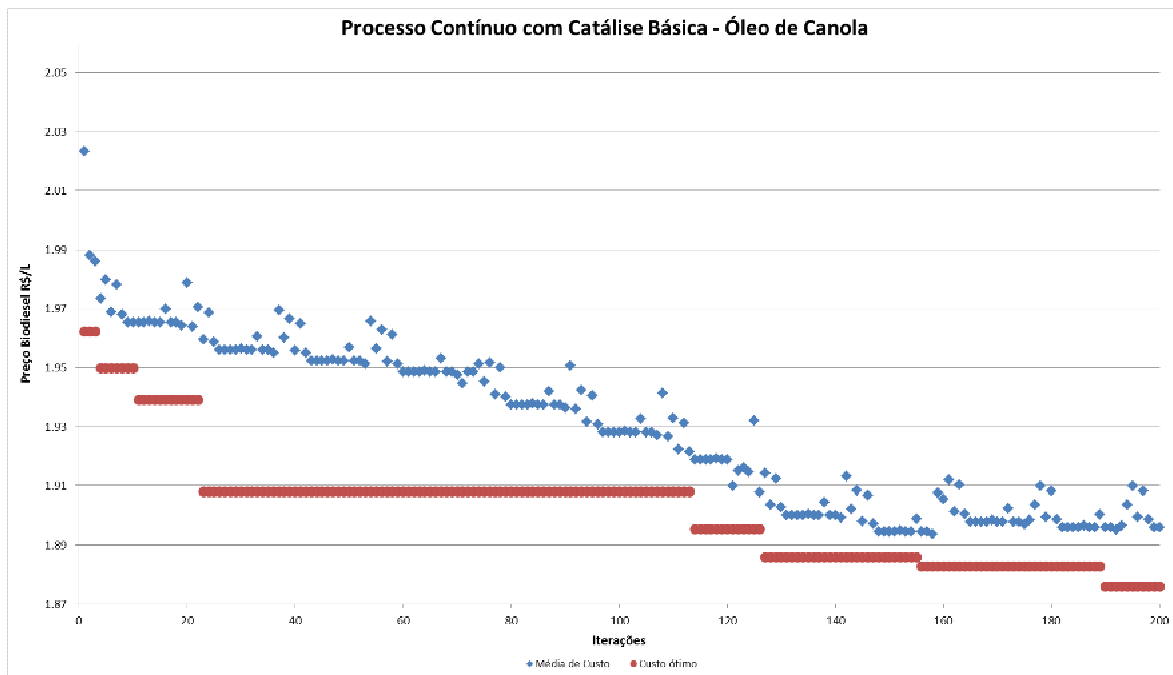


Figura 33: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Canola

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 4,61%.

5.3.2.13. Resultados – Processo Contínuo com Catálise Básica Utilizando Óleo de Girassol

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o óleo de girassol, hidróxido de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 45.

Tabela 45: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Girassol

Variável de Otimização	Limite Inferior	Limite Superior
Vazão de Álcool Fresco (t/h)	300	1.000
Vazão de NaOH (t/h)	10	30
Razão Refluxo – Recuperação Metanol	0,5	2,0
Razão Refluxo – Destilação a Vácuo	0,5	2,0
Vazão de Reciclo de Metanol (t/h)	50	110
Vazão de Óleo de Girassol (t/h)	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 46.

Tabela 46: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Girassol

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão Hidróxido Sódio (t/h)	Razão Refluxo Recup. Metanol	Razão Refluxo Dest. Vácuo	Vazão Reciclo Metanol (t/h)	Vazão Óleo Girassol (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,8166	388,22	17,26	1,85	1,89	73,26	2063,35	2176,58

O gráfico visto na Figura 34 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

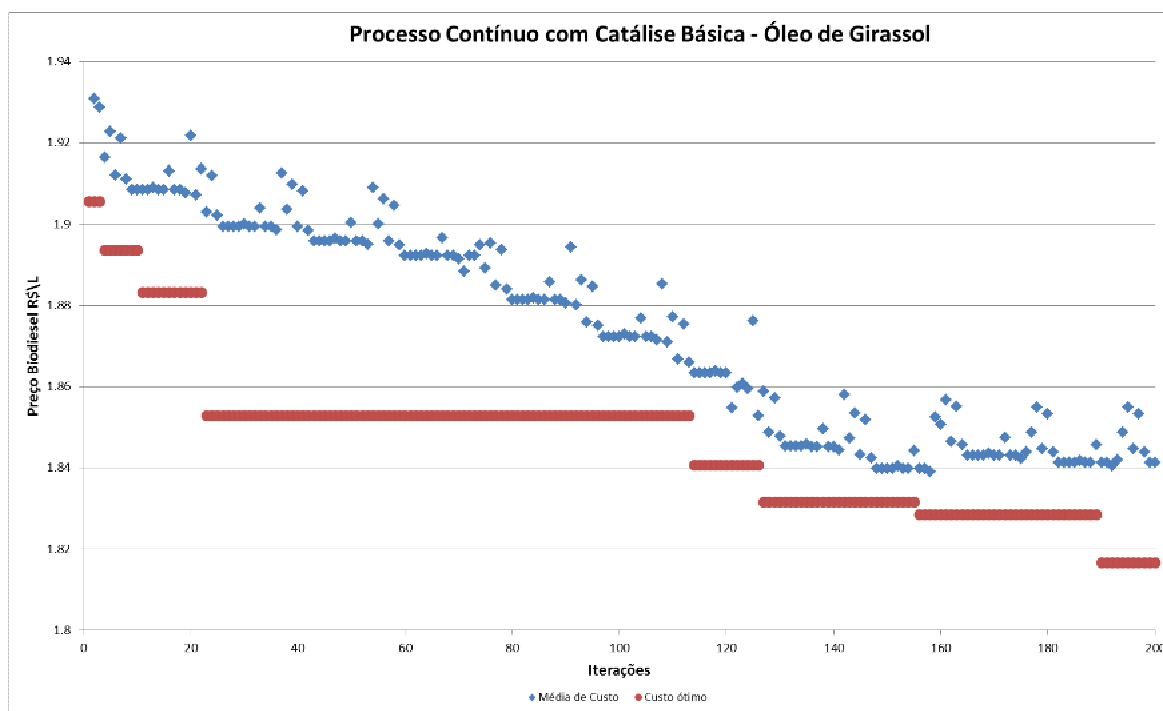


Figura 34: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Óleo de Girassol

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 4,90%.

5.3.2.14. Resultados – Processo Contínuo com Catálise Básica Utilizando Sebo Bovino

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o sebo bovino, hidróxido de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 47.

Tabela 47: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Catálise Básica – Sebo Bovino

Variável de Otimização	Limite Inferior	Limite Superior
Vazão de Álcool Fresco (t/h)	300	1.000
Vazão de NaOH (t/h)	10	30
Razão Refluxo – Recuperação Metanol	0,5	2,0
Razão Refluxo – Destilação a Vácuo	0,5	2,0
Vazão de Reciclo de Metanol (t/h)	50	110
Vazão de Sebo Bovino (t/h)	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos 200 iterações, pode ser observado na Tabela 48.

Tabela 48: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Sebo Bovino

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão Hidróxido Sódio (t/h)	Razão Refluxo Recup. Metanol	Razão Refluxo Dest. Vácuo	Vazão Reciclo Metanol (t/h)	Vazão Sebo Bovino (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,7115	402,03	20,65	1,93	1,96	59,66	2099,96	2122,54

O gráfico visto na Figura 35 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

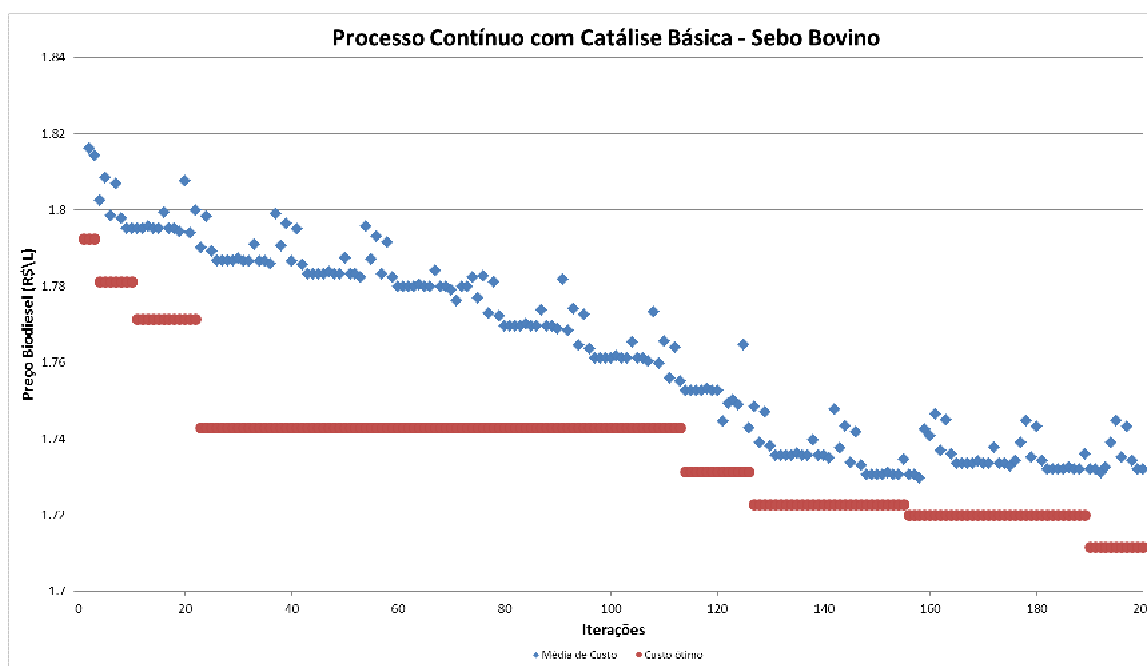


Figura 35: Resultados AGH – Processo Contínuo com Catálise Básica – Sebo Bovino

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 4,51%.

5.3.2.15. Resultados – Processo Contínuo com Catálise Básica

O processo contínuo com catálise básica se mostra mais sofisticado do que o processo em batelada e, conseqüentemente, a convergência se torna mais complicada, exige mais iterações e se dá em mais patamares.

Todas as matérias-primas mostram resultados semelhantes neste layout e o resultado obtido para cada um deles é novamente influenciado pelo custo dos óleos vegetais e sebo bovino.

5.3.2.16. Resultados – Processo Contínuo com Tratamento Ácido Utilizando Óleo de Soja

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o óleo de soja, hidróxido de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 49.

Tabela 49: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Soja

Variável de Otimização	Limite Inferior	Limite Superior
Vazão de Álcool Fresco (t/h)	300	1.000
Vazão de NaOH (t/h)	10	30
Razão Refluxo – Recuperação Metanol	0,5	2,0
Razão Refluxo – Destilação a Vácuo	0,5	2,0
Vazão de Reciclo de Metanol (t/h)	50	110
Vazão de Óleo de Soja (t/h)	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 50.

Tabela 50: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Soja

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão Hidróxido Sódio (t/h)	Razão Refluxo Recup. Metanol	Razão Refluxo Dest. Vácuo	Vazão Reciclo Metanol (t/h)	Vazão Óleo Soja (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,7999	407,51	19,36	1,82	1,89	74,13	2025,48	2136,69

O gráfico visto na Figura 36 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

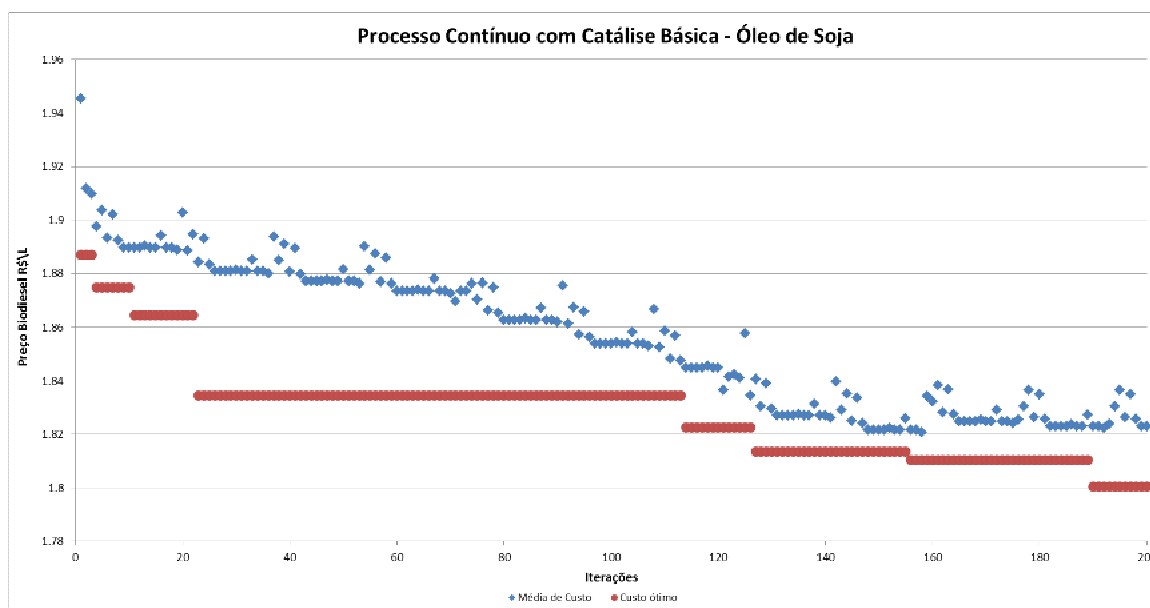


Figura 36: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Soja

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 4,66%.

5.3.2.17. Resultados – Processo Contínuo com Tratamento Ácido Utilizando Óleo de Canola

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o óleo de canola, hidróxido de sódio como catalisador básico e metanol como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 51.

Tabela 51: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Canola

Variável de Otimização	Limite Inferior	Limite Superior
Vazão de Álcool Fresco (t/h)	300	1.000
Vazão de NaOH (t/h)	10	30
Razão Refluxo – Recuperação Metanol	0,5	2,0
Razão Refluxo – Destilação a Vácuo	0,5	2,0
Vazão de Reciclo de Metanol (t/h)	50	110
Vazão de Óleo de Canola (t/h)	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 52.

Tabela 52: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Canola

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão Hidróxido Sódio (t/h)	Razão Refluxo Recup. Metanol	Razão Refluxo Dest. Vácuo	Vazão Reciclo Metanol (t/h)	Vazão Óleo Canola (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,8713	397,51	20,85	1,90	1,93	87,52	2042,75	2099,15

O gráfico visto na Figura 37 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

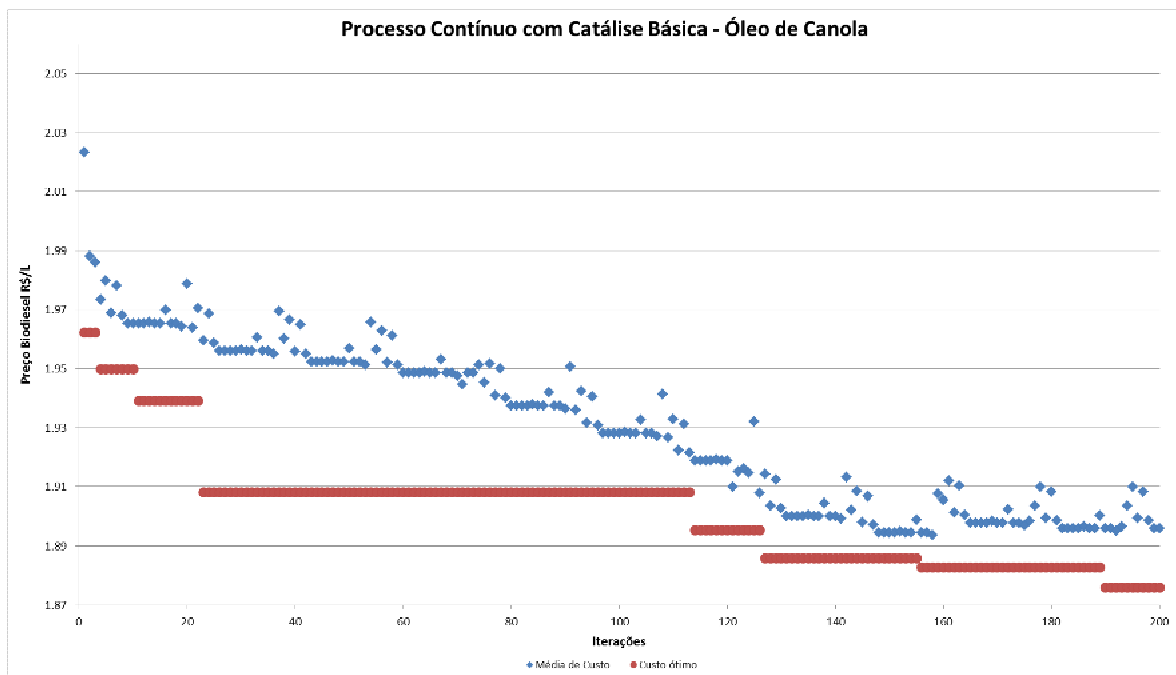


Figura 37: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Canola

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 4,59%.

5.3.2.18. Resultados – Processo Contínuo com Tratamento Ácido Utilizando Óleo de Girassol

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o óleo de girassol, hidróxido de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 53.

Tabela 53: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Girassol

Variável de Otimização	Limite Inferior	Limite Superior
Vazão de Álcool Fresco (t/h)	300	1.000
Vazão de NaOH (t/h)	10	30
Razão Refluxo – Recuperação Metanol	0,5	2,0
Razão Refluxo – Destilação a Vácuo	0,5	2,0
Vazão de Reciclo de Metanol (t/h)	50	110
Vazão de Óleo de Girassol (t/h)	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 54.

Tabela 54: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Girassol

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão Hidróxido Sódio (t/h)	Razão Refluxo Recup. Metanol	Razão Refluxo Dest. Vácuo	Vazão Reciclo Metanol (t/h)	Vazão Óleo Girassol (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,8211	389,95	18,02	1,87	1,90	74,89	2069,43	2178,59

O gráfico visto na Figura 38 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

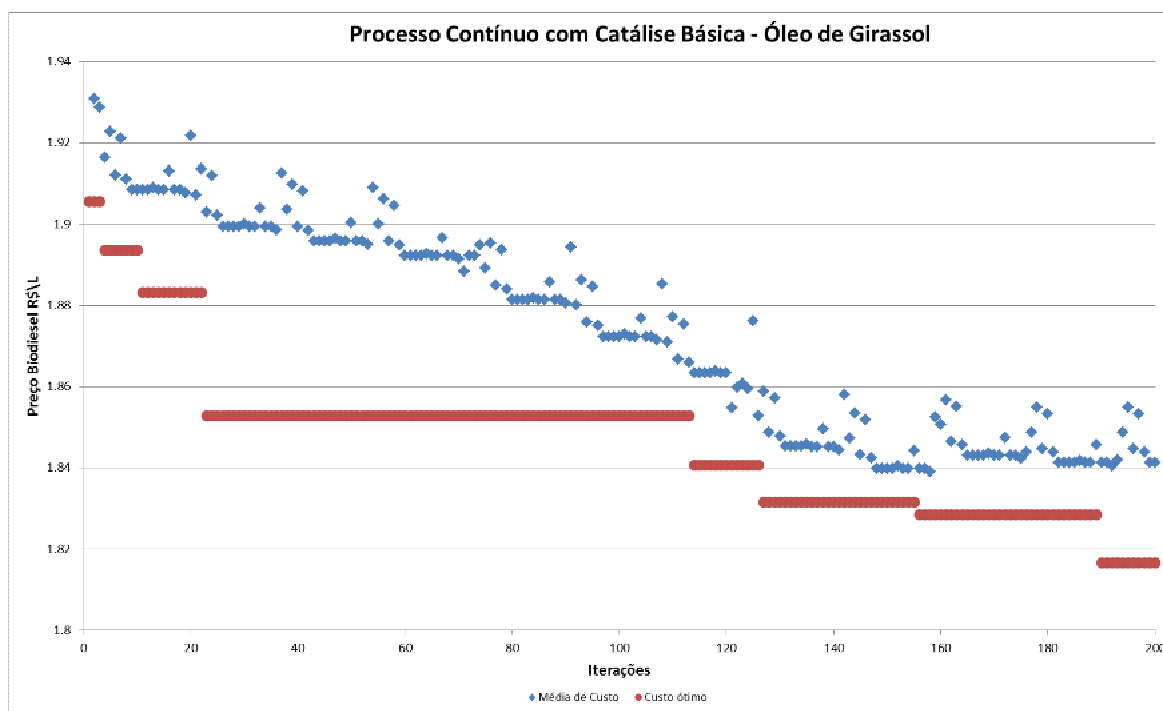


Figura 38: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Óleo de Girassol

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 4,88%.

5.3.2.19. Resultados – Processo Contínuo com Tratamento Ácido Utilizando Sebo Bovino

Os resultados para o layout desenvolvido, utilizando como matérias-primas o sebo bovino, hidróxido de sódio como catalisador básico e etanol anidro como álcool primário estão descritos na sequência.

As variáveis otimizáveis para este layout e seus limites estão demonstrados na Tabela 55.

Tabela 55: Limite das variáveis – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Sebo Bovino

Variável de Otimização	Limite Inferior	Limite Superior
Vazão de Álcool Fresco (t/h)	300	1.000
Vazão de NaOH (t/h)	10	30
Razão Refluxo – Recuperação Metanol	0,5	2,0
Razão Refluxo – Destilação a Vácuo	0,5	2,0
Vazão de Reciclo de Metanol (t/h)	50	110
Vazão de Sebo Bovino (t/h)	2.000	2.200

O resultado para a execução do AGH, com 10 indivíduos e 200 iterações, pode ser observado na Tabela 56.

Tabela 56: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Sebo Bovino

Custo Otimizado Biodiesel (R\$/L)	Vazão Álcool Fresco (t/h)	Vazão Hidróxido Sódio (t/h)	Razão Refluxo Recup. Metanol	Razão Refluxo Dest. Vácuo	Vazão Reciclo Metanol (t/h)	Vazão Sebo Bovino (t/h)	Vazão Biodiesel (t/h)
1,7202	404,25	21,03	1,95	1,94	58,35	2102,25	2125,42

O gráfico visto na Figura 39 mostra como ocorreu a convergência do algoritmo para o valor ótimo.

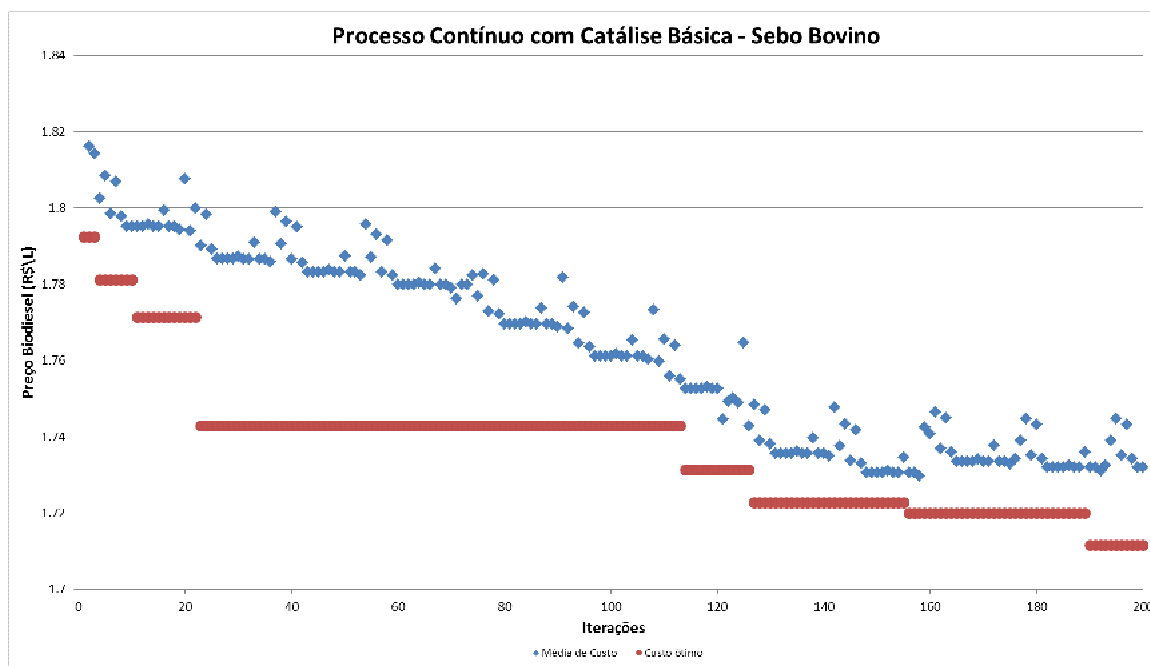


Figura 39: Resultados AGH – Processo Contínuo com Tratamento Ácido – Sebo Bovino

A redução percentual de custo obtida entre o valor da primeira e o valor ótimo alcançado é de 4,59%.

5.3.2.20. Resultados – Processo Contínuo com Tratamento Ácido

O processo contínuo com tratamento ácido difere pouco do com catálise básica. Nestes processos são observados o mesmo comportamento para convergência e influência da matéria-prima no custo final que o visto no layout estudado logo antes deste.

5.3.2.21. Discussão dos resultados dos layouts

Analisando os resultados das quatro matérias-primas estudadas, aplicadas aos layouts produtivos escolhidos, e que representam a maioria dos processos de produção de biodiesel mais comumente utilizados, pode-se concluir que o custo do biodiesel final é afetado diretamente pelo custo da matéria-prima.

Como era de se esperar, a variação da estrutura molecular das matérias-primas tem uma influência na produtividade de cada layout, e observa-se que determinados óleos se adaptam melhor a um layout do que a outro. Porém, esta influência é menor do que a do custo da matéria-prima.

No entanto, pode-se observar que o óleo de soja e sebo bovino obtiveram melhor resultado quando aplicado ao layout desenvolvido neste trabalho. Muito disso se deve ao fato da construção deste layout se basear no óleo de soja.

Em se tratando do óleo de canola e girassol, os melhores resultados são obtidos nos processos contínuos.

O processo em batelada não privilegia nenhuma das matérias-primas, mas gera resultados interessantes para todos os óleos. Os resultados obtidos neste layout ficam num ponto médio entre os alcançados nos demais layouts.

A Tabela 57 faz mostra uma relação entre o custo ótimo do biodiesel produzido em cada layout em função da vazão horária produzida nesta condição. Os resultados desta relação consolidam as observações acima e demonstram a adequação da matéria-prima com o layout, dado que a relação custo-produção muda para cada layout, mas a influência do custo da matéria-prima também é determinante sob este ponto de vista.

Tabela 57: Relação de custo e vazão do biodiesel produzido nos cenários ótimos para cada layout estudado

Layout Estudado	Matéria-prima	Custo (R\$/L)	Biodiesel Produzido (t/h)	Relação (Custo / Biodiesel Produzido)
Layout Desenvolvido	Soja	1,7232	2.114,02	$8,15 e^{-4}$
	Canola	1,9762	2.146,29	$9,21 e^{-4}$
	Girassol	1,9169	2.159,63	$8,88 e^{-4}$
	Sebo Bovino	1,6370	2.098,58	$7,80 e^{-4}$
Processo Batelada com Catálise Básica	Soja	1,7822	2.201,58	$8,10 e^{-4}$
	Canola	1,8767	2.105,52	$8,91 e^{-4}$
	Girassol	1,8297	2.235,58	$8,18 e^{-4}$
	Sebo Bovino	1,7109	2.185,24	$7,83 e^{-4}$
Processo Contínuo com Catálise Básica	Soja	1,8005	2.138,91	$8,42 e^{-4}$
	Canola	1,8725	2.097,11	$8,93 e^{-4}$
	Girassol	1,8166	2.176,58	$8,35 e^{-4}$
	Sebo Bovino	1,7115	2.122,54	$8,06 e^{-4}$
Processo Contínuo com Tratamento Ácido	Soja	1,7999	2.136,69	$8,42 e^{-4}$
	Canola	1,8713	2.099,15	$8,91 e^{-4}$
	Girassol	1,8211	2.178,59	$8,36 e^{-4}$
	Sebo Bovino	1,7202	2.125,42	$8,09 e^{-4}$

Este comportamento só comprova as conclusões da literatura, de que os layouts devem ser pensados em função das matérias-primas que neles serão processadas e que cada processo instalado deve levar em conta as matérias-primas disponíveis na região de implantação.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

Tendo em vista a importância ambiental da utilização de combustíveis renováveis, este trabalho vem ao encontro da necessidade de viabilizar a produção destes combustíveis em termos econômicos, mas respeitando as limitações técnicas dos processos produtivos.

Durante o desenvolvimento do trabalho ficou evidente a necessidade de lidar com a pluralidade comum a estes processos, e de inclusive propor um layout que seja aderente à realidade brasileira.

O software desenvolvido cumpriu o objetivo de ser uma ferramenta que permita ao usuário estudar o layout de seu interesse utilizando os recursos de simulação e otimização, em uma interface simples e moderna. Na construção desta ferramenta, recorreu-se a uma compilação de soluções computacionais que foram utilizadas juntamente com o HYSYS para gerar o software. A criação de interfaces de comunicação entre estas soluções foi uma atividade que consumiu muito tempo do desenvolvimento.

O simulador comercial HYSYS foi peça fundamental nesta compilação, predizendo o comportamento termodinâmico e fluidodinâmico das operações unitárias e das interações moleculares entre as matérias-primas e produtos acabados.

No que diz respeito à otimização, o AGH desenvolvido se mostrou robusto e capaz de lidar com o problema, apresentando resultado interessante frente ao objetivo de definir quais são os *set-points* ótimos das variáveis operacionais que levam à minimização do custo do biodiesel final.

A hibridização de um método não determinístico, os AG, com um determinístico, o AP, se mostrou de fundamental importância para a obtenção do desempenho alcançado na otimização. Os operadores genéticos contribuem no sentido de levar os indivíduos para uma região de menor custo operacional, mas é a pressão exercida pelo AP que leva a solução ao ótimo de cada iteração e, conseqüentemente, ao resultado ótimo obtido ao longo das iterações.

Este algoritmo acoplado ao software desenvolvido cumpre o objetivo proposto de se obter de uma solução computacional que permita modelagem, simulação e otimização de quaisquer processos de produção de biodiesel, utilizando variados tipos de matérias-primas.

O software é capaz de ajudar na tomada de decisões em uma planta de biodiesel, uma vez que o usuário pode delimitar as faixas operacionais na qual a planta deve operar e ajustar os *set-points* do processo de acordo com os resultados obtidos pela otimização.

7. REFERÊNCIAS

- ALEN, M., GUMPON, P., KRIT, S. Design and testing of continuous acid-catalyzed esterification reactor for high free fatty acid mixed crude palm oil. *Fuel Processing Technology*, p. 784-789, 2009.
- ALPTEKIN, E., CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel –diesel fuel blends. *Renewable Energy*, p. 2623–2630, 2008.
- PARKER, G.B., BLUMENTHAL, H.J. Benchmarking punctuated anytime learning for evolving a multi-agent team's binary controllers. *World Automation Congress*, 2006.
- BOURNAY, L., CASANAVE, D., DELFORT, B., HILLION, G., CHODORGE, J.A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*, p. 190-192, 2005.
- P. BOUVRY, P., ARBAD, F., SEREDYNSKI, F. Distributed evolutionary optimization, in manifold: Rosenbrock's function case study, *Information Sciences*, p. 141–159, 2000.
- CADERNOS NAE (Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República), Biocombustíveis, Número 2, 2005.
- CHAU, K.W, CHENG, C.T., WANG, W.C., XU, D.M. Optimizing hydropower reservoir operation using hybrid genetic algorithm and chaos, *Water Resource Management*, p. 895–909, 2008.
- CONSTANTINOU, L., GANI, R., O'CONNELL, J.P. Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 using a new group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, p.11-22, 1995.
- DARNOKO, D., CHERYAN, M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *Paper no. 19574 in JAOCS 77*, p.1263-1267, 2000.
- DOSSIN, T. F., REYNIERS, M., BERGER, R. J., MARIN, G. B. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Applied Catalysis*, p.136-148, 2006.

- DUBE, M. A., TREMBLAY, A. Y., LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. *Bioresource Technology*, 2006.
- DEL VECCHIO, E. Matérias-primas para biodiesel. I Simpósio do Agronegócio de Plantas Oleaginosas, 44 f, 2006. Disponível em: <<http://www.dedini.com.br>>. Acesso em: 20/10/2006.
- EDGAR, T. F., HIMMELBLAU, D. M. Optimization of chemical processes. New York: McGraw Hill, 2000.
- ELLIS, N., POSARAC, D., WEST, A. H. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. *Bioresource Technology*, p.6587-6601, 2008;
- ENCINAR, J.M., GONZALEZ, J.F., RODRIGUEZ, A R. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, p. 5491–5499, 2005
- FERRARI, R. A., OLIVERA, V. S., SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, p.19-23, 2005.
- FREEDMAN B. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, p.1638-1643, 1984.
- FREEDMAN, B.. Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, p.1375-1380, 1986.
- FREDENSLUD, A., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC – a group contribution method – *Elsevier Sci. Publish Company*. 1977.
- GARNER, J. D. Numerical and Experimental Investigation of Biodiesel/Glycerin Separation. *North Carolina State University*. 2005.
- GERPEN, J. V., Shanks, B., Pruszko, R., Biodiesel Production Technology. Iowa State University. 2004.
- GUTIERREZ, J. A. RAMIREZ, A. B., ANTONIO, C.G. Optimization of Petlyuk sequences using a multi objective genetic algorithm with constraints. *Computers & Chemical Engineering*, p. 236–244, 2011;
- HAAS, J. M., MCALOON, A. J., YEE, W. C., FOGLIA, T. A. A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology*, p.671-678, 2005.

- HOLLAND, J. H.. Adfittingation in Natural and Artificial Systems, *University of Michigam Press*. 1975;
- HU, X. S., CHEN, D. Z., YAN, X. F. Chaos-genetic algorithms for optimizing the operating conditions based on RBF-PLS model. *Computers & Chemical Engineering*, p. 1393–1404, 2003.
- JIMENEZ, A., RAMIREZ, N., CASTRO, A., HERNANDEZ, S. Design and energy performance of alternative schemes to the Petlyuk distillation system. *Chemical Engineering Research and Design*, p. 518–524, 2003.
- JOSHI, R. M., PEGG, M. J. Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. *Fuel*, p.143-151, 2007.
- KIM, J., HELWANI, Z., OTHMAN, M. R., AZIZ, N., FERNANDO, W. J. N., Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, p. 1502-1514, 2009.
- KOMERS, K.. Kinetics and mechanism of the KOH – catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. *European Journal of Lipid Science and Technology*, p. 728-737, 2002.
- KORUS, R. A., HOFFMAN, D. S., BAM, N., PETERSON, C.L., DROWN, D.C., Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil, 12 f, 2006. Disponível em: <www.biodiesलगear.com/documentation/University_of_Idaho_Biodiesel.pdf>. Acesso em: 20/01/2010.
- KUCEK, K. T. Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino. Curitiba, 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná.
- LEUNG, D. Y. C., KOO, B. C. P., GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*, p. 1-7, 2005.
- MARIANI, D. C. Modelagem, Simulação e Otimização de uma planta de produção de biodiesel. Maringá, 2007. 67 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá.
- MARQUINI, M. F., MARIANI, D. C., MEIRELLES, A. J. A., SANTOS, O. A. A., JORGE, L. M. M. Simulação e análise de um sistema industrial de colunas de destilação de etanol. *Acta Scientiarum*, p.23-28, 2007.

- MICHALEWICZ, Z. A Survey of Constraint Handling Techniques in Evolutionary Computation Methods. Proceedings of the 4th Annual Conference on Evolutionary Programming, p. 135-155, 1995. <http://www.coe.uncc.edu/~zbyzek/papers.html>, acessado em julho de 2004.
- NELDER, J. A., Mead R. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, p. 308–313, 1965.
- NOUREDDINI, H., ZHU, D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. *Biocatalysis Articles*, p.1458-1463, 1997.
- OBREGON, C. L.. Obtenção de biodiesel através da transesterificação enzimática: energia alternativa para auto-desenvolvimento, *Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia*, 2004.
- OLIVEIRA, A. F., SILVA, D. T., FRANCA, L. F., CORREA, N. C. F., ARAUJO, M. E.. Planta para a produção de biodiesel utilizando o simulador Aspen Hysys, 2006.
- PAGLIARD, O., MACIEL, A. J. S., LOPES, O. C., ALBIERO, D. Estudo de viabilidade econômica de planta piloto de biodiesel, XVI Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural, 2006.
- PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Um Aventura Tecnológica num País Engraçado, 2003.
- PENA, J. A., ARAUZO, J., SANCHEZ, J. L., GONZALO, A., GARCIA, M. Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends. *Bioresource Technology*, p. 4431-4439, 2010.
- PENG, D.Y., Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals*. p. 59–64, 1976.
- PETERSON, C. L., HAMMOND, B., THOMPSON, J., BECK, S. Performance and Durability Testing of Diesel Engines using Ethyl and Methyl Ester Fuels. National Biodiesel Board, Iadho, 2002.
- PLUCENIO, A., POZAS, L. F. Melhoria da convergência de Algoritmo Genético utilizado em alocação de poços. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, Brasil, 2004.
- RASHID, U., ANWAR, F., MOSER, B.R., ASHRAF, S.. Production of sunflower oilmethyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Biomass and Bioenergy*, p. 1202–1205, 2008.

- RAMADHAS, A. S., JAYARAJ, S., MURALEEDHARAN, C., PADMAKUMARI, K. Artificial neural networks used for the prediction of the cetane number of biodiesel. *Renewable Energy*, 2006.
- RAMOS, M.J., FERNANDEZ, C.M., CASAS, A., RODRIGUEZ, L., PEREZ, Á.. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, p. 261–268, 2009.
- RIGHETTO, A. R. Análise de desempenho de evaporadores industriais. Maringá, 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá.
- SAMED, M. M. A. Um algoritmo genético híbrido co-evolutivo para resolver problemas de despacho. Maringá, 2004. 156 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá.
- SANTANA, G. C. S. Simulação e análise de custos na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais. Campinas, 2008. 160 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- SEETHARAMU, K. N., YUSOF, A. R., AZID, I. A., AHMAD, A. L. Emission control in palm oil mills using artificial neural network and genetic algorithm. *Computers & Chemical Engineering*, p. 2709-2715, 2004;
- SINGH, S. P., SINGH, D.. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010.
- SOUZA, S. N. M., NEITZKE, G., GOMES, L. F. S., BARICCATTI, R. A. Potencial de produção de biodiesel a partir do óleo de frango nas cooperativas do oeste do Paraná, XVI Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural, 2006.
- TAI, K., WANG, N. F. Target matching problems and an adaptive constraint strategy for multiobjective design optimization using genetic algorithms. *Computers and Structures*, p. 1064-1076, 2010.
- RANGAIAH, G.P, TAN, L.S., SRINIVAS, M. Global Optimization of Benchmark and Phase Equilibrium Problems Using Differential Evolution. *Journal of Institution of Engineers*, 2006.

- TANG, H., SALLEY, S.O., SIMON Ng, K.Y.. Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends. *Fuel*, p. 3006–3017, 2008.
- TSOULOS, G. I. Modifications of real code genetic algorithm for global optimization. *Applied Mathematics and Computation*, p. 598–607, 2008;
- TURNER, T. L. Modeling and Simulation of Reaction Kinetics for Biodiesel Production. North Carolina State University, 2005.
- VICENTE, G., COTERON, A., MARTINEZ, M., ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, p.29-35, 1998.
- VICENTE, G., MARTINEZ, M., ARACIL, J.. Optimisation of integrated biodiesel production. Part II: a study of the material balance. *Bioresource Technology*, p. 1754–1761, 2007.
- ZHANG, Y., DUBE, M. A., MCLEAN, D. D., KATES, M.. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, p. 1-16, 2003a.
- ZHANG, Y., DUBE, M. A., MCLEAN, D. D., KATES, M., Biodiesel production from waste cooking oil: Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, p. 229-240, 2003b.