

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

**SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE DIMETIL ÉTER A PARTIR DE GÁS DE
SÍNTESE PARA UMA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA**

GABRIELA DE FRANÇA LOPES

MARINGÁ
2019

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

**SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE DIMETIL ÉTER A PARTIR DE GÁS DE
SÍNTESE PARA UMA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA**

Gabriela de França Lopes
Engenheira Química, UEM, 2014
Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mario M. Jorge

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Modelagem, Controle e Automação de Processos.

MARINGÁ

2019

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

L864s Lopes, Gabriela de França
 Simulação da produção de dimetil éter a partir de
 gás de síntese para uma indústria sucroalcooleira /
 Gabriela de França Lopes. -- Maringá, 2019.
 96 f. : il. (algumas color.)

 Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso.
 Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mario M. Jorge.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2019.

 1. Dimetil éter. 2. Vinhaça. 3. Biocombustível.
4. Software Aspen HYSYS. I. Paraíso, Paulo Roberto.
II. Jorge, Luiz Mario M., orient. III. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 665.7

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

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Gabriela de França Lopes perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 19 de março de 2019.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge
Coorientador



Prof. Dr. Lucas Bonfim Rocha
Membro



Prof. Dr. Rafael Oliveira Defendi
Membro

*A todos que amo,
Meu marido, família e amigos,
Por fazerem minha vida tão feliz.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me ilumina com força, sabedoria e esperança.

Ao meu marido, pela paciência, incentivo e companhia durante esse trabalho. Você é quem me impulsiona, me anima e deixa tudo mais leve.

Ao meu pai e minha mãe, por todo o apoio e estímulo para os meus estudos desde pequena e pelo amor e suporte incondicional. Foram vocês que fizeram eu me apaixonar pelos números, me encantar com a docência e aprender a fazer meu trabalho com amor e humanidade.

A minha irmã, pelo encorajamento e ombro amigo sempre que precisei.

A minha avó Lídia, por encher meus momentos de estudos com carinho e um bom chimarrão.

Ao meu orientador, professor Dr. Paulo Roberto Paraíso, por ter me impulsionado a fazer o mestrado e me ajudado, com paciência e compreensão a crescer como estudante e profissional.

Ao meu coorientador, professor Dr. Luiz Mario M. Jorge, pela sugestão do tema do trabalho e pelo suporte e encorajamento a todo tempo.

Aos meus amigos da graduação e da pós, pela companhia agradável e trabalhos realizados juntos. Em especial agradeço ao Lucas, com quem tanto aprendi e tive apoio, e à Jéssica, cuja presença foi muito importante.

Aos meus amigos de longa data, que entenderam minha ausência quando necessária para a realização desse trabalho.

Aos professores e colaboradores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial à Márcia, que tudo faz com carinho.

Aos membros da banca avaliadora, por terem aceitado o convite de participar da correção e avaliação deste trabalho.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudo e pelo incentivo à pesquisa.

A todos que de alguma forma colaboraram com esse trabalho.

“A educação é a arma mais poderosa
que você pode usar para mudar o mundo”
NELSON MANDELA

SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE DIMETIL ÉTER A PARTIR DE GÁS DE SÍNTESE PARA UMA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

AUTOR: GABRIELA DE FRANÇA LOPES

ORIENTADOR: PROF. Dr. PAULO ROBERTO PARAÍSO.

COORIENTADOR: PROF. Dr. LUIZ MARIO DE MATOS JORGE.

Dissertação de Mestrado; 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 19 de março de 2019. 96 p.

RESUMO

Como consequências que acompanham o crescimento populacional mundial, destacam-se o aumento da industrialização e da demanda energética. Com isso, visando contribuir para processos sustentáveis e renováveis, os biocombustíveis têm sido intensamente pesquisados, produzidos e utilizados nos últimos anos. Entre eles, o dimetil éter (DME) destaca-se com grandes perspectivas devido ao seu potencial como combustível limpo na substituição de gás liquefeito de petróleo e diesel. Neste trabalho, propõe-se a produção de DME a partir do resíduo mais preocupante da produção de etanol nas usinas de açúcar e álcool, a vinhaça. Uma simulação rigorosa da síntese direta de DME a partir de gás de síntese advindo da vinhaça, é realizada utilizando-se o software Aspen HYSYS® e seus suplementos, e avaliando-se os aspectos técnicos e econômico-financeiros de sua produção na indústria sucroalcooleira. Os resultados do cenário proposto apontam que o processo é tecnicamente viável, atingindo uma pureza de 99,9%, respeitando as normas padrão para a composição do DME e alcançando a produção de 1 kg de DME para cada 1,59 kg de gás de síntese. O processo simulado apresentou um custo total de capital de investimento de US\$ 47.062.900, custos operacionais de US\$ 14.075.000/ano e custos com utilidades próximos à US\$ 11.214.900/ano. Considerando a possibilidade de cogeração de energia, obteve-se uma economia de 15.46%, resultando em um custo de produção por tonelada de DME de US\$ 117,49 para essa etapa a partir do gás de síntese e de US\$ 252,60 para o cenário completo (desde a vinhaça até o DME). Com a análise do investimento, observou-se uma recuperação em apenas 4 anos do capital investido para esse processo e concluiu-se que o empreendimento é viável economicamente, demonstrando-se, assim, um processo promissor para produção do DME.

Palavras-chave: DME. Vinhaça. Aspen HYSYS. Biocombustível. Modelagem.

SIMULATION OF DIMETHYL ETHER PRODUCTION FROM SYNTHESIS GAS FOR A SUGAR-ALCOHOL INDUSTRY

AUTHOR: GABRIELA DE FRANÇA LOPES
SUPERVISORS: PROF. Dr. PAULO ROBERTO PARAÍSO.
PROF. Dr. LUIZ MARIO DE MATOS JORGE.

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E-46 - 09; CEP: 87020-900 – Maringá-PR, Brazil, presented on 19th of march, 2019. 96 p.

ABSTRACT

As consequences accompanying the world population growth, industrialization increase and energy demand increase are highlighted. Thereby, aiming to contribute to sustainable and renewable processes, biofuels has been intensively researched, produced and used in recent years. Among the possibilities, dimethyl ether (DME) stands out with great prospects due to its potential as clean fuel of replacing liquefied petroleum gas and diesel. In this work, it is proposed production of DME from the most worrying residue of ethanol production in the sugar and alcohol industries, vinasse. A rigorous and robust simulation of direct synthesis of DME from vinasse-derived syngas is performed using Aspen HYSYS[®] software and its supplements, evaluating the technical and economic-financial aspects of its production in the sugar-alcohol industry. Results of the proposed scenario point that the process is technically feasible, reaching a purity of 99.9%, respecting the minimum required by standard norms for the DME composition and achieving a production of 1 kg of DME for each 1.59 kg of syngas. The simulated process presented a total capital cost of 47,062,900 US\$, operating costs of 14,075,000 US\$/yr and utilities cost of 11,214,900 US\$/yr. Considering cogeneration of energy, an economy of 15.46% was obtained, resulting in a production cost per tonne of DME of US\$ 117.49 for this step from synthesis gas and US\$ 252.60 for the complete scenario (from vinasse to DME). With the analysis of the investment, it was observed a return of the invested capital for this process in only 4 years and it was concluded that the enterprise is economically viable, thus demonstrating a promising process to DME production.

Key words: DME. Vinasse. Aspen HYSYS. Biofuel. Modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Consumo global de energia primária em porcentagem por combustível no decorrer dos anos.....	16
Figura 2	– Processo para a produção do dimetil éter a partir da vinhaça.....	24
Figura 3	– Acordos internacionais em energias renováveis.....	5
Figura 4	– Produção brasileira de etanol.....	27
Figura 5	– Diagrama simplificado do processo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.....	29
Figura 6	– Vinhaça <i>in natura</i>	32
Figura 7	– Vinhaça sendo utilizada na fertirrigação.....	33
Figura 8	– Biodigestor anaeróbico de vinhaça para produção de biogás na usina de São Martinho (SP).....	36
Figura 9	– Métodos de sintetizar o dimetil éter a partir do gás de síntese.....	41
Figura 10	– Processo proposto de produção de dimetil éter.....	51
Figura 11	– Modelo de produção de DME a partir de gás de síntese projetado no aspen hysys.....	54
Figura 12	– Cenário de cogeração de energia considerado para os cálculos dos custos.....	62
Figura 13	– Composição da corrente gases incondensáveis para diferentes temperaturas da corrente solvente.....	66
Figura 14	– Composição da corrente saída absorvedor para diferentes temperaturas da corrente entrada absorvedor.....	66
Figura 15	– Composição da corrente deixando o reator a diferentes razões H ₂ /CO do gás de síntese.....	67
Figura 16	– Fluxo do acionista final.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Marcos históricos da evolução dos biocombustíveis no Brasil.....	31
Tabela 2	– Composição e parâmetros da vinhaça.....	33
Tabela 3	– Relação cronológica das legislações e atos administrativos brasileiros de maior interesse à vinhaça.....	35
Tabela 4	– Principais reações da biodigestão anaeróbia.....	36
Tabela 5	– Propriedades do dimetil éter.....	38
Tabela 6	– Comparação entre características dos combustíveis.....	39
Tabela 7	– Condições de operação e parâmetros da síntese direta de DME utilizados na literatura.....	42
Tabela 8	– Reações químicas da síntese direta do dimetil éter.....	42
Tabela 9	– Dados cinéticos das reações da síntese direta do DME.....	43
Tabela 10	– Composição de DME exigida.....	43
Tabela 11	– Composição do gás de síntese de entrada da simulação.....	54
Tabela 12	– Reações químicas e dados cinéticos da síntese direta do DME....	55
Tabela 13	– Parâmetros do reator para a produção de DME.....	56
Tabela 14	– Dados do catalisador para a produção de DME.....	56
Tabela 15	– Parâmetros de operação da coluna de absorção.....	58
Tabela 16	– Parâmetros de operação das colunas de destilação.....	60
Tabela 17	– Composição de DME obtida no trabalho comparada à composição exigida nas normas.....	65
Tabela 18	– Comparação dos custos das utilidades antes e depois da análise energética.....	69
Tabela 19	– Custo por tipo de equipamento.....	70
Tabela 20	– Custo de capital anualizado da etapa gás de síntese-DME.....	71
Tabela 21	– Custo operacional total da etapa gás de síntese-DME.....	71

Tabela 22	–	Custo da etapa gás de síntese-DME.....	71
Tabela 23	–	Custo do DME advindo da vinhaça.....	72
Tabela 24	–	Comparação entre os custos de cada etapa para produção do DME.....	73
Tabela 25	–	Avaliação do custo de gás de síntese advindo da vinhaça.....	74
Tabela 26	–	Custos anuais de produção.....	74
Tabela 27	–	Despesas anuais.....	74
Tabela 28	–	Tempo de recuperação do capital investido.....	76
Tabela 29	–	Resultados das correntes da simulação.....	91
Tabela 30	–	Fluxo de acionista final.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>a</i>	–	Constante que corrige potencial atrativo de moléculas
A	–	Fator de Arrhenius ou Fator pré-exponencial
AEA	–	Aspen Energy Analysis
ANP	–	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APEA	–	Aspen Process Economic Analyzer
<i>b</i>	–	Constante que corrige o volume
<i>B</i>	–	Constante relacionada à energia de ativação
CAGR	–	Taxa de crescimento anual composta (%)
CETESB	–	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<i>CF</i>	–	Custos de Capital Anualizados (US\$/ano)
CIDE	–	Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico
CONFINS	–	Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social
C_R	–	Custos de Capital (US\$)
<i>Crf</i>	–	Fator de Recuperação de Capital
CSLL	–	Contribuição Social sobre o Lucro Líquido
DME	–	Dimetil Éter
DQO	–	Demanda Química de Oxigênio (mg O ₂ /L)
GLP	–	Gás Liquefeito de Petróleo
<i>i</i>	–	Taxa de Juros
IEA	–	Agência Internacional de Energia
IR	–	Imposto de Renda
IUPAC	–	União Internacional de Química Pura e Aplicada
<i>k</i>	–	Constante de velocidade da reação
OC	–	Custos Operacionais (US\$/ano)
OPEP	–	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
<i>P</i>	–	Pressão do gás (Pa)
p_c	–	Pressão no ponto crítico (Pa)
pH	–	Potencial Hidrogeniônico
PIS/PASEP	–	Programas de Integração Social e de Formação do Patrimônio do Servidor Público

Q_{DME}	– Massa de Dimetil Éter produzida por ano (t/ano)
R	– Constante dos gases ideais
t	– Vida útil da planta (ano)
T	– Temperatura absoluta (K)
T_c	– Temperatura no ponto crítico (K)
TAC	– Custos totais anualizados (US\$/ano)
TIR	– Taxa Interna de Retorno
TMA	– Taxa Mínima de Atratividade
UNCTAD	– Conferência das Nações Unidas sobre Comércio e Desenvolvimento
UN DESA	– Departamento de Assuntos Econômicos e Sociais das Nações Unidas
V_m	– Volume molar (m^3/mol)
VP	– Valor Presente
VPA	– Valor Presente Acumulado

LISTA DE SÍMBOLOS

- α – Parâmetro de não aleatoriedade
- γ – Coeficiente de atividade
- Σ – Somatório
- x – Fração molar de líquido

SUMÁRIO

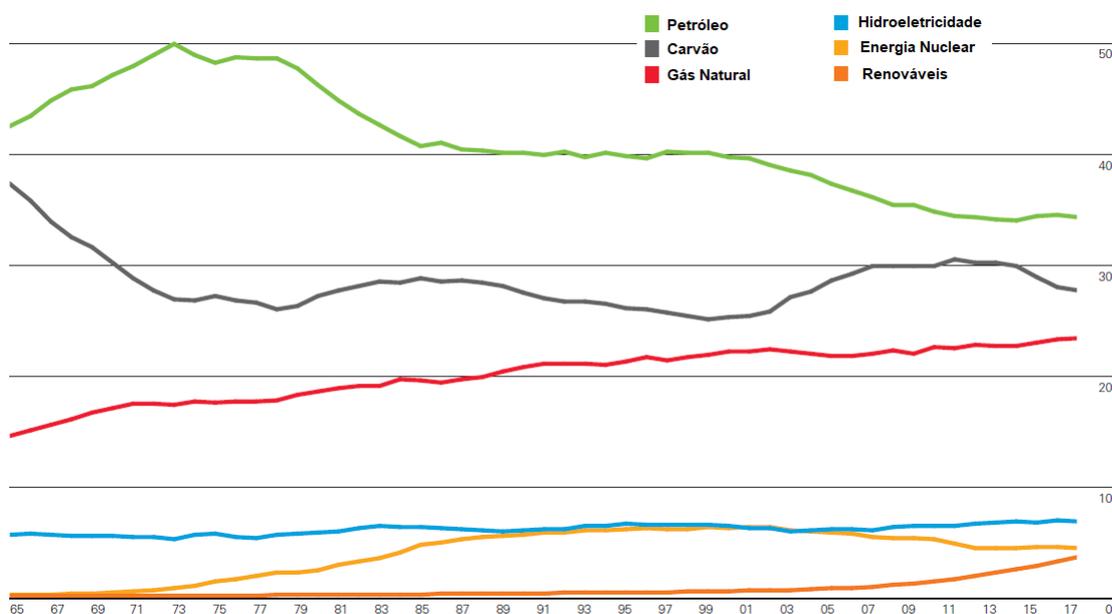
1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	24
2.1	OBJETIVO GERAL.....	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	ENERGIA.....	25
3.2	BIOCOMBUSTÍVEIS.....	26
3.3	PRODUÇÃO DE ETANOL.....	27
3.4	TIPOS DE ETANOL.....	29
3.4.1	Etanol hidratado	30
3.4.2	Etanol anidro	30
3.5	HISTÓRICO BIOCOMBUSTÍVEIS.....	31
3.6	VINHAÇA.....	32
3.7	GÁS DE SÍNTESE.....	37
3.8	DIMETIL ÉTER.....	38
3.8.1	Síntese de DME	40
3.9	MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS.....	43
3.10	EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO.....	45
3.10.1	Modelo termodinâmico combinado NRTL-RK	46
3.11	ANÁLISE DE INVESTIMENTOS.....	48
4	PROCESSO PROPOSTO	51
5	METODOLOGIA	53
5.1	MODELAGEM DO PROCESSO.....	53
5.2	SIMULAÇÃO DO PROCESSO.....	54
5.2.1	Reator	55
5.2.2	Compressores	56
5.2.3	Coluna de absorção	57
5.2.4	Tanque flash	58
5.2.5	Colunas de destilação	59
5.3	ANÁLISE ENERGÉTICA.....	60
5.4	ANÁLISE ECONÔMICO-FINANCEIRA.....	60

6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
6.1	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	65
6.2	ANÁLISE ENERGÉTICA.....	68
6.3	AValiação ECONÔMICO-FINANCEIRA.....	69
6.3.1	Custo do dimetil éter	69
6.3.1.1	Etapa Gás de Síntese – DME.....	69
6.3.1.2	Processo completo.....	72
6.3.2	Análise do investimento	73
7	CONCLUSÕES	78
7.1	SUGESTÕES PARA COMPLEMENTAÇÃO DO TRABALHO.....	79
	REFERÊNCIAS	80
	APÊNDICES	90

1 INTRODUÇÃO

A população mundial, a qual atualmente se aproxima de 7,6 bilhões de pessoas, aumenta em 83 milhões por ano, segundo o relatório de 2017 da UNDESA (Departamento dos Assuntos Econômicos e Sociais das Nações Unidas), provavelmente atingindo 8,6 bilhões em 2030 e 11,2 bilhões até 2100. Entre as consequências geradas em função do crescimento populacional, estão o aumento da industrialização e, com isso, o aumento da demanda energética. Segundo a Perspectiva de Energia Mundial 2017 da Agência Internacional de Energia (IEA), a demanda global por energia aumentará em aproximadamente 30% até 2040. A Figura 1 apresenta a porcentagem percentual de consumo de cada tipo de energia no mundo e sua variação desde o ano de 1965 até 2017.

Figura 1 – Consumo global de energia primária em porcentagem por combustível no decorrer dos anos



Fonte: BP (2018, p. 11).

De acordo com a Figura 1, nota-se que o petróleo continua sendo a fonte energética dominante no mundo, atingindo atualmente cerca de 35% do consumo global de energia primária. Porém, pode-se observar que desde 1973 sua parcela de consumo começou a decrescer, mantendo-se aproximadamente a mesma na década de 90 e retornando a decrescer, em seguida. Ademais, a quota de mercado do carvão foi bastante instável com o tempo, apresentando vários anos de

crescimentos e de baixas seguidas, e recentemente caiu para cerca de 27%, o nível mais baixo desde 2004. O gás natural, por outro lado, aumentou continuamente sua participação como energia primária, atingindo um recorde de aproximadamente 23% do consumo global, enquanto que a hidroeletricidade, apesar de, em média, elevar sua quota com o tempo, teve um crescimento bastante moderado desde 1965. A energia nuclear também elevou seu consumo nas décadas de 70 e 80, mantendo-se próxima à quota da hidroeletricidade na década de 90, quando, então, sua quota começou a decair. Por fim, a energia renovável, que começou a crescer de forma tímida no final de década de 80 e na década de 90, se expandiu mais intensamente a partir de 2007 aproximadamente e, recentemente, atingiu um novo recorde de quase 4% de contribuição no consumo global.

Embora os combustíveis fósseis dominem o consumo mundial de energia primária, seu uso tem desvantagens devido às suas reservas finitas e sua contribuição para a poluição do ar (MORADI; PARVIZIAN, 2011; STATISTA - THE STATISTICS PORTAL, 2018). O esgotamento das reservas de petróleo foi reconhecido como um dos principais desafios para o fornecimento de energia nas próximas décadas (FESTEL *et al.*, 2014). Segundo Azadi *et al.* (2017), a capacidade de reposição da OPEP tem sido historicamente uma das principais métricas globais do aperto do mercado de petróleo e é definida como o volume de produção adicional que pode ser fornecido ao mercado dentro de 30 dias pelos países membros. Após cerca de uma década de grande oferta de excedentes, em 2003, a capacidade disponível da OPEP caiu significativamente de 8,1% para 2,8% do consumo global. Quanto às consequências ambientais do uso de combustíveis fósseis, a IEA apontou que a previsão de aumento da temperatura global é de 3,6°C em longo prazo e estima que as emissões de gases de efeito estufa ligadas à energia aumentarão em 20% até 2040 (EXAME, 2014).

Os impactos da geração de resíduos e de gases de efeito estufa são assuntos discutidos em nível mundial há pelo menos 45 anos. Em 1972, a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano, em Estocolmo, na Suécia, já alertava os países sobre as possíveis consequências da degradação ambiental e incentivava políticas para mudanças. Depois dela, ainda vieram diversas reuniões, comissões e documentos com o objetivo de aumentar o comprometimento de cada país com um desenvolvimento sustentável. A Rio 92, em particular, trouxe como princípio que o direito ao desenvolvimento deve ser exercido de modo a permitir que

sejam atendidas equitativamente as necessidades de desenvolvimento e de meio ambiente das gerações presentes e futuras, consolidando o conceito de desenvolvimento sustentável como a promoção simultânea e equilibrada da proteção ambiental, da inclusão social e do crescimento econômico. Assim, para estimular o crescimento das economias nesse conceito, os biocombustíveis têm sido intensamente pesquisados, produzidos e utilizados nos últimos anos, já que são paralelamente uma solução para mitigar as mudanças climáticas e para reduzir a dependência de combustíveis fósseis importados (GUO; SONG; BUHAIN, 2015; PASCALL; ADAMS, 2013).

Na 21ª Conferência das Partes (COP21) da UNFCCC, em Paris, foi adotado um novo acordo com o objetivo central de fortalecer a resposta global à ameaça da mudança do clima e de reforçar a capacidade dos países para lidar com os impactos decorrentes dessas mudanças (BRASIL, 2018a). Entre as metas estabelecidas pelos países participantes, está a de que os biocombustíveis devem representar 24% do consumo do setor de transportes em 2030.

De acordo com a Conferência das Nações Unidas sobre Comércio e Desenvolvimento (UNCTAD) de 2009, os biocombustíveis capturaram uma atenção considerável pela abundância relativa de matérias-primas em todas as regiões, fácil utilização em motores de combustão para o transporte, compatibilidade com a infraestrutura de distribuição de combustível existente e porque podem fornecer um novo mercado final para commodities agrícolas revitalizando, portanto, as áreas rurais (UNCTAD, 2009).

O primeiro impulso importante para a produção e uso de biocombustíveis foi o lançamento de programas de etanol no Brasil e nos Estados Unidos, como resposta ao embargo de exportação de petróleo de 1973 imposto pelos árabes membros da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) contra o Japão, Estados Unidos e países da Europa Ocidental, que resultou num aumento dramático dos preços do petróleo (de US\$ 3 para US\$ 12 por barril). Porém, apenas o Brasil fez de seu programa uma prioridade e continuou os esforços para fazer do etanol um componente significativo do abastecimento doméstico de combustível (UNCTAD, 2009). A política brasileira de incentivo para a inserção do etanol na matriz energética, além de ser pioneira, é destaque mundial por possuir objetivos de inclusão social e desenvolvimento regional, além da sustentabilidade ambiental no uso de combustíveis (RIBEIRO; SHRIMER, 2017). Os Estados Unidos só voltaram a

priorizar ao tema em 2003, quando criaram suas primeiras grandes medidas políticas para promover os biocombustíveis. A União Europeia fez o mesmo em 2005, período em que os biocombustíveis começaram a receber maior atenção da comunidade científica (AZADI *et al.*, 2017).

Desde então, de acordo com Azadi *et al.* (2017), a produção anual de biocombustíveis líquidos aumentou consideravelmente (de 0,3 para 2,0 milhões de barris por dia entre 2000 e 2013) e os esforços concentrados no desenvolvimento de pesquisas sobre o tema foram grandes. Autores da União Europeia, China e os Estados Unidos publicaram 28%, 16% e 15% de todos os artigos de biocombustíveis desde 1990. Já o Brasil, a China e a Índia apresentaram as maiores porcentagens de artigos sobre biocombustíveis entre o total de artigos publicados por seus pesquisadores em 2013 (AZADI *et al.*, 2017).

O Brasil é o 7º maior consumidor de derivados de petróleo do mundo, mas com padrão de consumo muito inferior ao dos países desenvolvidos: de 674 kg por habitante, em contraste aos 2661 kg nos EUA e 1453 kg no Japão por habitante (ANP, 2018). Os combustíveis fósseis mais consumidos são o óleo diesel e a gasolina. Entre os grandes consumidores de energia do mundo, segundo o relatório “Mercados de Energias Renováveis 2018” da AIE, o Brasil tem a matriz energética com a maior participação de renováveis, com quase 45% do consumo total de energia final em 2023 e, assim, apesar de ser um país emergente, apresenta as condições indispensáveis e necessárias para se tornar o líder no campo da produção de energias renováveis (AZEVEDO; LIMA, 2016; BRASIL, 2018b). Dos combustíveis utilizados no país, 18% já são renováveis, sendo que entre eles os mais consumidos são o etanol, proveniente da cana-de-açúcar, e o biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais (ANP, 2018; RIBEIRO; SCHIRMER, 2017).

O desenvolvimento e a utilização globais da bioenergia e dos biocombustíveis, segundo Guo, Song e Buhain (2015), continuarão a aumentar, particularmente nos setores de bioetanol lignocelulósico e biogás. Espera-se que até 2040 os combustíveis de transporte a partir de matérias-primas de biomassa correspondam a 20% dos combustíveis de transporte utilizados e que até 2050 a bioenergia proporcione 30% da energia exigida pelo mundo (AZADI *et al.*, 2017; GUO; SONG; BUHAIN, 2015).

Entre as possibilidades de biocombustíveis, além do bioetanol e do biodiesel, o dimetil éter (DME) está sendo impulsionado como um combustível ultra limpo para uma variedade de aplicações a partir dos demais desenvolvimentos significativos de mercado, comerciais e regulatórios em todo o mundo (IDA, 2018a). Tal composto destaca-se com grandes perspectivas principalmente pelo seu potencial como combustível limpo substituto do gás líquido de petróleo (GLP) e do diesel (AZADI *et al.*, 2014).

Segundo McKone *et al.* (2015), o DME tem sido utilizado tradicionalmente como um propelente em muitos produtos de consumo, mas as primeiras pesquisas sobre sua finalidade foram para fins médicos em 1867, quando suas características anestésicas foram estudadas. O primeiro uso de DME como um propelente de aerossol foi da Akzo Nobel Corporation, fabricante de especialidades químicas, em 1963, e com os aumentos dos preços do petróleo e as novas regulamentações ambientais nas décadas de 1970 e 1980, começaram a surgir esforços globais para produção de combustíveis alternativos, fáceis de transportar e menos poluentes (MCKONE *et al.*, 2015). Em 1984 uma patente alemã apresentou um combustível composto de metanol não destilado, água, DME e aditivos e em 1986 uma patente norte-americana trouxe um método de operar um motor a diesel com um combustível de 95 a 99,9% DME (LEVINE, 1990; MAJUNKE; MUELLER, 1984).

Assim, iniciaram-se esforços para viabilizar o comércio em larga escala de DME: nos anos 90, a Amoco, uma empresa global de petróleo, mais tarde incorporada na BP, em cooperação com a General Electric Co. (GE) e a Electric Power Development Corporation do Japão (EPDC), fez testes para a utilização do DME como combustível para turbinas a gás. O resultado desta pesquisa apontou que o DME, como combustível multiuso, poderia ser usado para geração de energia, mercado de diesel, intermediário químico para novas vias de síntese do hidrogênio, olefinas, ácido acético e gasolina, além da possibilidade de ser utilizado misturado ao GLP (MCKONE *et al.*, 2015). Segundo estes autores, após 1998 foram estabelecidas importantes instituições: a Associação Internacional de DME (IDA), o Fórum de DME do Japão (JDF) e o da Korea (KDF) e, ainda, a Associação de DME da China (CDA). Estabelecida em 2001, a Associação Internacional de DME funciona como a voz global para a indústria de DME, reunindo empresas, instituições e indivíduos da Ásia, África, Américas, Austrália e Europa, envolvidos na produção,

distribuição e uso de DME, e na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias relacionadas ao seu uso (IDA, 2018b).

Segundo o relatório “Mercado de Dimetil Éter: Tendências Globais e Previsões 2018 e 2023” publicado em julho de 2013, o mercado DME teve grandes melhorias nos últimos anos e a expectativa é de um progresso mais rápido durante os próximos cinco anos em muitos países ao redor do mundo (MCKONE *et al.*, 2015). Os segmentos de aplicação de DME ao GLP e a propulsores de aerossóis detiveram as ações significativas entre outras aplicações em 2017, sendo que o segmento de mistura ao GLP representou mais de 21% de participação de mercado e há ainda o segmento da indústria de geração de energia, que deve impulsionar o crescimento do mercado (ZION MARKET RESEARCH, 2018).

A região Ásia-Pacífico contribui com 85,8% da fatia de mercado global de DME, seguida pela América do Norte, Europa, América Latina e, por fim, Oriente Médio e África (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2018; ZION MARKET RESEARCH, 2018).

A China é o maior produtor e consumidor do éter dimetílico, correspondendo a cerca de 90% do consumo global total em 2017, uma vez que possui fábricas e instalações fixas grandes e produz DME localmente (MCKONE *et al.*, 2015; ZION MARKET RESEARCH, 2018). A Índia, a China e a Indonésia devem estar entre os países que mais crescerão nos próximos anos no mercado global de DME e o Japão, a Índia, a Coreia do Sul e a Indonésia são regiões que também deverão passar por uma taxa de crescimento significativa (ZION MARKET RESEARCH, 2018).

A América do Norte é o segundo maior mercado do DME e, nos EUA, um dos principais consumidores de éter dimetílico, o relatório prevê que a procura para a indústria de geração de energia crescerá significativamente ao longo do período de previsão além da indústria de transporte e os segmentos de GLP e aerossóis (ZION MARKET RESEARCH, 2018).

Segundo o relatório, também espera-se um crescimento da participação da Europa no mercado global de dimetil éter (DME) num futuro próximo, pois há uma crescente iniciativa europeia na fabricação de veículos, como atividades de pesquisa e desenvolvimento para veículos com baixa emissão, além do aumento da demanda como propelente de aerossol na Europa Ocidental (MCKONE *et al.*, 2015; ZION MARKET RESEARCH, 2018). A Prins Alternative Fuel Systems, por exemplo,

revelou em um workshop no Centro Europeu de Pesquisa e Inovação da Ford, o desenvolvimento de sistemas de conversão para DME que abrirá as portas para demonstrações em larga escala de veículos a DME de serviço leve, médio e pesado (IDA, 2018c). Além disso, prevê-se que as crescentes atividades industriais no Reino Unido, França e Alemanha impulsionem a margem de lucro do mercado no período de previsão (ZION MARKET RESEARCH, 2018).

O mercado global de dimetil éter foi avaliado em US \$ 4.790 milhões em 2017 e deve atingir US \$ 9.100 milhões em 2024 e US \$ 9.868,1 milhões até 2025, crescendo a uma taxa CAGR de 9,6% entre 2018 e 2024 (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2018; ZION MARKET RESEARCH, 2018). Pelos benefícios potenciais com sua tecnologia limpa, segundo Oliveira (2003) o dimetil éter tem sido chamado de “combustível do século XXI”.

O presente trabalho está estruturado em 7 seções: Introdução, Objetivos, Revisão Bibliográfica, Processo Proposto, Metodologia, Resultados e Discussão e Conclusão, seguidos das Referências e Apêndice.

A Introdução apresentou um panorama atual do crescimento da demanda energética mundial e de como foi a contribuição de cada fonte de energia no consumo global ao longo dos anos, além de informações sobre os biocombustíveis em particular, seus incentivos em diversos países, sua expansão e, por fim, as possibilidades de utilização e o panorama atual do dimetil éter, tema deste trabalho.

A seção 2 apresenta os objetivos gerais, e específicos do trabalho ilustrados. A seção 3, Revisão Bibliográfica, aborda os temas de energia e bicombustíveis no Brasil, e se aprofunda no etanol, sua produção, tipos, marcos e resíduos. Em seguida, há uma revisão de literatura sobre a vinhaça (composição, usos, riscos, legislações relacionadas), sobre a biodigestão anaeróbia, o biogás e o gás de síntese, e, por fim, sobre o dimetil éter, com suas propriedades e síntese. Além disso, o capítulo apresenta subseções com fundamentação teórica sobre modelagem e simulação de processos e, mais especificamente, do Aspen HYSYS®, e sobre equilíbrio termodinâmico, bem como de análise de investimentos.

A seção 4 traz o processo proposto neste trabalho para a produção de dimetil éter a partir do gás de síntese advindo da vinhaça no cenário brasileiro.

A seção 5 explica a metodologia do trabalho: aspectos da modelagem realizada, detalhes da simulação e parâmetros operacionais utilizados e, ainda, das análises energética e econômico-financeira abordadas.

A seção 6 traz os resultados atingidos e a discussão sobre os mesmos: a produção, composição, as análises de sensibilidade de algumas correntes, a análise energética e as mudanças obtidas com ela e, finalmente, a avaliação econômico-financeira do processo.

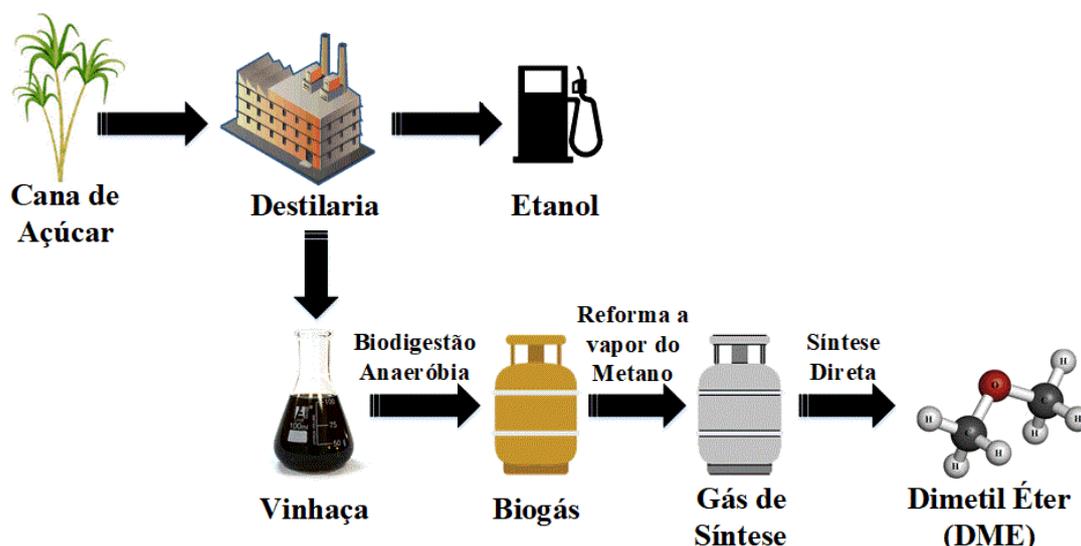
A seção 7 resume as conclusões do trabalho, seguidas de sugestões para complementações do mesmo e uma listagem de outros trabalhos realizados durante o período de mestrado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desta pesquisa é a modelagem e simulação da produção de dimetil éter para uma indústria sucroalcooleira a partir da síntese direta do gás de síntese obtido do biogás advindo da vinhaça da indústria, visando verificar a viabilidade técnica e econômica desse processo. O processo está ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Processo para a produção do dimetil éter a partir da vinhaça



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos para realização do trabalho foram, primeiramente, o levantamento das condições de operação e equipamentos ideais, reações químicas e dados cinéticos para a síntese direta do DME. Em seguida, a modelagem e simulação do processo de produção e purificação do DME e, por fim, a avaliação econômica da produção visando verificar a viabilidade técnica e econômica da instalação de uma unidade de produção de DME acoplada a uma indústria sucroalcooleira.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

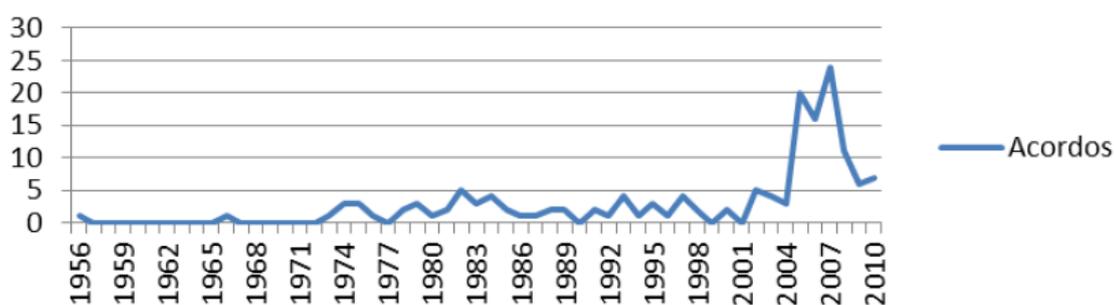
3.1 ENERGIA

Segundo Azevedo e Lima (2016), a energia é constituída de uma dupla face, pois se trata de um bem de produção e de um bem de consumo ao mesmo tempo. Ela faz parte da vida do ser humano desde seu início e é o que permite a evolução da civilização. As fontes de energia, de acordo com Carvalho (2014), foram sendo complementadas ou substituídas por fontes novas e mais eficientes: a força muscular foi complementada pela lenha e pela tração animal, esta pela energia das águas e dos ventos, e o carvão foi complementado ou substituído pelo petróleo na indústria, nos transportes e nos modernos sistemas agroindustriais.

A partir do século XX, segundo Ribeiro (2014), uma vez que o país possui uma variedade de recursos naturais disponíveis para serem utilizados e que oferecem fornecimento contínuo, houve o incentivo ao uso de energias renováveis no Brasil como a hidráulica, eólica, solar e biomassa.

A Figura 3, a seguir, traz o número de acordos internacionais ligados a energias renováveis formados com o passar dos anos.

Figura 3 – Acordos internacionais em energias renováveis



Fonte: Ribeiro (2014, p. 51).

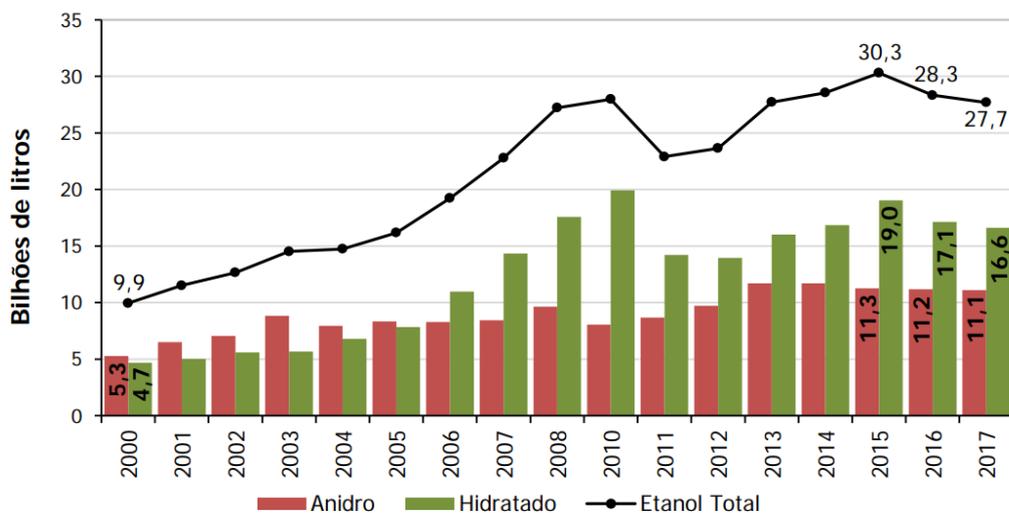
Observa-se na Figura 3, um crescimento do número de acordos internacionais em energias renováveis a partir da década de 70, atingindo seu ápice em 2007, com quase 25 acordos. Segundo Ribeiro (2014), houve um aumento da boa vontade política para realização desses acordos e consequente aumento da importância do tema energia para a política externa brasileira, com especial atenção aos projetos com países africanos e sul-americanos.

3.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis são substâncias derivadas de biomassa renovável que podem ser empregadas diretamente ou mediante alterações em motores a combustão interna ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil, ou seja, são um tipo de combustível de origem biológica ou natural (BRASIL, 2011b).

Embora os tradicionais combustíveis fósseis também sejam derivados de vegetais (carvão mineral) ou animais (petróleo e gás natural), de acordo com Silva (2010), eles não estão incluídos na definição de biomassa para a geração de energia, pois são resultado de transformações que requerem milhões de anos para acontecerem e a biomassa, por outro lado, se renova em curto prazo. Esta tem como vantagens o baixo custo, o reaproveitamento de resíduos, a possibilidade de reutilização e é menos poluente que outras formas de energias, uma que a sua queima provoca a liberação de dióxido de carbono na atmosfera, mas como esse composto havia sido previamente absorvido pelas plantas que deram origem ao combustível, o balanço de emissões de CO₂ é nulo (SILVA, 2010).

O Brasil se destaca em relação aos biocombustíveis pelo etanol. Segundo Ribeiro (2014), o país apresenta um acúmulo de conhecimento na sua fabricação, uma vez que o cultivo da cana de açúcar no país é conhecido desde a época colonial, no sistema denominado *plantation* (monocultura – escravidão – latifúndio – exportação). Atualmente, o Brasil lidera mundialmente a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. De acordo com o relatório de acompanhamento da CONAB (2018), a área total de cana-de-açúcar colhida pelo setor sucroenergético na safra 2017-2018 foi de 8,7 milhões e segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2018) a produção de etanol foi de 27.781.552 m³ nesse mesmo período. A Figura 4 a seguir ilustra a produção brasileira de etanol de 2000 a 2017.

Figura 4 – Produção brasileira de etanol

FONTE: EPE (2018, p. 15).

O crescimento da produção de etanol no Brasil foi grande no decorrer dos anos, com algumas variações recentes devido a fatores como a idade média do canavial e a relação entre os preços do etanol e da gasolina.

3.3 PRODUÇÃO DE ETANOL

É possível obter-se o etanol, segundo Lima, Aquarone e Borzani (1975) por três maneiras: por via destilatória, por via sintética e por via fermentativa, sendo que a via fermentativa é a mais utilizada no Brasil.

A recepção da matéria-prima é feita quando os caminhões carregados com canas inteiras, da colheita manual, ou picada em toletes, provenientes da colheita mecânica, são pesados ao chegarem e a carga é amostrada. O objetivo dessa etapa é conhecer a quantidade, qualidade da matéria-prima e realizar o pagamento de cana. Em seguida, é realizada a limpeza da cana por meio de uma simples lavagem com água ou em um processo a seco para a remoção de impurezas (ZANARDI; COSTA JÚNIOR, 2016).

Após a limpeza, a cana é preparada para moagem passando por picadores que trituram os colmos. Nesse processo, as células da cana são abertas sem perda do caldo (CHIEPPE JÚNIOR, 2012).

Após ser desfibrada, a cana segue por esteiras para a extração. Esse processo tem por objetivo separar o caldo da fibra da cana. Ele é realizado, geralmente, em um conjunto de moendas, no qual o caldo é expelido da fibra por aplicações sucessivas de pressão, à medida que a cana passa entre pares de rolos compressores (PAYNE, 1989).

Segundo Chieppe Júnior (2012), adiciona-se água numa proporção de 30%, processo chamado de embebição composta, cuja função é embeber o interior das células da cana, diluindo o açúcar ali existente e, com isso, aumentando a eficiência da extração, e extrair cerca de 96% do açúcar contido na cana. O caldo extraído vai para o processo de tratamento do caldo, e o bagaço para as caldeiras.

O caldo extraído sai com impurezas que precisam ser removidas. Primeiramente é realizada a remoção de sólidos como areia e bagacilhos por meio de peneiras. Em seguida, é realizado o processo da decantação para a remoção de sólidos não eliminados nas etapas anteriores e impurezas coloidais por coagulação ou floculação e, por fim, realiza-se o aquecimento. Com o tratamento, o caldo clarificado (mosto) torna-se mais limpo, fermenta melhor, espuma menos e suja menos as colunas de destilação. Após a clarificação, resfria-se o caldo, o qual é enviado à dorna de fermentação (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001; ZANARDI; COSTA JÚNIOR, 2016).

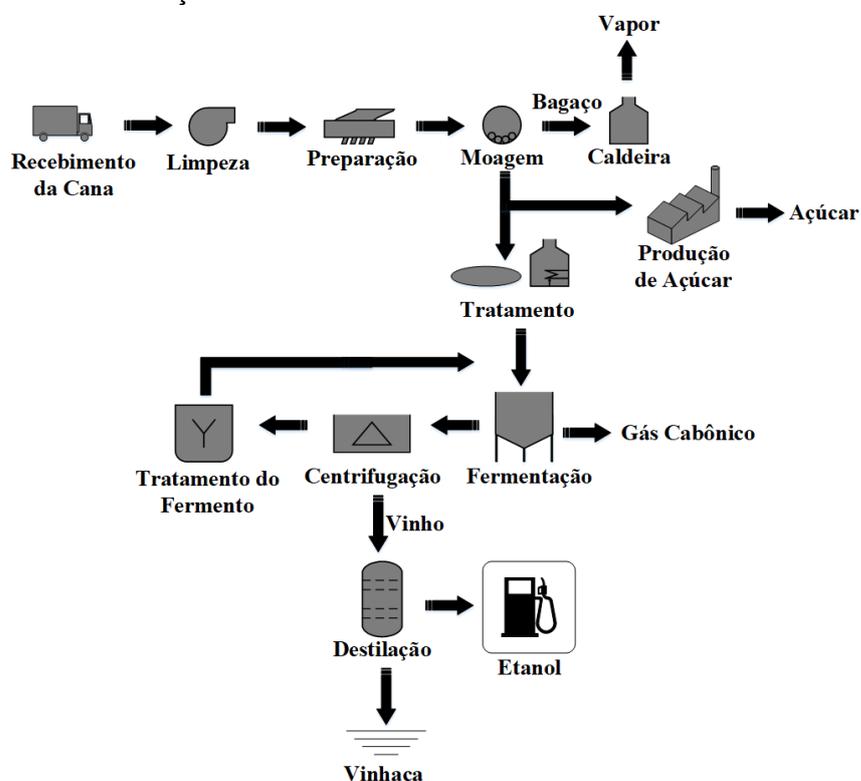
A Fermentação alcoólica é o processo de transformação de açúcares em álcool etílico e gás carbônico pela ação de um determinado grupo de microrganismos unicelulares denominados leveduras. Os mais importantes e utilizados na produção do etanol são os do gênero *Saccharomyces* (SILVA; JESUS; COUTO, 2007).

De acordo com Chieppe Júnior (2012), a fermentação é realizada de forma contínua e agitada, consistindo de 4 estágios de dornas em série, composto, de três dornas no primeiro estágio, duas dornas no segundo, uma dorna no terceiro e uma dorna no quarto estágio. Como há o desprendimento de gás carbônico e de calor, é necessário que as dornas sejam fechadas para recuperar o álcool arrastado pelo gás carbônico e o uso de trocadores de calor para manter a temperatura nas condições ideais para as leveduras. A fermentação é regulada para 28°C a 30°C com tempo de 6 a 8 horas e o mosto fermentado é chamado de vinho. Após a fermentação há o processo de centrifugação, no qual a levedura é recuperada e são separados o fermento e o vinho (CHIEPPE JÚNIOR, 2012).

O vinho resultante da fermentação apresenta de 88 a 93% de água, cerca de 9,5% de álcool e ésteres, ácidos orgânicos e impurezas sólidas em pequenas proporções (CHIEPPE JÚNIOR, 2012; LIMA; BASSO; AMORIM, 2001). Dessa forma, separa-se o etanol dessas impurezas na concentração desejada por meio das colunas de destilação. Um subproduto importante que resulta dessa destilação do vinho é a vinhaça (CHIEPPE JÚNIOR, 2012).

Na Figura 5, a seguir, é possível observar um fluxograma do processo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.

Figura 5 – Diagrama simplificado do processo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

3.4 TIPOS DE ETANOL

Há dois tipos de etanol que se diferenciam em relação à sua graduação alcoólica, o uso de aditivos e a forma como podem ser utilizados: o etanol hidratado e o etanol anidro. Para serem comercializados, ambos têm suas características e especificações determinadas pelo Regulamento Técnico nº 3 da ANP (2011). Entre

as especificações, consta-se a necessidade de serem límpidos e isentos de impurezas e com uma tolerância extremamente pequena de minerais e metais: máximo de 5 mg/kg de teor de ferro, 2 mg/kg de teor de sódio, 1 mg/kg de cloreto e 4 mg/kg de sulfato.

Segundo a ANP (2015), o poder calorífico da gasolina é de 10400 kcal/kg enquanto o do etanol hidratado é de 6300 kcal/kg. Nos períodos de entressafra da cana-de-açúcar (verão e meses próximos), intervalo em que o produto não é colhido, o preço do etanol aumenta, pois a oferta do produto é menor. O etanol é mais vantajoso financeiramente ao consumidor do que a gasolina quando seu preço é 30% mais barato em relação à gasolina (NOVACANA, 2018).

3.4.1 Etanol hidratado

O etanol hidratado é vendido nos postos de combustíveis como etanol comum, ou apenas etanol, e também pode ser utilizado na produção de bebidas, alimentos, cosméticos, aromatizantes, produtos de limpeza, remédios, vacinas, entre outros produtos. O Brasil é o único país que utiliza o etanol hidratado puro como combustível, o E100, que corresponde a 100% em etanol mais água e sem aditivos, sendo que o primeiro carro movido 100% a álcool foi lançado no país em julho de 1979: o Fiat 147 (NOVACANA, 2018). No exterior, a maior mistura ocorre na Suécia, que utiliza em alguns ônibus o etanol com 95% e nos Estados Unidos e alguns países da Europa, que utilizam em motores *flex* o etanol a 85%. Uma das dificuldades em consolidar o etanol hidratado no mercado internacional é o frio, uma vez que o etanol perde sua capacidade de gerar combustão em temperaturas abaixo dos 13°C (NOVACANA, 2018).

3.4.2 Etanol anidro

O etanol anidro é o etanol adicionado à gasolina, que, além do uso combustível, também tem grande utilidade industrial na produção de solventes, tintas e aerossóis (NOVACANA, 2018). Segundo a regulamentação da ANP (2011), tal etanol deve apresentar graduação alcoólica de no mínimo 99,6%, o que garante um

álcool praticamente puro, máximo de 0,4 de teor de água e aspecto alaranjado devido à adição de um corante para diferenciá-lo do álcool hidratado. Seu processo de fabricação é o mesmo do álcool hidratado, com etapas adicionais de destilação extrativa ou azeotrópica.

A presença do álcool anidro na gasolina aumenta o número da octanagem do combustível (resistência a detonações não controladas), aumentando o tempo de vida útil do motor, diminuindo a emissão dos gases de efeito estufa (visto que o etanol é um combustível renovável) e a diminuindo os custos, sendo que o país tem uma alta capacidade de produção de etanol e precisa importar gasolina para atender todo o mercado interno (NOVACANA, 2018). Atualmente, a proporção de álcool anidro misturada à gasolina brasileira está estipulada em 27% (BRASIL, 2015). Além do Brasil, 60 países já adotam a mistura obrigatória de biocombustíveis aos combustíveis fósseis. Entre eles, Canadá, Estados Unidos, Paraguai, Chile, Argentina, Austrália e os países da União Europeia (UNICA, 2014). Essas misturas geralmente estão entre 5% e 10%, sendo o Brasil o país que utiliza a maior proporção.

3.5 HISTÓRICO BIOCOMBUSTÍVEIS

A Tabela 1 a seguir reúne os principais marcos da história dos biocombustíveis no Brasil, de acordo com as obras de Ribeiro (2014) e Silva (2010).

Tabela 1 – Marcos históricos da evolução dos biocombustíveis no Brasil

(continua...)	
1905 a 1925	Testes e experiências pioneiras realizadas com o álcool e o biodiesel como combustível.
1930	Foram criados o Instituto do açúcar e do álcool (IAA) e a Escola Superior de Agricultura (ESALQ), que contribuíram com a expansão do setor alcooleiro para além do Nordeste, onde se concentrava.
1931	Governo brasileiro estabelece o Decreto nº19717, que obriga a mistura de 5% de álcool na gasolina importada pelo país. A proporção dessa mistura sofreu mais de 50 variações ao longo dos anos, começando com um mínimo de até 5% e atingindo o 27% em 2015.
1938	Criação do Decreto-Lei nº 737, que estende a obrigatoriedade da mistura de 5% de álcool também à gasolina produzida no Brasil.
1960	Descoberta de extensas reservas petrolíferas no Oriente Médio diminui um possível interesse mundial por biocombustíveis.
1973	Com a primeira crise mundial do petróleo, a procura por novas fontes de energia ressurgem.
1975	O Brasil lança o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), maior programa comercial de uso de biomassa para fins energético no mundo.
1977	O professor Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará, descobre o biodiesel a partir do óleo de algodão e, em 1980, ele registra a primeira patente mundial de biodiesel, hoje de domínio público.

1979-1990	Estabilização, diminuição do preço e aumento de produção interna do petróleo, causando o posterior esvaziamento do Proálcool que se tornava cada dia mais caro. Aumento no preço do açúcar no mercado internacional que fez com que os usineiros deixassem de produzir o álcool combustível.
1993	Volta da expansão do mercado de produção de álcool com a medida do Governo federal que estabeleceu a adoção de 22% de álcool anidro à gasolina combustível.
1999-2000	Aumento do preço do petróleo e desvalorização do real.
2003	A tecnologia <i>flex-fuel</i> impulsiona o setor, garantindo a consolidação do mercado para exportação posterior.

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Como observou-se, desde 1905 a produção dos biocombustíveis no Brasil passa por diversos períodos influenciados pelos incentivos estatais e pelo contexto internacional. Segundo Silva (2010), com o passar dos anos e as intermitentes crises de energia associadas à maior demanda por combustíveis fósseis, surgem fortes estímulos para o desenvolvimento de tecnologias de produção do etanol e do biodiesel e estes passam a ter um papel de destaque na matriz energética mundial e no mercado internacional de combustíveis.

3.6 VINHAÇA

Entre os resíduos da produção do etanol, a vinhaça, líquido de cor escura (Figura 6) e com forte odor, é o mais preocupante, pois possui alta carga orgânica, alto potencial poluidor e grande volume de produção: cerca de 12 litros por litro de etanol produzido ou 1,17 kg por kg de cana-de-açúcar processada na indústria (DIAS *et al.*, 2015; LEME; SEABRA, 2017).

Figura 6 – Vinhaça *in natura*



Fonte: Centro Paula Souza (2016).

A vinhaça tem na sua composição diversos componentes que dão a ela um grande potencial fertilizante. A Tabela 2 resume a composição da vinhaça de acordo com Espanha-Gamboia *et al.* (2012) e alguns parâmetros.

Tabela 2 – Composição e parâmetros da vinhaça

Parâmetro	Valor
pH	4
DQO	121.000 mg/L
Sulfato	5.336 mg/L
Enxofre	168 mg/L
Nitrogênio Total	1.341 mg/L
Nitrogênio Amoniacal	160 mg/L
Fosfato	141 mg/L
Potássio	7.262 mg/L
Etanol	21.007 mg/L
Ácido Acético	2.237 mg/L
Ácido Propiônico	4.304 mg/L
Sólidos Suspensos	20.273 mg/L
Sólidos Dissolvidos	45.543 mg/L

Fonte: Espanha-Gamboia *et al.* (2012, p. 2).

Atualmente, seu uso mais comum ocorre na fertirrigação, ilustrada na Figura 7, uma técnica que combina fertilização e irrigação das próprias plantações de cana-de-açúcar (LEME; SEABRA, 2017). Apesar dos benefícios dessa técnica, se utilizada indiscriminadamente, a fertirrigação apresenta possíveis riscos como salinização do solo, contaminação de aquíferos com sais, redução do oxigênio do solo, contaminação por espécies químicas (nitratos, cloretos, chumbo, cobre e zinco), acidificação e saturação do solo com matéria orgânica (FUESS; GARCIA, 2014). Segundo o jornal Novacana (2013), o poder poluente da vinhaça é cerca de cem vezes maior que o do esgoto doméstico.

Figura 7 – Vinhaça sendo utilizada na fertirrigação



Fonte: Sebigás-Cótica (2017).

Os riscos aumentam devido ao fato de que as legislações relacionadas à aplicação da vinhaça encontram-se ainda insuficientes. As normas mais completas encontradas no Brasil atualmente são estaduais, como a de São Paulo e a de Minas Gerais. A Norma Técnica P4.321 de 2005, mas atualizada em 2015, da CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, traz critérios e procedimentos para aplicação da vinhaça no solo agrícola, dispondo sobre a área que deve recebê-la, sua localização e caracterização do solo, o armazenamento da vinhaça antes de ir para a fertirrigação, parâmetros dos poços de monitoramento e frequência de análises e a dosagem máxima de vinhaça no solo, levando em conta a sua capacidade de troca iônica e a concentração de potássio no solo e na vinhaça (CETESB, 2015; COUTO; GUERRA; LOPES, 2017). Já as Deliberações Normativas nº 164 de 2011 e nº 184 de 2013 da COPAM, Conselho Estadual de Política Ambiental de Minas Gerais, trazem normas muito semelhantes às da CETESB, trazendo também regulamentação ao armazenamento e aplicação da vinhaça (BRASIL, 2011a; BRASIL, 2013; COUTO; GUERRA; LOPES, 2017). Há também o Decreto 10068 de 2014 do estado do Paraná, que dispõe sobre o sistema de armazenamento e distribuição da vinhaça, o projeto técnico para impermeabilização do sistema, dispensa do licenciamento ambiental o uso agrícola de alguns resíduos gerados pelas usinas de beneficiamento da cana-de-açúcar e traz critérios para emissões atmosféricas (PARANÁ, 2014). Esse Decreto, contudo, não traz grandes regulações para a vinhaça, não citando parâmetros de monitoramento da vinhaça, nem de sua dosagem no solo (COUTO; GUERRA; LOPES, 2017). Dessa forma, não há nenhuma legislação federal que aborde o assunto da forma necessária, e as raras legislações e normas em nível estadual que existem, com a de São Paulo e de Minas Gerais, ainda que mais aprofundadas que as federais, deixam a desejar em certos aspectos (COUTO; GUERRA; LOPES, 2017). Isso porque só levam em conta a quantidade de potássio da vinhaça para definir sua dosagem no solo, não prevendo a interferência da quantidade de matéria orgânica contida e de outros componentes e, além disso, se preocupam com os impactos da vinhaça no solo e nos cursos de água, mas negligenciam os possíveis impactos atmosféricos (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). A Tabela 3 resume as principais legislações e atos administrativos brasileiros relacionados à vinhaça.

Tabela 3 – Relação cronológica das legislações e atos administrativos brasileiros de maior interesse à vinhaça

Nome	Data	Tipo de legislação
Decreto-Lei nº 303	1967	Federal
Portaria nº 323	1978	Federal
Portaria nº 158	1980	Federal
Norma técnica P4.321	2005	Estadual – SP
Deliberação Normativa nº 164	2011	Estadual – MG
Deliberação Normativa nº 184	2013	Estadual – MG
Projeto de Lei nº 5182	2013	Federal
Decreto nº 10068	2014	Estadual – PR

Fonte: Couto, Guerra e Lopes (2017, p. 6).

Uma alternativa de manuseio importante para a vinhaça é submetê-la ao tratamento bioquímico visando aproveitá-la não apenas na fertirrigação, mas como fonte de outros produtos. Assim, a biodigestão anaeróbia é uma opção viável para o tratamento da vinhaça, pois aumenta seu potencial de fertilização, reduz sua demanda bioquímica de oxigênio e ainda é capaz de gerar um produto comercial com valor agregado: o biogás (SALOMON *et al.*, 2011). O biodigestor de vinhaça da Usina São Martinho em São Paulo é uma evidência da viabilidade desse processo, segundo Salomon *et al.* (2011). Devido ao grande volume de vinhaça, outra opção interessante é alocar parte desta vinhaça à biodigestão e parte à fertirrigação.

A digestão anaeróbica é um processo microbiológico de decomposição de matéria orgânica na ausência de oxigênio em tanques reatores à prova de ar (LABRIET; SIMBOLOTTI; TOSATO, 2013). Além do biogás, a biodigestão resulta na formação do digestato, uma “torta” que é rica em nutrientes e utilizável como fertilizante. De acordo com Labriet, Simbolotti e Tosato (2013), Machado (2013) e Moraes, Zaiat e Bonomi (2015), o processo inclui quatro etapas principais:

- a) hidrólise, a quebra de matéria orgânica complexa (lipídios, carboidratos e proteínas), para formar compostos orgânicos simples: açúcares, ácidos graxos e aminoácidos;
- b) acidogênese, etapa na qual as substâncias resultantes da hidrólise são transformadas por bactérias fermentativas em ácido propanóico, ácido butanóico, ácido láctico e álcoois assim como hidrogênio e gás carbônico.
- c) acetogênese, na qual o material resultante da acidogênese é transformado em ácido etanóico, hidrogênio e gás carbônico por bactérias acetogênicas. Nessa fase delicada é necessário manter o equilíbrio para que a quantidade de hidrogênio gerado seja consumida na metanogênese.
- d) metanogênese, processo de formação de metano.

As principais reações da biodigestão anaeróbia envolvidas nas etapas de acidogênese, acetogênese e metanogênese estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais reações da biodigestão anaeróbia

Etapa	Reação
Acidogênese	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \leftrightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$
	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \leftrightarrow 2CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2H^+$
	$C_6H_{12}O_6 \leftrightarrow 2CH_3CH_2CH_2COO^- + 2CO_2 + H^+ + 2H_2$
Acetogênese	$2CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 2H_2$
	$2CH_3CH_2COO^- + 2HCO_3^- \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+ + 3HCOO^-$
	$2CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \leftrightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$
Metanogênese	$2CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_4 + HCO_3^- + 2H_2$
	$H_2 + \frac{1}{4}HCO_3^- + \frac{1}{4}H^+ \leftrightarrow \frac{1}{4}CH_4 + \frac{3}{4}H_2O$
	$HCOO^- + \frac{1}{4}H_2O^- + \frac{1}{4}H^+ \leftrightarrow \frac{1}{4}CH_4 + \frac{3}{4}HCO_3^-$

Fonte: Moraes, Zaiat e Bonomi (2015, p. 894).

Segundo Labriet, Simbolotti e Tosato (2013), cada etapa é caracterizada por diferentes atividades microbianas, as quais podem ocorrer simultaneamente dentro do biodigestor, e são fortemente dependentes umas das outras.

A Figura 8 traz o biodigestor utilizado para a produção de biogás a partir da vinhaça na Usina de São Martinho, situada no estado de São Paulo.

Figura 8 – Biodigestor anaeróbico de vinhaça para produção de biogás da usina de São Martinho (SP)



Fonte: Elia Neto (2016, p. 24).

O biogás é uma mistura gasosa de metano, gás carbônico e outros gases que pode ser utilizada para secar leveduras, gerar eletricidade e pode ser, ainda,

utilizada como matéria-prima para produzir outras fontes de energia por meio da produção de biometano e do gás de síntese (CHEN *et al.*, 2017; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015; SALOMON, 2007; SALOMON *et al.*, 2011). O biometano pode ser utilizado como combustível para abastecer veículos, sendo equiparado ao gás natural no Brasil em certas condições, para gerar energia elétrica, energia térmica, entre outras possibilidades (GAHB, 2016).

3.7 GÁS DE SÍNTESE

Matéria-prima importante para um grande número de processos comerciais, o gás de síntese é uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e compostos minoritários com uma possível participação de dióxido de carbono (DELPARISH; AVCI, 2016). Desde o seu primeiro uso comercial pela London Gas, Light e Coke Company em 1812, o gás de síntese e seus antecedentes baseados no carvão (gás de cidade, gás produtor, gás de carvão) influenciaram o desenvolvimento da sociedade humana iluminando cidades, fornecendo calor e energia e alimentando veículos por meio de uso direto e conversão em combustíveis líquidos (WOOLCOCK; BROWN, 2013). Entre os inúmeros compostos que podem ser produzidos atualmente a partir do gás de síntese por diferentes rotas estão os fertilizantes, gás natural sintético, químicos industriais, metanol, etanol, dimetil éter, produtos da química fina, diesel, nafta e hidrogênio (ALTONA ENERGY, 2019).

O gás de síntese (syngas) é tradicionalmente obtido por meio da gaseificação de carvão, biomassa ou gás natural (IDA, 2018a). Entre os métodos mais comuns para produzir gás de síntese a partir do metano estão a reforma a seco do metano (DRM), a oxidação parcial do metano (POX), a reforma a vapor do metano (SRM), a reforma auto térmica (ATR) e a bireforma (BiR) (GOPAUL; DUTTA, 2015; LUU *et al.*, 2016). Silva *et al.* (2017) apontaram a possibilidade de produção de gás de síntese a partir do biogás obtido por digestão anaeróbia de vinhaça, utilizando técnicas de simulação, em uma destilaria regional de etanol que produz 450 toneladas de etanol hidratado por dia. Mantendo certa quantidade de vinhaça para fertirrigação, Silva *et al.* (2017) utilizam aproximadamente 25% da vinhaça produzida pela indústria para a produção do gás de síntese e, posteriormente, de metanol: em uma hora de produção, 83.294 kg de vinhaça produzem 39.790 kg de biogás e, estes, 66.194 kg

de gás de síntese, os quais produzem, por fim, 52.955 kg de metanol com 99,3% de pureza.

3.8 DIMETIL ÉTER

O dimetil éter é o éter mais simples e de acordo com a IUPAC é denominado como metoximetano (BAKHTYARI; RAHIMPOUR, 2018; LUU *et al.*, 2016). Ele destaca-se entre as possibilidades de biocombustíveis com grandes perspectivas pela sua vasta gama de utilização, uma vez que ele é uma alternativa limpa como: aerossol, refrigerante, agente de polimento, agente anti-ferrugem, pesticida, produção de aquil-aromáticos, produção de dimetil-sulfato, metil-acetato, olefinas leves, fonte de hidrogênio usado em células de combustível e, principalmente, pelo seu potencial como combustível limpo substituinte do gás líquido de petróleo e do diesel (AZIZI *et al.*, 2014; MORADI *et al.*, 2011). O DME é um gás incolor, volátil e não corrosivo, com armazenamento e manuseio seguros, pois não forma peróxidos explosivos e não emite partículas ou gases tóxicos na combustão (AZIZI *et al.*, 2014; CHEN; HSU; WANG, 2016). Além disso, ele tem baixa toxicidade por inalação aguda e subcrônica, não possui efeitos para uso normal e o contato de DME vaporizado com a pele não tem efeitos adversos (PARK; LEE, 2014). A Tabela 5 a seguir traz um resumo das propriedades do DME, segundo Azizi *et al.* (2014), Kapus e Ofner (1995) e McKone *et al.* (2015).

Tabela 5 – Propriedades do dimetil éter

Propriedades	
Fórmula molecular	C ₂ H ₆ O
Massa molar	46, 07 g.mol ⁻¹
Odor	Típico
Densidade	0,66 g.cm ⁻³
Ponto de fusão	-141°C
Ponto de ebulição	-24°C
Solubilidade na água	71 g.dm ⁻³ (a 20°C)
Pressão de vapor	> 100 kPa
Temperatura crítica	126,9°C
Pressão crítica	5,37 Mpa
Viscosidade em gás	9,16.10 ⁻⁶ P
Viscosidade em líquido	0,15 cP

Fonte: Elaborada pela autora (2019 e adaptado de Azizi *et al.* (2014), Kapus e Ofner (1995) e McKone *et al.* (2015).

Adicionalmente, o DME forma uma fase líquida quando pressurizado acima de 0,5 MPa, tem baixa temperatura de autoignição (235°C), alto índice de cetano (entre 55 e 60) e uma pressão de vapor semelhante ao GLP, o que faz com que ele possa ser usado nas infraestruturas já existentes para transporte e armazenamento (AZIZI *et al.*, 2014; CHEN; HSU; WANG, 2016). O número de cetano é semelhante ao índice de octanas, pois é uma classificação atribuída a um combustível para avaliar a qualidade de sua combustão, sendo que o índice de octanagem refere-se à gasolina, enquanto o cetano é uma medida da qualidade ou desempenho do combustível diesel (DONEV *et al.*, 2018). O número de cetano afeta vários parâmetros de desempenho do motor, como combustão, estabilidade, dirigibilidade, fumaça branca, ruído e emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos (BHATIA, 2014). Quanto maior o número de cetano, melhor a queima do combustível dentro do motor do veículo e menor o atraso no tempo de sua ignição, ou seja, menor o tempo entre quando o combustível é injetado na câmara e quando a combustão começa. Isso significa que o combustível tem a capacidade de inflamar mais facilmente e prontamente devido à compressão, e isso resulta em uma partida mais rápida para os veículos, uma combustão mais completa, uma melhor eficiência do combustível, as emissões prejudiciais são reduzidas e, além disso, o motor opera de forma mais silenciosa (DONEV *et al.*, 2018). A Tabela 6 a seguir, traz o número de cetano e outras características dos combustíveis para comparação com o DME.

Tabela 6 – Comparação entre características dos combustíveis

Propriedades	DME	Diesel	Metanol	GLP	
				Butano	Propano
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	28,88	42,61	19,5	45,74	46,36
Poder calorífico superior (MJ/kg)	31,7	46,5	22,7	49,3	50
Densidade (g/cm ³)	0,66	0,84	0,79	0,61	0,50
Número de cetano	55-60	45-55	<10	-	5
Temperatura de autoignição (°C)	235	250	464	450	510

Fonte: Bakhtyary e Rahimpour (2018); Boundy *et al.* (2011); GPC Química (2011); Kapus e Ofner (1995); Park e Lee (2014); Petrobrás Distribuidora (2018) e Seddon (2011).

O poder calorífico do DME, apesar de mais alto que o do metanol, é menor que o da maioria dos combustíveis e por isso, quando usado como um substituto do diesel, a desvantagem é que o DME necessita assim de um maior volume de combustível para gerar a mesma quantidade de energia (SEDDON, 2011). Além disso, a logística de transporte exige custos maiores devido à necessidade de transportá-lo pressurizado (SEDDON, 2011). Essa substituição, no entanto, reduz as

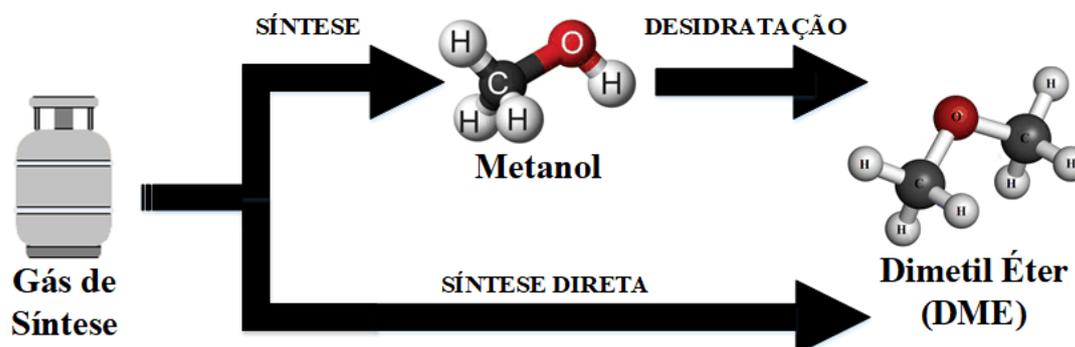
emissões de NO_x em 90% e a avaliação ambiental é altamente competitiva e motivadora (GADEK; KUBICA; JEDRYSIK, [s.d.]). Como o DME tem apenas ligações C-H e C-O, mas nenhuma ligação C-C, e como o composto contém aproximadamente 35% de oxigênio em sua composição, seus produtos de combustão, como emissões de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados são também menores que as geradas pelo gás natural (AZIZI *et al.*, 2014).

Entre as principais empresas do mercado global de dimetil éter estão a Akzo Nobel NV, a The Chemours Company, a Mitsubishi Corporation, a Grillo-Werke AG, a Oberon Fuels, a Royal Dutch Shell Plc., A China Energy Limited, a Ferrostal GmbH., Jiutai Energy. Group, e Zagros Petrochemical Company, entre outros, que tem adotado estratégias de aquisições, fusões e expansões para ampliar suas capacidades de produção e participação no mercado de produção e distribuição de dimetil éter (ZION MARKET RESEARCH, 2018).

3.8.1 Síntese de DME

O gás de síntese pode ser convertido em uma diversidade de compostos e combustíveis como amônia, metanol, dimetil éter, gás natural sintético, ácido acético, alcoóis superiores, entre muitos outros, além de ser fonte de hidrogênio e de monóxido de carbono (ROSTRUP-NIELSEN; CHRISTIANSE, 2011). Em escala industrial, duas rotas podem ser utilizadas para sintetizar DME a partir do gás de síntese: o método indireto, no qual primeiramente é produzido o metanol como intermediário e, em outro reator, o metanol é purificado e convertido a DME; e o método direto, no qual a síntese de metanol e sua desidratação ocorrem simultaneamente para produzir o DME em um único reator (YOUSEFI; ESLAMLOUEYAN; KAZEROONI, 2017). A Figura 9 a seguir esquematiza as duas rotas de produção de DME a partir do gás de síntese.

Figura 9 – Métodos de sintetizar o dimetil éter a partir do gás de síntese



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Como certa vantagem, a síntese indireta permite uma separação menos complexa para alta pureza de DME e uma maior conversão de CO₂ (AZIZI *et al.*, 2014; CHEN; HSU; WANG, 2016). Por outro lado, a síntese direta permite operar com temperaturas mais altas e pressões mais baixas, requer menor investimento e custo operacional, permite maior conversão de CO, maior seletividade e, conseqüentemente, maior produção de DME (AZIZI *et al.*, 2014; CHEN; HSU; WANG, 2016; FARSI; SANI; RIASATIAN, 2016; KURZINA *et al.*, 2017). Assim, o método direto é a rota preferencial para produção em larga escala (YOUSEFI; ESLAMLOUEYAN; KAZEROONI, 2017). Segundo AZIZI *et al.* (2014), a tecnologia da síntese direta pertence a companhias como Haldor Topsoe, JFE Holdings, Korea Gas Corporation, Air products e NKK.

A Tabela 7 a seguir resume algumas das condições de operação, relações de H₂/CO do gás de síntese e tipos de reatores e catalisadores utilizados e investigados por diversos autores na síntese direta de DME. Como pode-se observar, não há grande variação das faixas de temperatura e dos catalisadores utilizados na síntese direta do DME. Por outro lado, as faixas de pressão, a composição do gás de síntese e os tipos de reatores apresentam, em geral, maiores diferenças na literatura.

Tabela 7 – Condições de operação e parâmetros da síntese direta de DME utilizados na literatura

H ₂ /CO	Pressão (kPa)	Temperatura (K)	Reator	Catalisador	Referência
2-4	5000-7000	473-523	Leito Fixo	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /HZSM-5	Falco, Capocelli e Centi (2016)
1-2	5000	516-548	Leito Fixo	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /	Luu <i>et al.</i> (2016)
1-4	1013-10132	473-573	-	-	Chen, Hsu e Wang (2016)
4	1000-4000	498-598	Leito Fixo	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /γAl ₂ O ₃	Aguayo <i>et al.</i> (2007)
2,5	5000	493	Dupla Membrana	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /δAl ₂ O ₃	Farsi, Sani e Riasatian (2016)
1-2	2000-5000	473-513	Leito de Lama	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /HZSM-5	Moradi <i>et al.</i> (2011)
1-3	7200	420-533	Leito Fluidizado do tipo duplo	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /γAl ₂ O ₃ /	Yousefi, Eslamloueyan e Kazerooni (2017)
1-6	1000-10000	493-553	-	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /γAl ₂ O ₃ /	Kurzina <i>et al.</i> (2017)

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Leonzio (2018) apresenta uma revisão abrangente da literatura apontando as perspectivas sobre a produção de metanol, dimetil éter e gás de síntese por rotas renováveis. O autor também apresenta os últimos avanços sobre as tecnologias de produção de DME, que foram tomadas como diretrizes para o desenvolvimento deste trabalho, como a síntese direta de DME ao invés da rota indireta, a produção de DME a partir de fonte de energia renováveis e a captura de gás carbônico por absorção.

Falco, Capocelli e Centi (2016) e Wang *et al.* (2006) avaliaram os mecanismos das principais reações químicas envolvidas na síntese direta do DME a partir do gás de síntese junto às suas entalpias, apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Reações químicas da síntese direta do dimetil éter

Etapa	Reação Química	ΔH ₀ (kJ/mol)
Hidrogenação CO ₂ (1)	CO ₂ + 3H ₂ ↔ CH ₃ OH + H ₂ O	-49,4
Hidrogenação CO (2)	CO + 2H ₂ ↔ CH ₃ OH	-90,4
Reação de Deslocamento (3)	CO + H ₂ O ↔ CO ₂ + H ₂	-41
Desidratação Metanol (4)	2CH ₃ OH ↔ CH ₃ OCH ₃ + H ₂ O	-23
Global	CO ₂ + 3H ₂ ↔ CH ₃ OH + H ₂ O	-258,3

Fonte: Elaborada pela autora (2019) e adaptado de Falco, Capocelli e Centi (2016) e Wang *et al.* (2006).

Entre as quatro principais reações, todas são exotérmicas e termodinamicamente favoráveis em baixas temperaturas e apenas três são independentes: hidrogenação de CO₂, reação de deslocamento e desidratação de

metanol (FALCO; CAPOCELLI; CENTI, 2016). Farsi, Sani e Riasatian (2016) apresentam os dados cinéticos das reações químicas, mostrados na Tabela 9. Na tabela, k é a constante de velocidade da reação n , A é o fator de Arrhenius, B é o fator relacionado à energia de ativação (J/mol), R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta (K).

Tabela 9 – Dados cinéticos das reações da síntese direta do DME

$k = A \exp(B/RT)$	A	B
K_1	$0,4195 \cdot 10^2$	-30,253
K_2	$1,828 \cdot 10^3$	-43,723
K_3	9,64	-152,900
K_4	$1,939 \cdot 10^2$	-24,984
K_{CO}	$8,252 \cdot 10^{-4}$	30,275
K_{CO_2}	$2,1 \cdot 10^{-3}$	31,846
K_{H_2}	0,1035	-11,139
K_{CH_3OH}	$1,726 \cdot 10^{-4}$	60,126

Fonte: Elaborada pela autora (2019) e adaptado de Farsi, Sani e Riasatian (2016, p. 191).

Uma vez produzido o DME, Bollon (2011) traz a composição regulamentada para seu grau pureza, com os limites das porcentagens mássicas de cada um dos componentes resumidos na Tabela 10.

Tabela 10 – Composição de DME exigida

Composição	%(m/m)
CO ₂	máx 0,10
H ₂ O	máx 0,01
CO	máx 0,03
CH ₄	máx 1,00
H ₂	-
Metanol	máx 0,05
DME	mín 98,5

Fonte: Elaborada pela autora (2019) e adaptado de Bollon (2011, p. 8).

3.9 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

Técnicas de modelagem e simulação de processos são utilizadas com frequência na Engenharia devido a sua eficiência e praticidade. Schriber (1974) define a simulação como a modelagem que imite as respostas de um sistema real ao longo do tempo. Uma das grandes vantagens da aplicação da simulação é a análise das respostas do modelo de acordo com alterações ou cenários propostos, sem que as mesmas sejam implantadas, permitindo ao pesquisador testar diferentes

hipóteses com custos mais baixos e sem riscos reais de erros de projeto e operacionais (PRADO, 2010).

Existe uma vasta opção de softwares para a simulação e modelagem de processos. Alguns destacam-se pelo foco em computação numérica, em dinâmica de fluidos, em estimar propriedades de misturas no equilíbrio, em avaliação do impacto ambiental, entre outros. Dentre eles, o Software Aspen HYSYS® se destaca porque oferece um conjunto de ferramentas de modelagem, simulação e até otimização de processos com flexibilidade, confiabilidade e robustez (AL-LAGTAH; AL-HABSI; ONAIZI, 2015; ALNILI; BARIFCANI, 2018). No Aspen HYSYS®, o usuário insere os dados das correntes de entrada, define os equipamentos do modelo e suas condições operacionais e o software resolve os balanços de massa e energia para calcular os dados de saída. Além disso, o software traz várias ferramentas para avaliação econômica, avaliação energética e até mesmo de riscos do processo.

A avaliação econômica é feita pelo suplemento Aspen Process Economic Analyzer (APEA), o qual calcula os custos de capital, custos operacionais, custos de utilidades, de equipamento e, caso seja inserido o valor de venda dos produtos, a ferramenta ainda calcula em quanto tempo o sistema será rentável.

Os custos de capital são apresentados convencionalmente na moeda dólar americano (US\$) e incluem o valor de projeto, equipamentos, estrutura civil, tubulações, estrutura mecânica, aços, aparatos instrumentais, estrutura elétrica, materiais de isolamento, pinturas, custos laborais de construção e gestão, e as métricas do projeto, como métricas de Análise de Projeto Independente (IPA) e Projeto Executivo do Sistema (PES), além da verificação de custos. Já os custos operacionais são disponibilizados em US\$ por ano e neles estão incluídos o custo total de matérias-primas, o custo total de utilidades, custos de mão de obra operacional, custos de manutenção, sobrecarga da planta e, ainda, custos gerais e administrativos (AL-MALAH, 2017).

Existem diferentes indicadores de investimento usados por engenheiros e financiadores para avaliar a lucratividade do projeto; no HYSYS®, os parâmetros de análise de investimento são baseados no tempo de operação da planta do projeto, sendo definida em 10 anos por padrão (AL-MALAH, 2017).

3.10 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

O projeto de plantas de processos químicos usualmente requer dados termodinâmicos dos componentes envolvidos (FERREIRA, 2016). A teoria clássica da Termodinâmica trabalha com os estados de equilíbrio para tais sistemas. Por definição, um sistema está em estado de equilíbrio termodinâmico se está, simultaneamente, em equilíbrio mecânico (sua pressão é constante), térmico (sua temperatura é constante) e químico (sua composição química é constante) (GEF-UFSM, 2019). Sendo assim, um modelo termodinâmico descreve de maneira matemática entre as grandezas de estado que descrevem propriedades físicas e químicas dos componentes de um sistema e é utilizado no projeto e avaliação de processos químicos (NGUYEN, 2017). Segundo Ferreira (2016), existem diferentes classes de modelos termodinâmicos na literatura, como equações de estado cúbicas; modelos de energia livre em excesso (Gibbs ou Helmholtz); equações de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*); e equações de estado CPA (*Cubic Plus Association*). As equações de estado cúbicas são polinômios de terceiro grau em relação ao volume ou fator de compressibilidade, normalmente são compostas por duas parcelas, uma atrativa e outra repulsiva, e apresentam bons resultados para sistemas de hidrocarbonetos e componentes inorgânicos apolares (FERREIRA, 2016). Entre as equações de estado mais conhecidas estão van der Waals (vW); Peng-Robinson (PR); e Soave-Redlich-Kwong (SRK). Já os modelos de energia livre em excesso são equações que, somadas à energia livre de mistura ideal, descrevem a energia livre total do sistema e, geralmente, essas equações podem ser derivadas para a obtenção de uma equação para o cálculo do coeficiente de atividade, apresentando bons resultados para fases incompressíveis (FERREIRA, 2016). Entre os modelos de energia livre em excesso mais conhecidos estão os modelos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC.

Softwares simuladores de processos devem trazer uma grande gama de modelos termodinâmicos para retratarem da forma mais real possível o comportamento do sistema simulado. O impacto do cálculo da propriedade no resultado do sistema é bastante alto. Por isso, a compreensão dessas bases de cada modelo é importante para escolher o modelo de propriedade apropriado para cada sistema (ASPENTECH, 2006).

O Aspen HYSYS® traz um grande número de opções de modelos termodinâmicos e, para auxiliar na escolha adequada do modelo para cada sistema, ele oferece o Assistente de Seleção de Pacote de Propriedades do Aspen HYSYS®. Essa ferramenta traz direcionamento dos pacotes de propriedades mais apropriados para o sistema a ser simulado a partir de questões a respeito dos componentes e o tipo de processo a ser simulado. Pacotes de propriedades termodinâmicas são coleções especializadas de métodos para calcular as propriedades dos componentes puros e misturas a determinada temperatura, pressão e composição de interesse dentro da simulação. Quando se estabelece uma lista de componentes, combina-se também uma lista de componentes com o pacote de propriedades a ele atribuído.

Matzen e Demirel (2016) investigaram a produção de metanol e dimetil éter a partir de fontes renováveis: o hidrogênio de origem eletrolítica a produzido por energia eólica e o dióxido de carbono capturado a partir de um processo de fermentação de etanol. Os autores utilizaram como entradas 18,6 toneladas (mt) de H₂ e 138,4 mt CO₂ por dia e o DME foi produzido a uma taxa de 68,5 mt/dia (99,6% em peso). Essa produção foi modelada no software ASPEN Plus® e utilizou o pacote de propriedades combinando os modelos NRTL e RK para modelar adequadamente o equilíbrio líquido-vapor dos componentes.

3.10.1 Modelo termodinâmico combinado NRTL-RK

A equação de estado de Redlich-Kwong é uma simples equação cúbica de estado, que descreve as propriedades da fase de vapor com precisão até as pressões médias (ASPENTECH, 2006). O modelo NRTL pode descrever o equilíbrio vapor-líquido (VLE) e o equilíbrio líquido-líquido (LLE) de soluções fortemente não ideais. O modelo requer parâmetros binários e pode lidar com qualquer combinação de polar e não-polar desde que nenhum componente esteja próximo de sua temperatura crítica (ASPENTECH, 2006).

Dessa forma, o modelo combinado NRTL-RK usa o coeficiente de atividade obtido pelo modelo NRTL para a fase líquida e o modelo com a equação cúbica de RK para o coeficiente de fugacidade da fase gasosa (ASPENTECH, 2014;

REDLICH; KWONG, 1949; RENON; PRAUSNITZ, 1968; TORKMAHALLEH *et al.*, 2016).

A equação NRTL está descrita abaixo, sendo γ o coeficiente de atividade, x a fração molar, a o parâmetro de energia não dependente da temperatura entre os componentes i e j , b o parâmetro de energia dependente da temperatura entre os componentes i e j , α o parâmetro de não aleatoriedade, τ e G são parâmetros de interação do modelo e T a temperatura:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \frac{\sum_j x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (1)$$

Em que:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (2)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (3)$$

$$a_{ij} = c_{ij} + d_{ij} (T - 273.15 K) \quad (4)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (5)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (6)$$

A equação RK EOS (REDLICH; KWONG, 1949) é:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a/T^{0.5}}{V_m(V_m + b)} \quad (7)$$

Em que:

$$\sqrt{a} = \sum_i x_i \sqrt{a_i} \quad (8)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (9)$$

$$a_i = \frac{0.42748023 R^2 T_{ci}^{2.5}}{P_{ci}} \quad (10)$$

$$b_i = \frac{0.08664035 RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (11)$$

Sendo p a pressão, x a fração molar, V_m o volume molar, a a constante que corrige o potencial atrativo das moléculas, b a constante que corrige o volume, T a

temperatura, T_c a temperatura no ponto crítico, p_c a pressão no ponto crítico, R a constante dos gases ideais e i o componente.

3.11 ANÁLISE DE INVESTIMENTOS

A análise de investimentos, segundo Casarotto Filho e Kopitte (2010), permite que se racionalize a utilização dos recursos de capital e exige, para a solução de problemas dentro da complexidade do mundo atual, conhecimentos de Engenharia Econômica. A Engenharia Econômica, de acordo com Nakano (1967), surgiu da integração de duas ciências: a Engenharia e a Economia. A Engenharia busca verificar e demonstrar a viabilidade técnica de um projeto, enquanto que a Economia, a viabilidade econômica.

Utilizam-se técnicas de Engenharia Econômica fundamentadas na ciência chamada Matemática Financeira para analisar, em termos monetários, o desempenho de investimentos e, com isso, tomar decisões que ofereçam menores riscos ou maiores vantagens para cada empreendimento (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2010).

A análise de investimentos é também chamada de análise de custo-benefício. Os benefícios monetários são as receitas, obtidas pela empresa pelas vendas de mercadorias, produtos ou serviços. Entre os custos, há os custos de investimento e os custos operacionais. Os custos de investimento são formados pelo investimento fixo, que inclui a os gastos iniciais com a infraestrutura necessária para o empreendimento, e pelo capital de giro, necessário para iniciar a produção. Já os custos operacionais são todo e qualquer gasto relativo a aquisição ou produção de mercadorias, como por exemplo, matéria-prima, mão-de-obra e gastos gerais de fabricação, utilidades do processo, manutenção, materiais de conservação e limpeza para fábrica, entre outros (PAULA, 2016). Há ainda as despesas, que segundo Paula (2016), são todos gastos que a empresa precisa ter para manter sua estrutura funcionando, mas que não contribuem diretamente para a produção, como os gastos relativos a administração da empresa: área comercial, marketing, desenvolvimento de produtos e o financeiro.

Parâmetro importante na análise de investimentos, os juros, de acordo com Casarotto Filho e Kopitte (2010), podem ser considerados como o preço da moeda

ou da liquidez, ou, mais especificamente, o pagamento pela oportunidade de poder dispor de um capital durante determinado tempo. De acordo com o autor, quando há análises de quantias de dinheiro, elas são sempre referidas a uma data e somente podem ser transferidas para outra data se levarem em consideração os juros envolvidos nessa transferência. A Selic é a taxa básica de juros do Brasil, é uma referência para o custo do crédito no país e um dos principais instrumentos do Banco Central para controlar a inflação. A Taxa Selic é definida como a taxa média ajustada dos financiamentos diários apurados no Sistema Especial de Liquidação e de Custódia (SELIC) para títulos federais (BCB, 1999).

Outra taxa de juros relevante é Taxa Mínima de Atratividade (TMA). Seu conceito leva em conta o fato de que, ao se analisar uma proposta de investimento deve ser considerado se estar perdendo a oportunidade de auferir retornos pela aplicação do mesmo capital em outros projetos. Dessa forma, a proposta em análise, para ser atrativa deve render, no mínimo, a taxa de juros equivalente à rentabilidade das aplicações correntes e de pouco risco, ou seja, deve render, pelo menos, a TMA (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2010).

Para gerenciar da melhor forma a parte financeira de um empreendimento há diversos instrumentos e, entre eles, o fluxo de caixa. De acordo com Assaf Neto e Silva (1997, p. 35), o fluxo de caixa é um “instrumento que relaciona os ingressos e saídas (desembolsos) de recursos monetários no âmbito de uma empresa em determinado intervalo de tempo”. Pode ser feito na forma de uma escala horizontal em que são marcados os períodos de tempo e na qual são representadas com setas para cima as entradas e com setas para baixo as saídas de caixa, sendo que a unidade de tempo deve coincidir com o período de capitalização de juros considerados (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2010).

No fluxo de caixa do acionista na análise de um empreendimento, devem ser incluídos os tributos que incidem sobre a receita bruta da produção sobre o lucro líquido. Entre os tributos incidentes sobre a receita existem o PIS/PASEP (Programas de Integração Social e de Formação do Patrimônio do Servidor Público), a COFINS (Contribuição para Financiamento da Seguridade Social) e a CIDE (Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico, também chamada de Cide-combustíveis). Entre os tributos que incidem sobre o lucro há o IR (Imposto de Renda) e a CSLL (Contribuição Social sobre o Lucro Líquido).

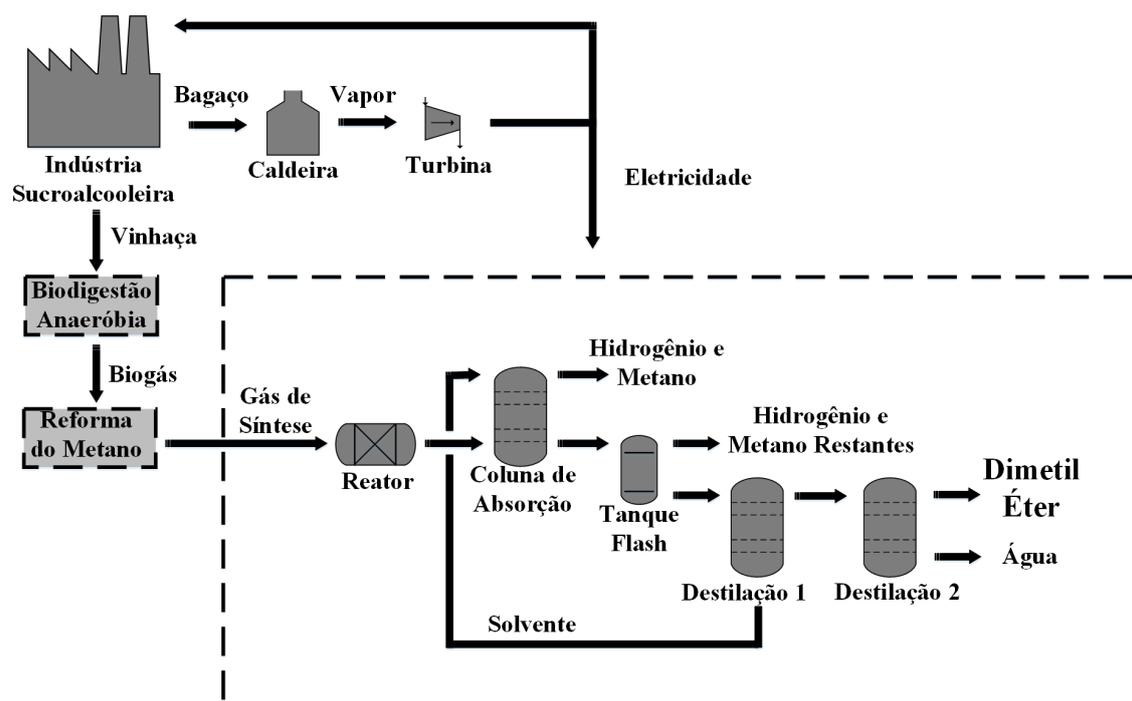
A depreciação é outro conceito importante na engenharia econômica: é a despesa equivalente à perda de valor de determinado bem, seja por deterioração ou obsolescência, que não gera desembolso, mas como pode ser abatida das receitas, reduz o lucro tributável e, dessa forma, o Imposto de Renda a ser pago (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2010). A taxa anual de depreciação depende do tipo de bens em questão: para máquinas e equipamentos, por exemplo, a legislação fiscal brasileira permite que a depreciação seja feita linearmente em 10 anos.

Entre os métodos de análise de investimentos destacam-se o *Pay Back* e a Taxa Interna de Retorno (TIR). O *Pay Back* é útil para medir o tempo de recuperação do capital investido no empreendimento, calculando o tempo necessário para que o somatório das parcelas do fluxo de caixa a partir do ano 1 seja, no mínimo, igual ao investimento inicial, levando em conta a TMA (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2010). Já o método de determinação da Taxa Interna de Retorno é também muito usada na análise de viabilidade de investimentos e, por definição, é a taxa para qual o Valor Presente Líquido (soma de todas as parcelas) do fluxo de caixa do investimento é nulo (CASAROTTO FILHO; KOPITTKKE, 2010). Para se analisar se um investimento é viável pode-se comparar sua TIR com sua TMA e, caso a TIR for maior, o empreendimento será viável economicamente.

4 PROCESSO PROPOSTO

O processo proposto nesse trabalho é a produção de dimetil éter a partir do gás de síntese advindo da vinhaça, considerando cogeração de energia pela queima do bagaço de cana, ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – Processo proposto de produção de dimetil éter



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Observa-se na Figura 10 que no processo proposto utiliza-se o bagaço e a vinhaça da destilaria de etanol. O bagaço passa por uma caldeira que produz vapor e dela segue para uma turbina para obter eletricidade. Parte dessa eletricidade retorna para a destilaria para seu próprio consumo e parte segue para o processo de síntese de dimetil éter a partir do gás de síntese, com o objetivo de reduzir os custos no processo. A vinhaça é transformada em biogás por meio de um processo de biodigestão anaeróbia e esse biogás, com um processo de reforma de metano, produz o gás de síntese, matéria-prima do processo de produção de DME. Como observado na Figura 10, o processo proposto inclui, inicialmente, um reator no qual entra o gás de síntese e onde ocorre a síntese direta do DME. Esse DME produzido, juntamente com os subprodutos, segue para uma coluna de absorção com o objetivo

de se retirar hidrogênio e metano, e a corrente que sai da coluna segue para um Tanque Flash para remover o restante desses gases. Em seguida a corrente passa por duas colunas de destilação em série, a primeira para se recuperar o solvente utilizado na absorção, e a segunda para se purificar o DME até a composição necessária.

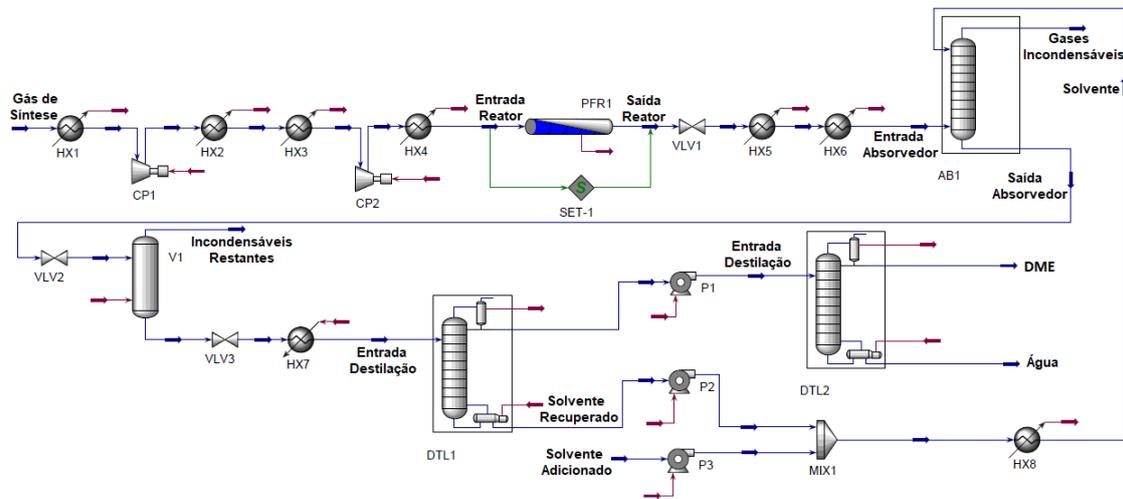
5 METODOLOGIA

Para a modelagem e simulação da produção de dimetil éter a partir do gás de síntese utilizou-se o software comercial Aspen HYSYS® v.9.0.

5.1 MODELAGEM DO PROCESSO

O modelo de produção de dimetil éter a partir do gás de síntese foi construído a partir do reator. Após a revisão de literatura para descobrir os parâmetros ideais para a síntese direta do DME, definiu-se a temperatura e a pressão que a corrente de gás de síntese deveria entrar no reator. Sabendo a pressão e temperatura que o gás de síntese chega ao sistema, foi possível perceber a necessidade de compressão e de trocadores de calor. Em seguida, foi necessário purificar o DME para se atingir a composição adequada para comercialização do produto de acordo com Bollon (2011). Foram feitas diversas tentativas de separação da água e do DME em apenas uma coluna de destilação ou flash. Porém, devido à presença do hidrogênio e do metano não reagidos, a temperatura do condensador se tornava extremamente negativa. Assim, percebeu-se a necessidade da retirada desses gases antes da destilação. Após vários testes, observou-se que o melhor meio para os retirar era a coluna de absorção seguida de um flash. E então, foram necessárias, por fim, duas colunas de destilação: uma para se recuperar o solvente da coluna de absorção e outra para separar o DME da água. A Figura 11 ilustra o modelo proposto para produção de dimetil éter a partir de gás de síntese no fluxograma desenvolvido usando o Aspen HYSYS® v9.0.

Figura 11 – Modelo de produção de DME a partir de gás de síntese projetado no Aspen Hysys



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

5.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Como gás de síntese de entrada do processo foram adotados os resultados do trabalho de Silva *et al.* (2017), obtidos a partir do biogás derivado da vinhaça, com vazão mássica de 66.195 kg/h e razão molar H₂/CO aproximadamente igual a 2,8. A Tabela 11 traz a composição do gás de síntese utilizado.

Tabela 11 – Composição do gás de síntese de entrada da simulação

Composição	%(m/m)
CO ₂	18,82
H ₂ O	2,61
CO	64,66
CH ₄	0,9
H ₂	13,01

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

O gás de síntese, antes de passar pela etapa de compressão e resfriamento, foi alimentado no processo com pressão de 199,6 kPa e temperatura de 410 K com base em Gangadharan, Kanchi e Lou (2012). O modelo termodinâmico combinado NRTL-RK foi utilizado na simulação, de acordo com o trabalho de Matzen e Demirel (2016).

5.2.1 Reator

Para a simulação do reator, primeiramente foram encontradas as reações envolvidas na síntese direta do dimetil éter e seus dados cinéticos, apresentados na Tabela 12, sendo que A é o fator de Arrhenius e B é o fator relacionado à energia de ativação (J/mol).

Tabela 12 – Reações químicas e dados cinéticos da síntese direta do DME

Etapa	Reação Química	A	B
Hidrogenação do CO ₂	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$0,4195 \cdot 10^2$	-30,253
Hidrogenação do CO	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$1,828 \cdot 10^3$	-43,723
Water-Gas Shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	9,64	-152,900
Desidratação do Metanol	$2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,939 \cdot 10^2$	-24,984

Fonte: Adaptado de Falco, Capocelli e Centi (2016); Farsi, Sani e Riasatian (2016); Wang *et al.* (2006).

Na aba de propriedades do HYSYS[®], elas foram colocadas dentro do mesmo Set de reações do tipo cinéticas, associado ao pacote de fluido NRTL-RK. Colocaram-se nesse ambiente a estequiometria de cada reação e seus dados cinéticos, além de definir o componente base e a base de cálculo de cada uma delas, e a fase em que aconteceria a reação. Todas as reações foram definidas com base na fugacidade e na fase vapor.

Apesar de descrito na Figura 11 como PFR (*Plug Flow Reactor*), ou reator tubular, o reator escolhido no ambiente de simulação do HYSYS[®] na verdade é um PBR (*Packed Bed Reactor*) ou reator catalítico de leito fixo, já que o meio reacional (gás de síntese), se encontra na fase gasosa e existe um catalisador na fase sólida, ou seja, é um reator heterogêneo. O HYSYS[®] não traz a opção de reator PBR, mas foi possível adaptá-lo, simulando inicialmente um PFR, já que são bastante semelhantes, mas acrescentando posteriormente o “recheio” de partículas sólidas com as opções trazidas no software na opção Dados de Catalisador dentro das configurações do reator PFR. As condições operacionais e os parâmetros do reator acrescentados no HYSYS[®], foram obtidos de Aguayo *et al.* (2007) e Falco, Capocelli e Centi (2016), respectivamente, e estão descritos na Tabela 13. A temperatura em particular, foi definida de forma que a reação ocorresse toda em fase gasosa. Foram feitos testes com as temperaturas da faixa sugerida por Falco, Capocelli e Centi (2016) (473,15 K a 523,15 K), porém, em todas elas ainda remanesce uma porção em fase líquida no reator, a qual apresentava uma fração de vapor em torno de 80%.

Dessa forma, testes dentro da faixa de temperatura sugerida por Aguayo *et al.* (2007) foram realizados, com a qual foi possível encontrar a temperatura ideal: 548.15 K, a menor temperatura encontrada (para se reduzir o custo) em que a fração de vapor se mantém em 100%. A pressão foi definida pela mesma metodologia.

Tabela 13 – Parâmetros do reator para a produção de DME

Parâmetros	Valores
Pressão	3194 kPa
Temperatura	548,15 K
Diâmetro do reator	0,038 m
Comprimento	1 m

Fonte: Elaborada pela autora (2019) e adaptado de Aguayo *et al.* (2007) e Falco, Capocelli e Centi (2016).

O sistema catalítico adotado para o reator foi o catalisador bifuncional CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5, com as características retiradas de Falco, Capocelli e Centi (2016) que estão descritas na Tabela 14.

Tabela 14 – Dados do catalisador para a produção de DME

Parâmetros	Valores
Diâmetro da partícula de catalisador	0,002 m
Densidade do catalisador	1200 kg/m ³
Fração de Vazio	0,39

Fonte: Elaborada pela autora (2019) e adaptado de Falco, Capocelli e Centi (2016).

5.2.2 Compressores

Na etapa de compressão, conhecida a pressão e a temperatura de entrada no reator, foi necessário acrescentar estágios de compressão e troca térmica para preparação do gás de síntese na simulação antes do reator. O número de compressores seguidos dos resfriadores foram definidos de forma que a taxa de compressão em cada estágio fosse fixada igual a 4, com base nas recomendações técnicas de Luyben (2011), o que acarretou em um total de 2 compressores seguidos por resfriadores. Após a integração energética do processo, o trocador de calor HX1 fez-se necessário, visto que o suplemento indicava que a temperatura de entrada do primeiro compressor estava fora do intervalo das condições desejadas, e assim foi necessário diminuí-la com um trocador de calor. Inicialmente, entre os dois compressores existia apenas só trocador de calor, porém, depois da análise

energética, tal trocador foi substituído por dois trocadores (HX2 e HX3) visando a redução de custos de projeto.

5.2.3 Coluna de absorção

Para remoção do máximo possível de hidrogênio e metano do processo após a etapa de reação, uma coluna de absorção foi necessária, uma vez que tais compostos dificultavam a posterior destilação para purificação do DME. O HYSYS® apresenta três opções de coluna de absorção (simples, com refeedor e com condensador) e para a simulação foi escolhida a coluna de absorção simples, chamada de ABS1.

Etileno glicol (E-glicol) foi escolhido como solvente. Ele é um dos meios líquidos mais utilizados para a realização de diferentes processos industriais, devido à sua estrutura flexível, não reativo, pouco tóxico e solúvel em água (STOLOV *et al.*, 2017; URUT; BAYRAMIN; ALP, 2017). A sua utilização como solvente é vantajosa porque a faixa de temperatura em que ele permanece na fase líquida é muito grande, com ponto de congelamento de 260,15 K e ponto de ebulição de 470,25 K (MEGLOBAL, 2008). Na simulação, considerou-se que o solvente entra no processo à temperatura e pressão ambiente, então foi necessário que, antes de entrar na coluna de absorção, a corrente passasse por uma bomba (P3) ao ser adicionado no processo ou uma bomba (P2) para o solvente recuperado do processo, e, em seguida, ambos passassem por um trocador de calor para resfriamento, entrando, assim, na coluna com a temperatura e pressão ideais.

A pressão de operação da coluna, a temperatura e pressão das correntes que entram na coluna (Entrada Absorvedor e Solvente) e o número de estágios da coluna foram escolhidos a partir de análises de sensibilidade, com o objetivo de encontrar um equilíbrio entre baixos custos com solvente e melhores resultados de retirada dos gases não condensáveis com a mínima retirada de DME do processo. Foram definidas para ela especificações para serem usadas apenas como estimativa: 1) Recuperação de 99,9% (porcentagem molar) do hidrogênio na corrente Gases não condensáveis; 2) Recuperação de 99,9% (porcentagem molar) do DME na corrente Saída Absorvedor. Com essas estimativas, e após testes analisando os resultados, a pressão de operação da coluna foi definida como 2.000

kPa (e também a pressão das correntes de entrada da coluna) e o número de estágios como 10, parâmetros que resultaram em 99,53% de recuperação do hidrogênio na corrente Gases não condensáveis e praticamente 100% do DME na corrente Saída Absorvedor. A análise de sensibilidade para escolha das temperaturas das correntes de entrada da coluna absorção será melhor explicitada no capítulo de Resultados e Discussão. Como sugestões do próprio HYSYS®, outros parâmetros foram adotados: espaço da bandeja de 0,5 m, volume da bandeja de 0,8836 m³ e razão de refluxo de 3,216. Tendo definido a temperatura e a pressão de entrada da corrente Entrada Absorvedor, foi necessário acrescentar uma válvula redutora de pressão (VLV1) e um trocador de calor entre o reator e a coluna de absorção. Esse trocador de calor, como será explicado mais à frente neste trabalho, foi trocado por dois trocadores de calor (HX5 e HX6) após a análise energética. Os parâmetros operacionais da coluna de absorção são elencados na Tabela 15.

Tabela 15 – Parâmetros de operação da coluna de absorção

Parâmetro	Valor
Número de estágios	10
Pressão (kPa)	2000
Espaço da bandeja (m)	0.5000
Volume da bandeja (m)	0.8836
Razão de refluxo	3.216

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

5.2.4 Tanque flash

Após a passagem da corrente pela coluna de absorção, primeiramente testou-se encaminhá-la diretamente para a etapa de destilação com o objetivo de separar os compostos solvente, dimetil éter e água. Porém, mesmo com a grande retirada dos gases incondensáveis na etapa de absorção, restaram quantidades deles que ainda atrapalhavam a etapa de destilação: exigindo temperaturas muito baixas para o condensador e, além disso, ultrapassando os limites permitidos na composição final do DME. Assim, colocou-se um Tanque Flash (V1) entre a coluna de absorção e a primeira coluna de destilação para se retirar as quantidades necessárias de hidrogênio e metano. Após vários testes para se definir a temperatura e a pressão ideais, encontraram-se os valores de 273,15 K e 600 kPa. E, com isso, foi necessário acrescentar uma válvula redutora de pressão (VLV2) antes do mesmo,

para baixar a pressão de 2000 kPa com que a corrente saía da absorção até a pressão de 600 kPa, ideal para o Flash.

5.2.5 Colunas de destilação

As colunas de destilação do modelo proposto possuem dois propósitos: recuperar o solvente para ser reutilizado no processo e purificar o dimetil éter, deixando-o dentro dos limites definidos com base em Bollonn (2011).

A primeira coluna de destilação (DTL1) foi definida para se recuperar o solvente como produto de fundo. Foram definidas 5 especificações para essa coluna, 2 especificações ativas e 3 para uso como estimativa e. As especificações ativas foram: 1) Recuperação de 99,99% (Porcentagem molar) do Etileno Glicol no produto de fundo e 2) Recuperação de 99,9% (Porcentagem mássica) do DME no produto de topo. As especificações para uso como estimativa foram as vazões molares de DME e água no produto de topo e de Etileno Glicol no produto de fundo, com o objetivo de se conseguir retirar o solvente como o mínimo possível de água e DME. Com isso, foram feitas várias tentativas para se definir o número de estágios e as pressões no condensador e refeedor. A melhor delas foi encontrada com um número de estágios igual a 7, e uma pressão de 290 kPa no condensador e 310 kPa no refeedor. Automaticamente, como sugestão ou cálculo do próprio HYSYS, definiu-se um espaço de bandeja de 0,55 m, com um volume de 0,9719 m³ e razão de refluxo de 0,4946. Com a temperatura e pressão definidas para a entrada na coluna DTL1, foi necessário adicionar-se entre o Flash e a coluna uma válvula redutora de pressão (VLV3) e um trocador de calor (HX7).

A segunda coluna de destilação (DTL2) foi dimensionada no processo para separar o dimetil éter da água, chegando à composição necessária para o mesmo. Foram definidas 2 especificações ativas para essa coluna: 1) Recuperação de 99,99% (porcentagem mássica) de água no produto de fundo e 2) Recuperação de 99,9% (porcentagem molar) do DME no produto de topo. Com isso, da mesma forma que na primeira coluna, foram feitas várias tentativas para se definir o número de estágios e as pressões no condensador e refeedor. A melhor delas foi encontrada com um número de estágios igual a 6, e uma pressão de 390 kPa no condensador e 410 kPa no refeedor. Dessa forma, foi necessário acrescentar uma bomba (P1)

entre o produto de topo da coluna DTL1 e a coluna DTL2 para se chegar à pressão necessária para a corrente Entrada Destilação. As dimensões da bandeja foram as mesmas definidas pelo HYSYS® para a coluna DTL1, com uma razão de refluxo calculada de 0,8618. Os parâmetros operacionais das colunas de destilação são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros de operação das colunas de destilação

Parâmetros	DTL1	DTL2
Número de estágios	7	6
Pressão (kPa)	290 (Condensador) 310 (Refrervedor)	390 (Condensador) 410 (Refrervedor)
Espaço da bandeja (m)	0,5500	0,5500
Volume da bandeja (m)	0,9719	0,9719
Razão de refluxo	0,4946	0,8618

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

5.3 ANÁLISE ENERGÉTICA

Uma vez simulado o cenário de caso base, o Aspen Energy Analysis (AEA), suplemento disponível no Aspen HYSYS®, foi aplicado no processo simulado para se obter melhorias em relação à energia utilizada, visando reduzir o gasto total do processo. A AEA trabalha sugerindo mudanças no processo, como número de trocadores de calor em cada estágio, temperaturas de entrada e saída e utilidades mais adequadas.

5.4 ANÁLISE ECONÔMICO-FINANCEIRA

Para análise econômico-financeira do processo investigado, foi utilizada a ferramenta complementar da Aspen HYSYS® chamada Aspen Process Economic Analyzer. Esta ferramenta avalia os custos de capital (custo de investimento), custos operacionais e custos de utilidades separadamente, entre outras particularidades do processo.

A avaliação econômico-financeira do projeto foi dividida em duas etapas: 1) Avaliação do custo do dimetil éter (seção 6.3.1) e 2) Análise do investimento (seção 6.3.2).

A avaliação do custo do dimetil éter foi feita de duas formas. Primeiramente, apenas para o processo simulado no HYSYS® (Etapa Gás de Síntese – DME), para uma avaliação do custo quando já se tem a matéria-prima, ou seja, o gás de síntese. E, em seguida, foi feita para o processo completo, ou seja, considerando os custos de todas as etapas para se chegar desde a vinhaça até o DME: Etapa Vinhaça – Biogás, Etapa Biogás – Gás de Síntese e Etapa Gás de Síntese – DME. Os custos relacionados às etapas preliminares do processo simulado, biodigestão anaeróbica da vinhaça e reforma do biogás, foram retirados dos trabalhos de Salomon *et al.* (2011) e Spath *et al.* (2005), respectivamente e foram associados ao custo da produção de dimetil éter ao longo da análise econômica.

A metodologia de avaliação do custo do dimetil éter por tonelada produzida, ou seja, o custo de produção unitário (CPU_{DME}) foi realizada de acordo com Turton *et al.* (2012) e Silva *et al.* (2018), considerando o custo total anualizado (TAC) e a quantidade de dimetil éter produzida por ano (Q_{DME}) (Equação (12)). Primeiramente, obtém-se o custo anualizado total (TAC), somando os custos de capital anualizados (CF) e os custos operacionais (CO), conforme a Equação (13).

$$CPU_{DME} = \frac{TAC}{Q_{DME}} \quad (12)$$

$$TAC = cF + Oc \quad (13)$$

Os custos de capital anualizados (CF) são obtidos multiplicando os custos de capital (C_R) por um fator de recuperação de capital (crf), que depende de uma taxa de juros (i) e da vida útil da planta (t), como é descrito nas Equações (14) e (15).

$$CF = C_R \cdot crf \quad (14)$$

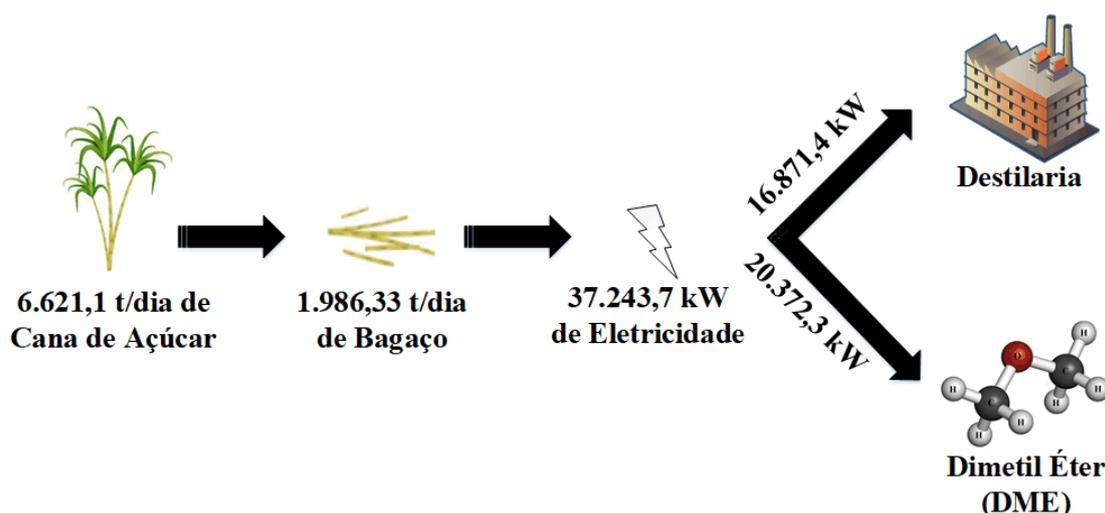
$$crf = \frac{i(1+i)^t}{(1+i)^t - 1} \quad (15)$$

A taxa de juros (i) considerada para o cálculo do crf foi a Selic, sendo que foi calculada sua média do ano de 2017. A vida útil da planta definida para a anualização dos custos de capital foi a de 10 anos, definida pela legislação fiscal brasileira como o tempo permitido para depreciação de máquinas e equipamentos.

O custo do solvente para o processo de separação foi obtido a partir do custo do etileno glicol segundo o Plastic Insight (2018), referente ao custo de importação da China em outubro de 2017, adicionado como parâmetro de entrada na simulação.

O cenário considera na análise de rentabilidade que a usina de cana-de-açúcar realiza a cogeração de energia utilizando o excedente de bagaço de cana. Segundo Hofsetz e Silva (2012), cada tonelada de cana-de-açúcar resulta em cerca de 0,3 tonelada de bagaço. No estudo de caso em questão, como a destilaria em estudo esmaga 6621,1 toneladas de cana por dia, são produzidas 1.986,33 toneladas de bagaço por dia. Considerando que cerca de 0,450 MWh de eletricidade são gerados a partir de 1 tonelada de bagaço por meio da tecnologia de cogeração, 37243,73 kW podem ser gerados na *Nova Produtiva* (ARSHAD; AHMED, 2016). Levando em conta que a alocação de energia para o autoconsumo da destilaria de etanol é de cerca de 45,3%, 16871,4 kW serão usados no processo de destilaria e 20372,3 kW (54,7%) podem ser vendidos ou consumidos na produção de DME (BONFIM-ROCHA *et al.*, 2018). Os resultados desses cálculos e considerações estão ilustrados na Figura 12.

Figura 12 – Cenário de cogeração de energia considerado para os cálculos dos custos



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Depois da avaliação do custo da tonelada do dimetil éter nas três etapas do processo, seguiu-se para a segunda parte da avaliação econômico-financeira: a análise do investimento. Nesse ponto, avaliou-se o fluxo do acionista, o tempo de retorno do investimento e sua viabilidade, com base em Casarotto Filho e Kopitte

(2010). Para isso, a avaliação econômica do processo simulado foi refeita com o APEA, mas, dessa vez, com a inclusão do custo da matéria-prima (Gás-de-síntese), calculado com base em Salomon *et al.* (2011) e Spath *et al.* (2005), e do preço de venda do produto, com base no mercado chinês (CEIC, 2018). E, como a indústria sucroalcooleira que este trabalho escolheu como base é brasileira, todos os resultados da análise de investimentos foram convertidos da moeda americana (dólar) para a moeda brasileira (real).

Dessa nova simulação, além da receita anual, foi possível obter custos e despesas do empreendimento com mais detalhes: capital de giro, custos de mão de obra, de matérias-primas, de manutenção, despesas gerais e administrativas, entre outros. Assim, pôde-se montar o fluxo de caixa do acionista para análise do empreendimento em 20 anos, levando-se conta os tributos incidentes sobre a receita e sobre o lucro, com base nos tributos incidentes sobre o diesel, além da depreciação linear em 10 anos. Para a montagem desse fluxo, considerou-se um escalonamento crescente da produção nos três primeiros anos, iniciando com 50% da capacidade de produção, aumentando-a no segundo ano para 70% e no terceiro ano para 100% e mantendo esse valor até o final da análise. Considerou-se ainda que não houve financiamento: todo o valor de investimento inicial e capital de giro vieram de capital próprio.

Com o fluxo final do acionista montado, encontrou-se o tempo de retorno do investimento e avaliou-se sua viabilidade. O tempo de recuperação do valor de investimento no empreendimento foi encontrado por meio do método *Pay Back*. O método foi aplicado trazendo para o Valor Presente (VP) os resultados (F) de cada ano do fluxo do acionista, segundo a Equação (16), em que i é a Taxa Mínima de Atratividade (TMA) da empresa e t é o ano que se refere o resultado (F) do fluxo do acionista.

$$VP_t = F \left[\frac{1}{(1+i)^t} \right] \quad (16)$$

Levou-se em conta uma TMA com valor um pouco mais alto que a Taxa Selic, devido os riscos aos quais o investimento está sujeito.

Após encontrar o Valor Presente de cada um dos montantes, encontrou-se o Valor Presente Acumulado (VPA) em cada ano, ou seja, somou-se o Valor Presente de cada ano com o Valor Presente Acumulado do ano anterior (Equação 17).

$$VPA_t = VPA_{t-1} + VP_t \quad (17)$$

Ao encontrar o tempo t em que o valor da soma não foi mais negativo, encontrou-se o tempo de recuperação do capital investido.

A análise da viabilidade do investimento foi realizada pelo método da Taxa Interna de Retorno (TIR), calculando-se a taxa de juros para qual o Valor Presente Líquido, ou seja, a soma de todos os montantes transferidos para o ano 0, fosse nulo. A taxa de retorno só pode ser encontrada por tentativas e, como são necessárias um número muito grande delas, utilizou-se o Solver, suplemento para programação matemática do Microsoft Excel muito útil para estudos de otimização. Por fim, com a taxa de juros (TIR) encontrada, comparou-a à TMA para avaliar a viabilidade econômica do investimento.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A produção de DME foi de 41.681,76 kg/h que, levando em conta um tempo de produção de 4.300 hr/ano, resulta em 180.065,20 t/ano. Uma produção relativa de 1 kg de DME para cada 1,9 kg de gás de síntese alimentado no processo foi obtida. O produto obtido satisfaz os requisitos para o dimetil éter de acordo com Bollon (2011), que são mostrados na Tabela 17, ao lado dos resultados da simulação realizada.

Tabela 17 – Composição de DME obtida no trabalho comparada à composição exigida nas normas

Composição %(m/m)	DME Obtido	DME (BOLLON, 2011)
CO ₂	-	máx 0,10
H ₂ O	0,01	máx 0,01
CO	-	máx 0,03
CH ₄	0,02	máx 1,00
H ₂	-	-
Metanol	-	máx 0,05
DME	99,97	mín 98,5

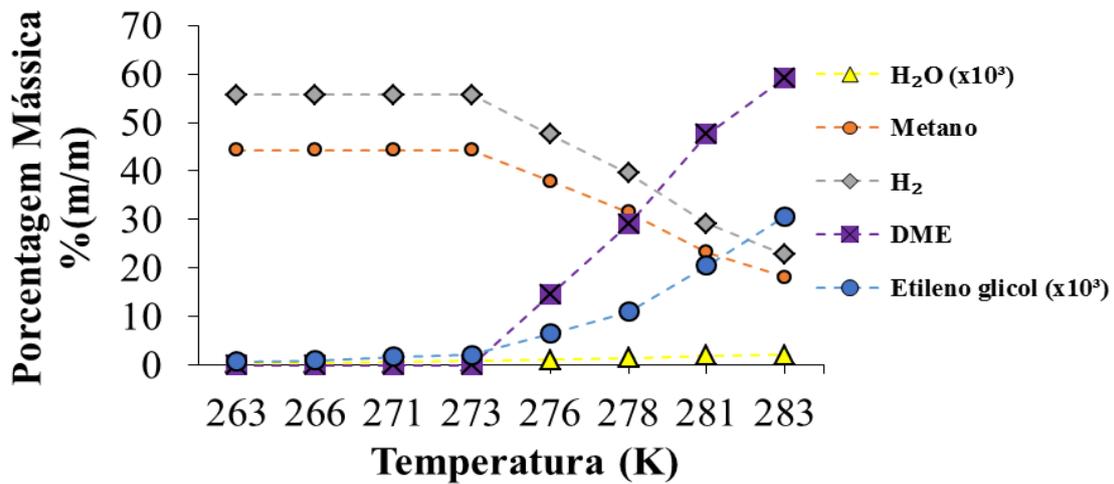
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Nota-se que o modelo simulado é tecnicamente viável, uma vez que a composição de DME obtida está de acordo com a requerida, obtendo-se ainda uma pureza de aproximadamente 1,5% maior que o mínimo necessário. O apêndice A do trabalho traz a composição e os parâmetros operacionais das principais correntes de todo o processo simulado.

6.1 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Para definir os parâmetros da coluna de absorção e a temperatura das correntes alimentadas na coluna: Solvente e Entrada Absorvedor, realizou-se a análise de sensibilidade, conforme mostrado nas Figuras 13 e 14.

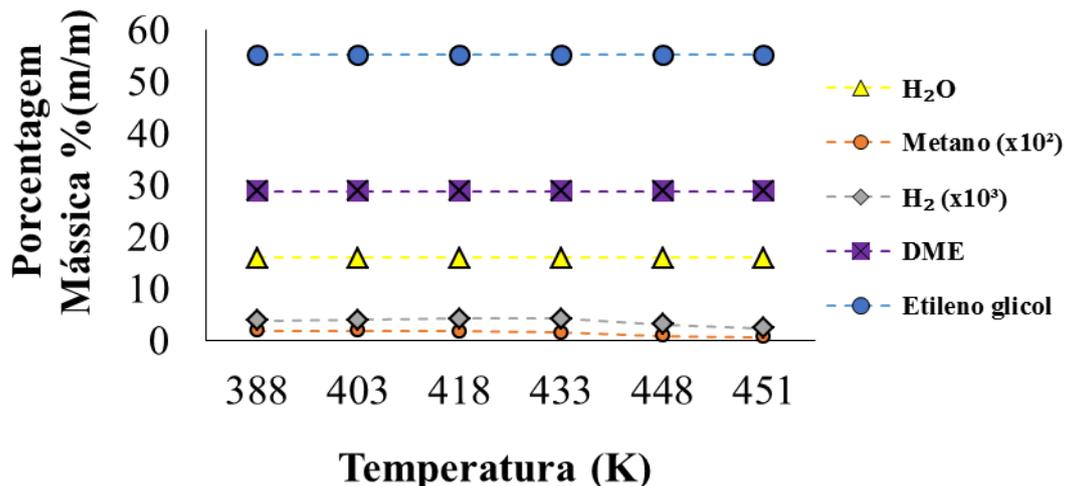
Figura 13 – Composição da corrente gases incondensáveis para diferentes temperaturas da corrente solvente



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Como se observa na Figura 13, a temperatura da corrente de solvente (Etileno Glicol) deve ser menor que a temperatura ambiente para se extrair o mínimo possível de DME na corrente Gases Incondensáveis, enquanto se recupera ao máximo o metano e o hidrogênio. A necessidade de se retirar o hidrogênio e metano do processo se deve ao fato de que esses compostos dificultam a posterior destilação para purificação do DME, deixando a temperatura do condensador extremamente negativa. Não foi considerada uma temperatura inferior a 273,15 K para a corrente de solvente devido ao alto custo necessário para a refrigeração.

Figura 14 – Composição da corrente saída absorvedor para diferentes temperaturas da corrente entrada absorvedor

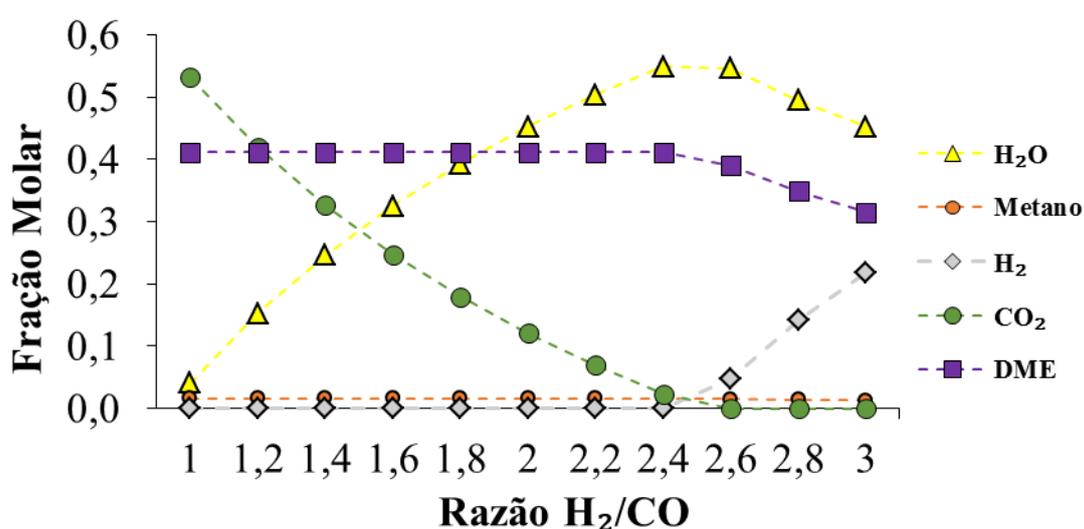


Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Similarmente, a temperatura da corrente alimentada no absorvedor (Entrada Absorvedor) foi determinada para maximizar a quantidade de DME na corrente de solvente regenerado, enquanto minimiza o conteúdo de metano e hidrogênio, uma vez que isso pode dificultar a etapa de destilação. Com a análise de sensibilidade retratada na Figura 14 observou-se que, apesar de não haver uma grande variação dos componentes com a mudança de temperatura, quanto maior a temperatura da corrente Entrada Absorvedor, menor o conteúdo de metano e hidrogênio na corrente Saída Absorvedor, enquanto que os outros componentes se mantinham nas mesmas quantidades. Porém, percebeu-se que com temperaturas acima de 450,95 K, a coluna de absorção exigia que a corrente de entrada de solvente mantivesse uma temperatura abaixo de 273 K. Dessa forma, para evitar o alto custo necessário para manter o solvente refrigerado a uma temperatura tão baixa, uma temperatura de 450,95 K foi definida para a corrente Entrada Absorvedor.

Também foi feita uma análise de sensibilidade para observar como a composição da corrente de saída do reator iria variar com a relação H_2/CO do gás de síntese alimentado e se há uma relação ótima para a menor produção de subprodutos (H_2O , CO_2 , H_2 e CH_4) e maior produção de DME. A Figura 15 mostra os resultados da análise.

Figura 15 – Composição da corrente deixando o reator a diferentes razões H_2/CO do gás de síntese



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Esta análise de sensibilidade mostrou que a fração molar do DME produzido permanece a mesma com o aumento da razão H_2/CO , até uma razão igual a 2,5, quando começa a diminuir. A fração molar de H_2O aumenta significativamente à medida que um gás de síntese mais rico em H_2 é usado no reator. Além disso, a fração molar de CO_2 diminui à medida que gás de síntese mais rico em H_2 é alimentado, chegando a zero na razão igual a 2,6. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Luu *et al.* (2016). Além disso, é possível observar que a quantidade de metano, apesar de ser bastante pequena desde o início, começa a se reduzir a partir da razão igual a 2,5, enquanto que a quantidade de H_2 começa a aumentar próximo a esse ponto também. Pelo gráfico avalia-se que a condição na qual a menor quantidade de subprodutos e a maior quantidade de DME foi produzida foi a razão igual a 1,5. Esta relação ótima também está muito próxima da trazida pelo trabalho de Luu *et al.* (2016) para a produção de DME à base de biomassa. Portanto, o gás de síntese produzido a partir do biogás derivado da vinhaça é mais rico em H_2 que o ideal para produção de DME, já que apresenta uma razão/de 2,8. Entretanto, como o objetivo do trabalho foi explorar diretamente o gás de síntese obtido da vinhaça, a simulação foi mantida com a relação original.

6.2 ANÁLISE ENERGÉTICA

A ferramenta Aspen Energy Analysis sugeriu que, no primeiro estágio de compressão, ao invés de se utilizar um trocador de calor para resfriar os gases de 575,35 K a 363,15 K, fossem utilizados dois trocadores de calor, o primeiro para resfriar de 575 K a 415,75 K com LP Steam Generation como utilidade (HX2), e o segundo para resfriar de 415,75 K até 363,15 K com MP Steam Generation como utilidade (HX3). Além disso, a ferramenta fez a mesma sugestão para o resfriamento da saída do reator antes de entrar no absorvedor, que era composto de apenas um trocador de calor resfriava de 542,95 K até 450,95 K e, com a análise energética, foi substituído por dois trocadores de calor: um para resfriar até 457,75 K com LP Steam Generation como utilidade (HX5) e outro para resfriar a 450,95 K com MP Steam Generation como utilidade (HX6). Com as mudanças aplicadas, houve uma redução no custo de capital de US\$ 530.200, no custo operacional de US\$ 420.600/ano e no custo de utilidades de US\$ 386.400/ano. A Tabela 18 mostra

como os gastos com cada tipo de utilidades foram reduzidos após a análise energética.

Tabela 18 – Comparação dos custos das utilidades antes e depois da análise energética

	Eletricidade	Refrigeração	Aquecimento
Antes da Análise Energética	1878,10 US\$/h	287,87 US\$/h	519,10 US\$/h
Depois da Análise Energética	1878,10 US\$/h	US\$ 258,08	459,87 US\$/h
Redução do custo	-	10,35%	11,48%

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Pela tabela, percebe-se que, com a análise energética, a eletricidade não sofreu alterações, mas os custos com as utilidades de resfriamento (água de resfriamento e refrigerante) se reduziram em 10,35%, de 287,87 US\$/h para 258,08 US\$/h, e os custos com vapor (baixa, média e alta pressão) se reduziram em 11,48%, de 519,51 US\$/h. para 459,87 US\$/h.

6.3 AVALIAÇÃO ECONÔMICO-FINANCEIRA

6.3.1 Custo do dimetil éter

6.3.1.1 Etapa Gás de Síntese – DME

A ferramenta Aspen Process Economic Analyzer foi aplicada no modelo simulado para determinar os custos do processo. Obteve-se um custo de capital de US\$ 47.062.900, custos operacionais de US\$ 14.075.000 por ano e custos de utilidades de US\$ 11.214.900 por ano. O custo total dos equipamentos foi calculado, resultando na faixa de US\$ 26.271.900 e a instalação custou aproximadamente US\$ 30.495.400. A Tabela 19 mostra a contribuição de cada tipo de equipamento para o custo total.

Tabela 19 – Custo por tipo de equipamento

	Custo do Equipamento		Custo Instalado	
	(US\$)	(%)	(US\$)	(%)
Trocadores de calor	13.68.200	5,21	2.598.100	8,52
Compressores	23.583.500	89,77	24.657.500	80,86
Reator	8.300	0,03	71.600	0,23
Absorção	170.500	0,65	415.600	1,36
Flash	38.200	0,15	187.400	0,61
Destilação	1.046.200	3,98	2.389.500	7,84
Bombas	57.000	0,22	175.700	0,58
Total	26.271.900	100	30.495.400	100

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

É possível notar que os compressores são os equipamentos mais caros no processo, representando 89,8% dos custos com equipamentos e 80,9% dos custos instalados; seguido por trocadores de calor e colunas de destilação, respectivamente. A menor contribuição de custo está associada ao reator, que custa aproximadamente US\$ 8.300 e US\$ 71.600 instalado, correspondendo a apenas 0,03% dos custos com equipamentos e 0,23% dos custos de instalação.

Para uma usina de cogeração, segundo Dantas, Legey e Mazzone (2013), o custo do investimento é estimado em US\$ 1.400 por kW instalado e os custos operacionais em US\$ 84/kW por ano, resultando em US\$ 52.141.222 e US\$ 3.128.473/ano para a *Nova Produtiva* e em US\$ 28.521.248 e US\$ 1.711.274/ano para o estágio de produção de DME. Considerando que a economia com o custo da eletricidade é de cerca de US\$ 6.795.217/ano (US\$ 0,077211/kW segundo dados do Aspen HYSYS®), a economia anual com cogeração de energia é, na verdade, de US\$ 5.083.942/ano.

A Tabela 20 apresenta o cálculo do custo de capital anualizado do processo simulado (Gás de Síntese – DME) considerando a energia de cogeração da usina, uma vida útil de 10 anos da indústria pra fins de cálculo de custos e uma taxa de juros de investimento de 9,74%, que é a média da taxa Selic brasileira em 2017 de acordo com o Banco Central do Brasil – BCB (2017). A Tabela 21, em seguida, traz o cálculo do custo operacional total, levando em conta também os custos e a economia relacionados à cogeração de energia.

Tabela 20 – Custo de capital anualizado da etapa gás de síntese-DME

Custos	Valores	Referências
Custo de Capital	US\$ 47.062.900	Simulação
Custo de Capital da Cogeração de Energia	US\$ 28.521.248	Arshad e Ahmed (2016); Bonfim-Rocha <i>et al.</i> (2018); Dantas, Legey e Mazzone (2013)
Taxa de Juros (<i>i</i>)	0,0974	BCB (2017)
Fator de Recuperação de Capital (<i>crf</i>)	0,1609	Silva <i>et al.</i> (2018); Turton <i>et al.</i> (2012)
Custo de Capital Anualizado (<i>CF</i>)	12.163.914 US\$/ano	Turton <i>et al.</i> (2012)

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 21 – Custo operacional total da etapa gás de síntese-DME

Custos	Valores	Referências
Custo Operacional	14.075.000 US\$/ano	Simulação
Custo Operacional da Cogeração de Energia	1.711.274 US\$/ano	Arshad e Ahmed (2016); Bonfim-Rocha <i>et al.</i> (2018); Dantas, Legey e Mazzone (2013)
Economia pela Cogeração de Energia	- 6.795.216 US\$/ano	Simulação
Custo Operacional Total (<i>OC</i>)	8.991.058 US\$/ano	

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Com o custo de capital anualizado e o custo operacional total, foi possível calcular o custo total anualizado, para então calcular o custo da etapa simulada por tonelada de DME produzido. A Tabela 22 apresenta esses cálculos, obtendo-se um valor de US\$ 117,49/tonelada de DME nesse processo.

Tabela 22 – Custo da etapa gás de síntese-DME

Custos	Valores	Referências
Custo de Capital Anualizado (<i>CF</i>)	12.163.914 US\$/ano	Turton <i>et al.</i> (2012)
Custo Operacional Total (<i>OC</i>)	8.991.058 US\$/ano	
TAC da etapa Gás de Síntese-DME	21.154.972 US\$/ano	Silva <i>et al.</i> (2018); Turton <i>et al.</i> (2012)
DME Produzido	180.065 t/ano	
Custo da etapa Gás de Síntese-DME	117,49 US\$/t DME	

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Sem a energia de cogeração, o custo de DME/tonelada para o gás de síntese do processo para o DME seria de 138,98 US\$, o que significa que a cogeração traz uma economia de 15,46 % para o custo do produto.

6.3.1.2 Processo completo

A Tabela 23 apresenta o custo do DME diretamente da vinhaça, levando em consideração o custo dos três processos necessários para sua produção: biodigestão anaeróbica da vinhaça para a produção de biogás com custos segundo Salomon *et al.* (2011), a reforma do biogás para a produção do gás de síntese com custos baseados no trabalho de Spath *et al.* (2005) e a obtenção de DME a partir do gás de síntese, que é o processo estudado.

Tabela 23 – Custo do DME advindo da vinhaça

Custo	Valores	Referências
TAC da etapa Vinhaça-Biogás	4.984.891 US\$/ano	Salomon <i>et al.</i> (2011)
TAC da etapa Biogás-Gás de Síntese	19.343.750 US\$/ano	Spath <i>et al.</i> (2005)
TAC da etapa Gás de Síntese-DME	21.154.972 US\$/ano	Simulação
TAC Vinhaça – DME	45.483.613 US\$/ano	
DME Produzido	180.065 t/ano	
CPU_{DME} (Processo Completo)	252,60 US\$/t DME	

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

As relações de produção para cada etapa do processo foram retiradas do trabalho de Silva *et al.* (2017): 1 kg de vinhaça produz 0,48 kg de biogás e 1 kg de biogás produz 1,66 kg de gás de síntese. De acordo com Salomon *et al.* (2011), o custo do processo de biodigestão anaeróbica da vinhaça é de 0,029 US\$ por kg de biogás produzido. Levando em conta o valor de 39790 kg/h de biogás produzido segundo Silva *et al.* (2017) e que a indústria funcionaria 4320 horas por ano, obtém-se o custo de 4.984.891 US\$/ano. Da mesma forma, de acordo com o trabalho de Spath *et al.* (2005), o custo do processo para se obter o gás de síntese a partir do biogás é de 0,52 US\$ por kg de hidrogênio produzido. Conforme Silva *et al.* (2017), no gás de síntese considerado são produzidos 8611 kg/h de H₂ e, levando em conta as horas de funcionamento da indústria anualmente, obtém-se o custo de 19343750,4 US\$/ano para essa segunda etapa. Assim, obteve-se um custo de 252,60 US\$/tonelada de dimetil éter advindo da de vinhaça.

Comparando-se os custos das três etapas para a produção de DME da vinhaça, observou-se que o segundo (Biogás – Síntese de gás) e o terceiro processo (Síntese de gás – DME) são as etapas mais onerosas para este cenário, contribuindo com 42,53% e 46,51% para o custo total, respectivamente. O primeiro processo é o menos oneroso, contribuindo com apenas 10,96% do custo total.

Esses dados são resumidos na Tabela 24 a seguir, juntamente com os custos de cada etapa por tonelada de dimetil éter.

Tabela 24 – Comparação entre os custos de cada etapa para produção do DME

Etapa	Porcentagem (%)	Custo (US\$/t DME)
Vinhaça-Biogás	10,96	27,68
Biogás-Gás de síntese	42,53	107,43
Gás de síntese-DME	46,51	117,49
Processo completo (Vinhaça – DME)	100,00	252,60

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tendo como base as porcentagens de cada custo embutidas no preço do diesel, de acordo com dados da Petrobrás (2019), pode-se considerar que os custos com transporte e distribuição do dimetil éter serão de 16% do seu preço final. Os preços do dimetil éter são de 812 US\$/tonelada segundo Ballinger e Adams II (2017) e 537,94 US\$/tonelada no mercado chinês (CEIC, 2018). Considerando o menor preço de venda, o custo de transporte e distribuição seria de 86,07 US\$/tonelada, elevando o custo da tonelada de dimetil éter para 338,67 US\$. Comparado ao preço de venda (537,94 US\$), observa-se que a produção de DME a partir da vinhaça é viável economicamente, garantindo uma margem de lucro promissora.

O custo do diesel no Brasil é de 1.122,29 US\$/tonelada e seu poder calorífico inferior (LHV) de aproximadamente 42.612 MJ/kg, enquanto que para o DME é 28.882 MJ/kg (BOUNDY *et al.*, 2011; GLOBAL PETROL PRICES, 2018). Para compensar a substituição do diesel pelo DME, o custo do dimetil éter deve ser inferior a 763,46 US\$/tonelada, o que mais uma vez comprova a viabilidade financeira da síntese de DME a partir da vinhaça, cujo custo é de apenas 44,4% desse valor.

6.3.2 Análise do investimento

Com os dados de Salomon *et al.* (2011) e Spath *et al.* (2005) e, levando em conta as relações de produção para cada etapa do processo retiradas do trabalho de Silva *et al.* (2017), foi possível calcular o custo do gás de síntese, matéria-prima da terceira etapa, conforme mostra a Tabela 25.

Tabela 25 – Avaliação do custo do gás de síntese advindo da vinhaça

Relações de produção		Custo
1 kg gás de síntese	0,6024 kg biogás	0,017 US\$
	0,1301 kg hidrogênio	0,068 US\$
Total		0,085 US\$

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Acrescentando o custo do gás de síntese calculado (0,085US\$/kg) e o preço de venda de dimetil éter (537,94 US\$/ton), refez-se a avaliação econômica do processo no HYSYS® para a análise com mais detalhes. Como o estudo é voltado para a indústria sucroalcooleira brasileira, todos os resultados da análise de investimentos foram convertidos de dólar americano para o real brasileiro, segundo a taxa de R\$ 3,6727, vigente em 05/02/2019 (EXCHANGE-RATES, 2019).

Como resultados, obteve-se uma receita bruta anual de R\$ 355.753.022,84, um custo de investimento inicial de R\$ 172.847.912,8, que é o custo de capital encontrado anteriormente convertido em reais, e um capital de giro de R\$ 9.074.507,16, que corresponde a aproximadamente 5% do custo de investimento.

Os custos e despesas anuais do processo foram avaliados em categorias e estão listados nas Tabelas 26 e 27 a seguir.

Tabela 26 – Custos anuais de produção

Tipo de Custo	Valor
Matérias-Primas	R\$ 90.302.143,98
Utilidades	R\$ 41.188.963,23
Mão-de-obra	R\$ 1.824.597,36
Manutenção	R\$ 1.634.204,59
Distribuição e Transporte	R\$ 56.920.483,65
Outros (Taxas Operacionais)	R\$ 454.694,95
Total	R\$ 192.325.087,77

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 27 – Despesas anuais

Tipo de Despesa	Valor
Manutenção	R\$ 1.723.884,58
Gerais e Administrativas	R\$ 10.977.913,32
Total	R\$ 12.701.797,90

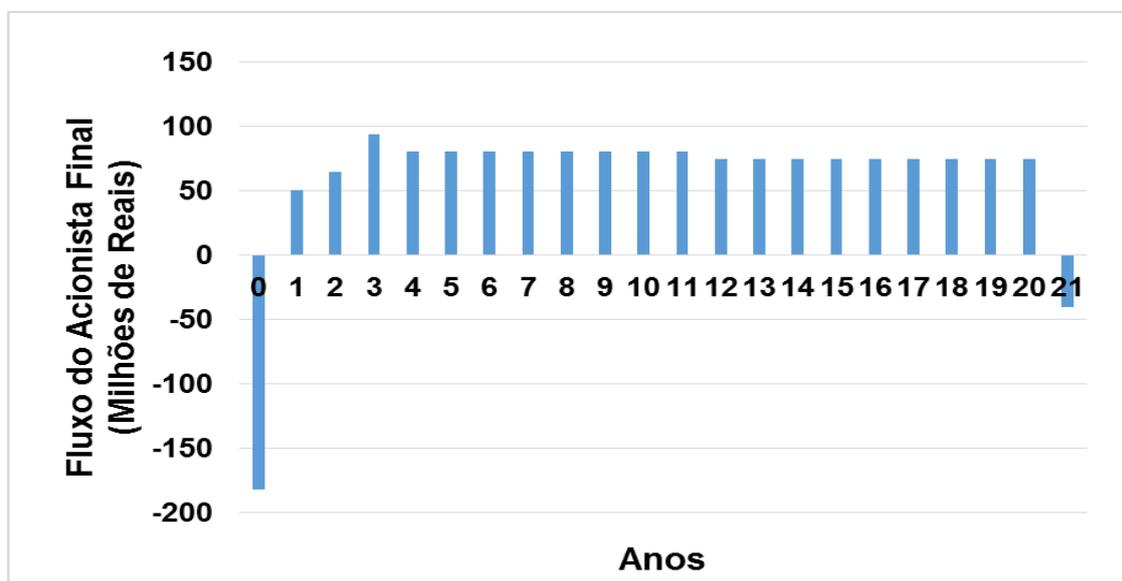
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Foram avaliados, dessa forma, R\$ 12.701.797,90 em despesas anuais e R\$ 192.325.087,77 em custos, sendo a maior parte deles advindos das matérias-primas do processo. Entre esses custos, apenas o de distribuição e transporte não foi

avaliado pelo HYSYS[®], mas, conforme explicitado anteriormente, calculado a partir da porcentagem (16%) do preço do produto.

Com esses dados e com base em Casarotto Filho e Kopitte (2010), foi possível montar a planilha financeira de fluxo do acionista, que pode ser vista com detalhes no Apêndice B, e cujos resultados são retratados na Figura 16. No fluxo do acionista são incluídos os tributos federais que incidem sobre a receita bruta anual da produção, e o Imposto de Renda e as contribuições que tem como base de cálculo o lucro do ano anterior. Foram considerados como tributos federais incidente sobre a receita o PIS/PASEP, COFINS e CIDE e um valor de 10% de sua soma, com base nos tributos que incidem sobre o diesel (PETROBRÁS, 2019). Quanto ao Imposto de Renda e as contribuições incidentes sobre o lucro, considerou-se uma margem de 35%. Levou-se em consideração, ainda, para a montagem do fluxo, a depreciação do investimento do tipo linear em 10 anos, um tempo de análise do empreendimento de 20 anos e um escalonamento crescente da produção nos três primeiros anos (50%, 70% e 100%).

Figura 16 – Fluxo do acionista final



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Observa-se que no ano 0 o resultado é negativo, com valor de R\$181.922.419,99, já que é feito o investimento inicial para a indústria, além de levar em conta o capital de giro, ambos considerando como fonte o capital próprio. No ano 1, quando se inicia a produção com 50% da capacidade e ainda não há incidência

de IR, o fluxo fica positivo, com o valor de R\$ 50.997.171,02. No ano 2, aumenta-se a produção para 70% da capacidade e já há incidência do IR sobre o lucro do ano anterior, resultando num valor final de R\$ 64.859.303,66. No ano 3, se aumenta a produção para 100% da capacidade, o que se mantém nos anos seguintes. Nesse ano, porém, o resultado é maior que nos demais, porque o IR é cobrado sobre o lucro do ano anterior, que era menor, já que a produção era de apenas 70% da capacidade. Do ano 4 ao 11, o resultado se mantém com um valor de R\$ 80.897.719,63, quando se conclui a depreciação do investimento. Do ano 12 ao 20, o resultado se mantém positivo com valor de R\$ 74.848.042,68, e então, se finaliza a análise do empreendimento, sendo que no ano 21, resta apenas o valor do IR do ano anterior para ser pago, resultando em um valor negativo de R\$ 40.302.792,21.

Com o fluxo final do acionista, pôde-se encontrar o tempo de retorno do investimento e sua viabilidade. Primeiramente, isso foi avaliado com o método do *Pay Back*, levando-se em conta uma Taxa Mínima de Atratividade (TMA) de 12% a.a. e os resultados são resumidos na Tabela 28. Esse valor da taxa mínima de atratividade foi escolhido porque a taxa de juros utilizada nos cálculos desse trabalho foi de 9,74% a.a. (Média da Selic do ano de 2017) e, assim, admitindo os riscos aos quais o empreendimento está sujeito, a taxa foi elevada para o valor de 12% a.a.

Tabela 28 – Tempo de recuperação do capital investido

Ano	Fluxo do Acionista Final (R\$)	Valor Presente (R\$)	Valor Presente Acumulado (R\$)
0	-181.922.419,99	-181.922.419,99	-181.922.419,99
1	50.997.171,02	45.533.188,41	-136.389.231,58
2	64.859.303,66	51.705.439,78	-84.683.791,80
3	94.369.989,04	67.170.694,18	-17.513.097,62
4	80.897.719,63	51.411.963,32	33.898.865,71

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Observando os resultados da análise trazidos na Tabela 28, percebe-se que o investimento inicial é de R\$ 181.922.419,99 e que, somando os fluxos finais, até o 4º ano esse capital investido no empreendimento já é recuperado, quando o Valor Presente Acumulado deixa de ser negativo.

A segunda análise feita foi a Taxa Interna de Retorno, que é um complemento para que o investidor decida realizar um investimento a longo prazo, já que verifica a rentabilidade do empreendimento durante todo o tempo de análise de projeto (21

anos), diferentemente do *Pay Back*. Realizando os cálculos conforme especificado na metodologia do trabalho, obteve-se um valor de TIR igual a 30% a.a. com a ferramenta Solver do Excel. Dessa forma, utilizando a taxa mínima de atratividade como parâmetro de comparação, observa-se que o empreendimento é viável economicamente, pois TIR é maior que a TMA.

7 CONCLUSÕES

O processo proposto foi tecnicamente viável, atingindo uma pureza de 99,97% para o composto de interesse, aproximadamente 1,5% maior que o mínimo requerido para a composição do DME. A produção total de DME alcançada foi de 41.681,76 kg/h (180.065,20 t/ano), produzindo 1 kg de DME para cada 1,59 kg de gás de síntese alimentado no processo. Aplicando-se a ferramenta Aspen Energy Analysis obteve-se uma redução de US\$ 530.200 em custos de capital, US\$ 420.600/ano em custos operacionais e US\$ 386.400/ano em custo de utilidades. Assim, o processo simulado apresentou um custo total de capital de US\$ 47.062.900, custo operacional de 14.075.000 US\$/ano e custo de utilidades de 11.214.900 US\$/ano. Os custos com equipamentos representam US\$ 26.271.900 e os custos instalados US\$ 30.495.400. Os compressores são os equipamentos mais caros no processo, atingindo 89,8% do custo do equipamento e 80,9% do custo instalado, seguidos pelos trocadores de calor e colunas de destilação. O custo de produção obtido para o cenário simulado sem cogeração de energia foi de 138,98 US\$/tonelada de DME e, com a cogeração, alcançou-se uma economia de 15,46%, reduzindo o custo para 117,49 US\$/tonelada de DME.

Considerando um cenário de produção de DME a partir de vinhaça, com custos das três etapas, é possível notar um custo acumulado de 252,60 US\$/tonelada de DME. Nesse cenário, o primeiro processo (Vinhaça – Biogás) é o menos oneroso, contribuindo com apenas 10,96% do custo total, enquanto o segundo (Biogás – Gás de Síntese) e o terceiro (Gás de Síntese – DME) são os mais caros, representando 42,53% e 46,51% do custo total, respectivamente

Com a análise do investimento, pelo método *Pay Back*, observou-se uma recuperação em apenas 4 anos do capital investido para esse processo e, pelo método da Taxa Interna de Retorno concluiu-se que o empreendimento é viável economicamente, pois TIR (30% a.a.) é maior que a TMA (12% a.a.).

Dessa forma, os resultados obtidos demonstraram uma viabilidade técnica e econômica para a rota investigada, garantindo margem de lucro considerável para o processo. Consequentemente, os preços de mercado do DME o apresentam como um substituto rentável do diesel em um cenário promissor e realista.

7.1 SUGESTÕES PARA COMPLEMENTAÇÃO DO TRABALHO

Como sugestão para a complementação do presente trabalho está, primeiramente, a simulação das três etapas (Vinhaça – Biogás, Biogás – Gás de Síntese e Gás de Síntese – DME) juntas para possível otimização e integração de correntes e, conseqüentemente, uma redução do custo. Além disso, sugere-se analisar meios de utilização no próprio processo, ou em um processo acoplado, da água, do hidrogênio e do metano retirados do processo para a purificação do DME. Observa-se como algo importante também a Análise Pinch completa do processo, para avaliar ainda outras possibilidades de redução do custo com a integração energética. Por fim, a simulação da produção de DME a partir do gás de síntese com a relação H_2 -CO ótima encontrada também é uma sugestão de complementação do trabalho, verificando a viabilidade desse processo, visto que o gás de síntese necessita de adequação de sua composição antes da entrada no processo.

REFERÊNCIAS

- AGUAYO, T. *et al.* Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a. **Industrial an engineering chemistry research**, v. 46, p. 5522-5530, 2007.
- AL-LAGTAH, N.; AL-HABSI, S. Al; ONAIZI, S. A. Optimization and performance improvement of Lekhwair natural gas sweetening plant using Aspen HYSYS. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 26, p. 367-381, 2015.
- AL-MALAH, K. I. M. Aspen Process Economic Analyzer (APEA). In: _____ . **Aspen Plus: Chemical Engineering Applications**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2017. p. 523-564.
- ALNILI, F.; BARIFCANI, A. Simulation study of sweetening and dehydration of natural gas stream using MEG solution. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 9, p. 2000-2006, 2018.
- ALTONA ENERGY. **Project Componentes Syngas Product Options**. Altona Energy, 2019. Disponível em: <http://www.altonaenergy.com/project_options_syngas.php>. Acesso em: 8 jan. 2019.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. **Regulamento Técnico nº 3/2011**. Brasília, DF: ANP, 2011. Disponível em: <<https://www.diariodasleis.com.br/tabelas/216297.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2019.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. **Fatores de conversão, densidades e poderes caloríficos inferiores: valores médios para o ano de 2015**. Brasília, DF: ANP, 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=82253>>. Acesso em: 7 jan. 2019.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. **Biocombustíveis**. Brasília, DF: ANP, 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em: 24 nov. 2018.
- ARSHAD, M.; AHMED, S. Cogeneration through bagasse : A renewable strategy to meet the future energy needs. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 732-737, 2016.
- ASPENTECH. **Aspen Physical Property System**. Cambridge: AspenTech, 2006. Disponível em: <<http://www.aspentech.com>>. Acesso em: 25 nov. 2018.
- ASPENTECH. **Aspen Plus™ 2014**. V8.6 - A sequential Modular Simulator. Burlington: AspenTech, 2014.
- ASSAF NETO, A.; SILVA, C. A. T. **Administração do capital de giro**. 2. ed. São Paulo: Atlas, 1997.
- AZADI, P. *et al.* The evolution of the biofuel science. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1479-1484, 2017.

AZEVEDO, A. N. G.; LIMA, B. G. de A. Biocombustíveis: desenvolvimento e inserção internacional. **Direito Ambiental e Sociedade**, Caxias do Sul, v. 6, p. 77-100, 2016.

AZIZI, Z. *et al.* Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 82, p. 150-172, 2014.

BAKHTYARI, A.; RAHIMPOUR, M. R. Chapter 10: Methanol to Dimethyl Ether. **Methanol to Dimethyl Ether**, p. 281-311, 2018.

BALLINGER, S. E.; ADAMS II, T. A. Space-constrained purification of dimethyl ether through process intensification using semicontinuous dividing wall columns. **Computers and Chemical Engineering**, v. 105, p. 197-211, 2017.

BCB. Banco Central do Brasil. **Circular nº 2.900, de 24 de junho de 1999**. Brasília, DF: BCB Banco Central do Brasil, 1999.

BCB. Banco Central do Brasil. **Interest rate history**. Brasília, DF: BCB Banco Central do Brasil, 2017. Disponível em: <<https://www.bcb.gov.br/Pec/Copom/Port/taxaSelic.asp>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

BHATIA, S. C. Biodiesel. In: _____ (Org.). **Advanced Renewable Energy Systems**. Nova York: Woodhead Publishing India, 2014. p. 573-626.

BOLLON, F. DME Standardization , Regulation and Safety Recommendations. In: ASIAN DME CONFERENCE, 7., 2011, Niigata. **Anais...** Niigata: International DME Association, 2011. p.1-27.

BONFIM-ROCHA, L. *et al.* Multi-objective design of a new sustainable scenario for bio-methanol production in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 1043-1056, 2018.

BOUNDY, B. *et al.* **Biomass Energy Data Book**: U.S. Department of Energy. 4. ed. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 2011.

BP. Balanço Patrimonial. **Revisão Estatística BP de Energia Mundial 2018**, 13 jun. 2018. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-primary-energy.pdf>>. Acesso em: 27 jan. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Estadual de Política Ambiente. **Deliberação Normativa COPAM nº 164, de 30 de março de 2011**. Estabelece normas complementares para usinas de açúcar e destilarias de álcool, referentes ao armazenamento e aplicação de vinhaça e águas residuárias no solo agrícola. Brasília, DF: COPAM, 2011a.

BRASIL. Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011. Altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 9.847, de 26 de outubro de 1999, que dispõem sobre a política e a fiscalização das atividades relativas ao abastecimento nacional de combustíveis; o § 1º do art. 9º da Lei nº 8.723, de 28 de outubro de 1993, que dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores; as Leis nºs 10.336, de 19 de dezembro de 2001, e 12.249, de 11 de junho de 2010; o Decreto-Lei nº 509, de 20 de março de

1969, que dispõe sobre a transformação do Departamento dos Correios e Telégrafos em empresa pública; a Lei nº 10.683, de 28 de maio de 2003, que dispõe sobre a organização da Presidência da República e dos Ministérios; revoga a Lei nº 7.029, de 13 de setembro de 1982; e dá outras providências. Brasília, DF, 16 set. 2011b.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Estadual de Política Ambiente. **Deliberação Normativa COPAM nº 184, de 13 de junho de 2013**. Disciplina o armazenamento e a aplicação em solo agrícola de vinhaça e águas residuárias provenientes da fabricação de aguardente, cachaça, destilado alcoólico simples e de outros produtos obtidos por destilação a partir da cana-de-açúcar, destinados a adição em bebidas. Brasília, DF: COPAM, 2013.

BRASIL. **Governo estabelece adição de 27% de etanol na gasolina**. Brasília, DF, 5 mar. 2015. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/03/adicao-de-27-de-etanol-na-gasolina-e-estabelecida-pelo-governo>>. Acesso em: 27 nov. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Acordo de Paris**. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, 2018a. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/convencao-da-s-nacoes-unidas/acordo-de-paris>>. Acesso em: 22 nov. 2018.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **AIE: Brasil possui a matriz energética menos poluente do mundo**. Brasília, DF: Ministério de Minas e Energia. 2018b. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/aie-brasil-possui-a-matriz-energetica-menos-poluente-do-mundo?redirect=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fweb%2Fguest%2Fpagina-inicial%2Foutras-noticias%3Fp_p_i>. Acesso em: 22 nov. 2018.

CARVALHO, J. F. Energia e sociedade. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 28, n. 82, p. 25-39, out./dez. 2014.

CASAROTTO FILHO, N.; KOPITKE, B. H. **Análise de investimentos: matemática financeira, engenharia econômica, tomada de decisão, estratégia empresarial**. 11. ed. São Paulo: Atlas, 2010. 411p.

CEIC. **China CN: Market Price: Monthly Avg: Organic Chemical Material: Dimethyl Ether: 99.0% or Above**. CEIC, 2018. Disponível em: <<https://www.ceicdata.com/en/china/china-petroleum--chemical-industry-association-petrochemical-price-organic-chemical-material/cn-market-price-monthly-avg-organic-chemical-material-dimethyl-ether-990-or-above>>. Acesso em: 15 ago. 2018.

CENTRO PAULA SOUZA. **Fatec Jaboticabal produz biogás com resíduo da fabricação de etanol**. São Paulo: CPS, 4 mar. 2016. Disponível em: <<https://www.cps.sp.gov.br/fatec-jaboticabal-produz-biogas-com-residuo-da-fabricacao-de-etanol/>>. Acesso em: 21 jan. 2019.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Norma técnica P4.231, fevereiro de 2015**. Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. São Paulo: CETESB, 2015.

CHEN, W. H.; HSU, C. L.; WANG, X. D. Thermodynamic approach and comparison of two-step and single step DME (dimethyl ether) syntheses with carbon dioxide utilization. **Energy**, v. 109, p. 326-340, 2016.

CHEN, X. *et al.* Energy-efficient biogas reforming process to produce syngas: The enhanced methane conversion by O₂. **Applied Energy**, v. 185, p. 687-697, 2017.

CHIEPPE JÚNIOR, J. B. **Tecnologia e fabricação do álcool**. Inhumas: IFG; Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2012. 74 p.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira: cana de açúcar**. Brasília, DF: CONAB, 2018. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar/item/download/17727_4e54c5103a0ab4a15529e35307c79b2e>. Acesso em: 27 nov. 2018.

COUTO, J.; GUERRA, A.; LOPES, G. Vinhaça: aplicações, Impactos ambientais e previsões legais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 7., 2017, Ponta Grossa. **Anais CONBREPPO**. PontaGrossa: CONBREPPO; APREPPO, 2017. p.1-11.

DANTAS, G. A.; LEGEY, L. F. L.; MAZZONE, A. Energy from sugarcane bagasse in Brazil: An assessment of the productivity and cost of different technological routes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 356-364, 2013.

DELPARISH, A.; AVCI, A. K. Intensified catalytic reactors for Fischer-Tropsch synthesis and for reforming of renewable fuels to hydrogen and synthesis gas. **Fuel Processing Technology**, v. 151, p. 72-100, 2016.

DIAS, M. O. de S. *et al.* Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 35-51, 2015.

DONEV, J. *et al.* **Cetane number**. **Energy Education**, 21 Jul. 2018. Disponível em: <https://energyeducation.ca/encyclopedia/Cetane_number>. Acesso em: 14 jan. 2019.

ELIA NETO, A. Novas tecnologias para a vinhaça. **Campetro Energy**, Campinas, 2016. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/44691951-Novas-tecnologias-para-a-vinhaca.html>>. Acesso em: 22 nov. 2018.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Análise de conjuntura dos biocombustíveis: ano 2017**. Rio de Janeiro: EPE, 2018. Disponível em: <http://epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-167/Analise_de_Conjuntura_dos_Biocombustiveis-Ano_2017.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2018.

ESPAÑA-GAMBOA, E. I. *et al.* Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 82, p. 1-9, 2012.

EXAME. Demanda energética mundial crescerá menos até 2040. **Revista Exame**, São Paulo, 12 nov. 2014. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/economia/demanda-energetica-mundial-crescera-menos-ate-2040/>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

EXCHANGE-RATES. Conversão de dólares americanos (USD) para reais brasileiros (BRL): taxas de câmbio. **Exchange-Rates**, 2019. Disponível em: <<https://pt.exchange-rates.org/Rate/USD/BRL>>. Acesso em: 5 fev. 2019.

FALCO, M.; CAPOCELLI, M.; CENTI, G. Dimethyl ether production from CO₂rich feedstocks in a one-step process: Thermodynamic evaluation and reactor simulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 400-409, 2016.

FARSI, M.; SANI, A. H.; RIASATIAN, P. Modeling and operability of DME production from syngas in a dual membrane reactor. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 112, p. 190-198, 2016.

FERREIRA, P. C. N. **Avaliação de desempenho de modelos termodinâmicos para sistemas a altas pressões contendo**. 2016 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

FESTEL, G. *et al.* Modelling production cost scenarios for biofuels and fossil fuels in Europe. **Journal of Cleaner Production**, v. 66, p. 242-253, 2014.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L. Implications of stillage land disposal: A critical review on the impacts of fertigation. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 210-229, 2014.

GADEK, M.; KUBICA, R.; JEDRYSIK, E. Production of Methanol and Dimethyl ether from biomass derived syngas - a comparison of the different synthesis pathways by means of flowsheet simulation. In: KRASLAWSKI, A.; TURUNEN, I. (Org.). **European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE**. Lappeenranta: Elsevier B.V., 2013. p. 55-60.

GAHB. **Relatório do grupo ad hoc de biocombustíveis do mercosul (GAHB) sobre biogás e biometano**. Foz do Iguaçu: CIBiográs Editora, 2016.

GANGADHARAN, P.; KANCHI, K. C.; LOU, H. H. Chemical Engineering Research and Design Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 11, p. 1956-1968, 2012.

GEF-UFSM. Grupo de Ensino de Física da Universidade Federal de Santa Maria. **O que é equilíbrio termodinâmico?** Santa Maria: UFSM, 2019. Disponível em: <<http://coral.ufsm.br/gef/q-termo01.html>>. Acesso em: 4 jan. 2019.

GLOBAL PETROL PRICES. **Diesel Prices**. Rio de Janeiro: Global Petrol Prices, 2018. Disponível em: <https://www.globalpetrolprices.com/diesel_prices/>. Acesso em: 20 ago. 2018.

GOPAL, S. G.; DUTTA, A. Dry reforming of multiple biogas types for syngas production simulated using Aspen Plus: The use of partial oxidation and hydrogen combustion to achieve thermo-neutrality. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 19, p. 6307-6318, 2015.

GPC QUÍMICA. Grupo Peixoto de Castro. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico – FISPQ: Metanol**. Rio de Janeiro: GPC Química, 25 abr. 2011. Disponível em: <http://www.gpcquimica.com.br/portal/produtos/pdf/metanol/fispq_metanol.pdf>. Acesso em: 22 out. 2018.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 712-725, 2015.

HOFSETZ, K.; SILVA, M. A. Brazilian sugarcane bagasse: Energy and non-energy consumption. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 564-573, 2012.

IDA. Internacional DME Association. **About DME**. 2018a. Disponível em: <<https://www.aboutdme.org/index.asp?sid=48>>. Acesso em: 25 mar. 2018.

- IDA. Internacional DME Association. **About the IDA**. 2018b. Disponível em: <<https://aboutdme.org/index.asp?sid=38>>. Acesso em: 24 jan. 2019.
- IDA. Internacional DME Association. **Recent Headlines**. 2018c. Disponível em: <<https://aboutdme.org/index.asp?sid=97>>. Acesso em: 24 jan. 2019.
- IEA. Agência Internacional de Energia. **Perspectiva de Energia Mundial 2017**. Paris: IEA, 14 Nov. 2017. Disponível em: <<https://www.iea.org/weo2017/>>. Acesso em: 2 ago. 2018.
- KAPUS, P.; OFNER, H. Development of fuel injection equipment and combustion system for DI diesels operated on dimethyl ether. **SAE Technical Paper**, v. 95, n. 62, p. 1-18, 1995.
- KURZINA, I. A. *et al.* Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas: Experimental study and mathematical modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 329, p. 135-141, 2017.
- LABRIET, M.; SIMBOLOTTI, G.; TOSATO, G. Biogas and Bio-syngas Production. **Energy Technology Systems Analysis Programme (ETSAP) Technology Brief P11**: International Energy Agency (IEA), p. 1-12, dez. 2013. Disponível em: <https://iea-etsap.org/E-TechDS/PDF/P11_BiogasProd_ML_Dec2013_GSOK.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2018.
- LEME, R. M.; SEABRA, J. E. A. Technical-economic assessment of different biogas upgrading routes from vinasse anaerobic digestion in the Brazilian bioethanol industry. **Energy**, v. 119, p. 754-766, 2017.
- LEONZIO, G. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. **Journal of CO2 Utilization**, v. 27, p. 326-354, 2018.
- LEVINE, I. E. Methyl Ether Fuels for Internal Combustion Engines. **Patente dos Estados Unidos** n. 4, p. 561-892, 1990.
- LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biotecnologia**: tecnologia das fermentações. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. 285 p.
- LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. **Produção de etanol**. Biotecnologia industrial: processos fermentativos e enzimáticos. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.
- LUU, M. T. *et al.* Analysis of di-methyl ether production routes: Process performance evaluations at various syngas compositions. **Chemical Engineering Science**, v. 149, p. 143-155, 2016.
- LUYBEN, W. L. Compressor heuristics for conceptual process design. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 13984-13989, 2011.
- MACHADO, G. B. Biodigestão Anaeróbia. **Portal do Biogás**, 2 jul. 2013. Disponível em: <<https://www.portaldobiogas.com/biodigestao-anaerobia/>>. Acesso em: 7 fev. 2019.
- MAJUNKE, H.J., MUELLER, H. Fuel and Use of Same. **Patente Alemã**, n. 3, p. 307-391, 1984.

- MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Produção Brasileira de Etanol**. Brasília, DF: MAPA, 2018. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivos-producao/copy_of_PRODUBRASILEIRA_DEETANOLANIDROEHIDRATADO.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2018.
- MATZEN, M.; DEMIREL, Y. Methanol and dimethyl ether from renewable hydrogen and carbon dioxide: Alternative fuels production and life-cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 1068-1077, 2016.
- MCKONE, T. *et al.* **California Dimethyl Ether Multimedia Evaluation: Tier I**. Califórnia: Davis Berkeley, 2015.
- MEGLOBAL. **Ethylene Glycol Product Guide**. The MEGlobal Group of Companies, 2008. Disponível em: <https://www.meglobal.biz/media/product_guides/MEGlobal_MEG.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2018.
- MORADI, G. R. *et al.* Equilibrium calculations for direct synthesis of dimethyl ether from syngas. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 1, p. 108-115, 2011.
- MORADI, G. R.; PARVIZIAN, F. An expert model for estimation of the performance of direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 5, p. 1266–1273, 2011.
- MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888-903, 2015.
- NAKANO, Y. Engenharia Econômica e Desenvolvimento. **RAE - Revista de Administração de Empresas**, São Paulo, v. 7, n. 22, p. 89-112, jan./mar. 1967.
- NGUYEN, T. **Equações do estado**. São Paulo: Universidade de São Paulo; Escola Politécnica, 2017. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3058209/mod_resource/content/1/TVN_Termol_Aula_Equacao_v3.pdf>. Acesso em: 4 jan. 2019.
- NOVACANA. Uso da vinhaça na cultura da cana-de-açúcar. **Nova Cana**, Curitiba, 2013. Disponível em: <<http://www.novacana.com/cana/uso-vinhaca-cultura/>>. Acesso em: 7 jan. 2019.
- NOVACANA. Tipos de etanol combustível. **NovaCana** Curitiba, 2018. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/tipos-combustivel/>>. Acesso em: 24 nov. 2018.
- OLIVEIRA, T. Dimetil éter: “o combustível do século XXI” ? **Boletim Ifopetro - Petróleo & Gás Brasil**, Rio de Janeiro: Grupo de Economia da Energia; Instituto de Economia; UFRJ. 2003.
- PARANÁ. **Decreto nº 10.068, de 6 de fevereiro de 2014**. Estabelece critérios, prazos e procedimentos para adequação ambiental das Usinas de Beneficiamento de cana-de-açúcar para produção de Etanol, Açúcar e Energia Elétrica e dá outras providências. Curitiba: DOE-PR, 6 fev. 2014.
- PARK, S. H.; LEE, C. S. Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel. **Energy Conversion and Management**, v. 86, p. 848-863, 2014.

PASCALL, A.; ADAMS, T. A. Semicontinuous separation of dimethyl ether (DME) produced from biomass. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, 26 Mar. 2013.

PAULA, G. B. Gestão de Custos e Despesas: 19 dicas para ganhar eficiência operacional com a Redução de Custos e Despesas! **Treasy**, 2016. Disponível em: <<https://www.treasy.com.br/blog/gestao-de-custos-e-despesas-e-reducao-de-custos-e-despesas/>>. Acesso em: 8 fev. 2019.

PAYNE, J. H. **Operações unitárias na produção de açúcar de cana**. São Paulo: Nobel Stab, 1989. 245 p.

PETROBRÁS DISTRIBUIDORA. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico – FISPQ: Óleo Diesel B S500**. Rio de Janeiro: Petrobrás, 2018. Disponível em: <<http://br.com.br/wcm/connect/dc1282fe-cfbc-4b0a-b87e-028b34c67444/fispq-comb-oleodiesel-auto-oleodiesel-b-s500.pdf?MOD=AJPERES&CVID=ILFqQZL>>. Acesso em: 5 fev. 2019.

PETROBRÁS. **Composição de Preços do Diesel**. Rio de Janeiro: Petrobras, 2019. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/com-posicao-de-precos-de-venda-ao-consumidor/diesel/>>. Acesso em: 5 fev. 2019.

PLASTIC INSIGHT. **Mono-Ethylene Glycol (MEG): Production, Market, Price and its Properties**. 2018. Disponível em: <<https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/mono-ethylene-glycol-meg/>>. Acesso em: 5 jun. 2018.

PRADO, D. **Usando o arena em simulação**. 4. ed. Belo Horizonte: INDG Tecnologia e Serviços Ltda, 2010. 388 p.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. **Chemical Reviews**, v. 44, n. 1, p. 233-244, Feb. 1949.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135-144, Jan. 1968.

RIBEIRO, C. B.; SCHIRMER, W. N. Panorama dos combustíveis e biocombustíveis no Brasil e as emissões gasosas decorrentes do uso da gasolina / etanol. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 2, p. 16-22, 2017.

RIBEIRO, R. A. **Inserção internacional e energia: a política externa de Lula para biocombustíveis**. 2014. 136f. Dissertação (Mestrado em Ciências Políticas e Relações Internacionais) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <http://labmundo.org/wp-content/uploads/2014/04/RIBEIRO_ALBUQUERQUE_diss_2014.pdf>. Acesso em: 27 set. 2018.

ROSTRUP-NIELSEN, J.; CHRISTIANSE, L. J. **Concepts in Syngas Manufacture**. Singapore: Imperial College Press, 2011.

SALOMON, K. *et al.* Cost calculations for biogas from vinasse biodigestion and its energy utilization. **Sugar Industry**, v. 136, p. 217-223, Jan. 2011.

SALOMON, K. R. **Avaliação técnico-econômica e ambiental da utilização do biogás proveniente da biodigestão da vinhaça em tecnologias para geração de eletricidade**. 2007. 247f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007.

- SCHRIBER, T. J. **Simulation using GPSS**. Nova Jersey: Wiley, 1974. 533 p.
- SEBIGÁS-CÓTICA. Quanto vale a sua vinhaça. **Sebigas-Cótica**. 20 ago. 2017. Disponível em: <<http://sebigascotica.com.br/noticias/quanto-vale-sua-vinhaca.html>>. Acesso em: 21 jan. 2019.
- SEDDON, D. Methanol and dimethyl ether (DME) production from synthesis gas. In: KHAN, M. R. (Org.). **Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing: Science and Technology**. Osford, Woodhead Publishing Limited, 2011. p. 363-386.
- SILVA, J. S. e; JESUS, J. C.; COUTO, S. M. Noções sobre fermentação e produção de álcool na fazenda. In: SILVA, J. e (Org.). **Produção de Álcool na Fazenda e em Sistema Cooperativo**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 17-47.
- SILVA, R. C. P. Biocombustíveis. **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, Rio de Janeiro, v. 1, p. 365-370, 2010.
- SILVA, R. O. *et al.* Multi-objective optimization of an industrial ethanol distillation system for vinasse reduction: a case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 956-963, 2018.
- SILVA, R. O. *et al.* Synthesis of a New Route for Methanol Production by Syngas Arising from Sugarcane Vinasse. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 40, p. 811-816, 2017.
- SPATH, P. *et al.* Biomass to hydrogen production detailed design and economics utilizing the battelle columbus laboratory indirectly: heated gasifier. **National Renewable Energy Laboratory**. Golden: Cambridge University Press, 2005. Disponível em: <<http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9780511635359A081%0Apapers3://publication/doi/10.1017/CBO9780511635359.012>>. Acesso em: 15 nov. 2018.
- STATISTA - THE STATISTICS PORTAL. Primary energy consumption worldwide from 2005 to 2017, by fuel type (in million tons oil equivalent). **Statista - The Statistics Portal**. 2018. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/265619/primary-energy-consumption-worldwide-by-fuel/>>. Acesso em: 22 set. 2018.
- STOLOV, M. A. *et al.* Thermochemica Acta Enthalpies of solution and enthalpies of solvation of organic solutes in ethylene glycol at 298 . 15 K : Prediction and analysis of intermolecular interaction contributions. **Thermochemica Acta**, v. 648, p. 91-99, 2017.
- TORKMAHALLEH, M. A. *et al.* Simulation of environmental impact of an existing natural gas dehydration plant using a combination of thermodynamic models. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, Part A, p. 38-47, Nov. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582016301616>>. Acesso em: 4 jan. 2019.
- TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. Global Dimethyl Ether Market: Global Dimethyl Ether Demand to Rise As Nations Vow to Reduce Carbon Footprint. **Transparency Market Research**, May 2018. Disponível em: <<https://www.transparencymarketresearch.com/pressrelease/dimethyl-ether-market.htm>>. Acesso em: 24 jan. 2019.

TURTON, R. *et al.* Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. **Journal of Chemical Information and Modeling**. 4th ed. Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall, 2012.

UNCTAD. United Nations Conference on Trade and Development. **The biofuels market: current situation and alternative scenarios**. Geneva and New York: United Nations, 2009. 18 p. Disponível em: <[https://unctad.org/en/docs/ditcbcc20091_en .pdf](https://unctad.org/en/docs/ditcbcc20091_en.pdf)>. Acesso em: 22 nov. 2018.

UNDESA. Departamento dos Assuntos Econômicos e Sociais das Nações Unidas. **World Population Prospects: the 2017 revision**. Nações Unidas: UNDESA, 2017. Disponível em: <https://esa.un.org/unpd/wpp/publications/files/wpp2017_keyfindings.pdf>. Acesso em: 22 ago. 2018.

UNICA. União da Indústria de Cana-de-açúcar. 60 países já adotam mistura obrigatória de biocombustíveis aos combustíveis fósseis. **União da Indústria de Cana de Açúcar**, 10 fev. 2014. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticia/27251092920325965467/60-paises-ja-adotam-mistura-obrigatoria-de-biocombustiveis-aos-combustiveis-fosseis/>>. Acesso em: 27 nov. 2018.

URUT, G. O.; BAYRAMIN, D.; ALP, S. Synthesis and spectral properties of new ethylene glycol bridged oxazol-5-ones : High Stokes ' shift fluorophores sensitive to solvent polarity. **Journal of Molecular Liquids**, v. 247, p. 109-115, 2017.

WANG, L. *et al.* Influence of reaction conditions on methanol synthesis and WGS reaction in the syngas-to-DME process. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 15, p. 38-44, 2006.

WOOLCOCK, P. J.; BROWN, R. C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. **Biomass and Bioenergy**, v. 52, p. 54-84, 2013.

YOUSEFI, A.; ESLAMLOUEYAN, R.; KAZEROONI, N. M. Optimal conditions in direct dimethyl ether synthesis from syngas utilizing a dual-type fluidized bed reactor. **Energy**, v. 125, p. 275-286, 2017.

ZANARDI, M. S.; COSTA JÚNIOR, E. F. Tecnologia e perspectiva da produção de etanol no Brasil. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 17, n. 27, p. 19-34, jan./jun. 2016.

ZION MARKET RESEARCH. Global Dimethyl Ether Market Will Reach USD 9 , 100 Million By 2024 : Zion Market Research. **GlobeNewswire**, 9 Sep. 2018. Disponível em: <<https://globenewswire.com/news-release/2018/09/09/1568236/0/en/Global-Dimethyl-Ether-Market-Will-Reach-USD-9-100-Million-By-2024-Zion-Market-Research.html>>. Acesso em: 24 jan. 2019.

APÊNDICES

APÊNDICE A PARÂMETROS OPERACIONAIS DAS PRINCIPAIS CORRENTES DO PROCESSO

Tabela 29 – Resultados das correntes da simulação

	Gás de Síntese	Saída Reator	Gases Incondensáveis	Saída Absorvedor	Incondensáveis Restantes
Temperatura (K)	409,95	548,15	273,15	454,45	273,15
Pressão (kPa)	199,6	3.194	2.000	2.000	600
Vazão Mássica (kg/h)	66.195,00	66.193,80	1.320,95	144.891,00	10,69
Fração Mássica (m/m)					
CO ₂	0,1882	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0261	0,3496	0,0000	0,1598	0,0012
CO ₂	0,6466	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0090	0,0090	0,4432	0,0001	0,1241
H ₂	0,1301	0,0112	0,5568	0,0000	0,2440
Metanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
DME	0,0000	0,6302	0,0000	0,2879	0,6307
Etileno Glicol	0,0000	0,0000	0,0000	0,5521	0,0000
	Entrada Destilação	Entrada Destilação 2	Solvente Recuperado	Água	DME
Temperatura (K)	323,15	277,33	509,05	417,55	276,71
Pressão (kPa)	300	400	310	410	390
Vazão Mássica (kg/h)	144.880,31	64.942,09	79.938,15	23.260,33	41.681,76
Fração Mássica (m/m)					
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,1599	0,3563	0,0002	0,9948	0,0001
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0002
H ₂	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Metanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
DME	0,2879	0,6423	0,0000	0,0018	0,9997
Etileno Glicol	0,5522	0,0012	0,9998	0,0034	0,0000

APÊNDICE B ANÁLISE FINANCEIRA

Tabela 30 – Fluxo de acionista final

Ano	0	1	2	3	4
Produção		50%	70%	100%	100%
(+) Receita Bruta		R\$ 177.876.511,42	R\$ 249.027.115,98	R\$ 355.753.022,84	R\$ 355.753.022,84
(-) Tributos Federais (10%)		R\$ 17.787.651,14	R\$ 24.902.711,60	R\$ 35.575.302,28	R\$ 35.575.302,28
(=) Receita Líquida		R\$ 160.088.860,28	R\$ 224.124.404,39	R\$ 320.177.720,55	R\$ 320.177.720,55
(-) Custos Totais		R\$ 96.389.891,36	R\$ 134.763.969,92	R\$ 192.325.087,77	R\$ 192.325.087,77
Matérias-Primas		R\$ 45.151.071,99	R\$ 63.211.500,79	R\$ 90.302.143,98	R\$ 90.302.143,98
Utilidades		R\$ 20.594.481,62	R\$ 28.832.274,26	R\$ 41.188.963,23	R\$ 41.188.963,23
Mão-de-obra		R\$ 912.298,68	R\$ 1.277.218,15	R\$ 1.824.597,36	R\$ 1.824.597,36
Manutenção		R\$ 817.102,30	R\$ 1.143.943,21	R\$ 1.634.204,59	R\$ 1.634.204,59
Distribuição e Transporte		R\$ 28.460.241,83	R\$ 39.844.338,56	R\$ 56.920.483,65	R\$ 56.920.483,65
Outros (Taxas Operacionais)		R\$ 454.694,95	R\$ 454.694,95	R\$ 454.694,95	R\$ 454.694,95
(=) Margem bruta		R\$ 63.698.968,92	R\$ 89.360.434,46	R\$ 127.852.632,79	R\$ 127.852.632,79
(-) Despesas		R\$ 12.701.797,90	R\$ 12.701.797,90	R\$ 12.701.797,90	R\$ 12.701.797,90
Manutenção		R\$ 1.723.884,58	R\$ 1.723.884,58	R\$ 1.723.884,58	R\$ 1.723.884,58
Gerais e Administrativas		R\$ 10.977.913,32	R\$ 10.977.913,32	R\$ 10.977.913,32	R\$ 10.977.913,32
(-) Depreciação (10 anos)		R\$ 17.284.791,28	R\$ 17.284.791,28	R\$ 17.284.791,28	R\$ 17.284.791,28
(=) Lucro antes do I.R. e Contribuições		R\$ 33.712.379,74	R\$ 59.373.845,28	R\$ 97.866.043,61	R\$ 97.866.043,61
(-) I.R. + Contribuições (35%)		R\$ -	R\$ 11.799.332,91	R\$ 20.780.845,85	R\$ 34.253.115,26
(=) Saldo após I.R. e Contribuições		R\$ 33.712.379,74	R\$ 47.574.512,38	R\$ 77.085.197,76	R\$ 63.612.928,34
(+) Depreciação		R\$ 17.284.791,28	R\$ 17.284.791,28	R\$ 17.284.791,28	R\$ 17.284.791,28
(=) Fluxo Operacional do Acionista		R\$ 50.997.171,02	R\$ 64.859.303,66	R\$ 94.369.989,04	R\$ 80.897.719,63
(-) Investimento (Fixo + Capital De Giro)	R\$ 181.922.419,99				
(=) Fluxo do Acionista Final	-R\$ 181.922.419,99	R\$ 50.997.171,02	R\$ 64.859.303,66	R\$ 94.369.989,04	R\$ 80.897.719,63

Ano	5	6	7	8	9
Produção	100%	100%	100%	100%	100%
(+) Receita Bruta	R\$ 355.753.022,84				
(-) Tributos Federais (10%)	R\$ 35.575.302,28				
(=) Receita Líquida	R\$ 320.177.720,55				
(-) Custos Totais	R\$ 192.325.087,77				
Matérias-Primas	R\$ 90.302.143,98				
Utilidades	R\$ 41.188.963,23				
Mão-de-obra	R\$ 1.824.597,36				
Manutenção	R\$ 1.634.204,59				
Distribuição e Transporte	R\$ 56.920.483,65				
Outros (Taxas Operacionais)	R\$ 454.694,95				
(=) Margem bruta	R\$ 127.852.632,79				
(-) Despesas	R\$ 12.701.797,90				
Manutenção	R\$ 1.723.884,58				
Gerais e Administrativas	R\$ 10.977.913,32				
(-) Depreciação (10 anos)	R\$ 17.284.791,28				
(=) Lucro antes do I.R. e Contribuições	R\$ 97.866.043,61				
(-) I.R. + Contribuições (35%)	R\$ 34.253.115,26				
(=) Saldo após I.R. e Contribuições	R\$ 63.612.928,34				
(+) Depreciação	R\$ 17.284.791,28				
(=) Fluxo Operacional do Acionista	R\$ 80.897.719,63				
(-) Investimento (Fixo + Capital De Giro)					
(=) Fluxo do Acionista Final	R\$ 80.897.719,63				

Ano	10	11	12	13	14
Produção	100%	100%	100%	100%	100%
(+) Receita Bruta	R\$ 355.753.022,84				
(-) Tributos Federais (10%)	R\$ 35.575.302,28				
(=) Receita Líquida	R\$ 320.177.720,55				
(-) Custos Totais	R\$ 192.325.087,77				
Matérias-Primas	R\$ 90.302.143,98				
Utilidades	R\$ 41.188.963,23				
Mão-de-obra	R\$ 1.824.597,36				
Manutenção	R\$ 1.634.204,59				
Distribuição e Transporte	R\$ 56.920.483,65				
Outros (Taxas Operacionais)	R\$ 454.694,95				
(=) Margem bruta	R\$ 127.852.632,79				
(-) Despesas	R\$ 12.701.797,90				
Manutenção	R\$ 1.723.884,58				
Gerais e Administrativas	R\$ 10.977.913,32				
(-) Depreciação (10 anos)	R\$ 17.284.791,28	R\$ -	R\$ -	R\$ -	R\$ -
(=) Lucro antes do I.R. e Contribuições	R\$ 97.866.043,61	R\$ 115.150.834,89	R\$ 115.150.834,89	R\$ 115.150.834,89	R\$ 115.150.834,89
(-) I.R. + Contribuições (35%)	R\$ 34.253.115,26	R\$ 34.253.115,26	R\$ 40.302.792,21	R\$ 40.302.792,21	R\$ 40.302.792,21
(=) Saldo após I.R. e Contribuições	R\$ 63.612.928,34	R\$ 80.897.719,63	R\$ 74.848.042,68	R\$ 74.848.042,68	R\$ 74.848.042,68
(+) Depreciação	R\$ 17.284.791,28	R\$ -	R\$ -	R\$ -	R\$ -
(=) Fluxo Operacional do Acionista	R\$ 80.897.719,63	R\$ 80.897.719,63	R\$ 74.848.042,68	R\$ 74.848.042,68	R\$ 74.848.042,68
(-) Investimento (Fixo + Capital De Giro)					
(=) Fluxo do Acionista Final	R\$ 80.897.719,63	R\$ 80.897.719,63	R\$ 74.848.042,68	R\$ 74.848.042,68	R\$ 74.848.042,68

Ano	15	16	17	18	19
Produção	100%	100%	100%	100%	100%
(+) Receita Bruta	R\$ 355.753.022,84				
(-) Tributos Federais (10%)	R\$ 35.575.302,28				
(=) Receita Líquida	R\$ 320.177.720,55				
(-) Custos Totais	R\$ 192.325.087,77				
Matérias-Primas	R\$ 90.302.143,98				
Utilidades	R\$ 41.188.963,23				
Mão-de-obra	R\$ 1.824.597,36				
Manutenção	R\$ 1.634.204,59				
Distribuição e Transporte	R\$ 56.920.483,65				
Outros (Taxas Operacionais)	R\$ 454.694,95				
(=) Margem bruta	R\$ 127.852.632,79				
(-) Despesas	R\$ 12.701.797,90				
Manutenção	R\$ 1.723.884,58				
Gerais e Administrativas	R\$ 10.977.913,32				
(-) Depreciação (10 anos)	R\$ -				
(=) Lucro antes do I.R. e Contribuições	R\$ 115.150.834,89				
(-) I.R. + Contribuições (35%)	R\$ 40.302.792,21				
(=) Saldo após I.R. e Contribuições	R\$ 74.848.042,68				
(+) Depreciação	R\$ -				
(=) Fluxo Operacional do Acionista	R\$ 74.848.042,68				
(-) Investimento (Fixo + Capital De Giro)					
(=) Fluxo do Acionista Final	R\$ 74.848.042,68				

Ano	20	21
Produção	100%	-
(+) Receita Bruta	R\$ 355.753.022,84	
(-) Tributos Federais (10%)	R\$ 35.575.302,28	
(=) Receita Líquida	R\$ 320.177.720,55	
(-) Custos Totais	R\$ 192.325.087,77	
Matérias-Primas	R\$ 90.302.143,98	
Utilidades	R\$ 41.188.963,23	
Mão-de-obra	R\$ 1.824.597,36	
Manutenção	R\$ 1.634.204,59	
Distribuição e Transporte	R\$ 56.920.483,65	
Outros (Taxas Operacionais)	R\$ 454.694,95	
(=) Margem bruta	R\$ 127.852.632,79	
(-) Despesas	R\$ 12.701.797,90	
Manutenção	R\$ 1.723.884,58	
Gerais e Administrativas	R\$ 10.977.913,32	
(-) Depreciação (10 anos)	R\$ -	R\$ -
(=) Lucro antes do I.R. e Contribuições	R\$ 115.150.834,89	R\$ -
(-) I.R. + Contribuições (35%)	R\$ 40.302.792,21	R\$ 40.302.792,21
(=) Saldo após I.R. e Contribuições	R\$ 74.848.042,68	-R\$ 40.302.792,21
(+) Depreciação	R\$ -	R\$ -
(=) Fluxo Operacional do Acionista	R\$ 74.848.042,68	-R\$ 40.302.792,21
(-) Investimento (Fixo + Capital De Giro)		
(=) Fluxo do Acionista Final	R\$ 74.848.042,68	-R\$ 40.302.792,21