

Monografia de Graduação

Estudo do desempenho de um processo biológico para tratamento de efluentes de refinarias de petróleo utilizando um pré-tratamento com tensoativos

Fabiana do Nascimento Santos

Natal, fevereiro de 2007

MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO

TÍTULO:

“Estudo do desempenho de um processo biológico para tratamento de efluentes de refinarias de petróleo utilizando um pré-tratamento com tensoativos”

ALUNA:

Fabiana do Nascimento Santos

ORIENTADORES:

Gorete Ribeiro de Macedo

Eduardo Lins de Barros Neto

COLABORADORA:

Josefa Ângela Batista

PERÍODO:

Fevereiro/2005 a Fevereiro/2007

Dedicada à:

*Deus, por estar
ao meu lado sempre.*

*Aos meus pais,
Jorge Fernando e
Maria Valdelice, que
me apoiaram em tudo.*

*Aos amigos e
mestres do LEB e
NUPEG.*

Agradecimentos

À Deus por me guiar, iluminar e me dar a força necessária para não suprimir às dificuldades.

Aos meus pais, por me apoiarem na escolha que fiz, mesmo os meus anseios não sendo os deles, soube me entender e respeitar minha opção.

À toda minha família que é minha base e estrutura, com os quais sempre posso contar.

Ao Prof^o Eduardo Lins, pelos conselhos e apoio que me deram força para enfrentar a caminhada.

À minha orientadora, Prof^a Gorete, pelas preciosas sugestões que contribuíram muito para a melhoria do presente trabalho.

A todos os meus amigos e colegas de curso, Paula Katherine, Lindijane, Klis, Wallace, Ricardo, Iara, Bento, Lenita, Gustavo, Auberan e Gabriela, que caminharam comigo todo o tempo, estando sempre perto quando precisei.

A todos os colegas do LEB (Laboratório de Engenharia Bioquímica) pelo apoio, amizade e conhecimentos passados ao longo do curso, em especial, à Albina e Ângela.

A todos os alunos e professores que fazem parte do PRH-14, em especial, ao Prof^o Afonso Avelino, pelo incentivo.

A ANP, por me proporcionar a oportunidade de crescimento na área de pesquisa e apoio financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram de alguma forma com a realização deste trabalho.

Sumário

1. Introdução.....	08
2. Objetivos.....	10
2.1. Objetivo geral.....	11
2.2. Objetivos específicos.....	11
3. Aspectos teóricos.....	12
3.1. Aplicação de tensoativos.....	13
3.1.1. Tensoativos.....	13
3.1.1.1. Definição.....	13
3.1.1.2. Classificação dos tensoativos.....	14
3.1.1.3. Propriedades dos tensoativos.....	15
3.2. Tratamento biológico por lodos ativados.....	17
3.3. Transferência de oxigênio e respiração microbiana.....	18
3.3.1. Transferência de oxigênio.....	20
3.3.2. Respiração microbiana.....	24
3.3.3. Determinação de KL_a e QO_2 durante um processo fermentativo.....	26
3.4. Princípios da respirometria.....	27
4. Metodologia.....	34
4.1. Microrganismo e meio.....	35
4.2. Tensoativo utilizado.....	35
4.3. Respirometria.....	36
4.4. Descrição dos sistemas.....	37
4.4.1. Aplicação da técnica do ponto de turbidez à extração líquido-líquido.....	37
4.4.2. Processo biológico.....	38
4.5. Determinações analíticas.....	38
5. Resultados e discussões.....	39
5.1. Ensaios para avaliação da toxicidade.....	40
5.1.1. Toxicidade do fenol.....	40
5.1.2. Toxicidade do tensoativo.....	41
5.1.3. Ensaios de degradação do fenol.....	43
5.1.3.1. Processo biológico.....	43
5.2. Ensaios de atividade específica com lodo adaptado.....	44

6. Conclusões.....	52
7. Referências Bibliográficas.....	54
Anexo A – Relatório de Estágio Supervisionado.....	57

Lista de Figuras

Figura 1	13
Figura 2	13
Figura 3	15
Figura 4	16
Figura 5	16
Figura 6	17
Figura 7	19
Figura 8	20
Figura 9	25
Figura 10	26
Figura 11	32
Figura 12	35
Figura 13	36
Figura 14	37
Figura 15	38
Figura 16	40
Figura 17	41
Figura 18	42
Figura 19	42
Figura 20	44
Figura 21	45
Figura 22	45
Figura 23	47
Figura 24	48
Figura 25	49
Figura 26	50
Figura 27	51

Lista de Tabelas

Tabela 1	28
Tabela 2	35
Tabela 3	36
Tabela 4	40
Tabela 5	43
Tabela 6	46
Tabela 7	49
Tabela 8	50

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

No decorrer deste século, vários tipos de tratamento de efluentes industriais foram desenvolvidos e aperfeiçoados, com a finalidade de atenuar a poluição causada pelo lançamento de águas residuárias industriais em corpos d'água receptores. Com o desenvolvimento de novas tecnologias, os efluentes provenientes de indústrias vêm sofrendo constantes alterações em suas composições, através da inclusão de grande número de compostos químicos utilizados ou gerados na linha de processamento industrial (Costa, 1999).

Sendo um dos setores industriais, para o qual o enquadramento às normas ambientais se torna mais urgente, o processamento do petróleo tem nos seus sistemas produtivos vários processos onde as correntes de efluentes hídricos contêm altas quantidades de compostos tóxicos, as quais provocam danos claros ao meio ambiente. Deve-se buscar formas de reduzir a presença destas substâncias nos efluentes da indústria de petróleo ou desenvolver processos que permitam uma segura destruição destas moléculas nestes efluentes.

A respirometria, ou seja, a determinação da velocidade de respiração de uma biomassa ativa, constitui metodologia bastante adequada à quantificação da atividade biológica aeróbia, em particular na caracterização cinética de uma cultura mista. Dados respirométricos têm sido utilizados com sucesso por diversos pesquisadores (Ellis *et al.*, 1996; Shishido e Toda, 1996; Watanabe *et al.*, 1996).

O tratamento biológico apresenta-se como uma alternativa à remoção de compostos presentes em efluentes de refinarias, pois é capaz de degradar as espécies orgânicas com baixo custo e elevada eficiência. Além do mais, este tratamento possibilitará a remoção dos resíduos de tensoativo provenientes do pré-tratamento do efluente.

Pretende-se inicialmente realizar uma avaliação das limitações do processo biológico com relação aos diversos componentes do efluente em estudo, principalmente com relação à toxicidade.

Para quantificar a toxicidade dos constituintes do efluente será utilizada a técnica da respirometria, cuja metodologia encontra-se implantada no Laboratório de Engenharia Bioquímica da UFRN e tem sido utilizada de modo eficaz na determinação do potencial de inibição de diversos compostos ao tratamento biológico.

Com o objetivo de otimizar o tratamento biológico serão avaliadas duas estratégias: adaptação do lodo ativado ao efluente e um pré-tratamento do efluente utilizando-se tensoativos para reduzir a concentração dos compostos orgânicos e conseqüentemente a sua toxicidade.

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo propor tratamento biológico em conjunto com a aplicação de tensoativos para remoção de compostos orgânicos e nitrogênio amoniacal de efluentes de refinarias de petróleo, de modo que a água resultante deste tratamento possa ser reaproveitada para irrigação e abastecimento urbano.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o processo combinado: pré-tratamento usando tensoativos com posterior tratamento biológico;
- Realizar a adaptação e o monitoramento de sistemas de lodos ativados à mistura sintética característica de refinarias de petróleo.

Capítulo 3

Aspectos Teóricos

3. Aspectos teóricos

3.1. Aplicação de tensoativos

3.1.1. Tensoativos

3.1.1.1. Definição

Os agentes tensoativos são constituídos de moléculas ditas anfifílicas compostas de duas partes: uma lipofílica ou hidrofóbica (estrutura hidrocarbônica), que tem afinidade pelos óleos e outra hidrofílica que tem afinidade pelas superfícies polares (**Figura 1**).



Figura 1: Estrutura de uma molécula de tensoativo

Esta dupla afinidade leva naturalmente os agentes tensoativos a se ligar às interfaces ar-água, óleo-água, ou sólido-água. (**Figura 2**), quando em soluções aquosas lhe damos o nome de surfatante (CUTLER e KISSA, 1987 ; DAVIDSOHN e MILDWIDSKY, 1987 ; JAKOBI e LOHR, 1987).

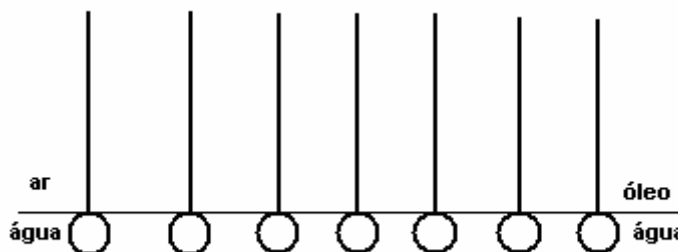


Figura 2: Adsorção dos tensoativos às interfaces

3.1.1.2. Classificação dos tensoativos

Um tensoativo típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto variando de 8 –18 átomos (normalmente linear) e X é o grupo cabeça, polar (ou iônico). Dependendo de X, os tensoativos podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros.

Tensoativos aniônicos

Estes são os tensoativos que se ionizam em solução aquosa por ceder uma superfície ativa orgânica aniônica a um cátion geralmente menor. Dentre os tensoativos aniônicos mais frequentemente utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado.

Tensoativos catiônicos

Um tensoativo catiônico possui em geral a fórmula $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os halogênios.

Tensoativos anfóteros

São aqueles que possuem ambos grupos aniônicos e catiônicos no meio hidrofóbico, e dependendo do pH da solução e da estrutura, pode prevalecer a espécie aniônica, catiônica ou neutra. Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaina e sultaina como também álcool amino fosfatidil e ácidos.

Tensoativos não-iônicos

Estes tensoativos não se ionizam em solução aquosa. Os tensoativos não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de

ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas.

Fórmulas típicas de tensoativos de diferentes classes são mostradas na Figura 3.

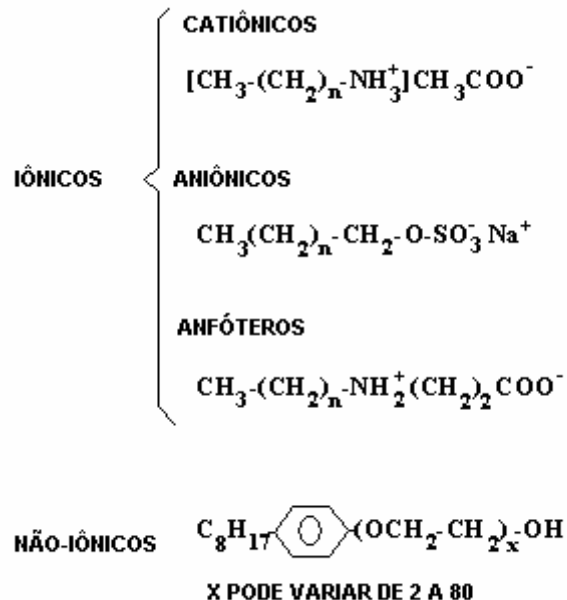


Figura 3: Exemplos de fórmulas de tensoativos iônicos e não-iônicos

3.1.1.3. Propriedades dos tensoativos

Quando os tensoativos são misturados com solventes, água em particular, eles podem formar uma grande variedade de meios coloidais. A baixas concentrações, os tensoativos são dispersos no solvente em forma de monômeros. Sua concentração é relativamente maior próximo à superfície, porque estas moléculas tendem a se adsorver às interfaces (Figura 2). No caso de um solvente polar, esta adsorção é responsável pela maioria das propriedades dos tensoativos. O aumento da concentração do tensoativo leva geralmente a fluidos estruturados: estas estruturas são derivadas da associação dos tensoativos. Em solução diluída, forma-se inicialmente micelas (SHAW, 1980; ATTWOOD e FLORENCE, 1983; MYERS, 1988) que consiste na associação de umas poucas dezenas de moléculas. As micelas são formadas acima de uma certa concentração chamada concentração micelar crítica (cmc); isto corresponde a uma brutal variação da derivada de muitas propriedades físicas com a concentração (Figura 4): a tensão superficial, condutividade, densidade, pressão osmótica, difusão da luz, etc.

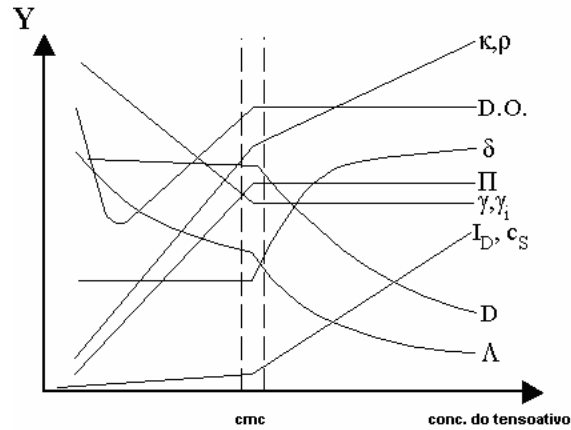


Figura 4: Variação de algumas propriedades físicas em função da concentração do tensoativo, em torno da cmc

Existem dois tipos de micelas: micelas diretas e micelas inversas. As primeiras se formam em solução aquosa, onde a cabeça polar de tensoativo está fora da micela em contato com água, e onde a cadeia de hidrocarboneto está próxima ao líquido hidrocarboneto. Isto explica a capacidade das soluções micelares solubilizarem várias substâncias insolúveis em água. As micelas inversas são formadas quando certos tensoativos são dissolvidos em líquidos não-polares, as partes adsorventes agora constituindo o interior da micela e as partes lipofílicas em contato com o solvente. Contudo, em ausência de água, as micelas inversas permanecem pequenas e compõem apenas algumas moléculas anfifílicas (Figura 5).

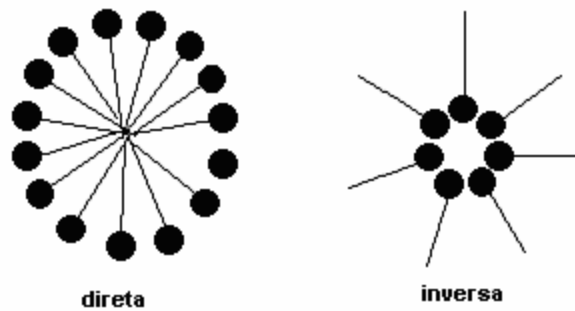


Figura 5: Tipos de micelas

3.2. Tratamento biológico por lodos ativados

O princípio do lodo ativado é que em um reator uma comunidade de microrganismo é constantemente fornecida juntamente com a matéria orgânica e oxigênio. Os microrganismos consomem a matéria orgânica e transformam por meio de metabolismo aeróbio em biomassa microbiana nova e dióxido de carbono, água e minerais.

A figura 6 mostra o esquema básico de um sistema de lodo ativado operado continuamente: o reator biológico opera com sua capacidade tomada por uma mistura de água residuária e lodo ativado (licor misto). No licor misto os flocos de lodo são mantidos em suspensão através da agitação provocada pelo sistema de aeração, que também fornece o oxigênio necessário para a oxidação de material orgânico. A entrada contínua de água residuária afluenta causará a descarga também contínua de licor misto para o decantador, onde haverá separação da fase sólida - o lodo e a fase líquida – o efluente. O efluente é descarregado, enquanto que o lodo é recirculado para o reator biológico.

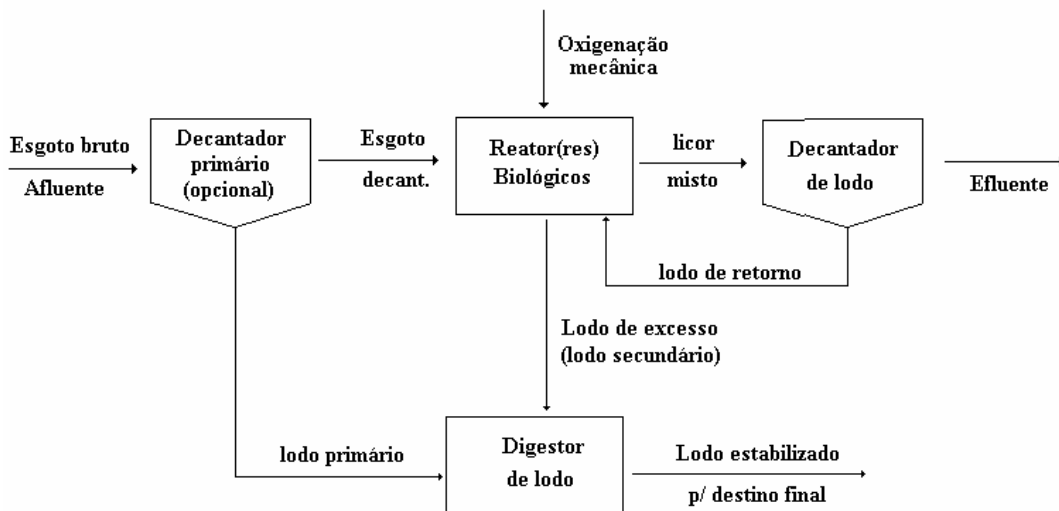


Figura 6: Representação esquemática do princípio de funcionamento do sistema de lodo ativado.

Na figura 6 observa-se ainda que no sistema há uma descarga proposital de lodo ativado. Esta descarga se torna necessária, porque sem ela o crescimento contínuo de lodo no reator provocaria um aumento da sua concentração. Entretanto, na prática a concentração de lodo não pode exceder um determinado valor máximo, garantindo o funcionamento adequado do decantador de lodo como unidade de separação de fases. Quando esse valor da concentração é atingido, haverá descarga de lodo, de tal modo que no reator biológico se mantenham massa e

concentração de lodo constantes: A descarga é igual ao crescimento de lodo. O lodo descarregado do sistema chama-se de lodo de excesso.

Existe a necessidade de encontrar um método adequado para o tratamento e a disposição final do lodo de excesso. Na prática, o lodo de excesso geralmente é submetido a um processo biológico de estabilização, cujo objetivo é de reduzir a fração de material vivo (que é biodegradável) no lodo, evitar a putrefação do mesmo. Em seguida remove-se grande parte da água do lodo, obtendo-se um produto final sólido ou semi-sólido, que pode ser usado na agricultura, ser enterrado ou incinerado.

As reações que ocorrem no processo de lodo ativado pode ser resumido a seguir:

- Sorção de orgânicos solúvel, coloidal e suspensos no floco da lama;
- Biodegradação dos orgânicos resultantes em produtos finais (CO_2 , H_2O , mineral) e síntese de uma nova biomassa microbiana;
- Ingestão de bactérias e materiais suspensos por protozoários ou outros predadores;
- Oxidação da amônia a nitrito e depois a nitrato por nitrificação;
- Nos momentos de insuficiência no fornecimento de energia: oxidação da reserva das células (interno e também externo) resultando na mineralização da lama e lise.

A nitrificação é a oxidação biológica de amônia a nitrato, tendo-se o oxigênio como oxidante. No caso das águas residuárias municipais, a demanda de oxigênio para nitrificação é mais ou menos a metade daquela para remoção do material orgânico. Para o sistema de lodo ativado é necessário aumentar a idade do lodo (diminuir a descarga do lodo de excesso). Isto se deve ao lento crescimento das bactérias responsáveis pela oxidação da amônia, que implicava na necessidade de um tempo de permanência longo dessas no reator biológico.

3.3. Transferência de oxigênio e respiração microbiana

Um sistema de agitação e aeração tem como objetivo o fornecimento de oxigênio para a manutenção de uma dada atividade respiratória de um certo conjunto de células. O que se pretende é transferir o oxigênio da fase gasosa para a fase líquida, fazer com que o oxigênio dissolvido chegue às células suspensas e seja consumido na reação.

As resistências associadas a esse transporte de oxigênio da fase gasosa até o seu consumo final é mostrado na Figura 7.

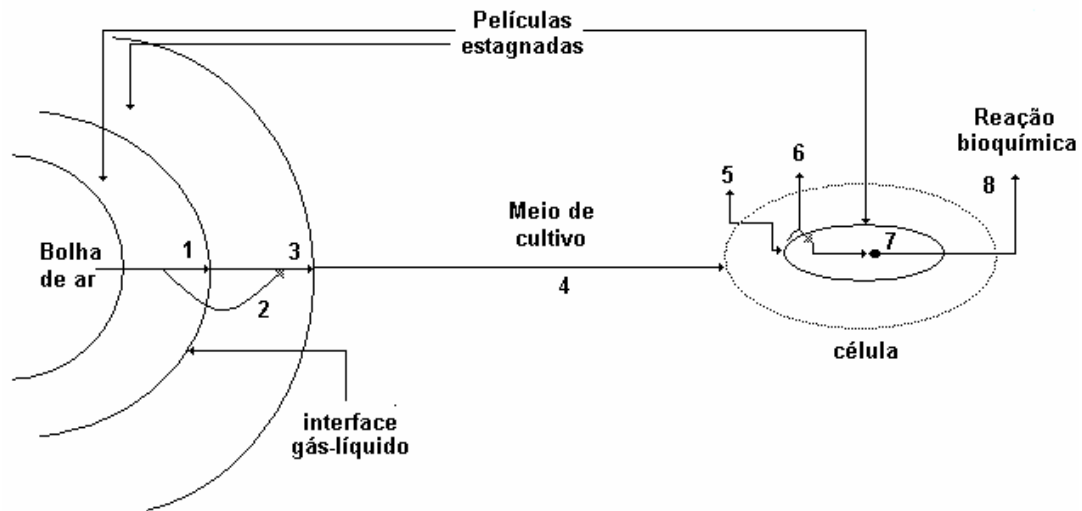


Figura 7: Resistências associadas à dissolução e ao consumo de oxigênio.

Resistência 1: Película gasosa estagnada, através da qual o oxigênio deve difundir;

Resistência 2: Interação gás-líquido;

Resistência 3: Película líquida estagnada ao redor da bolha de gás;

Resistência 4: Difusão do oxigênio até as células;

Resistência 5: Película líquida em torno da célula;

Resistência 6: Membrana celular;

Resistência 7: Difusão do oxigênio no citoplasma;

Resistência 8: Velocidade da reação e consumo final do oxigênio.

No lado da transferência do oxigênio do gás para o líquido, a resistência dominante refere-se àquela associada à película líquida (Resistência 3), resistência esta que é função da difusividade do oxigênio no líquido, assim como devido à espessura desta película.

Do lado do consumo de oxigênio, a resistência mais significativa ficaria por conta da velocidade da reação enzimática da respiração (resistência 8), ou seja, na dependência da atividade e concentração dos complexos enzimáticos e protéicos que efetuam esta reação, além de toda a atividade biológica da célula, o que incide na disponibilidade de elétrons a serem transportados pela cadeia respiratória, com a concomitante utilização do ATP gerado para a síntese de novas células.

A partir dessa discussão, pode-se perceber que a tarefa de projetar adequadamente um sistema de transferência de oxigênio, reside em obter-se uma eficiente dissolução do oxigênio no meio líquido, deixando então para as células a situação de não limitação de oxigênio, para que elas

possam consumir este substrato de forma plena, dentro das características biológicas próprias de cada espécie.

3.3.1. Transferência de oxigênio

A transferência de oxigênio pode ser equacionada através da teoria que considera a existência de duas películas estagnadas (Figura 8).

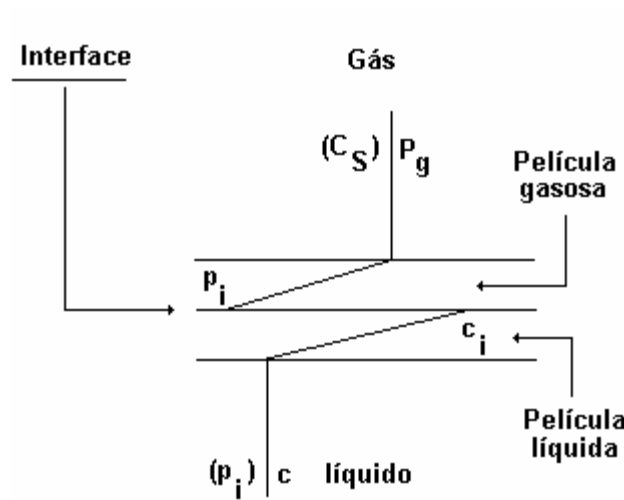


Figura 8: Interface gás-líquido com as películas estagnadas.

Admitindo que o sistema esteja em estado estacionário, em termos da transferência de oxigênio, assim como a existência de um perfil linear de concentração da concentração de oxigênio no interior das películas, pode-se escrever:

$$n_{O_2} = \frac{\text{gradiente}}{\text{resistência}}$$

$$n_{O_2} = k_g (C_S - C_i) = K_L (C_i - C) \tag{1}$$

onde: n_{O_2} = fluxo de oxigênio por unidade de área interfacial ($gO_2/m^2.h$)

k_g = coeficiente de transferência de massa da película gasosa (m/h)

K_L = coeficiente de transferência de massa da película líquida (m/h)

C_S = concentração de O_2 dissolvido no líquido em equilíbrio (gO_2/m^3)

C_i = concentração de O_2 na interface gás/líquido (gO_2/m^3)

C = concentração de oxigênio no seio do líquido (gO_2/m^3)

Como não se podem conhecer os valores relativos à interface gás-líquido, introduz-se um coeficiente global de transferência de oxigênio (o qual corresponde á soma das resistências das duas películas) que se referem aos valores das concentrações no seio do gás e do líquido. Lembrando que a resistência devido ao filme gasoso pode ser desprezada, tendo em vista a resistência do filme líquido, pode-se considerar:

$$n_{O_2} = K_L(C_S - C) \quad (2)$$

O fluxo de oxigênio é definido por unidade de área interfacial de troca de massa, área essa de difícil quantificação quando se tem um enorme número de bolhas suspensas em um líquido, pode-se definir:

$$a = \frac{\text{área interfacial de transferência de massa}(m^2)}{\text{volumetotal delíquido}(m^3)} \quad (3)$$

Assim, pode-se escrever;

$$n_{O_2}a = K_La(C_S - C) \quad (4)$$

onde: $n_{O_2}a$ = velocidade de transferência de oxigênio ($gO_2/m^3.h$)

K_La = coeficiente volumétrico de transferência (h^{-1})

Quando não se está em regime estacionário em termos de fluxo de O_2 , mas esteja ocorrendo uma variação da concentração de O_2 dissolvido (C) no tempo (t), pode-se escrever:

$$\frac{dC}{dt} = K_La(C_S - C) \quad (5)$$

Determinação do K_{La} (Método dinâmico)

O ensaio típico para a determinação de K_{La} , pelo emprego de um eletrodo específico para a medida da concentração de O_2 em um meio líquido, consiste em inicialmente borbulhar nitrogênio no líquido, afim de eliminar todo o O_2 dissolvido, até que a sonda indique o valor zero.

A seguir, em um dado instante, inicia-se a aeração e a agitação do meio líquido, nas condições em que se pretende obter o valor de K_{La} , passando-se então a registrar o sinal da sonda. Esse sinal sairá do valor zero, aumentando até atingir a saturação, ou seja, até que o eletrodo indique o valor 100% (sonda previamente calibrada no líquido saturado em O_2).

Nessas condições a Eq. 5 pode ser integrada, conhecendo-se a condição inicial ($t = 0$; $C = 0$), pois é possível separar as variáveis:

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_s}\right) = -K_{La}t \quad (6)$$

ou ainda:

$$\frac{C}{C_s} = (1 - e^{-K_{La}t}) \quad (7)$$

Observa-se pela Eq. 6 que ao se plotar $\ln(1 - C/C_s)$ em função do tempo (t), a partir dos dados experimentais obtidos pelo ensaio descrito, deve-se obter uma reta cujo coeficiente angular fornece o valor de K_{La} . Observa-se também que não há a necessidade do conhecimento da concentração de saturação (C_s), mas das frações (C/C_s), ou seja, o sinal da sonda previamente calibrada no intervalo de zero a 100%, o que simplifica o cálculo da grandeza desejada.

Na verdade, o valor de K_{La} estaria correto, caso a sonda apresentasse um perfeito acompanhamento do aumento da concentração de O_2 no líquido, o que pode não ocorrer em virtude do atraso no sinal. O sinal da sonda varia no tempo proporcionalmente à diferença entre a concentração real de O_2 (C) e o sinal (C_p):

$$\frac{dC_p}{dt} = k_p(C - C_p) \quad (8)$$

onde: C_p = sinal do eletrodo ($C_p = 0$ para $t = 0$ e $C_p = C_s$ para $t = \infty$)

k_p = constante de atraso do eletrodo (h^{-1})

Introduzindo-se na Eq. (8) o valor de C em função do tempo, obtido a partir da Eq. (7), obtém-se:

$$\frac{C_p}{C_s} = 1 + \frac{K_{La}}{k_p - k_{La}} * e^{-k_p t} - \frac{k_p}{k_p - k_{La}} * e^{-K_{La} t} \quad (9)$$

pela Eq. (9) pode-se obter o valor de K_{La} conhecendo-se o valor de k_p .

A constante de atraso do eletrodo pode ser determinada equilibrando-se a sonda em um líquido submetido a borbulhamento com nitrogênio (sonda indicando o valor zero) e introduz imediatamente em um líquido saturado com O_2 . Nessas condições tem-se desde o instante $t = 0$ que $C = C_s$ e, portanto, na Eq. (8) fica-se com:

$$\frac{dC_p}{dt} = k_p (C_s - C_p)$$

a qual integrada fornece:

$$\ln\left(1 - \frac{C_p}{C_s}\right) = -k_p \cdot t \quad (10)$$

A Eq. (10) mostra que plotando-se os valores de $\ln\left(1 - \frac{C_p}{C_s}\right)$, em função do tempo, deve-se obter uma reta, cujo coeficiente angular permite a obtenção do valor de k_p .

3.3.2. Respiração microbiana

No item anterior abordaram-se as bases teóricas que permitem o estudo da transferência do oxigênio do ar para o meio líquido, havendo agora a necessidade de abordar o problema do consumo do oxigênio dissolvido para respiração microbiana.

Inicialmente é necessário definir a velocidade específica de respiração (QO_2), como sendo:

$$QO_2 = \frac{1}{X} \cdot \frac{dO_2}{dt} \quad (11)$$

onde: QO_2 = velocidade específica de respiração ($gO_2/gcel.h$)

X = concentração celular ($gcel/m^3$)

(dO_2/dt) = velocidade de consumo de O_2 ($gO_2/m^3.h$)

O valor de QO_2 , para um dado microrganismo, é função da concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido, seguindo uma equação tipo Monod, ou seja;

$$QO_2 = QO_{2max} \frac{C}{K_0 + C} \quad (12)$$

onde: QO_{2max} = máximo valor de QO_2 ($gO_2/gcel.h$)

K_0 = constante de saturação para o O_2 (gO_2/m^3)

A figura 9 ilustra a variação de QO_2 com a concentração de oxigênio dissolvido no meio:

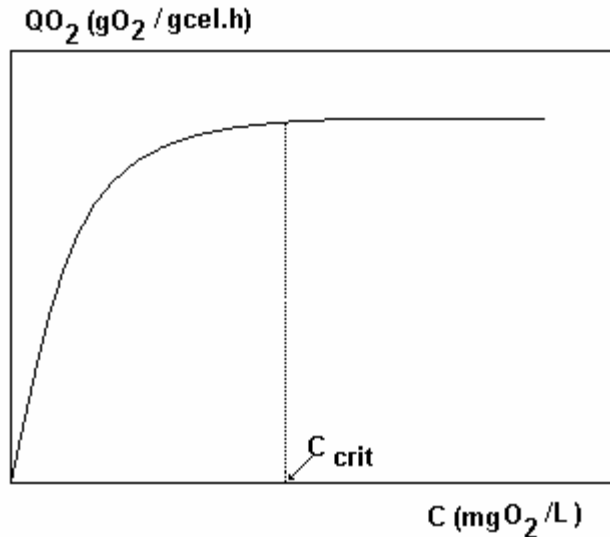


Figura 9: Representação esquemática da variação de QO_2 com C , segundo a equação de Monod.

Nessa figura observa-se que acima de uma dada concentração de O_2 dissolvido, definida como concentração crítica (C_{crit}), o valor de QO_2 é constante e máximo. Isso significa que o dimensionamento de um sistema de agitação e aeração, caso tenha como objetivo permitir a máxima velocidade específica de respiração, deve buscar a manutenção da concentração de O_2 dissolvido acima da concentração crítica, a fim de que o O_2 não seja limitante.

A relação entre a velocidade específica de respiração (QO_2) e a velocidade específica de crescimento (μ) foi sugerida por Pirt (1975) apud Schmidell et al. (2001):

$$QO_2 = m_0 + \frac{1}{Y_0} \mu \quad (13)$$

onde: m_0 = coeficiente de manutenção para o O_2 ($gO_2/gcel.h$)

Y_0 = fator de conversão de O_2 para células ($gcel/gO_2$)

$\mu = (1/X) (dX/dt)$ = velocidade específica de crescimento (h^{-1})

X = concentração celular ($gcel/L$)

Esse coeficiente de manutenção (m_0) significa a velocidade específica de respiração para $\mu = 0$, ou seja, a velocidade específica de consumo de O_2 para manter as células viáveis.

3.3.3. Determinação de K_La e QO_2 durante um processo fermentativo

Um dos métodos mais empregados na determinação do K_La e do QO_2 é o método dinâmico. Nesse método, em um dado instante de um processo fermentativo (t_0), interrompe-se a aeração de forma a anular a transferência de oxigênio, conforme ilustrado na Figura 10.

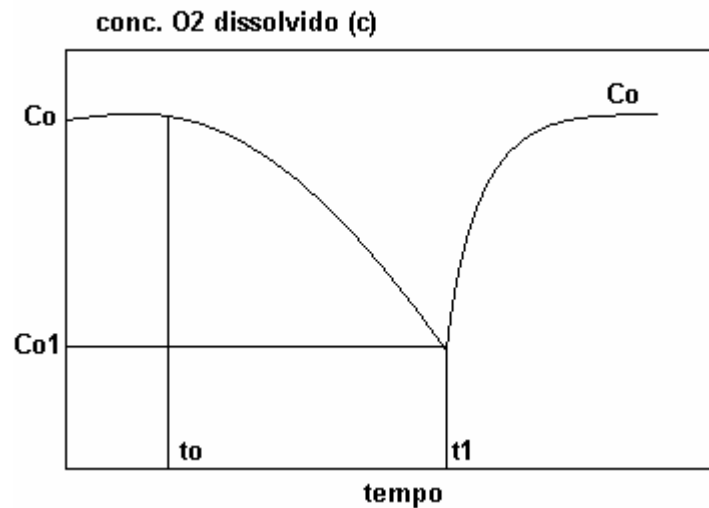


Figura 10: Variação da concentração de O₂ dissolvido com o tempo, durante a execução do método dinâmico.

Como se observa na Figura 9, a concentração de O₂ dissolvido C_0 , que estava ocorrendo no instante inicial, começa a diminuir, sendo que o sinal da sonda deve ser registrado continuamente. Ao se atingir um certo valor C_{01} (instante t_1), retoma-se a agitação e a aeração, nas condições que estavam sendo praticadas, observando-se, então, o aumento da concentração de O₂ dissolvido, até atingir-se novamente o valor anterior C_0 .

O cálculo de K_La pode ser efetuado conhecendo-se o valor de QO_2X . Uma das formas de calcular k_La consiste em empregar os dados obtidos no trecho ascendente da concentração de O₂ dissolvido, durante a qual a equação (14) aplica-se na íntegra. Rearranjando-se a Eq. (14), obtém-se:

$$\frac{dC}{dt} = K_La(C_S - C) - QO_2X \quad (14)$$

$$\frac{dC}{dt} = K_La \left(C_S - \frac{QO_2X}{k_La} \right) - k_LaC \quad (15)$$

Admitindo-se estado estacionário na Eq. (14), no patamar que antecede a interrupção da aeração ($C = C_0$), pode-se demonstrar que:

$$C_0 = C_s - \frac{QO_2X}{k_L a} \quad (16)$$

Introduzindo-se a Eq. 16 na Eq. 15, fica-se com:

$$\frac{dC}{dt} = k_L a(C_o - C) \quad (17)$$

Essa equação pode ser integrada, lembrando que para o instante inicial de retomada da agitação e aeração, ou seja, para $t = t_1$ tem-se $C = C_{01}$, obtendo-se:

$$\ln\left(\frac{C_0 - C}{C_0 - C_{01}}\right) = -k_L a(t - t_1) \quad (18)$$

Dessa forma, plotando-se $C = f(t)$, conforme proposto pela Eq. 18, obtém um reta, cujo coeficiente angular permite o cálculo de $k_L a$.

3.4. Princípios da respirometria

O respirômetro é um instrumento que permite a determinação da Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) em sistemas de tratamento aeróbio. Podem ser fechados (manométricos e/ou volumétricos), ou abertos (contínuos ou semicontínuos), sendo estes últimos mais utilizados atualmente visto que dispensam a interferência de operadores e determinam a TCO automaticamente.

Existem três métodos básicos para se determinar a VCO. No primeiro método, a medição é feita no sistema de tratamento (direta). Neste caso, o lodo deve permanecer em suspensão mesmo após a interrupção da aeração (o mecanismo de mistura deve ser independente do mecanismo de aeração). No segundo método, as amostras de lodo são retiradas do sistema para que o teste seja efetuado. O intervalo entre a coleta de amostra e início do teste deve ser o menor intervalo possível para evitar que haja metabolização do material facilmente biodegradável e da amônia. No

terceiro método, a amostra é retirada do tanque de aeração e alimentada continuamente com afluente de forma que o tempo de permanência hidráulica do afluente no reator de teste seja igual ao tempo de permanência do afluente no tanque de aeração. A tabela 1 apresenta as vantagens e desvantagens da medição contínua e semicontínua.

Tabela 1: Comparação dos métodos de medição da VCO.

Método	Vantagem	Desvantagem
Semi contínuo	A determinação da VCO é independente da constante de transferência, K_{La} .	<ul style="list-style-type: none"> • Resposta descontínua do valor da VCO. • Não pode ser aplicado em reatores grandes. • Desgaste acelerado de equipamento por causa de liga/desliga freqüente do aerador.
Contínuo	<ul style="list-style-type: none"> • Resposta contínua da VCO • Pode ser usado em sistemas em escala real com aeradores ligados continuamente 	<ul style="list-style-type: none"> • Precisa saber o valor da constante de transferência, K_{La}, que na prática pode variar com o tempo. • Sem uso de computadores pode haver grandes erros na determinação da VCO.

A taxa de variação da concentração de oxigênio Dissolvido (OD) obtida no teste da VCO é decorrente do consumo de oxigênio pelas bactérias para oxidação e assimilação do substrato, a absorção de oxigênio atmosférico na interface líquido-ar e do gradiente de concentração entre as concentrações de OD no afluente e no efluente. A respirometria pode ser justificada lembrando que, em um biorreator descontínuo aerado e agitado, o balanço material para o oxigênio pode ser escrito:

$$r_{OD} = \frac{dC_l}{dt} = r_a + r_c + r_{ab} + r_h = \left(\frac{dC_l}{dt}\right)_a + \left(\frac{dC_l}{dt}\right)_c + \left(\frac{dC_l}{dt}\right)_{ab} + \left(\frac{dC_l}{dt}\right)_h \quad (19)$$

onde:

$$r_{OD} = \frac{dC_l}{dt} = \text{taxa de variação da concentração de OD na fase líquida (mg.L}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$$

$$r_a = \left(\frac{dC_l}{dt}\right)_a = \text{taxa de variação de OD devido a aeração (mg.L}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$$

$r_c = \left(\frac{dC_l}{dt} \right)_c$ = taxa de variação de OD devido ao consumo para oxidação da matéria orgânica
(mg.L⁻¹.h⁻¹)

$r_{ab} = \left(\frac{dC_l}{dt} \right)_{ab}$ = taxa de variação de OD devido a absorção de oxigênio (mg.L⁻¹.h⁻¹)

$r_h = \left(\frac{dC_l}{dt} \right)_h$ = taxa de variação de OD devido ao efeito hidráulico (mg.L⁻¹.h⁻¹)

O efeito da absorção será mais pronunciado em reatores pequenos que têm uma área superficial relativamente grande comparado com reatores grandes. A taxa de transferência de absorção de oxigênio depende de vários fatores (Van Haandel e Marais, 1999):

- a) tamanho da área na interface líquido-ar (proporção área/volume);
- b) concentração de OD do licor misto;
- c) intensidade de mistura.

O gradiente de concentração de OD entre o afluente e o efluente é resultado do fluxo hidráulico (entrada e saída contínua do efluente). Este fator é mais importante quando o resultado da VCO no reator é baixo, pois geralmente o efeito hidráulico é muito pequeno em relação à VCO para o metabolismo.

Em sistemas de lodos ativados os valores de r_h e r_{ab} normalmente são muito menores que os valores de r_a e r_c e por esta razão geralmente são desconsiderados em cálculos.

A taxa de aeração é proporcional ao déficit de OD, sendo que a constante de proporcionalidade é chamada de constante de transferência de acordo com Van Haandel & Catunda (1982). O balanço material para o oxigênio fica:

$$r_a = \left(\frac{dC_l}{dt} \right)_a = K_{La}(C_s - C_l) - QO_2X \quad (20)$$

onde:

K_{La} = constante de transferência de oxigênio pelo aerador (h⁻¹).

C_s = concentração de saturação de OD (mg.L⁻¹).

C_l = concentração inicial de OD no meio líquido (mg.L⁻¹).

QO_2 = velocidade específica de respiração (mgO₂/gcel.h)

X = concentração celular (gcel/L)

t = tempo (h)

Portanto, para se determinar a VCO a partir da variação da concentração de OD_1 , precisa-se eliminar a contribuição da aeração (r_a) ou determinar o valor de r_a e calcular a VCO como a diferença entre a taxa de variação da concentração de OD e da taxa de aeração. No primeiro caso usa-se o método semicontínuo, no segundo o método contínuo.

Desta forma, ao se interromper a aeração, imagina-se que a transferência de oxigênio para o líquido seja anulada ($K_La=0$), de forma que:

$$\frac{dC}{dt} = -Q_{O_2}X \quad (21)$$

Caso o valor de $Q_{O_2}X$ possa ser considerado como constante, durante um pequeno intervalo de tempo e sem que se tenha limitação por oxigênio dissolvido, a equação anterior pode ser integrada, fornecendo (22):

$$C = C_0 - Q_{O_2}X * t \quad (22)$$

onde: C_0 = concentração de O_2 dissolvido no instante $t=0$

Essa equação indica que os valores anotados de C em função do tempo (t) devem se ajustar a uma reta, cujo coeficiente angular permite o cálculo de $Q_{O_2}X$.

A relação linear deverá ser observada desde que realmente se tenha K_{La} desprezível, quando se interrompe o borbulhamento de ar, o que deve ocorrer com o frasco de 1 L, contendo esse volume de meio (pequena área exposta ao ar), agitação de 300 rpm e presença de chicanas para evitar a formação de vórtice.

Por outro lado, dada a presença de concentrações celulares não muito elevadas, além de se trabalhar com células com baixa velocidade específica de crescimento e, portanto, de baixa velocidade específica de respiração, não parece que será necessária uma maior preocupação com a inclusão do tempo de resposta da sonda neste tipo de determinação.

Conforme salientado os valores de $Q_{O_2}X$ podem ser divididos pela concentração celular (X), obtendo-se os valores de Q_{O_2} (expressos em $mgO_2/gcel.h.$).

Van Haandel & Catunda (1982) apresentam alguns fatores que podem influenciar a taxa de variação da concentração de OD no licor misto:

- Condições operacionais: não deve haver sedimentação de lodo durante o teste. O lodo deve ter concentração uniforme em todo o reator, pois a VCO é determinada em um único ponto do reator;

Concentração crítica de OD: é necessário que o transporte de OD da fase líquida para os flocos seja suficiente para manter toda a fase sólida em um ambiente aeróbio. Caso contrário, a concentração de OD torna-se um fator limitante;

- Efeito relaxação: o eletrodo deve estar em contato com o licor misto antes do início do teste para que a velocidade de resposta do medidor de oxigênio não constitua um problema na determinação de OD;

Absorção de oxigênio atmosférico: quando a TCO é baixa deve-se diminuir a intensidade de mistura e a interface líquido-ar para minimizar a absorção de oxigênio atmosférico.

O valor da concentração crítica pode ser determinado experimentalmente ao se observar o diagrama da concentração de OD com o tempo até o consumo completo de OD. A determinação da concentração crítica tem uma grande importância prática, pois, em princípio, ela determina a concentração ótima no tanque de aeração: para concentrações de OD inferiores ao valor crítico, a disponibilidade de oxigênio se torna um fator limitante na capacidade de tratamento do sistema, e para valores superiores há um consumo desnecessário de energia, porque o consumo de energia aumenta na medida que aumenta a concentração de OD no seio do líquido (Van Hanandel e Marais, 1999).

A influência da concentração do substrato sobre a velocidade específica de respiração pode ser explicada pela equação empírica de Monod (Monod, 1949 apud Schmidell et al., (2001):

$$QO_2 = \frac{QO_{2\max} \cdot S}{K_s + S} \quad (23)$$

onde $QO_{2\max}$ representa a máxima velocidade específica de crescimento ou reprodução, e K_s a constante de saturação, isto é, a concentração de substrato na qual a velocidade específica de crescimento é a metade do seu valor máximo.

A expressão de Monod (Eq. 23) é um modelo que não leva em conta o efeito inibidor, tanto pelo substrato como pelo produto formado. Outras equações foram propostas e merecem ser citadas (Moser, 1985 apud Schmidell et al, 2001):

Equação de teissier
$$QO_2 = QO_{2max} \cdot \left(1 - e^{-\frac{S}{k_s}} \right)$$

Moser
$$QO_2 = QO_{2max} \cdot \frac{S^n}{K_s + S^n}$$

Contois e Fujimoto
$$QO_2 = QO_{2max} \cdot \frac{S}{K_s \cdot X + S}$$

Poweel
$$QO_2 = QO_{2max} \cdot \frac{S}{(K_s + K_D) + S}$$

A ausência da inibição é, na verdade, uma situação pouco comum na prática, principalmente, quando há presença de compostos tóxicos que interferem desfavoravelmente sobre o metabolismo e crescimento microbianos.

O efeito de inibição é ilustrado na Figura 11, onde se pode verificar que a expressão de Monod (Eq. 23) somente se aplica para valores relativamente baixos de S, menores ou iguais a K_s . Acima deste, onde a inibição pelo substrato se manifesta, a curva tende para QO_{2max} até um certo valor de S, para depois se afastar, a partir deste valor.

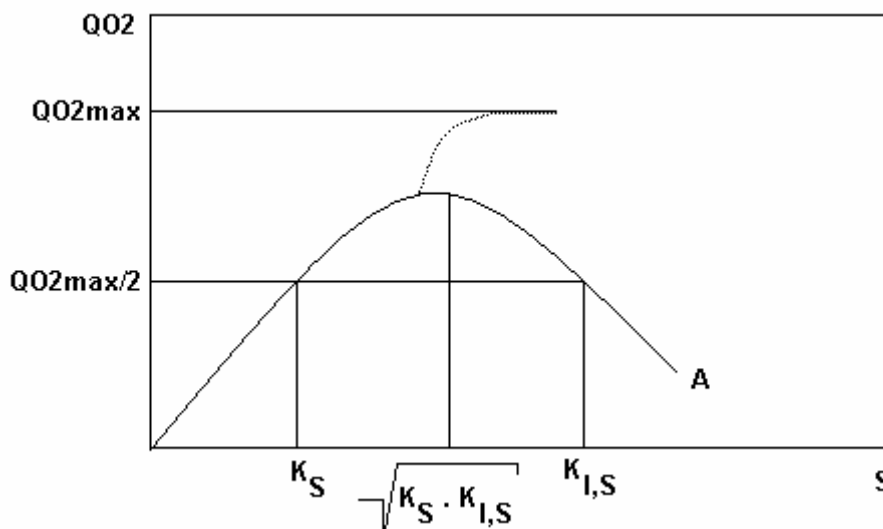


Figura 11: Cinética de inibição pelo substrato (curva A) e sem inibição (- - -, eq. 23).

Com o objetivo de explicar essa redução na velocidade específica de consumo de oxigênio, provocada pelos altos valores iniciais da concentração de substrato (S), uma modificação na expressão de Monod foi proposta por Moser (1985) apud Schmidell et al, (2001), esta equação é conhecida como o modelo de Andrews:

$$QO_2 = \frac{QO_{2\max} S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (24)$$

K_i é a constante de inibição pelo substrato que se refere, como K_S , ao valor de S para o qual $QO_2 = QO_{2\max}/2$, porém para um valor de S que provoque a inibição, sendo assim superior ao correspondente S da equação de Monod.

Um valor relativamente alto de K_i requer igualmente valores muito altos de S para que o efeito inibidor se manifeste, ou seja, a inibição pelo substrato poderá ser pouco pronunciada. Inversamente, valores baixos de K_i , representam um substrato muito inibidor perante uma dada espécie de microrganismo.

Capítulo 4

Metodologia

4. Metodologia

4.1. Microrganismo e meio

O material biológico foi coletado de um Sistema de Lodos Ativados pertencente a uma Refinaria de Petróleo. O meio sintético básico que foi utilizado nestes experimentos está descrito na Tabela 2 (Xiong et al., 1998).

Tabela 2: Meio sintético básico

Compostos	Concentração (mg/L)
MgSO ₄ . 7H ₂ O	41,7
KH ₂ PO ₄ ^b	25,3
MnSO ₄	53,0
CaCl ₂	28,3

4.2. Tensoativo utilizado

O tensoativo utilizado, denominado TN 110, faz parte de uma linha de tensoativos comerciais obtidos através da reação de nonilfenol com óxido de eteno (tensoativo nonilfenol etoxilado). Em função do número de unidades de óxido de eteno (grau de etoxilação), obtém-se produtos que exibem diferentes valores de BHL (balanço hidrófilo-lipófilo), permitindo a escolha de um produto para cada aplicação.

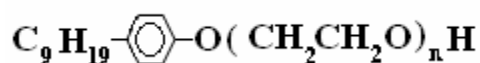


Figura 12: Representação da molécula de tensoativo nonilfenol etoxilado (n=grau de etoxilação).

Os produtos desta linha são tensoativos não iônicos, cuja parte hidrófoba da molécula é proveniente do nonilfenol e a parte hidrófila é resultante da cadeia de óxido de eteno. Com o aumento do grau de etoxilação, aumenta-se a hidrofilia da molécula (maior BHL), alterando-se sua solubilidade em água, seu poder espumante, sua molhabilidade e detergência, permitindo que tais produtos sejam utilizados com diversas finalidades: emulsionantes, detergentes, solubilizantes,

umectantes e desengraxantes (Sousa, 2005). A Tabela 3 mostra as propriedades do tensoativo utilizado:

Tabela 3: Propriedades do tensoativo TN 110.

Tensoativo	PM (g/mol)	Grau de etoxilação (n)	Tturb (°C)	HBL
TN 110	704	11	77	13,7

4.3. Respirometria

Um erlenmeyer de 1 L foi adaptado para permitir a entrada de um eletrodo de pH e um eletrodo para a medida da concentração de oxigênio dissolvido e temperatura. Este erlenmeyer foi colocado sobre um agitador magnético com aquecimento, de forma a permitir trabalhar sob frequência de agitação de 300 rpm, temperatura de 30°C e pH=7,0, conforme mostrado na Figura 13.

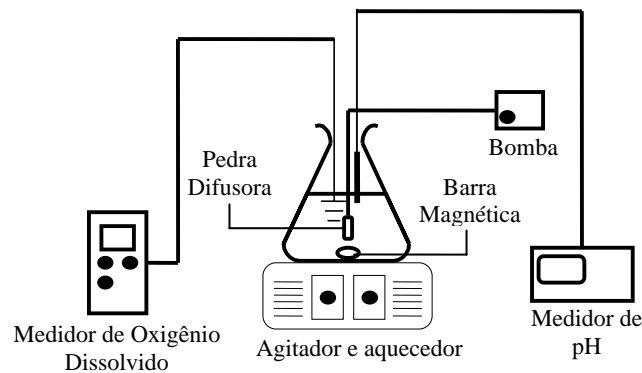


Figura 13: Sistema experimental utilizado nos ensaios de respirometria

Tomou-se cerca de 1 Litro da suspensão de lodo, permitia-se a decantação dos sólidos e retirava-se o líquido sobrenadante. A seguir, estes sólidos foram suspensos em água destilada, a fim de eliminar a influência de substâncias presentes no lodo, sendo esta operação repetida até se ter uma DQO nula. Suspendiam-se os sólidos lavados na solução de nutrientes (Tabela 2), de forma a se ter 1 L de suspensão, a qual era transferida para o erlenmeyer. A suspensão foi aerada até próximo da saturação (7 mg O₂/L), quando então se eliminava a aeração, anotando a queda da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo. O valor obtido chamou-se de respiração

endógena, a qual foi subtraída de todos os valores obtidos posteriormente. Após a reaeração, efetuava-se um pulso com solução contendo fenol e/ou glicose como fonte de carbono, permitindo-se 2 minutos de homogeneização, tomava-se amostra para dosagem, eliminava-se a aeração e determinava-se novamente a queda da concentração de oxigênio dissolvido. Estes pulsos e o restante do procedimento foram repetidos até a concentração máxima ensaiada.

Nos ensaios cinéticos com o fenol, a glicose foi adicionada numa faixa de concentração em que se imagina não existir variação significativa nos valores de QO_2 devido à adição de glicose (Barros Júnior, 2004). A concentração de glicose adicionada variou de 200 a 4000 mg/L.

Os parâmetros cinéticos dos modelos de Andrews e Monod foram obtidos utilizando o software STATISTICA 6.0, que possibilitou realizar a regressão não linear dos dados experimentais, pelo método iterativo Quasi-Newton.

4.4. Descrição dos sistemas

4.4.1. Aplicação da técnica do ponto de turbidez à extração líquido-líquido

Pela simples elevação da temperatura acima do ponto de turbidez da solução de tensoativo não-iônico, uma solução aquosa hidrofóbica ou anfifílica pode ser recuperada ou eliminada da fase aquosa inicial. Esta operação é conhecida como extração pelo ponto de turbidez ou extração por coacervato (Figura 14).

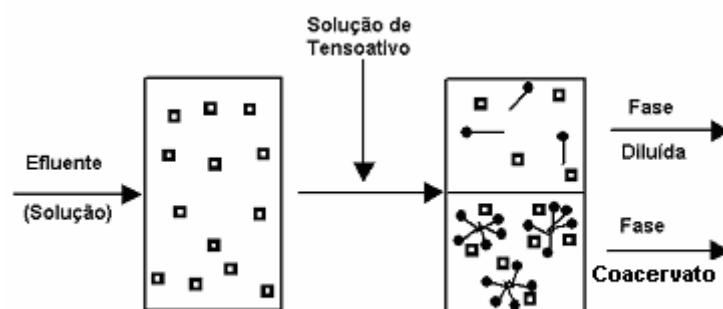


Figura 14: Esquema de Extração por Coacervato

4.4.2. Processo biológico

Um sistema de lodo ativado (Figura 15), operando de modo contínuo, consistindo de um tanque aerado com um volume de 5 L conectado a um decantador de 3 L, foi utilizado durante todo o período experimental. Uma bomba peristáltica foi utilizada para alimentação do reator e recirculação do lodo do decantador para o tanque aerado, caracterizando uma recirculação de 1:1. Ar foi fornecido através de pedras porosas do tipo utilizadas em aquários. O afluente consistia de uma solução sintética de fenol. Um lodo não adaptado, cedido por uma Refinaria de Petróleo, foi utilizado como inóculo para o sistema de lodos ativados conforme mencionado anteriormente.

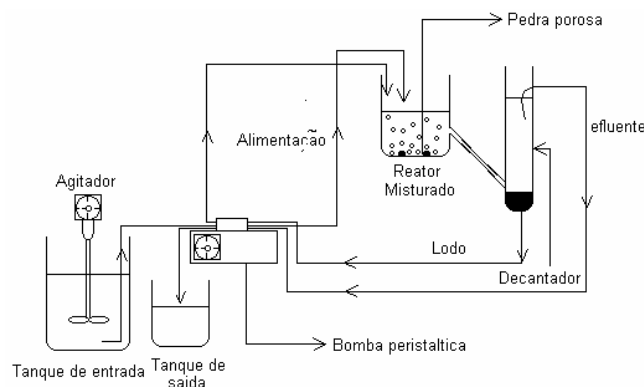


Figura 15: Sistema de lodo ativado

4.5. Determinações analíticas

O fenol foi determinado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (APHA, 1992). A glicose foi determinada pelo método que emprega do ácido dinitrossalicílico (DNS) (Lima Lobato, 2003), efetuando-se a leitura em espectrofotômetro a 600 nm.

A concentração celular nas suspensões foi determinada por massa seca através de filtração em papel de filtro e secagem em estufa a 105°C, seguida de tratamento em mufla a 550°C por 60 minutos.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5. Resultados e Discussões

5.1. Ensaio para avaliação da toxicidade

5.1.1. Toxicidade do fenol

Estes experimentos foram realizados com o objetivo de determinar a toxicidade do fenol na presença de glicose para o lodo biológico não adaptado à presença de fenol.

O efeito da concentração de fenol na velocidade de respiração foi avaliado através de testes cinéticos por respirometria. Na figura 16 encontram-se os dados experimentais obtidos, assim como os ajustes do modelo cinéticos de Andrews.

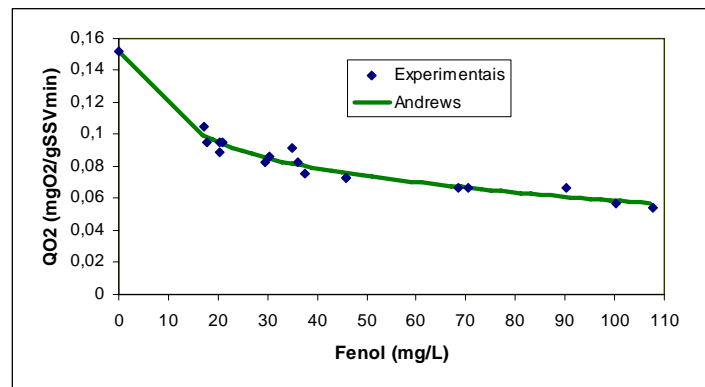


Figura 16: Resultado dos testes de respirometria e ajuste dos pontos experimentais ao modelo de Andrews.

Os resultados obtidos mostraram que o modelo de Andrews foi capaz de ajustar os dados experimentais de todos os ensaios com grande eficiência.

A Tabela 4 mostra os parâmetros estimados pelo Modelo de Andrews nos ensaios cinéticos com o fenol.

Tabela 4: Parâmetros cinéticos para degradação do fenol obtidos pelo modelo de Andrews (Equação 2).

Lodo	QO _{2max} (mg O ₂ g SSV ⁻¹ . min ⁻¹)	Ks (mg. L ⁻¹)	Ki (mg. L ⁻¹)	R ²
Industrial	0,091	^a	171,56	0,97

^a Os valores obtidos foram negativos, o que apenas tem significado para o ajuste do modelo, mas não para se tentar entender o fenômeno.

Os resultados dos ensaios cinéticos de degradação do fenol mostram que o lodo foi inibido pela presença do composto tóxico, isto pode ser observado pelo baixo valor da constante de inibição obtida nestes experimentos ($K_i = 171,56$).

Os parâmetros cinéticos de biodegradação do fenol obtidos neste trabalho [$QO_{2max} \cdot X$ ($0,172 \pm 0,016$) $mgO_2/L \cdot min$ e $K_s = (-3,2 \pm 2,22$ mg/L)] ficaram abaixo dos valores obtidos por Orupöld et al. (2001) [$QO_{2max} \cdot X = (1,59 \pm 0,37)$ $mgO_2/L \cdot min$ e $K_s = (0,78 - 1,59$ mg/L)]. A diferença nos valores dos parâmetros cinéticos obtidos neste trabalho comparado com a literatura se deve às consideráveis diferenças existentes no metabolismo das diferentes biomassas estudadas nos diferentes trabalhos.

A Figura 17 mostra a porcentagem de inibição da biomassa heterotrófica, em relação ao valor máximo obtido de QO_2 dos experimentos de respirometria, em função da concentração de fenol utilizada, bem como o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.

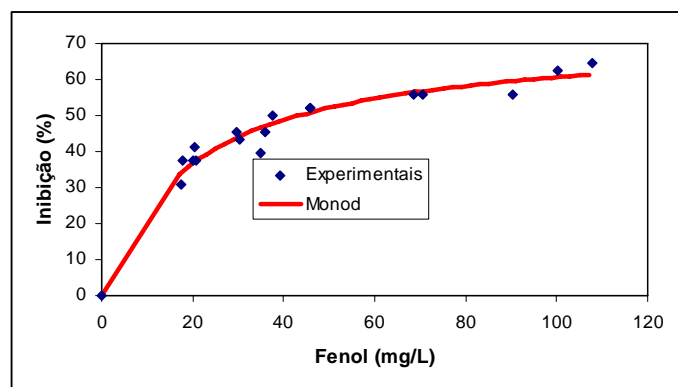


Figura 17: Inibição da biomassa em função concentração de fenol e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se perceber que com o aumento da concentração de fenol, a biomassa diminuiu a sua atividade metabólica devido ao efeito tóxico da presença de fenol aplicado a um lodo não adaptado. Para uma concentração de fenol de 60 mg/L , foi observado uma inibição de aproximadamente 50% da capacidade de degradação do lodo.

5.1.2. Toxicidade do tensoativo

Estes experimentos foram realizados com o objetivo de determinar a toxicidade do tensoativo não-iônico na presença de glicose para um lodo industrial não adaptado à presença do tensoativo. Nestes experimentos, a glicose foi adicionada numa faixa de concentração (DQO até

1070 mg/L) em que se imagina não existir variação significativa nos valores de QO_2 devido à adição de glicose (Barros Júnior, 2004).

O efeito da concentração de tensoativo, na velocidade de respiração foi avaliado através de testes cinéticos por respirometria. As Figuras 18 e 19 mostram os dados experimentais obtidos, assim como os ajustes dos modelos cinéticos de Monod e Andrews, respectivamente.

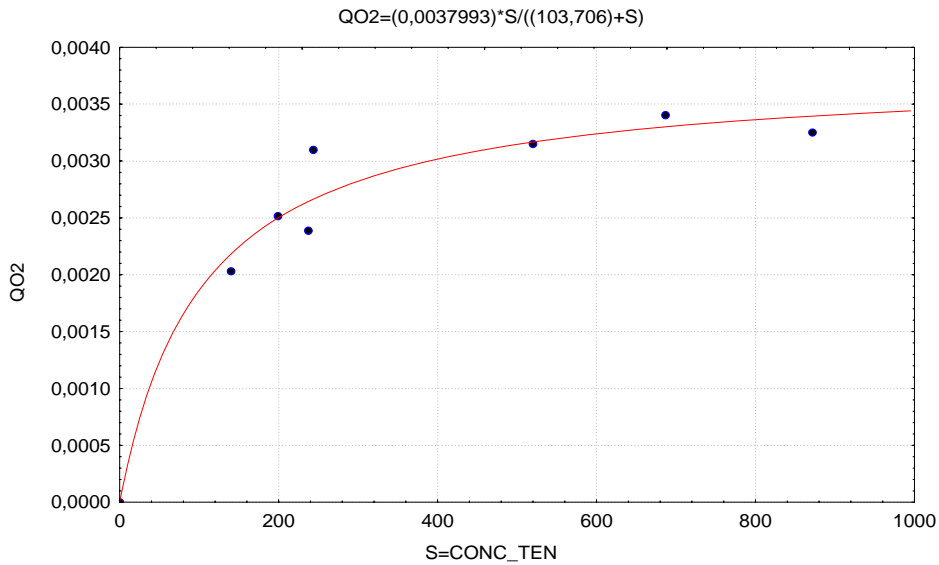


Figura 18: Ajuste do modelo cinético de Monod

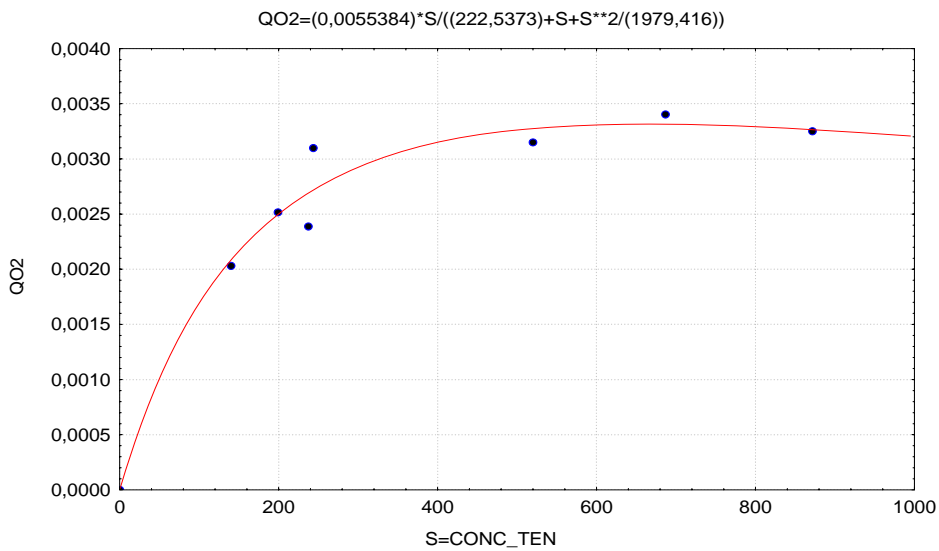


Figura 19: Ajuste do modelo cinético de Andrews

Observando-se as Figura 18 e 19, percebe-se que o aumento na concentração de tensoativo não provocou diminuição na atividade metabólica do lodo, ou seja, não houve queda significativa

nos valores de QO_2 , de modo que ambos os modelos de Monod e Andrews mostraram-se satisfatório no ajuste dos dados experimentais.

A expressão de Monod não leva em conta o efeito inibidor, tanto pelo substrato como pelo produto formado. No modelo de Andrews, o efeito de inibição pelo substrato é representado pela constante K_i . Um valor relativamente alto de K_i requer igualmente valores muito altos de S para que o efeito inibidor se manifeste, ou seja, a inibição pelo substrato poderá ser pouco pronunciada. Por outro lado, valores baixos de K_i representam um substrato muito inibidor a uma dada espécie de microrganismo.

Os valores dos parâmetros cinéticos estimados pelos modelos de Monod e Andrews nos ensaios cinéticos com o tensoativo são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros cinéticos estimados pelos modelos de Monod e Andrews

Modelo	QO_{2max}	K_s	K_i	R^2
Monod	0,003797	103,5037	-	0,98202
Andrews	0,005538	222,5374	1979,416	0,98464

O alto valor obtido para K_i (1979,416) diminui a contribuição do termo (S^2/K_i) na equação de Andrews. Esse fato demonstra que o tensoativo apresentou uma baixa toxicidade ao lodo ativado. Isto explica porque ambos os modelos estudados se mostraram satisfatórios na descrição da cinética de consumo de oxigênio pelo lodo ativado.

5.1.3. Ensaio de degradação do fenol

5.1.3.1. Processo biológico

A Figura 20 apresenta a eficiência de remoção de fenol em função do período estudado. Nestes experimentos foi aplicada uma vazão mássica (m) de 0,13 g de fenol/dia.

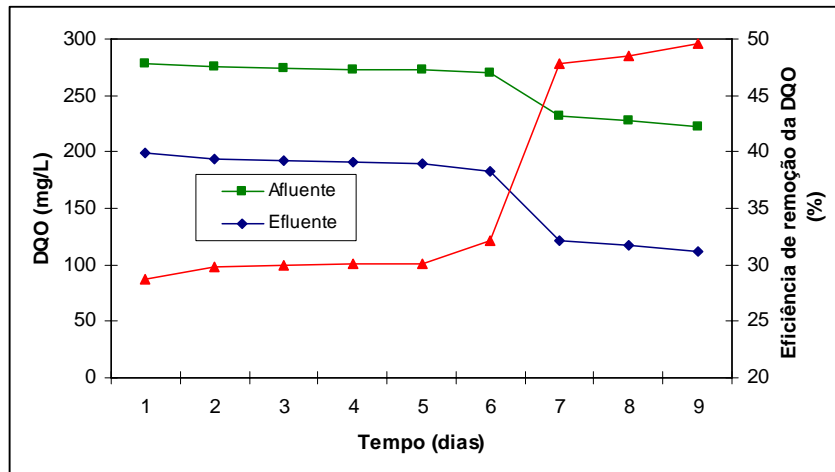


Figura 20: DQO afluente e efluente ao tanque de aeração e eficiência de remoção da DQO para o sistema de lodo ativado

Os resultados obtidos mostram que a degradação biológica de fenol utilizando um lodo não adaptado apresentou um baixo rendimento. A eficiência máxima de remoção da DQO (E_{max}) foi de 49,61%, o que demonstra o efeito tóxico da utilização de 0,13 g de fenol/dia aplicado a um lodo não adaptado. No entanto, pode-se verificar que até o quinto dia de operação a eliminação do fenol foi realmente muito baixa. Porém a partir deste dia, que corresponde a uma DQO afluente de 272,15 mg/L, a eficiência de remoção passou a ser ampliada, o que permite imaginar a possibilidade de alguma adaptação do lodo à presença do fenol.

5.2. Ensaio de atividade específica com lodo adaptado

Nesta seção, são apresentados os resultados dos ensaios respirométricos para o lodo ativado da indústria petroquímica adaptado à presença dos compostos inibidores comumente presentes em efluentes de refinarias de petróleo (fenol, sal, óleo, amônia) no intuito de avaliar a inibição da velocidade de respiração da biomassa na presença destes compostos em comparação com a obtida com glicose como única fonte de carbono.

A Figura 21 apresenta a relação entre a queda da concentração de oxigênio dissolvido com o tempo para diferentes pulsos dos compostos tóxicos estudados nesta etapa do estudo na presença de glicose.

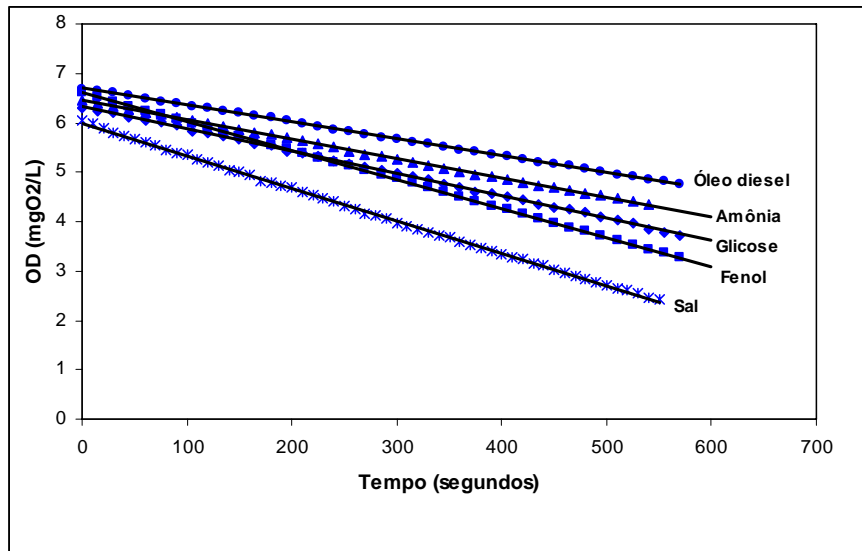


Figura 21: Variação da concentração de OD com o tempo para a glicose e fenol, amônia, sal e óleo diesel na presença de glicose

Pode-se observar no exemplo mostrado na Figura 21 que a queda da concentração de oxigênio pode ser bem representada por uma relação linear, indicando que a hipótese do coeficiente de transferência de oxigênio ($K_L a$) ser nulo no instante em que a aeração foi interrompida, foi satisfeita. O bom ajuste dos dados à relação linear também indicou que o atraso no sinal da sonda não interferiu na determinação da velocidade de respiração dos microrganismos.

Os valores das velocidades específicas de respiração obtidos nos experimentos descritos a seguir estão subtraídos da velocidade específica de respiração endógena de forma a avaliar somente a velocidade de consumo de oxigênio para degradação da matéria orgânica.

A Figura 22 apresenta os resultados dos ensaios respirométricos com glicose como única fonte de carbono, bem como o ajuste do modelo cinético de Monod.

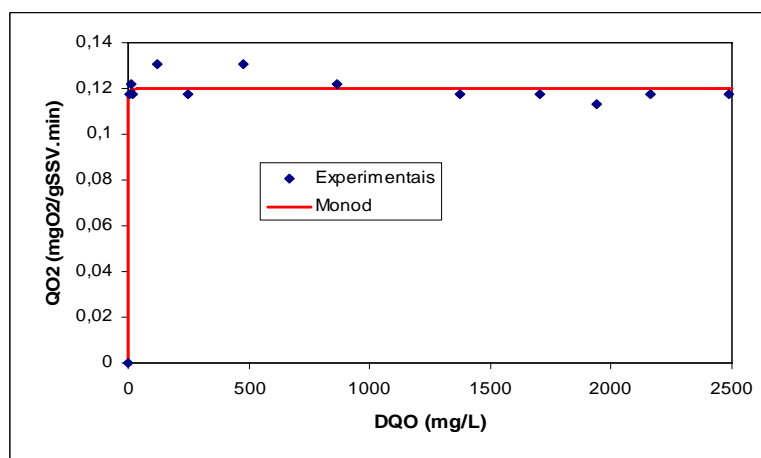


Figura 22: Resultados dos ensaios cinéticos e ajuste dos pontos experimentais ao modelo de Monod.

Os resultados mostraram que para faixa de concentração de glicose adicionada (5 a 2500 mgO₂/L) não foi observada inibição significativa da velocidade específica de respiração da biomassa. A pequena variação dos valores de QO₂ em função da concentração de glicose pode ser caracterizada pelo baixo valor do desvio padrão que foi de 0,005 mg O₂/ gSSV.min. A velocidade específica de respiração endógena e a concentração de biomassa utilizada nestes experimentos foram de 0,074 mgO₂/gSSVmin e 1,38 gSSV/L, respectivamente.

Os resultados experimentais mostraram boa aderência à curva gerada pela equação de Monod, o que comprova a ausência de inibição pelo substrato para faixa de concentração de glicose adicionado. Os valores dos parâmetros cinéticos do modelo de Monod com os respectivos erros padrão são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Constantes cinéticas do modelo de Monod para os ensaios respirométricos com glicose.

QO _{2max} (mg O ₂ g SSV ⁻¹ . min ⁻¹)	K _S (mg DQO. L ⁻¹)
0,120 ± 0,002	0,08 ± 0,24

Na avaliação do efeito da presença de alguns compostos tóxicos na velocidade de respiração para degradação de substrato facilmente biodegradável, a glicose foi adicionada numa faixa de concentração (100 a 2000 mgO₂/L) no qual não ocorreu variação significativa nos valores de QO₂ (Figura 22).

A DQO devido à adição da glicose foi considerada constante e igual a 106,67 mg/L para todos os pulsos dos ensaios respirométricos com glicose na presença de inibidor, cujos resultados são apresentados a seguir.

Figura 23 apresenta a curva de variação da velocidade específica de respiração em função das concentrações de glicose convertidas em DQO somadas as concentrações de fenol também convertida em DQO.

A velocidade específica de respiração endógena e a concentração de biomassa obtidos nestes experimentos foram de 0,093 mgO₂/gSSV.min e 1,23 gSSV/L, respectivamente.

Observando-se a Figura 23, verifica-se que o sistema biológico aumenta a velocidade de respiração pela presença de concentrações crescentes de fenol (10 a 200 mg/L de fenol) em relação ao primeiro pulso contendo somente glicose como fonte de carbono, o que mostra que o lodo adaptado resiste a concentrações bem elevadas de fenol.

Como a velocidade específica de respiração variou bastante nestes experimentos para os pulsos contendo fenol (desvio padrão de 0,038 mgO₂/gSSV.min), o modelo de Monod não ajustou

bem os dados experimentais obtidos ($R^2 = 0,54$). A tendência é que a velocidade específica de respiração cresça com a adição de fenol, porém não siga aumentando para os demais pulsos, atingindo rapidamente o valor da velocidade específica de respiração máxima.

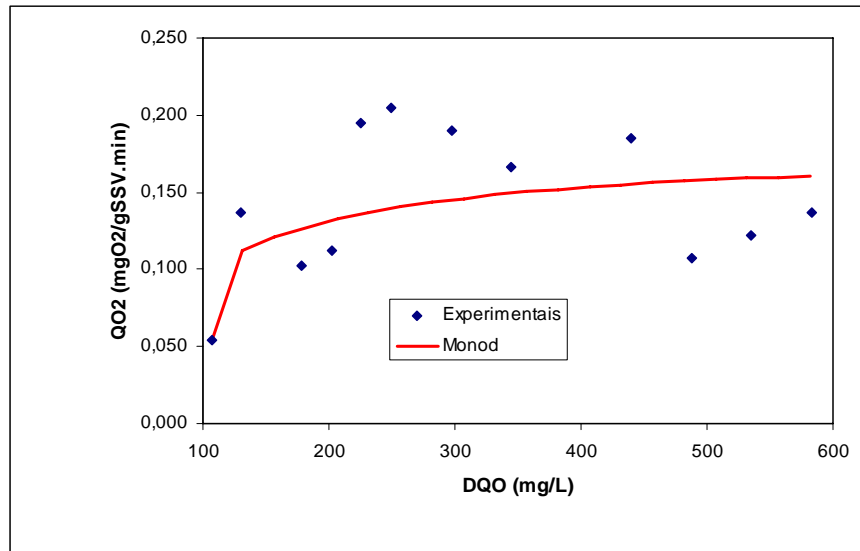


Figura 23: Resultados dos ensaios respirométricos com glicose na presença de fenol e ajuste dos pontos experimentais ao modelo de Monod

Wang; Baltzis; Lewandowski (1996) realizou experimentos com fenol e glicose utilizando uma cultura pura de *P. putida* (ATCC 17514) previamente adaptada a um meio contendo somente fenol como fonte de carbono. Eles encontraram que quando glicose e fenol foram utilizados simultaneamente pela cultura, a velocidade específica de utilização da glicose foi menor que a observada na ausência de fenol. Os autores concluíram que o fenol inibe a velocidade de biodegradação da glicose e a inibição foi classificada como incompetitiva.

Já Rozich & Colvin (1986) citado por Wang; Baltzis; Lewandowski (1996), utilizando uma população heterogênea e misturas de fenol e glicose, concluíram que, com culturas completamente adaptadas, os dois substratos são simultaneamente removidos e não existem interações inibitórias entre eles, o que condiz com os resultados apresentados neste trabalho.

Carvalho et al., (2002) citado por Tomei et al., (2003) estudaram a adaptação da biomassa a um tensoativo não-iônico e confirmou a elevada capacidade de degradação do lodo adaptado em comparação a um lodo não-adaptado.

Na Figura 24, é mostrado o gráfico da variação das velocidades específicas de consumo de oxigênio em função das concentrações de glicose somada com a de óleo diesel convertidas em DQO.

Da mesma figura, observa-se que a adição de óleo diesel não fez variar a velocidade específica de respiração, levando a crer que o óleo diesel não foi consumido e nem inibiu a

velocidade de respiração para degradação da glicose. A pequena queda da velocidade de respiração observada nos dois últimos pulsos pode ser devida ao erro experimental por uma possível contaminação da superfície do eletrodo, já que parte do óleo encontrava-se emulsificado na suspensão do lodo. A velocidade específica de respiração endógena e a concentração de biomassa foram de $0,063 \text{ mgO}_2/\text{gSSV}\cdot\text{min}$ e $1,34 \text{ gSSV/L}$, respectivamente.

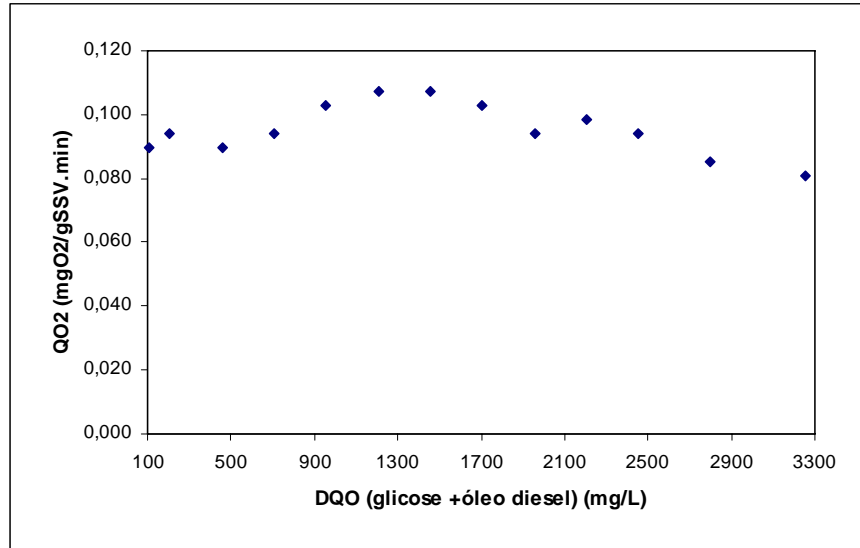


Figura 24: Resultados dos ensaios respirométricos com glicose na presença de óleo diesel

Como a presença de óleo diesel não influenciou na velocidade de degradação da glicose, não foi realizada a modelagem dos dados experimentais pelos modelos cinéticos descritos.

Na Figura 25 são apresentados os resultados dos ensaios respirométricos para a avaliação do efeito da concentração de nitrogênio amoniacal, expressa em DQO, em uma solução contendo glicose como fonte de carbono facilmente biodegradável, bem como o ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Monod. A velocidade específica de respiração endógena e concentração de biomassa obtida nestes experimentos foram de $0,063 \text{ mgO}_2/\text{gSSV}\cdot\text{min}$ e $1,05 \text{ gSSV/L}$, respectivamente.

A DQO apresentada na Figura 25 corresponde ao somatório da DQO devido a adição da glicose para cada pulso ($106,67 \text{ mg/L}$).

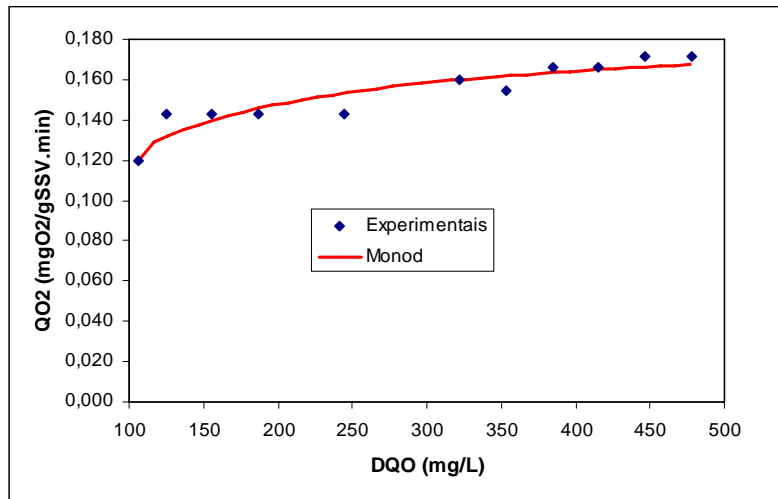


Figura 25: Resultados dos ensaios respirométricos com glicose na presença de amônio e ajuste dos pontos experimentais ao modelo de Monod

Observa-se da figura apresentada anteriormente, que com o aumento da concentração de amônio (0 a 80 mg/L de N-NH₄⁺) ocorreu um aumento gradativo da velocidade específica de consumo de oxigênio, o que era de se esperar já que para que um lodo que tenha atividade nitrificante existem duas contribuições para o consumo de oxigênio, uma para remoção de matéria orgânica heterotrófica (glicose) e outra para oxidação do amônio a nitrato. Os resultados também mostraram que o modelo de Monod foi apropriado para ajustar os dados experimentais obtidos (R² = 0,98). Os valores dos parâmetros cinéticos do modelo de Monod com os respectivos erros padrões são apresentados na Tabela 5.

Tabela 7: Constantes cinéticas do modelo de Monod para os ensaios respirométricos com glicose na presença de amônia

QO _{2max} (mg O ₂ g SSV ⁻¹ . min ⁻¹)	K _S (mg DQO. L ⁻¹)
0,185 ± 0,028	50,47 ± 45,91

A Figura 26 apresenta a influência da concentração de cloreto na velocidade específica de respiração para o consumo de glicose, bem como o ajuste do modelo cinético de Andrews. A concentração de cloreto variou de 212 a 1882 mg/L e a concentração de glicose foi considerada constante para cada pulso e igual a 106,67 mgO₂/L.

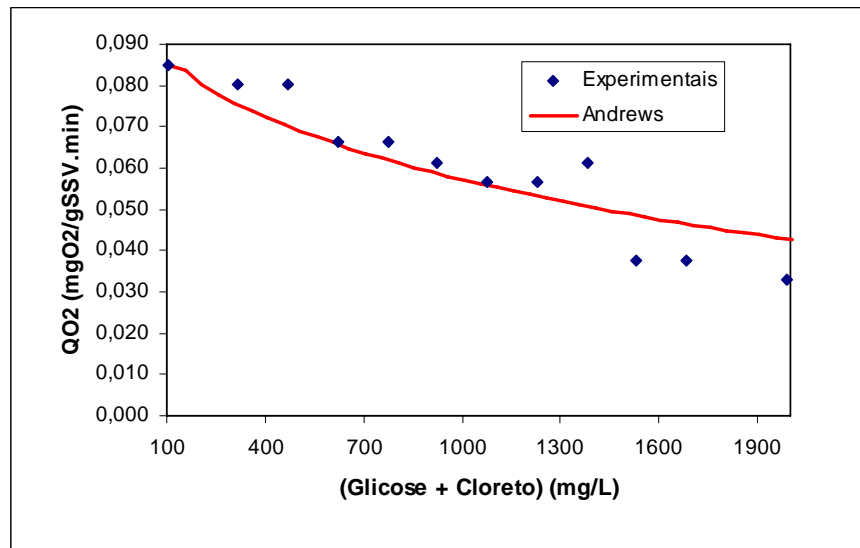


Figura 26: Resultados dos ensaios respirométricos com glicose na presença de cloreto e ajuste dos pontos experimentais ao modelo de Andrews

Observa-se da Figura 26 que com o aumento da concentração de cloreto ocorreu uma diminuição da velocidade específica de respiração, mostrando que mesmo com a biomassa adaptada a um meio com uma concentração elevada de cloreto, a salinidade ainda exerce efeito inibitório na remoção de matéria orgânica heterotrófica. A velocidade específica de respiração endógena e a concentração de biomassa foram de 0,071 mgO₂/gSSV.min e 1,27 gSSV/L, respectivamente. O modelo de Andrews correlacionou bem os resultados experimentais obtidos e os valores dos parâmetros cinéticos com os respectivos erros padrões são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Constantes cinéticas do modelo de Andrews para os ensaios respirométricos com glicose na presença de sal

QO ₂ max (mg O ₂ g SSV ⁻¹ . min ⁻¹)	K _s (mg. L ⁻¹)	K _i (mg. L ⁻¹)
0,085*	**	2018,96±252,38

* Velocidade específica máxima real para glicose como única fonte de carbono.

** Os valores obtidos foram negativos, o que apenas tem significado para o ajuste do modelo, mas não para se tentar entender o fenômeno.

A Figura 27 apresenta a porcentagem de inibição da biomassa, em relação ao máximo valor da velocidade específica de consumo de oxigênio obtido no ensaio com glicose como única fonte de carbono (0,085 mg de O₂/g SSV. min), em função da concentração de cloreto, bem como o

ajuste do Modelo de Monod. O resultados obtidos mostraram que ocorreu um pequeno aumento da inibição da biomassa até uma concentração de cloreto de aproximadamente 1275 mg/L, a partir desse valor, as células começaram a ter mais dificuldades para respirar, aumentando de forma acentuada a inibição da biomassa. A concentração de cloreto que causou cerca de 50% de inibição foi 1500 mg/L.

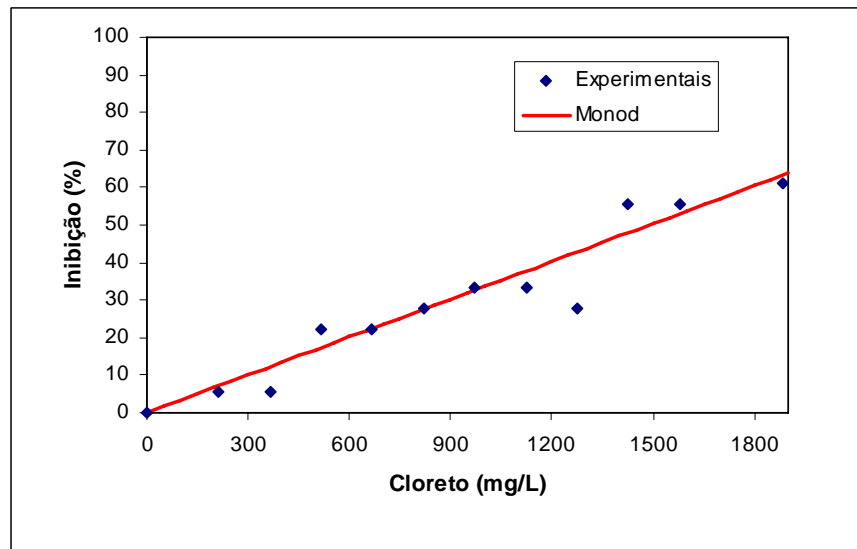


Figura 27: Inibição da biomassa em função da concentração de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod

Apesar do efeito inibitório observado da presença de concentrações crescentes de cloreto na velocidade específica de respiração para um lodo adaptado à presença de sal, os valores das constantes de inibição indicam que o lodo adaptado ($K_i=2018,96$ mg/L) resiste a concentrações mais elevadas de sal que o lodo não adaptado à presença deste composto ($K_i=454,37$ mg/L).

Os resultados obtidos confirmam os obtidos por Pasnswad and Anan (1999) citado por Campos et al., 2002 que observaram um aumento na remoção de matéria orgânica e nitrogênio em um sistema anaeróbio/anóxico/aeróbio utilizando organismos adaptados a elevadas concentrações de sal em comparação com a utilização de uma biomassa não adaptada à presença deste composto.

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

Ensaio em batelada são importantes ferramentas para a obtenção de valores cinéticos, tanto para comparar a atividade de um determinado lodo com as descritas pela literatura, quanto para descrever o seu potencial em realizar um determinado processo.

Os ensaios de inibição pelo fenol mostraram que o lodo foi inibido pela presença de concentrações crescentes de fenol, chegando a 50% de inibição para concentração de fenol de cerca de 60 mg/L.

A caracterização de diferentes tipos de biomassas utilizando a metodologia de respirometria, empregada neste trabalho, mostra que esta é uma ferramenta extremamente útil, pois possibilita o emprego de modelos cinéticos que incluem o fenômeno de inibição, que revelam diferenças bastante significativas que outros modelos não seriam capazes de prever. É possível, desta forma, efetuar a seleção de lodos para o “start-up” de instalações, através de ensaios simples e rápidos, os quais permitem prever o comportamento futuro, pelo menos no início da operação.

Os ajustes dos dados experimentais possibilitou a determinação dos valores da máxima velocidade específica de crescimento (QO_{2max}) e da constante de saturação (K_s) para os modelos de Monod e Andrews, bem como a determinação da constante de inibição pelo substrato para o modelo de Andrews. O alto valor de K_i demonstra que o tensoativo TN110 provocou um efeito inibidor pouco pronunciado. Ambos os modelos estudados (Monod e Andrews) se mostraram satisfatórios na descrição da cinética de consumo de oxigênio pelo lodo ativado.

Em relação aos ensaios de degradação de fenol, os resultados mostraram que o processo biológico, utilizando um lodo não adaptado, apresentou baixa eficiência na remoção do fenol, enquanto o processo biológico utilizando um lodo adaptado apresentou elevada eficiência na degradação de fenol para as diferentes concentrações iniciais estudadas.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

7. Referências Bibliográficas

ANDREOTTOLA, G., et al. Método Respirométrico para o Monitoramento de Processos Biológicos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. V.10, n.1, p. 14-23, 2005.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for examination of water and wastewater. 18 ed. Washington D.C., 1992, 1316p.

BARROS JÚNIOR, L. M.; Macedo, G.R.; Schmidell, W.; BEZERRA, M. S. e PEREIRA, F. M. S. Determinação da Cinética de Inibição de Compostos Orgânicos Recalcitrantes por Respirimetria. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004.

BARROS JÚNIOR, L. M.; et al. Avaliação do Efeito . In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004.

COSTA, A. J. M. P. Estudo de tratabilidade de água residuária sintética simulando despejo líquido de coquearias. 1999. 207f. Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo. São Paulo.

ELLIS, T.G.; BARBEAU, D.S.; SMETS, B.F.; GRADY, C.P.L. Respirometric technique for determination of extant kinetic parameters describing biodegradation. *Water Environmental Research*, v. 68, n. 5, p. 917-926, 1996.

HAANDEL, A.V.; MARAIS, G. O comportamento do sistema de lodo ativado. Campina Grande, epgraf, 1999. 488p.

LIPCZYNSKA-KOCHANY, E. *Chemosphere*, v. 22, p. 529-536, 1991

MONOD, J. The growth of bacterial cultures. *Ann. Review of Microbiol.* Vol 3, p. 371-394, 1949.

MOSER, A. Kinetics of batch fermentation. In: Rehm, H.J. Reed, G. Volume Editor: Brauer, H. Biotechnology – A comprehensive treatise in 8 volumes. Weinheim, V.C.H. Verlagsgesellschaft, 1985.V. 2, p. 243-283.

PIGNATELLO, J.J., Environ. Sci. Technol., v.26, 944-951, 1992.

PIRT, S. J. Principles of Microbe and Cell Cultivation. 1 ed. Nova York, A Halsted Press Book, John Wiley & Sons, 1975.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. Biotecnologia Industrial. Volume II, São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 2001. 542p.

FICA PIRAS, P. R. Estudos sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos. 2000. 244f. Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro.

FURLAN, L.T. Processo microbiológico de redução de amônia do efluente industrial da refinaria de paulínia – replan. 2001. 31f. Curso de Gestão Ambiental, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo.

SAITOH, T.; MATSUDO, T.; MATSUBARA, T. Micelle-mediated extraction for concentrating hydrophobic organic compounds. Journal of Chromatography. Vol. A. 879. Março de 2000.

MATEMA, K.; SZIMANOWSKI, J.. Separation of Phenols from Aqueous Micellar Solutions by Cloud Point Extraction . Journal of Colloid and Interface Science. 255. Julho de 2002.

Anexo A

**Relatório de Estágio
Supervisionado**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO

“Produção de Biodiesel”

Empresa:

Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS

Estagiária:

Fabiana do Nascimento Santos

Professor Orientador:

Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza

Orientadores de Estágio:

José Wellington de Paiva

Érbio Silva Ferreira

Natal

Dezembro/2006

Fabiana do Nascimento Santos

Relatório de Estágio Supervisionado

Relatório apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como pré-requisito para obtenção do conceito na disciplina DEQ0330–Estágio Supervisionado, visando à conclusão do curso de graduação em Engenharia Química.

Natal/RN

Dezembro de 2006

AGRADECIMENTOS

À Deus por me guiar, iluminar e me dar a força necessária para não suprimir às dificuldades.

Ao meu pai, por me apoiar na escolha que fiz, mesmo os meus anseios não sendo os dele, soube me entender e respeitar minha opção.

À minha mãe, por ser maravilhosa, guerreira e meu anjo protetor.

Aos meus irmãos Fábio (in memoriam), Wendell e Ana Cláudia por serem tão especiais e me terem tanto carinho.

À toda minha família que é minha base e estrutura, com os quais sempre posso contar.

Ao meu namorado pelo seu apoio, dedicação e compreensão nos momentos que precisei.

A Empresa Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS na pessoa do Gerente Setorial de Operações e Processamento de Fluidos da UN-RNCE José Wellington de Paiva.

A todo o pessoal que compõe a COGEMP, em especial, a Técia pelo companheirismo.

Ao Érbio, Mauro Silva e Beethoven pela paciência e atenção dispensadas durante o período de estágio na PETROBRAS, que se constituiu num verdadeiro aprendizado.

A todos os operadores e técnicos de segurança da UTPF que contribuíram para o meu aprendizado, em especial Rodolfo, Carlos Augusto, Flávio Sérgio, Antônio Valdenor, Francisco José, José Ribamar, Sebastião Miguel e Araújo.

Ao meu orientador de estágio, Prof^o Carlson, pelas preciosas sugestões que contribuíram muito para a melhoria do presente trabalho.

Ao Prof^o Eduardo Lins, pelos conselhos e apoio que me deram força para enfrentar a caminhada.

A Prof^a Josette Lourdes e Gorete Ribeiro, pelas palavras de carinho e conforto quando mais precisei.

A todos os meus amigos e colegas de curso, Paula Katherine, Lindijane, Klis, Wallace, Ricardo, Iara, Bento, Lenita, Gustavo, Auberan e Gabriela, que caminharam comigo todo o tempo, estando sempre perto quando precisei. Acompanharam meus momentos de tristeza, alegria e euforia compartilhando comigo cada um deles.

A todos os colegas do LEB (Laboratório de Engenharia Bioquímica) pelo apoio, amizade e conhecimentos passados ao longo do curso, em especial, à Albina e Ângela.

Aos Professores do Departamento de Engenharia Química, que contribuíram para minha formação profissional, por sua dedicação e empenho.

A todos os alunos e professores que fazem parte do PRH-14, em especial, ao Profº Afonso Avelino, pelo incentivo.

A ANP, por me proporcionar a oportunidade de crescimento na área de pesquisa e apoio financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram de alguma forma com a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

Fabiana do Nascimento Santos

RESUMO

O presente relatório objetiva descrever as atividades realizadas pela estagiária Fabiana do Nascimento Santos, aluna do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, na empresa Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS.

O estágio foi realizado nas Unidades Experimentais de Biodiesel do Pólo Industrial de Guamaré - RN, durante o período de 03/04/06 a 11/12/06, com uma carga horária total superior a 360 horas, sendo supervisionado pelo Engenheiro de Processamento e Gerente Setorial de Operações e Processamento de Fluidos (OPF) José Wellington de Paiva e orientado pelo Dr. Carlson Pereira de Souza, professor do Departamento de Engenharia Química da UFRN.

O relatório encontra-se dividido em seis capítulos para uma melhor distribuição e compreensão das atividades desenvolvidas.

No primeiro capítulo temos a introdução com os objetivos a serem alcançados no estágio.

O segundo capítulo apresenta uma descrição sobre a PETROBRAS, histórico da empresa, com enfoque em suas atividades na bacia potiguar.

No terceiro capítulo é apresentada a fundamentação teórica correspondente às áreas de atuação do estágio.

Por se tratar de desenvolvimento de tecnologia, algumas informações não foram disponibilizadas.

O capítulo 4 descreve as atividades desenvolvidas durante o período de estágio e finalmente, nos capítulos 5 e 6, respectivamente, são mostradas as conclusões e as referências bibliográficas utilizadas como embasamento para a confecção deste relatório.

Índice

1. INTRODUÇÃO	08
2. EMPRESA	10
2.1 Histórico da Empresa	11
2.2 Atividades da PETROBRAS na Bacia Potiguar	13
2.3 Pólo Industrial de Guamaré	15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1 Conceitos e terminologia	21
3.2 Características básicas de um combustível diesel	21
3.3 Propriedades físicas	22
3.4 Propriedades químicas	24
3.5 Normas técnicas	25
3.6 Matérias-primas para a produção de biodiesel	28
3.7 Cadeia produtiva de biodiesel	31
3.8 Processo de produção de biodiesel	33
3.9 Mercado do biodiesel	38
3.10 Aspectos sociais e ambientais	44
4. ATIVIDADES REALIZADAS	48
4.1 Atividades propostas	49
4.2 Atividades desenvolvidas	49
4.3 Unidades Experimentais de Biodiesel (UEB's)	50
4.3.1 Unidade Experimental de Biodiesel – Rota óleo	50
4.3.2 Unidade Experimental de Biodiesel – Rota semente	55
4.4 Desenvolvimento de planilhas eletrônicas	64
4.5 Simulação do processo	65
4.6 Participação em análise de risco	66
4.7 Visita técnica	67
4.7.1 Plataforma	67
5. CONCLUSÕES	68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

Índice de Figuras

Figura 1. Vista da Bacia Potiguar	13
Figura 2. Localização geográfica do Pólo de Guamaré	15
Figura 3. Macrofluxo do processo produtivo	17
Figura 4. Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Óleo	50
Figura 5. Reatores e decantadores utilizados para reação, lavagem e decantação	52
Figura 6. Biodiesel úmido	53
Figura 7. Unidade de secagem de biodiesel	53
Figura 8. Biodiesel seco	54
Figura 9. Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Semente	55
Figura 10. Moega de recebimento de sementes	56
Figura 11. Transportador de correia (TC-02)	56
Figura 12. Secador de sementes (SC-01)	57
Figura 13. Silo de sementes secas (SI-02)	57
Figura 14. Triturador (TR-01)	58
Figura 15. Reator (R-01)	58
Figura 16. Filtro Prensa (F-01)	59
Figura 17. Primeiro evaporador (EV-01)	60
Figura 18. Primeiro decantador (DC-01)	60
Figura 19. Reator (R-02)	61
Figura 20. Segundo evaporador (EV-02)	61
Figura 21. Vaso de polimento	62
Figura 22. Vasos de armazenamento de produtos	62
Figura 23. Caldeira	63
Figura 24. Planilha eletrônica da Unidade Experimental de Biodiesel – Rota semente	64
Figura 25. Planilha eletrônica da Unidade Experimental de Biodiesel – Rota óleo ...	64
Figura 26. Simulação da Unidade Experimental de Biodiesel – Rota semente	65
Figura 27. Plataforma de Ubarana 2	67

Índice de Tabelas

Tabela 1. Ácidos graxos predominantes em óleos e gorduras	29
Tabela 2. Comparação das rotas metílica e etílica	36

1 *Introdução*

A disciplina de estágio supervisionado busca proporcionar uma integração entre graduando - empresa - universidade, possibilitando aos alunos o uso das ferramentas adquiridas durante as aulas teóricas e colocando-os em contato com problemas reais da vida profissional. Além disso, o estágio desperta novos horizontes na profissão escolhida.

Este trabalho apresenta as atividades desenvolvidas no decorrer do estágio supervisionado realizado na PETROBRAS, nas Unidades Experimentais de Biodiesel (UEB's) do Pólo Industrial de Guamaré - RN

O foco das atividades consistiu no acompanhamento do processo de produção de biodiesel em cada Unidade (UEB) e na confecção de planilhas eletrônicas utilizadas para controlar a produção do biocombustível.

O estágio teve duração maior do que seis meses, se estendendo de 03 abril a 11 dezembro de 2006, resultando numa carga horária superior a 360 horas.

O estágio curricular visa solidificar os conceitos, aprimorar os conhecimentos adquiridos ao longo do curso e enfatizar a utilidade das teorias aprendidas em sala de aula garantindo ao formando uma experiência prática da realidade das indústrias.

No decorrer deste relatório serão descritas as atividades desenvolvidas na indústria, onde será conhecido o processo de produção de biodiesel, setor onde foi realizado o estágio.

2 *A Empresa*

A Petrobrás foi a pioneira na indústria do petróleo no Brasil, e este pioneirismo foi o responsável por várias dificuldades, entre as quais a falta de infra-estrutura e de tecnologias adequadas. Nos anos 50 e 60, a empresa construiu suas primeiras refinarias, que em conjunto com os campos descobertos e explorados no solo baiano iriam formar o núcleo de crescimento de uma das mais importantes empresas da América Latina.

A indústria nacional era, então, acanhada, e a Petrobrás contribuiu, assim, para estimular seu crescimento.

Naquela época, com a necessidade de dotar o Brasil de uma infra-estrutura adequada, o Governo brasileiro optou pela substituição de importações e pelo incentivo à instalação de empresas estrangeiras no Brasil.

No início da década de 80, este modelo foi substituído, na Petrobrás, pelo Sistema de Nacionalização. Além da substituição da importação de itens prioritários, este sistema passou a buscar fornecedores alternativos e uma maior autonomia de decisão da empresa nos aspectos tecnológicos e industriais.

A demanda por materiais altamente sofisticados era crescente, principalmente pela necessidade de viabilizar a extração do óleo e do gás em águas cada vez mais profundas, situação em que, muitas vezes, não havia, no mundo, tecnologias disponíveis para esse propósito.

No final da mesma década, com a legislação que previa a modernização e o aumento da competitividade do parque industrial no Brasil, foram criados mecanismos de estímulo ao desenvolvimento tecnológico. O mercado interno, a esta altura, já atendia a 94% das necessidades da Petrobrás.

2.1 Histórico da Empresa

Em outubro de 1953, através da Lei 2.004, a criação da Petrobras foi autorizada com o objetivo de executar as atividades do setor petróleo no Brasil em nome da União.

A Petróleo Brasileiro S/A iniciou suas atividades com o acervo recebido do antigo Conselho Nacional do Petróleo (CNP), que manteve sua função fiscalizadora sobre o setor:

- Campos de petróleo com capacidade para produzir 2.700 barris por dia (bpd);
- Bens da Comissão de Industrialização do Xisto Betuminoso;
- Refinaria de Mataripe-BA (atual RLAM), processando 5.000 bpd;
- Refinaria em fase de montagem, em Cubatão-SP (atual RPBC);
- Vinte petroleiros com capacidade para transportar 221 mil toneladas;
- Reservas recuperáveis de 15 milhões de barris;
- Consumo de derivados de 137.000 bpd;
- Fábrica de fertilizantes em construção (Cubatão - SP).

Ao longo de quatro décadas, tornou-se líder em distribuição de derivados no País, num mercado competitivo fora do monopólio da União, colocando-se entre as quinze maiores empresas petrolíferas na avaliação internacional. Detentora de uma das tecnologias mais avançadas do mundo para a produção de petróleo em águas Profundas e ultraprofundas, por isso a Companhia foi premiada duas vezes, em 1992 e 2001, pela Offshore Technology Conference (OTC), o mais importante prêmio do setor.

Em 1997, o Brasil, através da Petrobras, ingressou no seleto grupo de 16 países que produz mais de 1 milhão de barris de óleo por dia. Nesse mesmo ano foi promulgada a Lei n^o 9.478, que abriu as atividades da indústria petrolífera no Brasil à iniciativa privada.

Com a lei, foram criados a Agência Nacional do Petróleo (ANP), encarregada de regular, contratar e fiscalizar as atividades do setor e o Conselho Nacional de Política Energética, um órgão formulador da política pública de energia.

Desde então a Petrobras dobrou sua produção e em 2003 ultrapassou a marca de 2 milhões de barris de óleo e gás natural por dia. E continuará crescendo.

Em sintonia com a mudança do cenário, a Petrobras segue preparada para a livre competição, ampliando novas perspectivas de negócios e tendo maior autonomia empresarial.

A explicação para o sucesso da Petrobras está na eficiência de suas unidades espalhadas por todo o Brasil: nas refinarias, áreas de exploração e de produção, dutos, terminais, gerências regionais e na sua grande frota petroleira.

2.2 Atividades da PETROBRAS no Rio Grande do Norte e Ceará



Figura 1. Vista da Bacia Potiguar.

As atividades da Petrobras no Rio Grande do Norte e no Ceará abrangem as áreas de produção da Bacia Potiguar, e estão vinculadas ao Sistema Petrobras mediante a existência da Unidade de Negócios do Rio Grande do Norte e Ceará (UN-RNCE) que tem como objetivos:

- Procurar acumulações de petróleo e gás natural;

- Conduzir trabalhos de perfurações de poços visando, principalmente, a descoberta e exploração de acumulações de óleo e gás;
- Promover o desenvolvimento, a produção e o armazenamento de petróleo e gás natural, bem como entregar à refinação, ao transporte, e eventualmente, ao consumo do petróleo e do gás produzidos, além do processamento do gás natural.

Associados à UN-RNCE estão os ativos de produção:

- Ativo de Produção de Mossoró – ATP-MO
- Ativo de Produção do Alto do Rodrigues – ATP-ARG
- Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos – UTPF
- Ativo de Produção Mar – ATP-MAR

A UN-RNCE tem uma produção por dia da ordem de 85.000 barris de petróleo, sendo 73% oriundos de campos terrestres. A produção de gás natural é 3,5 milhões de m³/dia. A unidade no Rio Grande do Norte foi criada em 1976, quando teve início a produção no campo marítimo de Ubarana. O estado é atualmente o segundo maior produtor de petróleo do país e o primeiro na produção em terra.

Com orçamento da ordem de dois bilhões de Reais/ano, a Petrobras tem contribuído decisivamente para o crescimento do Rio Grande do Norte. De 1976 a 2004 foram investidos 13,7 bilhões de dólares nas atividades terrestres e marítimas do Rio Grande do Norte. A UN-RNCE possui certificações BS 8800 de Segurança Industrial e Saúde Ocupacional, ISO 14001 de Proteção ao Meio Ambiente e ISO 9000 nos principais processos produtivos.

Datas Marcantes

1943 – Início das atividades de pesquisa de petróleo na Bacia Potiguar.

1956 – Perfuração do primeiro poço no município de Grossos/RN.

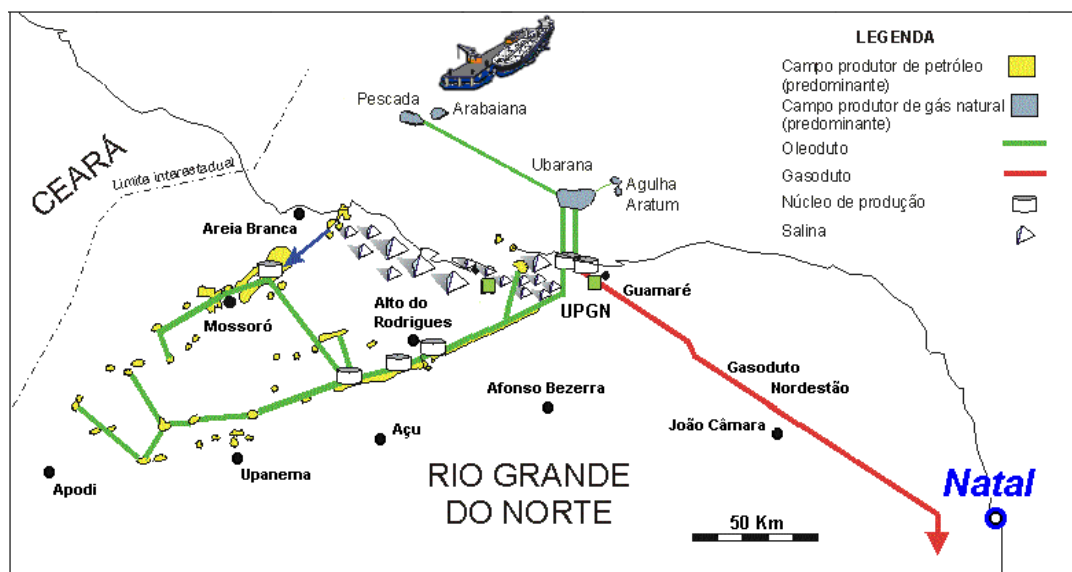
1973 – Descoberta do Campo de Ubarana/RN.

1976 – Início da produção do Campo de Ubarana/RN.

- 1976** – Descoberta do Campo de Xaréu/CE.
- 1979** – Descoberta do campo terrestre de Mossoró/RN.
- 1980** – Descoberta do campo terrestre de Fazenda Belém/CE.
- 1985** – Início de operação do gasoduto Nordesteão.
- 1985** – Descoberta do campo terrestre de Canto do Amaro (maior produtor terrestre do Brasil).
- 1999** – Início de operação do Gasoduto GASFOR.

2.3 Pólo Industrial de Guamaré

Localizado a 180 Km a noroeste de Natal, o Pólo de Guamaré recebe todo o petróleo e gás natural produzidos nos campos marítimos e terrestres da Bacia Potiguar. Nas modernas instalações industriais da unidade, são desenvolvidas as atividades de tratamento e processamento do petróleo e gás natural que serão transformados em produtos de consumo para o mercado.



Fonte: Petta et al. (1997)

Figura 2. Localização geográfica do Pólo de Guamaré.

O Pólo conta com um terminal de armazenamento e transferência de petróleo, três unidades de processamento de gás natural (UPGN), uma planta de produção de diesel, uma unidade de QAV, duas unidades experimentais de biodiesel e três estações de

tratamento de efluentes, que tratam a água que é separada do petróleo, antes de devolvê-la ao meio ambiente pelos emissários submarinos.

Datas Marcantes

- 1973** – Devido ao grande potencial de produção do campo de Ubarana, surge a necessidade de se construir uma Unidade Industrial de Processamento (futuro Pólo Industrial de Guamaré).
- 1983** – Início do funcionamento do Pólo Industrial de Guamaré.
- 1985** – Construção da primeira UPGN (Unidade de Processamento de Gás Natural).
- 1986** – Construção do terminal de armazenamento e transferência.
- 1992** – Construção de uma estação de tratamento de óleo e de uma estação de tratamento de efluentes.
- 1997** – Certificação ISO 9002 para o processo de produção de gás industrial e gás de cozinha.
- 1998** – Certificação ISO 9002 para o processo de produção de petróleo.
- 1999** – Início de operação da unidade de diesel.
- 2001** – Início de operação da nova unidade de diesel e da instalação da segunda UPGN.
- 2002** – Início da instalação da unidade de QAV – Querosene de Aviação.
- 2005** – Início de operação da unidade de QAV – Querosene de Aviação.
- 2005** – Início de operação da unidade experimental de Biodiesel.
- 2006** – Início da operação da UPGN III.

Descrição do Processo

No Pólo Industrial de Guamaré, o petróleo bruto do campo de Ubarana passa por um processo de separação com a finalidade de se recuperar o gás natural remanescente. É submetido, em seguida, a um tratamento térmico, objetivando a sua especificação em termos de teor de água e salinidade na ETO - GMR. O petróleo tratado segue para os tanques de carga da unidade de diesel.

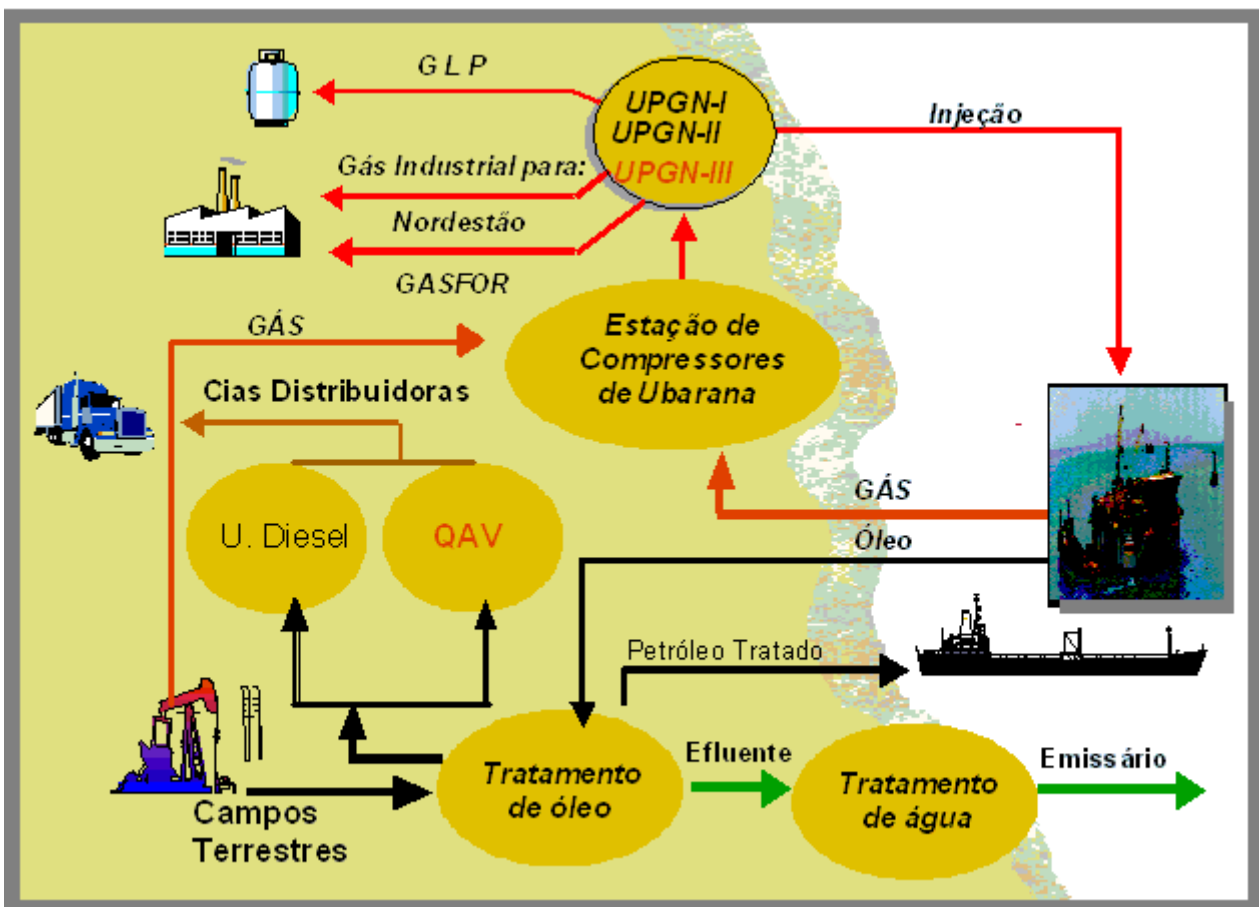


Figura 3. Macrofluxo do processo produtivo.

O petróleo bruto proveniente dos campos de terra é recebido em tanques de separação, com a finalidade de remover a água livre. Em seguida o petróleo é submetido a tratamentos térmico e eletrostático, com a finalidade de remover o restante da água, que está emulsionada. Parte do petróleo de terra tratado alimenta os tanques de carga da unidade de diesel e da unidade de QAV. A outra parte do petróleo dos campos terrestres, após tratamento, é entregue à TRANSPETRO para armazenamento, e posterior

transferência aos navios tanques, os quais efetuarão o transporte para as refinarias (ABAST) onde será transformado nos vários derivados como gasolina, diesel, óleo combustível e outros.

O petróleo bruto dos campos de Pescada e Arabaiana é recebido em um coletor de condensado (**slug-catcher**), responsável pela separação das fases gasosa e líquida. A fase gás é enviada para a ECUB (Estação de compressores de Ubarana), passando previamente por um tratamento para remoção dos compostos sulfurosos, prejudiciais aos processos subsequentes. A fase líquida do slug-catcher é tratada na Unidade de estabilização de condensado de Pescada e Arabaiana, onde através de tratamento térmico e quebra de pressão o gás natural remanescente é recuperado e a água é drenada para a estação de tratamento de efluentes. O petróleo tratado dos campos de Pescada e Arabaiana é, por fim, enviado para os tanques de carga das unidades de diesel e QAV.

O gás natural que chega ao Pólo industrial, proveniente dos campos marítimos e terrestres, é comprimido na Estação de Compressores de Ubarana (ECUB) para possibilitar o seu processamento nas Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN's).

Nas UPGN's o gás natural é processado utilizando-se os processos de recuperação de líquidos tais como: absorção refrigerada e turbo-expansão, com variações de temperatura e pressão, extraindo-se os seguintes produtos:

- Gás liquefeito de petróleo (GLP), conhecido como gás de cozinha, composto pelas frações intermediárias;
- Gás industrial, composto pelas frações leves e
- Gasolina natural composta pelas frações mais pesadas do gás.

O gás industrial produzido nas UPGN's é imediatamente injetado no gasoduto Guamaré - Cabo, denominado Nordesteão, para consumo nas indústrias do RN, PB e PE e no gasoduto Guamaré-Fortaleza, ou Gasfor, para consumo nas indústrias do Ceará.

O GLP é armazenado em esferas sendo transferido e faturado diariamente para as carretas transportadoras pertencentes aos clientes, ou através de dutos, cujo abastecimento é feito na área de carregamento.

A gasolina natural é enviada para as refinarias juntamente com o petróleo tratado dos campos terrestres.

Na Unidade de Diesel é produzido o óleo diesel utilizando o processamento do tipo destilação atmosférica. Depois de produzido, o óleo diesel é armazenado em tanques, sendo transferido diariamente para as carretas, pertencentes a TRANSPETRO, cujo abastecimento é realizado na área de carregamento. Na unidade de Diesel é também produzida a NAFTA e o RAT (Resíduo Atmosférico), que são enviados para as refinarias juntamente com o petróleo tratado dos campos terrestres.

Na unidade de QAV é produzido o diesel e querosene por destilação atmosférica. Depois de destilado, o querosene é tratado na unidade de tratamento cáustico regenerativo, onde é especificado o querosene de aviação (QAV). Depois de produzido, o QAV é armazenado em tanques e transferido para a BR Distribuidora através de duto ou por carretas. Depois de produzido, o óleo diesel é armazenado em tanques. A transferência da produção ocorre diariamente para a BR distribuidora através de duto ou para as carretas, pertencentes a TRANSPETRO, cujo abastecimento é realizado na área de carregamento. Na unidade de QAV também é produzido a NAFTA e o RAT (resíduo atmosférico), que são enviados para as refinarias juntamente com o petróleo tratado dos campos terrestres e marítimos.

3 *Fundamentação Teórica*

3.1 CONCEITOS E TERMINOLOGIA

Biodiesel

É um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo do óleo diesel mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente.

Ecodiesel

Combustível obtido da mistura de biodiesel e óleo diesel mineral, em proporções ajustadas de forma que a mistura resultante, quando empregada na combustão de motores diesel, minimize os efeitos nocivos ambientais.

As misturas Biodiesel/Diesel Mineral costumam receber um atributo em sua designação. O EcoDiesel B-20, por exemplo, corresponde a uma mistura contendo 20% em volume de biodiesel. O biodiesel puro é denominado de B-100.

3.2 CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DE UM COMBUSTÍVEL DIESEL

A viabilidade técnica de um combustível para motores diesel deve ser vista sob os seguintes aspectos:

Combustibilidade
Impactos ambientais das emissões
Compatibilidade ao uso
Compatibilidade ao manuseio.

A **combustibilidade** de uma substância, proposta como um combustível, diz respeito ao seu grau de facilidade em realizar a combustão no equipamento na forma desejada, na produção de energia mecânica mais adequada. Em motores diesel a combustibilidade relaciona-se às seguintes propriedades essenciais do combustível: poder calorífico e o índice de cetano. A viscosidade cinemática e a tensão superficial, pelo

fato de definirem a qualidade de pulverização na injeção do combustível, participam também como fatores de qualidade na combustão.

Os **impactos ambientais das emissões** constituem uma característica básica importante, pois a fauna e a flora precisam ser preservadas. O teor de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos, além da combustibilidade, são características importantes inerentes aos impactos das emissões.

A **compatibilidade ao uso** diz respeito à longevidade, não somente do motor como do seus entornos, representada pela lubricidade e pela corrosividade, sendo esta última, definida principalmente pelo teor de enxofre e pela acidez do combustível.

A **compatibilidade ao manuseio** diz respeito aos transportes, aos armazenamentos e distribuição do combustível, sendo a corrosividade, a toxidez e o ponto de fulgor as propriedades mais importantes.

As características físicas e químicas do biodiesel são semelhantes entre si, independentemente de sua origem, isto é, tais características são quase idênticas, independente da natureza da matéria-prima e do agente de transesterificação, se etanol ou metanol.

3.3 PROPRIEDADES FÍSICAS

Viscosidade e Densidade

As propriedades fluidodinâmicas de um combustível, importantes no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motores diesel), são a viscosidade e a densidade. Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível.

Afortunadamente, as propriedades fluidodinâmicas do biodiesel, independentemente de sua origem, assemelham-se às do óleo diesel mineral, significando que não é necessário qualquer adaptação ou regulagem no sistema de injeção dos motores.

Lubricidade

A lubricidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo uma função de várias de suas propriedades físicas, destacando-se a viscosidade e a tensão superficial.

Diferentemente dos motores movidos a gasolina, os motores a óleo diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, especialmente, em razão do funcionamento da bomba, exigindo que o líquido que escoar lubrifique adequadamente as suas peças em movimento.

Ponto de Névoa e de Fluidez

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoar livremente.

Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel variam segundo a matéria-prima que lhe deu origem, e ainda ao álcool utilizado na reação de transesterificação.

Ponto de Fulgor

É a temperatura em que um líquido torna-se inflamável em presença de uma chama ou faísca. Esta propriedade somente assume importância no que diz respeito à segurança nos transportes, manuseios e armazenamentos.

O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado, servindo inclusive para ser utilizado em embarcações.

Poder Calorífico

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. No caso de um combustível de motores, a queima significa a combustão no funcionamento do motor.

O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral.

Índice de Cetano

O índice de octano ou octanagem dos combustíveis está para motores do ciclo Otto, da mesma forma que o índice de cetano ou cetanagem está para os motores do ciclo Diesel. Portanto, quanto maior for índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão desse combustível num motor diesel.

O índice de cetano médio do biodiesel é 60, enquanto para o óleo diesel mineral a cetanagem situa-se entre 48 a 52, bastante menor, sendo esta a razão pelo qual o biodiesel queima muito melhor num motor diesel que o próprio óleo diesel mineral.

3.4 PROPRIEDADES QUÍMICAS

Teor de Enxofre

Como os óleos vegetais e as gorduras de animais não possuem enxofre, o biodiesel é completamente isento desse elemento. Os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente, ao motor e seus pertences.

Poder de Solvência

O biodiesel, sendo constituído por uma mistura de ésteres de ácidos carboxílicos, solubiliza um grupo muito grande de substâncias orgânicas, incluindo-se as resinas que compõem as tintas. Dessa forma, cuidados especiais com o manuseio do biodiesel devem ser tomados para evitar danos à pintura dos veículos, nas proximidades do ponto ou bocal de abastecimento.

3.5 NORMAS TÉCNICAS

Na Europa a normalização dos padrões para o biodiesel é estabelecida pelas Normas DIN 14214. Nos Estados Unidos a normalização emana das Normas ASTM D-6751.

As normas europeias e americanas determinam valores para as propriedades e características do biodiesel e os respectivos métodos para as determinações. Tais características e propriedades determinantes dos padrões de identidade e qualidade do biodiesel, contemplados pelas normas ASTM e DIN, são:

Ponto de Fulgor
Teor de água e Sedimentos
Viscosidade
Cinzas
Teor de Enxofre
Corrosividade
Número de Cetano
Ponto de Névoa
Resíduo de Carbono
Número de Acidez
Teor de Glicerina Total
Teor de Glicerina Livre
Temperatura de Destilação para 90% de recuperação.

Os métodos de análise para o biodiesel são os mesmos do diesel, com exceção do teor de glicerina total e livre.

No Brasil ainda não existe uma norma técnica própria para as especificações do biodiesel, fato este que tem retardado a homologação do combustível. Nas várias palestras e pronunciamentos realizados, a equipe da TECBIO, uma empresa especializada na produção do biodiesel, tem sugerido a adoção, mesmo que provisoriamente, de uma norma estrangeira, seja a DIN ou a ASTM para orientar a produção do biodiesel no Brasil.

A longa experiência da equipe da TECBIO – Tecnologias Bioenergéticas Ltda, inclusive com a utilização extensiva de biodiesel puro, produzido das mais distintas matérias primas, permite fazer os seguintes comentários sobre a questão das especificações para os ésteres lineares graxos, metílicos ou etílicos, para aplicação em motores do ciclo diesel:

Algumas características para o biodiesel requeridas nas normas, sob o ponto de vista prático e objetivo, são inócuas, servindo apenas para conferir os fatores de identidade do produto, para evitar indevidas adulterações. Desnecessário seria a determinação do teor de enxofre, se não fora as possibilidades de adulterações ou de contaminações de alguns tipos de matérias-primas, como óleos residuais de frituras e de esgotos, pois o óleo vegetal jamais contém enxofre. Seria também dispensada a determinação da viscosidade cinemática do biodiesel, pois a faixa de viscosidade do biodiesel,

- independentemente das matérias-primas de origem, enquadram-se na faixa de viscosidade dos óleos diesel oferecidos no mercado, e ademais, a lubricidade de qualquer biodiesel supera, em muito, a lubricidade do óleo diesel. Semelhantemente, o número de cetano do biodiesel, independentemente da matéria-prima de origem, sempre maior que 60, é muito superior ao índice de cetano dos melhores óleos diesel oferecidos no mercado, em média ao redor de 48.

- Não tem nenhum sentido, para o biodiesel, o valor da temperatura equivalente para destilar 90% do produto. Este teste é bastante válido para o óleo diesel do petróleo, cujas características dependem da distribuição dos hidrocarbonetos no produto. Para o biodiesel, obtido de grande parte de matérias-primas, chega a ser até impossível, a realização desse teste, uma vez que, nas temperaturas elevadas do teste, o produto se polimeriza ou se decompõe, invalidando os resultados.
- O ponto de névoa, no Brasil, não tem importância, uma vez que o país não experimenta temperaturas ambientais que possam solidificar o biodiesel, e ademais, a previsão de curto e médio prazo, é a utilização do biodiesel em mistura com óleo diesel mineral, na proporção máxima de 20%.
- Enfim, o biodiesel quando adequadamente produzido, sempre deve superar as especificações contidas nas normas, que encontram a sua maior utilidade, com instrumento de fiscalização contra adulterações do produto.

Outrossim, são muito importantes para o biodiesel, a realização e cumprimento das seguintes especificações:

Água e Sedimentos

Cinzas

Glicerina Total e Livre

Resíduo de Carbono

Acidez

Corrosividade.

Em princípio, e a experiência prática demonstra que a corrosividade do biodiesel neutro é zero, e que, com acidez elevada o biodiesel apresenta-se como corrosivo, existindo uma correlação entre o número de acidez e a corrosividade.

Por outro lado, em certas circunstâncias, existem conveniências práticas e econômicas em direcionar o processo de produção de biodiesel, de forma que resulte um produto com número de acidez consideravelmente elevado, comprometendo a sua

corrosividade na forma pura (B-100). No entanto, diluindo-se o diesel mineral com esse biodiesel ao nível de até 20%, a corrosividade poderá ajustar a um valor da corrosividade aceitável, e nestes casos, sugere-se que teste de corrosividade à lâmina de cobre seja realizado, não com o biodiesel puro, mas com a mistura biodiesel/diesel mineral.

Portanto, torna-se importante ressaltar que, sob o ponto de vista objetivo, o teste da corrosividade deve ser feito nas condições de uso do combustível, isto é, utilizando como amostra a mistura biodiesel – diesel mineral, na proporção em que for empregada.

Também, pelas mesmas razões, o limite aceitável para o número de acidez do biodiesel deva ser relacionado com a proporção de incorporação do biodiesel ao diesel, compondo o combustível. O fator que deverá ser utilizado para o balizamento dos níveis limites de acidez deverá ser a corrosividade das misturas, e até mesmo com a viscosidade.

3.6 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Fontes de matérias-primas

As matérias-primas para a produção de biodiesel podem ter as seguintes origens:

Óleos Vegetais

Gorduras de Animais

Óleos e Gorduras Residuais

Óleos Vegetais

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicéridicos, podem ser transformados em biodiesel. Dessa forma, poderiam constituir matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço do algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga da mamona, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente

de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas.

Os chamados óleos essenciais constituem uma outra família de óleos vegetais, não podendo ser utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel. Tais óleos são voláteis, sendo constituídos de misturas de terpenos, terpanos, fenóis, e outras substâncias aromáticas. No entanto, vale a pena ressaltar que uma grande parte dos óleos essenciais pode ser utilizada, *in natura*, em motores diesel, especialmente em mistura com o óleo diesel mineral e/ou com o biodiesel. Constituem exemplos de óleos essenciais, o óleo de pinho, o óleo da casca de laranja, o óleo de andiroba, o óleo de marmeleiro, o óleo da casca da castanha de caju (LCC) e outros óleos que encontram-se originalmente impregnando os materiais ligno-celulósicos como as madeiras, as folhas e as cascas de vegetais, com a finalidade de lubrificar suas fibras.

Gorduras Animais

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes às dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicéridicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol.

Tabela 1: Ácidos graxos predominantes em óleos e gorduras.

Óleo de Soja: Ácido Oléico	Óleo de Babaçu: Ácido Laurídico	Sebo Bovino: Ácido Esteárico
-------------------------------	------------------------------------	---------------------------------

Portanto, as gorduras de animais, pelas suas estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais fixos, também podem ser transformadas em biodiesel.

Constituem exemplos de gorduras de animais, possíveis de serem transformados em biodiesel, o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outras matérias graxas de origem animal.

Óleos e Gorduras Residuais

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais.

As possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são:

- As lanchonetes e as cozinhas industriais, comerciais e domésticas, onde são praticadas as frituras de alimentos;
- As indústrias nas quais processam frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, tubérculos, salgadinhos, e várias outras modalidades de petiscos;
- Os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, possível de extrair-se óleos e gorduras;
- Águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias, como as indústrias de pescado, de couro, etc.

Os óleos de frituras representam um potencial de oferta surpreendente, superando, as mais otimistas expectativas. Tais óleos têm origem em determinadas indústrias de produção de alimentos, nos restaurantes comerciais e institucionais, e ainda, nas lanchonetes.

Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados (produção > 100 kg/mês), revela um valor da oferta brasileira superior à 30.000 toneladas anuais.

Também é surpreendente o volume ofertado de sebo de animais, especialmente de bovinos, nos países produtores de carnes e couros, como é o caso do Brasil. Tais matérias-primas são ofertadas, em quantidades substantivas, pelos curtumes e pelos abatedouros de animais de médio e grande porte.

3.7 CADEIA PRODUTIVA DE BIODIESEL

Insumos de produção

Oleaginosas

A disponibilidade das fontes agrícolas para a produção do biodiesel varia de acordo com o clima e as condições das regiões de produção. A produção de óleo vegetal por hectare plantado é função da produtividade e do conteúdo de óleo de cada espécie. O Brasil apresenta reais condições para se tornar um dos maiores produtores de biodiesel do mundo, por dispor de solo e clima adequados ao cultivo de oleaginosas. Parte dessa área não é favorável ao plantio de gêneros alimentícios.

A área plantada necessária para atender ao percentual de mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é estimada em 1,5 milhões de hectares, o que equivale a 1% dos 150 milhões de hectares disponíveis para a agricultura no Brasil, não incluídas aqui as regiões ocupadas por pastagens e florestas.

Existem várias oleaginosas que podem ser usadas na fabricação de biodiesel. As principais são: mamona, babaçu, colza, dendê, nabo-forrageiro, soja, algodão, girassol, amendoim, canola, gergelim, palma, etc. Além das oleaginosas, existem outras matérias-primas que podem ser utilizadas, tais como: sebo, óleo de fritura, algas e esgoto. Dessas, destaca-se o sebo, por sua conversão em biodiesel ser total e o Brasil ter um dos maiores rebanhos bovinos do mundo. A palma (dendê) é a matéria-prima com maior produção de óleo por hectare de área plantada. A soja apresenta um rendimento de óleo por hectare inferior, quando comparada às demais alternativas. A mamona apresenta boa produtividade, mas ainda é vista com restrição, dadas algumas características químicas de seu óleo, que dificultam a produção de um biodiesel especificado e ao alto preço do óleo de mamona no mercado internacional.

- a) soja: a produção de óleo de soja é a mais desenvolvida, representando, aproximadamente, 90% do total do óleo produzido no Brasil, o que se traduz em diversos ganhos de logística e redução de custos no uso dessa

matéria-prima. O teor de óleo no grão é de cerca de 19%, servindo para a alimentação humana. Aproximadamente, 25% da produção de óleo de soja é exportada. O farelo é composto de proteína e serve, principalmente, para a alimentação bovina;

- b) mamona: a mamona é uma planta originária da África. Possui espécies diferentes e suas sementes têm alto teor de óleo ($\approx 48\%$). Sua produtividade em condições adequadas alcança valores em torno de 1.500kg/ha em cultivo de sequeiro, embora a média de produtividade nacional situe-se abaixo de 500kg/ha, devido à baixa adoção de tecnologia apropriada. Sob irrigação, ainda não se dispõem de sólidas informações de pesquisa de campo, mas estima-se que a produtividade possa atingir entre 2.500 e 3.500kg/ha. A capacidade de resistência à seca é uma das principais características da mamoneira e motivo para seu cultivo na região Semi-Árida do Nordeste. A cultura exige pelo menos 500 mm de chuva nas fases de crescimento e floração para que atinja produtividade satisfatória. No Brasil, a produção está concentrada principalmente na região Semi-Árida da Bahia, que responde por 90% do total produzido no País (147 mil toneladas, em 2002). A produção mundial é de 1,15 milhão de toneladas de bagas. A grande maioria das lavouras de mamona no Nordeste é conduzida por agricultores familiares, que costumam consorciar a lavoura com culturas alimentícias (principalmente o feijão), aumentando a segurança alimentar do produtor e diversificando sua renda;
- c) palma (dendê): a palma, de grande significado comercial, é a oleaginosa mais produtiva do mundo, chegando a atingir 5 mil kg de óleo/ha plantado. Em larga escala é plantada na Malásia e na Indonésia, sendo de cultura perene, ao contrário da soja e algumas outras oleaginosas. A plantação começa a produzir a partir do terceiro ano, atingindo o rendimento máximo na idade de 7 a 12 anos e mantendo-se produtivos por até 25 anos. Os cachos, que pesam de 20 a 30 kg, cada um, contêm

de mil a três mil frutas que podem ser colhidas em intervalos de 7 a 10 dias ao longo da vida econômica da palma;

- d) Girassol: em conjunto com o crescimento do consumo de óleo de girassol no País, está crescendo também a demanda pela semente entre as esmagadoras do Centro-Oeste e do interior do estado de São Paulo. Mundialmente, observa-se que em 2001/2002 o consumo do óleo de girassol (22.076 t métricas) é maior que a produção (21.884 t métricas), o que reflete uma carência desse produto no mercado.

Álcool

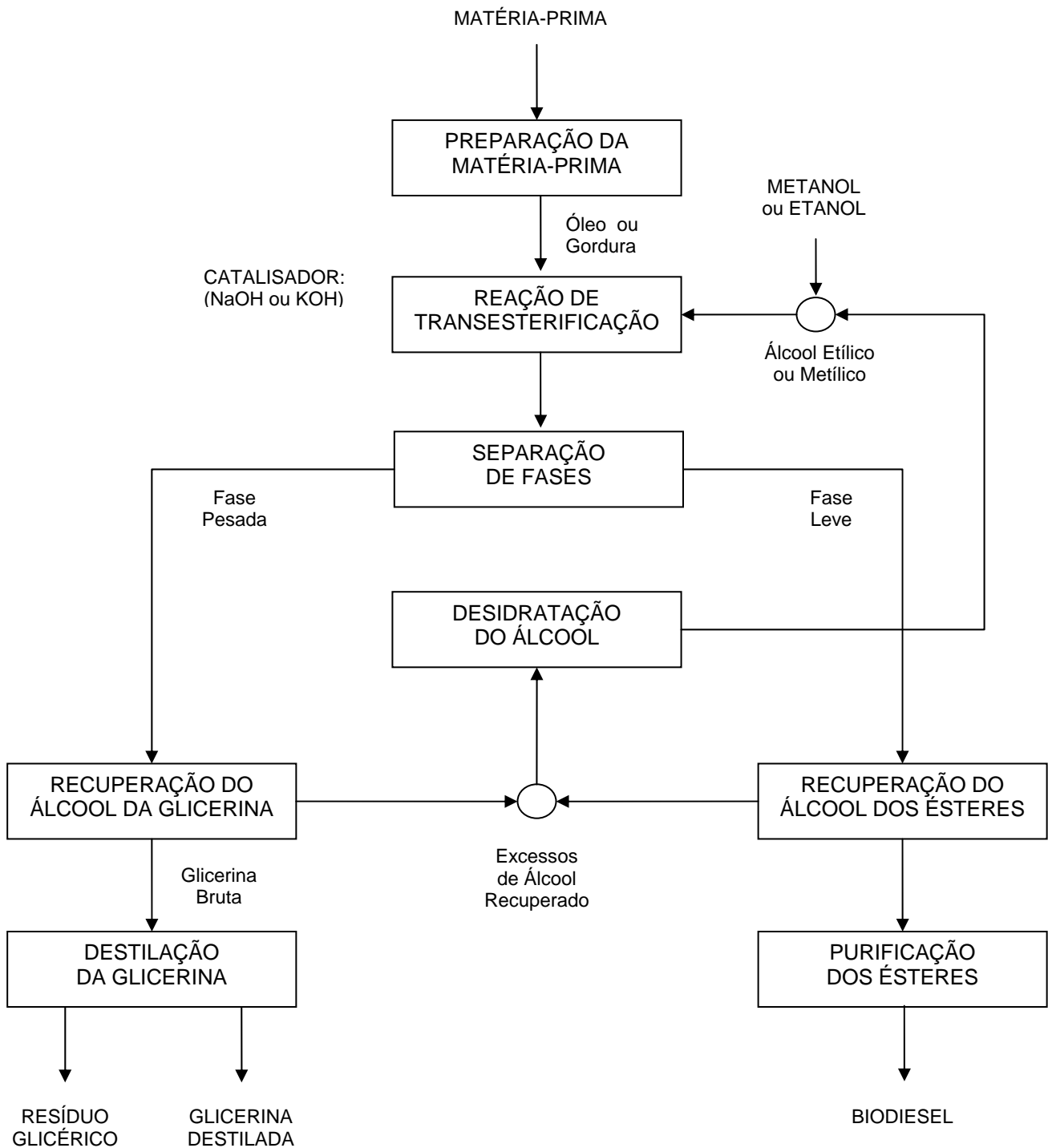
Os álcoois empregados no processo de transesterificação usualmente são metanol e etanol. A tecnologia de produção do biodiesel por via metílica está consolidada, enquanto a via etílica está em fase de desenvolvimento, principalmente devido à abundância de etanol no Brasil.

A produção hoje de etanol está em torno de 14 milhões de m³/safra, sendo que a capacidade instalada é de, aproximadamente, 16,7 milhões de m³, por conseguinte, a disponibilidade de álcool etílico não representa restrição à implantação do biodiesel no País. Já a produção de metanol é insuficiente para atender ao mercado interno brasileiro, havendo necessidade de importação. A produção de biodiesel por meio do metanol poderá incrementar a dependência brasileira desse produto, pelo menos a curto prazo, dado que o aumento da capacidade produtiva levaria ainda alguns anos.

3.8 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Rota dos processos

O processo de produção de biodiesel, partindo de uma matéria-prima graxa qualquer, envolve as etapas operacionais mostradas no fluxograma adiante exposto.



A seguir serão comentadas, de forma sumária, as etapas de produção de biodiesel, enquadradas na rota apresentada no fluxograma mostrado anteriormente.

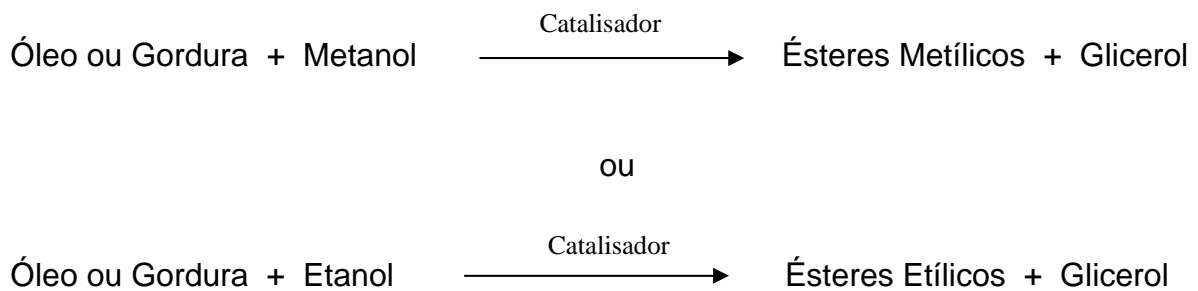
Preparação da matéria-prima

Os procedimentos concernentes à preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão.

Em princípio, necessário se faz que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria-prima.

Reação de transesterificação

A reação de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constituem o biodiesel. A reação pode ser representada pela seguinte equação química:



A primeira equação química representa a reação de conversão, quando se utiliza o metanol (álcool metílico) como agente de transesterificação, obtendo-se, portanto, como produtos os ésteres metílicos que constituem o biodiesel, e o glicerol (glicerina).

A segunda equação envolve o uso do etanol (álcool etílico), como agente de transesterificação, resultando como produto o biodiesel ora representado por ésteres etílicos, e a glicerina.

Ressalta-se que, sob o ponto de vista objetivo, as reações químicas são equivalentes, uma vez que os ésteres metílicos e os ésteres etílicos têm propriedades equivalentes como combustível, sendo ambos, considerados biodiesel.

As duas reações acontecem na presença de um catalisador, o qual pode ser o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), usados em diminutas proporções. A diferença entre eles, com respeito aos resultados na reação, é muito pequena. No Brasil o hidróxido de sódio é muito mais barato que o hidróxido de potássio.

Sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é muito mais vantajosa que a reação via etanol. O quadro comparativo, apresentado a seguir, evidencia as vantagens da rota metílica sobre a rota etílica.

Tabela 2: Comparação das rotas metílica e etílica

QUANTIDADES E CONDIÇÕES USUAIS MÉDIAS APROXIMADAS	ROTAS DE PROCESSO	
	Metílica	Etílica
Quantidade consumida de álcool por 1.000 litros de biodiesel	90 kg	130 kg
Preço médio do álcool, US\$/kg	190	360
Excesso recomendado de álcool, recuperável, por destilação, após reação	100%	650%
Temperatura recomendada de reação	60 °C	85 °C
Tempo de reação	45 minutos	90 minutos

No Brasil, atualmente, a rota etílica oferece vantagens em virtude da disponibilidade desse álcool em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, podem influenciar numa decisão. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, quando este álcool é obtido de derivados do petróleo, no entanto é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando essa suposta vantagem ecológica, pode desaparecer. Em todo o mundo o biodiesel tem sido obtido via metanol.

Separação de fases

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

A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada de álcool, utilizado em excesso, de água, e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de álcool e de impurezas.

Recuperação do álcool da glicerina

A fase pesada, contendo água e álcool, é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta esses constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado.

Recuperação do álcool dos ésteres

Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual é recuperado da fase mais leve, liberando para as etapas seguintes, os ésteres metílicos ou etílicos.

Desidratação do álcool

Os excessos residuais de álcool, após os processos de recuperação, contém quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação.

No caso da desidratação do metanol, a destilação é bastante simples e fácil de ser conduzida, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande e, ademais, inexistente o fenômeno da azeotropia para dificultar a completa separação.

Diferentemente, a desidratação do etanol, complica-se em razão da azeotropia, associada à volatilidade relativa não tão acentuada como é o caso da separação da mistura metanol – água.

Purificação dos ésteres

Os ésteres deverão ser lavados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel.

Destilação de glicerina

A glicerina bruta, emergente do processo, mesmo com suas impurezas convencionais, já constitui um sub-produto vendável. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização da glicerina purificada, quando o seu valor é realçado.

A purificação da glicerina bruta é feita por destilação à vácuo, resultando um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada.

O produto de calda da destilação, ajustável na faixa de 10 – 15 por cento do peso da glicerina bruta, que pode ser denominado de “glicerina residual”, ainda encontra possíveis aplicações importantes, as quais estão sendo pesquisadas na TECBIO – Tecnologias Bioenergéticas Ltda., e cujos resultados estão sendo considerados por demais promissores.

3.9 MERCADO DO BIODIESEL

O mercado de biodiesel no Brasil ainda é incipiente, havendo apenas experiências pilotos de produção e utilização em frotas cativas. Formalmente, ainda não existe este mercado, todavia o País tem grande potencial para desenvolver um mercado para o biodiesel semelhante ao do álcool. Há um enorme potencial para que, nos próximos anos, ocorra o crescimento do biodiesel no Brasil, semelhante ao que aconteceu com o álcool

na década de 80, dadas as suas características como fonte de energia renovável, o que levará à geração de empregos e renda em áreas rurais, além de benefícios ambientais.

Vislumbram-se, principalmente, dois segmentos de mercado: um de aditivos e misturas de até 30% (experiência europeia) de biodiesel ao diesel mineral para a comercialização em postos de distribuição, onde é necessário atender as normas da ANP; e outro, principalmente para frotas cativas, para as quais não é obrigatório o total atendimento às especificações da ANP. Além de assegurar o suprimento interno, o Brasil é um potencial exportador do combustível, já utilizado comercialmente nos Estados Unidos e em países da União Europeia.

As principais características do biodiesel são:

- a) boa lubricidade, o que pode destacá-lo como um componente de ajuste da lubricidade do diesel, tendo a vantagem de ser um combustível. Com a tendência de redução nos teores de enxofre, que tem características lubrificantes, no diesel, o biodiesel apresenta-se como potencial solução;
- b) apresenta boas características em relação ao índice de cetano e ao ponto de fulgor;
- c) caso a mistura de éster metílico com diesel exceda a 30%, pode apresentar problemas de *performance* a baixas temperaturas;
- d) apresenta menor estabilidade em relação ao diesel;
- e) não apresenta problemas de poluição pela ausência de enxofre;
- f) quando produzido a partir do óleo de soja, apresenta problemas em relação ao índice de iodo;
- g) quando produzido a partir do etanol é neutro em relação à emissão de CO₂ para a atmosfera;

- h) produz maior emissão de NO₂ em relação ao diesel, pela maior presença de oxigênio no biodiesel;
- i) existe um potencial para o uso do biodiesel como base sintética para lubrificantes, com alto valor agregado, mas com mercado restrito.

Aspectos de qualidade e adequação ao uso automotivo

Segundo Pinguelli (apud TOLMASQUIM, 2003):

Os fabricantes europeus de motores apóiam a mistura de 5% de biodiesel ao diesel mineral. A garantia para o uso da mistura de até 30% é oferecida por muitos fabricantes, sendo que na Alemanha a garantia é oferecida para o uso do biodiesel puro pela VW, Audi, Seat, Skoda, PSA, Mercedes, Caterpillar e Man que garantem alguns modelos.

Essa garantia é para a rota metílica e, principalmente, para a colza, como matéria-prima. Alegam os fabricantes de veículos e sistemas de injeção que, para outras oleaginosas e pela rota etílica, são necessários testes nos motores, mesmo para uma adição de 5%.

Desenvolvimento do biodiesel para uso automotivo

Um combustível adequado para motores de combustão interna provocada por compressão deve apresentar características específicas como, por exemplo, possuir ótima qualidade de ignição, de maneira que se inicie a combustão no momento correto, para o melhor aproveitamento da energia disponível. Além disso, o combustível deve-se vaporizar completamente no interior da câmara de combustão, para que possa ser corretamente misturado ao ar e queimado de forma limpa e completa, proporcionando bom desempenho do motor e redução de emissões de poluentes e formação de resíduos, depósitos e cinzas. Finalmente, o combustível não deve ser corrosivo nem possuir água e sedimentos de forma que venha a causar o mínimo desgaste possível no motor.

Outro ponto importante é a estabilidade térmica e a oxidação. Os desenvolvimentos recentes nos projetos de motores diesel (maiores temperaturas e pressões) e nos combustíveis (redução de enxofre e de aromáticos) aumentaram a preocupação quanto à estabilidade do combustível. Um combustível menos estável tenderá a formar partículas de oxidação que serão depositadas no sistema de injeção, prejudicando o bom funcionamento dos injetores e, conseqüentemente, a combustão, aumentando os níveis das emissões gasosas e da fumaça. Não existem ainda dados suficientes na literatura para uma avaliação confiável do biodiesel quanto a esse aspecto, mas é uma característica do biodiesel que deve ser mais bem estudada e é um motivo de preocupação por parte dos fabricantes de veículos e de sistemas de injeção.

A estocagem longa favorece o envelhecimento natural de combustíveis, o que propicia o aparecimento de sedimentos de origem química que contribuem para sujar os filtros do motor. Esse envelhecimento natural do óleo diesel é influenciado pela presença de microorganismos que se multiplicam na presença de água, que possui uma maior solubilidade em biodiesel do que em óleo diesel de petróleo, tendendo a agravar esse problema. Não se deve esquecer que o biodiesel é um solvente natural, portanto, pode causar a degradação de certos tipos de compostos elastoméricos. Deve-se ter a precaução de testar todos os componentes elastoméricos no sistema de combustível, principalmente mangueiras e selo da bomba de combustível.

Existem controvérsias na literatura sobre o teor ideal de biodiesel em uma mistura com óleo diesel. Nos Estados Unidos, na maior parte dos testes realizados, utilizou-se de uma mistura composta de 20% em volume de biodiesel e 80% de óleo diesel de petróleo. No ano 2000, os principais fabricantes de sistemas de injeção eletrônica (Bosch, Denso, Delphi, Stanadyne) divulgaram um documento conjunto, que indicava um limite máximo de 5% em volume para misturas de biodiesel em óleo diesel, para manutenção da garantia dos sistemas de injeção sem necessidade de alteração dos projetos.

No Brasil, as montadoras tendem a manter a garantia para misturas de até 5%, sem que sejam necessárias adaptações nos componentes com materiais elastoméricos. Em decorrência dessas restrições técnicas, as discussões sobre o assunto apontam para a adoção progressiva de biodiesel no diesel mineral, alcançando 5% de teor, até 2009,

em todo o Brasil e mantendo-se estável a partir de então. O desenvolvimento desse segmento requer a especificação do biodiesel para a comercialização, o que depende da realização de testes reconhecidos pelas montadoras e pela ANP.

Segmento de mercado para frotas cativas

Este segmento apresenta-se como forte indutor da adoção do biodiesel no País, pois a sua efetiva implementação depende apenas da disposição dos agentes interessados no negócio. Já existem notícias de planos de adoção do B20 nas locomotivas da América Latina Logística, bem como da intenção de governos e universidades, por exemplo, a Universidade de São Paulo (USP), em utilizar biodiesel em suas frotas.

Outros interessados em adotar o biodiesel em tratores e equipamentos agrícolas são os produtores de soja, que poderiam ampliar a produção de farelo de soja e, concomitantemente, reduzir seus gastos com combustíveis e óleos lubrificantes. Cabe mencionar que o segmento de mercado agropecuário representa cerca de 21% do mercado de diesel, com um consumo de 6 milhões m³/ano, enquanto o segmento ferroviário possui uma demanda de, aproximadamente, 600 mil m³/ano. Também existe a possibilidade de utilizá-lo nos geradores de energia elétrica para pequenas comunidades na Região Norte, pois grande parte do diesel consumido nessa região tem o preço extremamente alto devido às grandes distâncias das refinarias.

Previsão de mercado de biodiesel no Brasil

Novamente, comparando o biodiesel com o álcool etílico carburante, cujo mercado produtor sofre intensa competição e influência do mercado mundial de açúcar, pode-se considerar que a oferta de biodiesel para o mercado interno será muito influenciada pela demanda e pelo preço das oleaginosas no mercado internacional, podendo haver desabastecimento ou sobreoferta interna em função do comportamento do mercado mundial. A fixação de percentuais firmes e obrigatórios de biodiesel para misturas com o diesel mineral poderá suscitar grandes distorções nas relações de oferta/demanda,

exigindo a imobilização de estoques consideráveis para garantir a especificação do produto.

Co-produtos e mercados

Os co-produtos resultantes do processo de produção do biodiesel são representativos em termos de volume e valor e, portanto, são importantes para viabilizar economicamente o programa. A glicerina situa-se como o principal co-produto, sendo comum a todas as rotas de produção de biodiesel, independente da oleaginosa e do álcool utilizado. Os demais co-produtos dependem da oleaginosa utilizada.

Glicerina

O co-produto de maior valor agregado é a glicerina, cuja comercialização pode ser decisiva para a viabilidade econômica da produção de biodiesel. Para cada 100 kg de biodiesel produzido, são gerados, aproximadamente, 10 kg de glicerina. Os principais usos da glicerina são na produção de cosméticos, sabão e fármacos ($\approx 30\%$), poligliceróis ($\approx 15\%$), resinas ($\approx 8\%$), produtos de alimentação (8%), tabaco (5%), filmes de celulose (5%), outros (explosivos, ésteres etc.), totalizando um consumo mundial de, aproximadamente, 750 mil t/ano. Cabe ressaltar que essas são as aplicações para um mercado, onde o valor da glicerina era da ordem de 1.000 US\$/t. Embora seja prevista uma grande redução do preço desse co-produto, o aumento da oferta a preços substancialmente mais baixos poderá abrir novas oportunidades para a sua aplicação, dado que a simples implantação da mistura B5 no Brasil implicará num aumento da produção de glicerina de cerca de 200 mil t/ano, o que representaria, aproximadamente, 27% do consumo mundial atual.

Co-produtos do biodiesel produzido a partir da semente de mamona

O principal co-produto resultante da extração do óleo da semente de mamona é a torta, composta pela casca e pela polpa. A casca serve como fertilizante para a agricultura por sua riqueza em nitrogênio e propriedade em controlar nematóides de solo, isto é, pequenos organismos que atacam raízes e plantas.

Atualmente, a polpa da mamona não pode ser utilizada em ração para animais, devido à presença de substâncias tóxicas como: a proteína ricina, o alcalóide ricinina e uma proteína alergênica. Acredita-se que seja possível desintoxicar a polpa e torna-la um produto de alto valor comercial.

A torta de mamona também pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de aminoácidos, colas, inseticidas, tintas, fio de nylon, plásticos (utilizados no interior de veículos e pára-choque), espumas e vidros à prova de bala; na aviação e para a pulverização de automóveis.

Co-produtos do biodiesel produzido a partir do grão de soja

O Brasil é o maior exportador mundial de farelo de soja e o segundo maior exportador de óleo de soja. União Européia, Rússia, Leste Europeu e Japão são os maiores importadores de farelo de soja. O crescimento das exportações desse farelo indica o potencial de aumento do processamento de soja em razão da atratividade do mercado. Essa tendência é acentuada pela substituição do uso de farinha de carne pelo farelo de soja, como ingrediente de rações para a Europa que, em razão de síndrome da “vaca louca”, manterá o produto em alta demanda. Ainda é previsto o aumento do consumo de carne suína e de frango, ambos alimentados com ração à base de soja.

3.10 ASPECTOS SOCIAIS E AMBIENTAIS

Devem ser considerados aspectos relativos a todas as etapas do processo produtivo, iniciando-se pelo cultivo da oleaginosa (preparação do solo, irrigação, herbicidas, etc.), até a produção/comercialização. Além de reduzir a dependência das importações de óleo diesel, o uso do biodiesel contribuirá para a redução da emissão de gases poluentes pelo menor uso de combustíveis poluentes e proporcionará a obtenção de créditos de carbono, sob o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), no âmbito do Protocolo de Kyoto.

Emissões

As emissões do motor a diesel estão ligadas à qualidade da queima obtida. A combustão nos motores do ciclo diesel é iniciada pela auto-ignição das gotículas de óleo diesel injetadas no motor e, por essa razão, é bastante complexa. Várias propriedades do óleo diesel influenciam na combustão e, por conseguinte, nos produtos da combustão incompleta.

O teor de enxofre, por exemplo, influencia de maneira direta as emissões de materiais particulados do motor. O biodiesel é praticamente isento de compostos de enxofre, bem como de compostos aromáticos, e contém, aproximadamente, 11% de oxigênio em peso. Essas características indicam um potencial de redução nas emissões de gases poluentes e de produtos carcinogênicos. A utilização de misturas de biodiesel e óleo diesel levam à redução das emissões de materiais particulados e de poliaromáticos, mas proporcionam um aumento dos teores de óxidos de nitrogênio.

Quanto aos fatores ambientais do biodiesel, o principal impacto positivo seria a redução das emissões de CO₂, devido à substituição de combustível fóssil (diesel) por um renovável (biodiesel). Pode-se considerar como possibilidade de impacto negativo, o efeito danoso aos ecossistemas causado pela prática das queimadas e desmatamento, como também o uso intensivo de água nos processos de irrigação, práticas inadequadas de monocultura e utilização de agrotóxicos, mas isso depende muito das práticas agrícolas utilizadas.

Benefícios ambientais globais relacionados com o ganho potencial no mercado de carbono: Projetos de MDL

Em termos de emissões atmosféricas, sabe-se que a mistura biodiesel – diesel e/ou biodiesel puro (B100) e os seus processos produtivos emitem menos SO_x, CO₂ e particulados, e mais NO₂, entretanto, esta análise deve considerar todo o ciclo de vida, não se restringindo somente ao uso final do produto.

Deve-se considerar a possibilidade de inserção da produção de biodiesel nos MDL devido à:

- a) substituição de diesel por misturas com biodiesel;
- b) plantação de oleaginosas, como dendê e babaçu.

A contribuição líquida do biodiesel para a evolução de CO₂ em todo o ciclo, já cancelados os efeitos de fixação e liberação de carbono pela planta, processos e produtos, está representada por:

- a) aumento no CO₂ atmosférico pelo uso de combustíveis fósseis e insumos na produção agrícola/industrial das oleaginosas e do biodiesel;
- b) redução na taxa de liberação de CO₂ pela substituição do diesel por biodiesel e/ou misturas deste.

A contabilização dos créditos de carbono deverá levar em conta que:

- a) o total de emissões pelo uso do diesel em veículos automotores é cerca de 3 kg de CO₂/litro de diesel;
- b) o CO₂ produzido na queima do biodiesel é o que foi retirado da atmosfera pela oleaginosa;
- c) como as emissões líquidas na produção das oleaginosas e do diesel são muito variáveis, pois dependem da quantidade de óleo contido na oleaginosa e de outros fatores, tais como, tipo de energia da planta de produção de biodiesel, origem dessa energia (hidroelétrica ou termoelétrica), assumimos um preço de 1 kg de CO₂/ litro de diesel, que é um valor bastante conservador.

Questões sociais: geração e qualidade de empregos

A geração de empregos, principalmente na agricultura, é um dos principais objetivos do Programa de Biodiesel do Governo Federal. Isso se deve à matéria-prima necessária para sua produção: oleaginosas vegetais. Assim, se o Programa de Biodiesel se efetivar, a tendência é a criação de milhares de empregos. Entretanto, é preciso tomar cuidado, pois dependendo da oleaginosa usada, o nível de mecanização praticado na agricultura pode inviabilizar esse objetivo. Mamona e dendê são exemplos de oleaginosas, cuja produção é intensiva em mão-de-obra. Já a soja é o exemplo de uma cultura com um nível de mecanização muito alto.

4 *Atividades realizadas*

4.1 ATIVIDADES PROPOSTAS

- ✓ Acompanhamento da montagem final da Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Semente;
- ✓ Acompanhamento da pré-operação e partida da Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Semente;
- ✓ Acompanhamento dos processos de produção de biodiesel das Unidades Experimentais (Rota Semente e Rota Óleo);
- ✓ Desenvolvimento de planilhas eletrônicas para o controle de insumos e produtos das Unidades Experimentais (Rota Semente e Rota Óleo);

4.2 ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

- ✓ Acompanhamento da montagem final da Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Semente;
- ✓ Acompanhamento da pré-operação e partida da Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Semente;
- ✓ Acompanhamento dos processos de produção de biodiesel das Unidades Experimentais (Rota Semente e Rota Óleo);
- ✓ Desenvolvimento de planilhas eletrônicas para o controle de insumos e produtos das Unidades Experimentais (Rota Semente e Rota Óleo);
- ✓ Acompanhamento da simulação do processo da Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Semente no Simulador PRO-II;
- ✓ Participação na Análise de Risco para a utilização do biodiesel em gerador de vapor;
- ✓ Visita Técnica.

As principais atividades realizadas foram o acompanhamento dos processos de produção de biodiesel e o desenvolvimento de planilhas eletrônicas para o controle de insumos e produtos das Unidades Experimentais (UEB). As atividades desenvolvidas serão explicadas a seguir.

4.3 UNIDADES EXPERIMENTAIS DE BIODIESEL (UEB's)

O Pólo Industrial de Guamaré possui duas unidades experimentais de biodiesel – Rota Óleo e Rota Semente – sendo distinguidas pelas rotas que cada uma utiliza para o processo de obtenção do biocombustível. Atualmente a oleaginosa utilizada nas unidades tem sido a mamona, podendo também, ser utilizadas outras matérias-primas graxas.

Durante o período de estágio, acompanhou-se a montagem final e a pré-operação e partida da Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Semente com o objetivo de se conhecer melhor o funcionamento dos equipamentos existentes na mesma e deixá-los nas condições ideais de processo.

A seguir, serão relatadas as rotas de fabricação de biodiesel das Unidades Experimentais de Biodiesel (UEB's).

4.3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL DE BIODIESEL – ROTA ÓLEO

A matéria-prima graxa utilizada para a obtenção de biodiesel é o óleo de qualquer oleaginosa, denominando desta forma a rota de fabricação como **ROTA ÓLEO**.



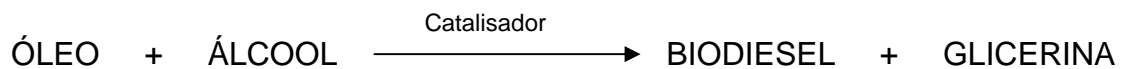
Figura 4. Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Óleo

A capacidade atual de produção da unidade é de 600 litros de biodiesel ao dia.

Nesta unidade, a fabricação de biodiesel se dá através da reação entre o óleo de mamona (matéria-prima graxa) com o metanol – CH_3OH (álcool) na presença de Metilato de Sódio – NaOCH_3 (catalisador).

Inicialmente, o processo se dá pelo bombeio do óleo de mamona e metanol (CH_3OH) para o reator de mistura 4800-01A.

Após o bombeamento destes reagentes, a agitação é promovida e o catalisador (NaOCH_3) é adicionado para que a reação ocorra. A reação que representa a conversão do óleo em biodiesel pode ser escrita como:



A essa reação dá-se o nome de **REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**, que consiste da etapa de conversão, propriamente dita, do óleo em ésteres metílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel.

Depois de cinco minutos, tempo esse necessário para que a reação seja completa, os produtos são alinhados para o decantador, para que ocorra a separação da glicerina formada durante a reação para a obtenção do biodiesel. A separação da glicerina e do biodiesel se dá pela diferença de densidade e dura cerca de seis horas.

Após a decantação, a glicerina é drenada para os vasos 4800-04/05 e o biodiesel contido no reator 4800-01A é submetido a uma segunda reação, através da adição de mais metanol (CH_3OH) e catalisador (NaOCH_3). A finalidade desta segunda reação é a retirada do máximo de glicerina presente no biodiesel.

Depois de cinco minutos de agitação, os produtos formados são novamente alinhados para o decantador para que ocorra a separação da glicerina residual do biodiesel.

Na segunda reação, o tempo de decantação, cerca de duas horas, é menor devido à quantidade de glicerina formada nesta etapa ser inferior a da primeira reação.

Concluída a decantação, a glicerina é drenada para os vasos 4800-04/05 e dá-se início a transferência do biodiesel para o reator 4800-02A para que se possa realizar as lavagens do biocombustível.

Após a transferência completa do biodiesel para o segundo reator, dá-se início a primeira lavagem, que consiste em bombear água desmineralizada e ácido clorídrico (HCl). O ácido adicionado, apenas na primeira lavagem, tem a função de neutralizar o catalisador que ainda possa estar presente no produto de interesse.

O bombeio de água é realizado com o agitador e o sistema de aquecimento acionados, para que a posterior retirada de água seja eficaz.

Após o tempo de agitação exigido para que a reação se complete, alinham-se os produtos (água e biodiesel) presentes no segundo reator para o decantador, com o objetivo de separar o biodiesel da água. Esta decantação dura cerca de duas horas.

Após o tempo de decantação, a água, por ser mais densa que o biodiesel, é drenada para os vasos de água de lavagem.



Figura 5. Reatores e decantadores utilizados para reação, lavagem e decantação

A fase da lavagem do biocombustível é repetida cinco vezes ou até que o seu pH se enquadre na especificação, em torno de 7,0. A este biodiesel dá-se o nome de *biodiesel úmido*, devido à quantidade de água existente nele.



Figura 6. Biodiesel úmido

Com o objetivo de especificar o biodiesel quanto à umidade, é realizada a secagem, que consiste em passar o combustível pela unidade de secagem 4800-02. Essa unidade é constituída por uma câmara de vácuo com aquecimento elétrico por onde passa o biocombustível, liberando assim vapores da água adquirida durante a lavagem para o condensador, dando origem a um biodiesel com menor teor em água, conhecido como *biodiesel seco*.



Figura 7. Unidade de secagem de biodiesel

O biodiesel seco segue para o vaso 4800-02, de onde é bombeado para o tanque de armazenamento de biodiesel 4800-03A.



Figura 8. Biodiesel seco.

A glicerina produzida, essa está sendo armazenada em tanques.

Quanto à água utilizada na etapa de lavagem, esta é bombeada para o tanque de correntes secundárias e em seguida, é enviada para tratamento e descarte.

O biodiesel produzido diariamente é monitorado através de análises laboratoriais tais como: acidez, teor de água e teor de glicerina total e livre; análises estas que determinam se o biodiesel está especificado ou não segundo o MEP (Manual de Especificação Petrobras).

4.3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL DE BIODIESEL – ROTA SEMENTE

Esta planta piloto segue a tecnologia patenteada pelo CENPES (Centro de Pesquisas da Petrobras), que constitui uma inovação perante as tecnologias existentes e comerciais, por realizar a conhecida reação de transesterificação diretamente sob a mistura de semente triturada de mamona com álcool etílico e catalisador de hidróxido de sódio.



Figura 9. Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Semente

FLUXOGRAMA E DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Seguindo o fluxograma de processo, semente de mamona é recebida em sacos de 60 kg, e são descarregadas manualmente em uma moega com capacidade de armazenagem de 1500 kg de semente de mamona (SI-01). Esta moega se encontra parcialmente enterrada no solo, e sua borda se encontra na altura do ombro do carregador.



Figura 10. Moega de recebimento de sementes.

A semente é enviada por meio de transportador de corrente (TC-01) para um detector de metais (DM-01), dotado de um tambor magnético para a retirada de partículas metálicas comumente encontradas no produto bruto e que poderiam danificar o triturador colocado antes do reator. O detector descarrega logo abaixo em uma peneira vibratória (PE-01) destinada a coletar outras partículas indesejáveis.

Por meio de um transportador de correia (TC-02), as sementes que saem da peneira são enviadas para o topo de um secador de sementes (SC-01). No topo do secador existe uma estrutura metálica em formato de funil com capacidade para armazenar 1500 kg de semente.



Figura 11. Transportador de correia (TC-02).

O secador é dotado de uma câmara onde se faz vácuo e a temperatura é mantida em 60 °C por meio de uma camisa com vapor. O vácuo é provido por um ejetor; um condensador de umidade (P-01) é colocado antes do ejetor. A entrada e saída de sementes na câmara de vácuo é feita por válvulas tipo guilhotina.



Figura 12. Secador de semente (SC-01).

O secador descarrega para um silo de semente seca (SI-02), localizado imediatamente abaixo, com capacidade para 1500 kg. Este silo de semente seca está acoplado ao sistema de vácuo do secador para evitar o retorno da umidade à semente de mamona.



Figura 13. Silo de semente seca (SI-02).

O silo de semente seca descarrega logo abaixo sobre um silo de dosagem (SI-03) com capacidade de 500 kg, que é o volume de uma batelada no reator. Um triturador do tipo Turrax colocado logo abaixo do silo de dosagem, recebe as sementes juntamente com a solução de álcool mais catalisador (V-01).



Figura 14. Triturador (TR-01).

O triturador envia a mistura para o reator. O reator (R-01) é um vaso encamisado e agitado para manter a temperatura adequada para a reação. Logo depois, a mistura é admitida no reator por certo período de tempo. Após este período o reator descarrega em um vaso pulmão e deste vaso para o filtro-prensa.



Figura 15. Reator (R-01).

O filtro-prensa (F-01) tem acoplado uma bomba com pressão de descarga de 8 metros de coluna d'água para ajudar na filtração impelindo o líquido. O filtro tem capacidade para 4 bateladas de reação, ou seja, 2000 kg de torta. Ao final das quatro bateladas, o filtro deverá descarregar, porém antes é passado um fluxo de álcool anidro para drenar e recuperar ésteres etílicos que estão embebidos na torta. Para recuperar o álcool que está na torta, é passada uma corrente de N₂ (nitrogênio).



Figura 16. Filtro-prensa (F-01).

O filtro se abre automaticamente para descarregar a torta seca em uma vala onde se encontra uma correia transportadora que leva a torta para um silo de armazenagem de torta prensada e daí para ser ensacada em “big-bags”.

O licor é armazenado no V-04 para posterior tratamento e separação. Do V-04 ele é bombeado para o primeiro evaporador de álcool (EV-01), cujo objetivo é evaporar 90% do álcool do licor. O álcool evaporado passa por um condensador (P-02) e é enviado para o vaso de etanol anidro recuperado (V-16), podendo retornar ao processo. Um ejetor ligado ao condensador provê o vácuo necessário para esta operação.



Figura 17. Primeiro evaporador (EV-01).

O licor que sai do evaporador passa pelo trocador P-05 e é resfriado à temperatura de 60 °C. O licor que sai do permutador é misturado primeiro com água. Posteriormente, é adicionado hexano, antes da adição de água. A mistura vai para um vaso decantador (DC-01).

O vaso decantador tem por finalidade separar a fase rica em glicerina que se forma no fundo do vaso. O decantador é dividido em duas câmaras por uma parede interna; a fase densa rica em glicerina fica retida na primeira câmara e é drenada para um vaso de acúmulo logo abaixo do decantador (V-21) e posteriormente para o vaso de glicerina (V-05) destinado à venda. A fase rica em biodiesel passa por cima da parede divisória indo para uma segunda câmara de onde é bombeada (B-07) para a segunda etapa de reação.



Figura 18. Primeiro decantador (DC-01).

O reator (R-02) é um reator tubular que possui um leito de recheio para promover a homogeneização do biodiesel com a mistura de álcool e catalisador do vaso V-19. O reator possui uma camisa para aquecimento por contato indireto com vapor até a temperatura ideal de reação. A mistura catalítica é uma solução de 1 kg de NaOH para 20 kg de álcool anidro que é adicionada a 3% em peso da massa de licor.



Figura 19. Reator (R-02).

O licor que sai do reator passa por um segundo decantador (DC-02) para a remoção da glicerina obtida na segunda etapa de reação. Antes do decantador é adicionada água para facilitar a decantação. A glicerina que decanta é enviada para o vaso V-21. O licor rico em biodiesel é enviado para o pré-aquecedor (P-07) e posteriormente para o segundo evaporador (EV-02) com a finalidade de recuperar o álcool e o hexano no licor rico em biodiesel.



Figura 20. Segundo evaporador (EV-02).

O biodiesel bruto que sai do segundo evaporador passa pelo pré-aquecedor (P-07) e é enviado para a centrífuga (CT-01) onde alguma glicerina residual é retirada da mistura. A glicerina é enviada para o vaso de coleta de glicerina (V-21).

O licor de biodiesel que sai da centrífuga é recebido em um vaso pulmão e posteriormente bombeado passando por um trocador de calor para ajustar a temperatura na faixa de 25 – 45 °C. Em seguida, passa pelo vaso de resina de polimento (V-10/11) para a remoção da glicerina solúvel no biodiesel.



Figura 21. Vaso de polimento.

Após passar pelo vaso de polimento a mistura é enviada para o tanque final de armazenamento (V-12/13).



Figura 22. Vasos de armazenamento de produtos.

Do segundo evaporador (EV-02) sai pelo topo uma mistura de álcool e hexano que passa pelo condensador (P-02) e é encaminhado ao decantador DC-03, cuja finalidade é recuperar o hexano contido na mistura. Água de processo é adicionada à mistura antes do decantador prover a separação de fases. Álcool hidratado é encaminhado do decantador para o vaso V-06 e daí para o vaso de álcool hidratado de venda (V-17). O hexano retorna ao processo pela bomba B-09.

Álcool aquecido a 50 – 60 °C é provido pelo vaso V-16 nos pontos de processo onde é requerido; os vasos de dissolução de catalisador V-01 e V-19, e para recuperação da resina de polimento dos vasos V-10/11.

O sistema de utilidades é composto por uma caldeira gerando vapor de 10 kgf/cm², um sistema de água de resfriamento em circuito fechado com uma torre de resfriamento, um circuito fechado de água fria para a condensação de vapor do segundo evaporador e um compressor de ar para instrumentos.



Figura 23. Caldeira.

Conforme combinado a planta não possui uma unidade para tratamento de água. Água tratada é provida pela UN-RNCE.

4.4 DESENVOLVIMENTO DE PLANILHAS ELETRÔNICAS

Esta atividade teve como finalidade o desenvolvimento de planilhas eletrônicas utilizadas para controle dos insumos consumidos e produtos formados em ambas unidades de biodiesel (Rota óleo e Rota semente) do Pólo Industrial de Guamaré.

As planilhas são alimentadas com dados colhidos diariamente nas unidades e foram construídas no EXCEL como apresentado abaixo:

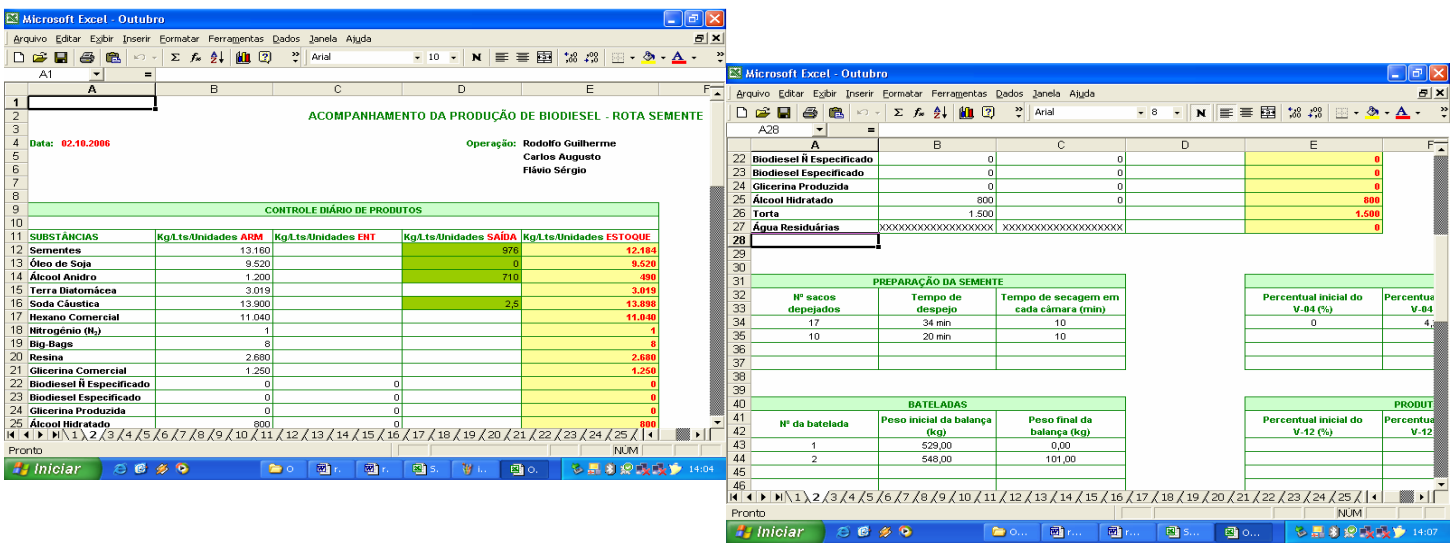


Figura 24. Planilha eletrônica da Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Semente

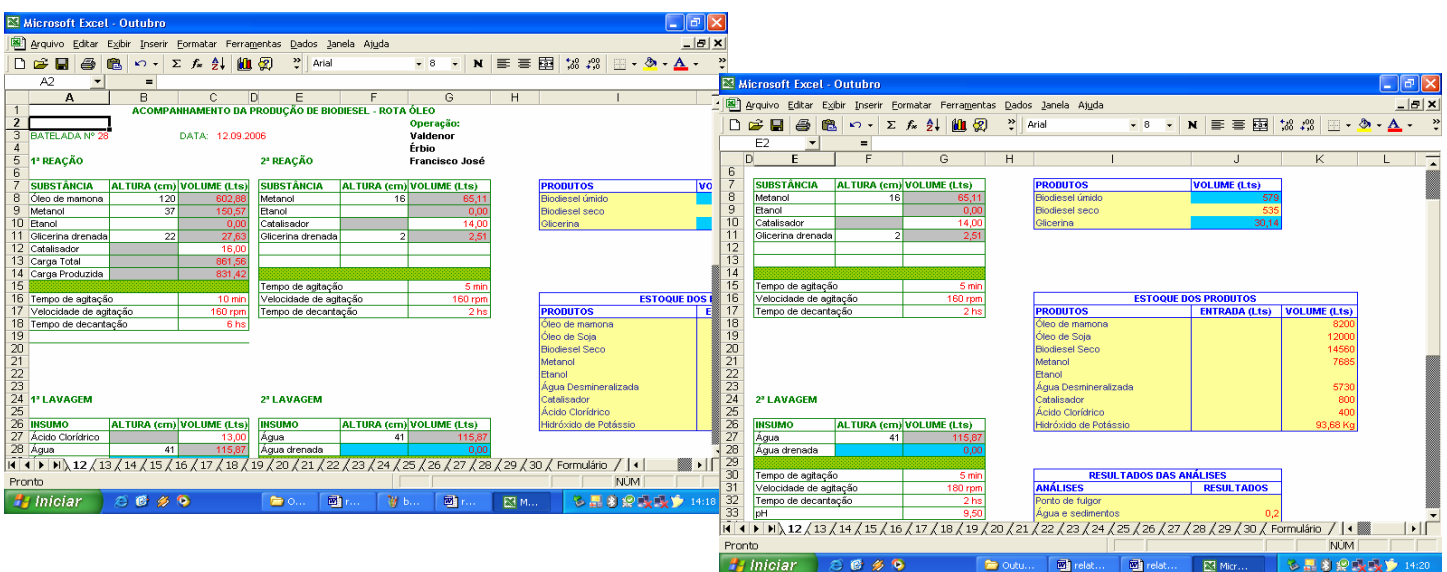


Figura 25. Planilha eletrônica da Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Óleo

4.5 SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Esta atividade teve como finalidade o acompanhamento parcial da simulação do processo da Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Semente, onde foram contemplados parâmetros de grande importância para a operação da planta.

A simulação foi realizada utilizando-se o simulador PRO II.

As telas do simulador PRO II podem ser vistas com mais nitidez nos anexos.

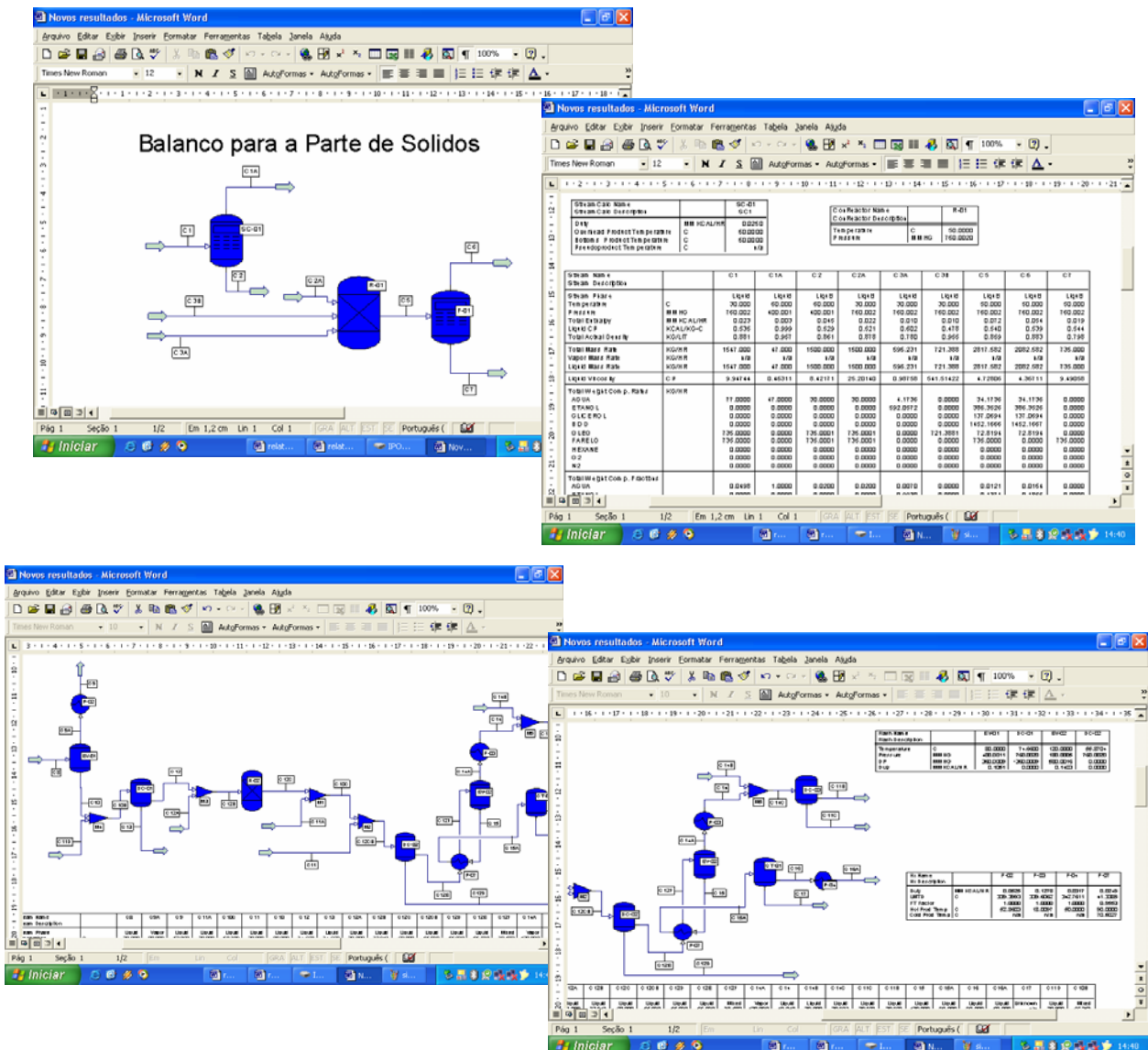


Figura 26. Simulação da Unidade Experimental de Biodiesel – Rota Semente

4.6 PARTICIPAÇÃO EM ANÁLISE DE RISCO

A metodologia de Análise Preliminar de Risco – APR – inclui avaliação nos quesitos Frequência, Severidade e Risco. Inicialmente são identificados os nós a partir dos quais a avaliação procede com a verificação dos perigos mais prováveis. Montado o cenário, é então realizada uma avaliação do Risco a partir de uma estimativa da frequência de ocorrência de eventos indesejados e da severidade de suas consequências.

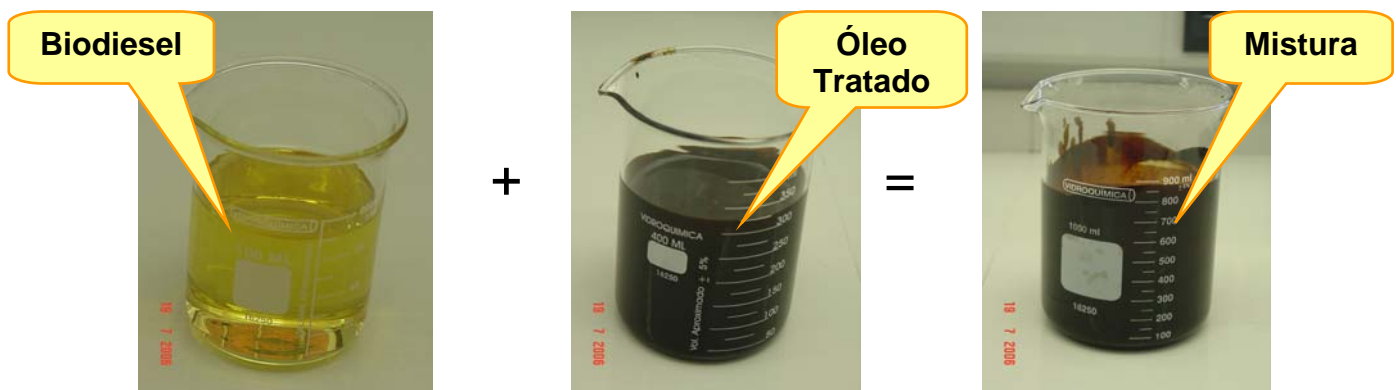
Esta atividade refere-se à participação em uma APR para a utilização de uma mistura combustível (óleo tratado + biodiesel) em um dos geradores de vapor do Ativo do Alto do Rodrigues.

O percentual de biodiesel na mistura definido durante a análise foi de 7%.

Para se ter a confirmação de que esta mistura não causaria danos aos equipamentos foram solicitadas análises visuais e acompanhamentos do comportamento da viscosidade com o aumento e diminuição da temperatura da mesma.

Os resultados obtidos através das análises laboratoriais foram positivos, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura e, visualmente, a mistura não apresentou grandes diferenças comparando-a com o óleo tratado puro utilizado como o atual combustível dos geradores de vapor do Ativo.

As figuras abaixo mostram os constituintes puros e a mistura combustível obtida.



4.7 VISITA TÉCNICA

Durante a realização do estágio foi visitada a Plataforma de Ubarana II (PUB 2).

4.7.1 PLATAFORMA

A visita a plataforma foi feita a Ubarana 2 (PUB-2), que possui grande estrutura com capacidade para alojar cerca de 100 funcionários.

Entre as plataformas da bacia potiguar, encontram-se as plataformas de Ubarana, responsáveis por cerca de 10% da produção de óleo e gás da UN-RNCE. A PUB-2, plataforma número 2 de Ubarana, tem sua produção de gás escoada por meio de dutos para a Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos de Guamaré.



Figura 27. Plataforma de Ubarana 2

5 Conclusões

O estágio supervisionado atingiu os objetivos propostos, já que foi possível o desenvolvimento de atividades específicas na área de atuação de um Engenheiro Químico. Para estes profissionais é importante o conhecimento dos processos e o estágio contemplou esta área da engenharia de processos.

A Petrobras possibilitou a abertura de novos horizontes, no que diz respeito à realidade do mercado de trabalho, relacionamento interpessoal e o dia-dia dentro de uma empresa. O estágio evidencia a oportunidade de um contato aluno-empresa, proporcionando um benefício tanto à empresa quanto a Universidade, mostrando as várias atuações do Engenheiro Químico na indústria petrolífera, enriquecendo deste modo os conhecimentos.

As visitas técnicas realizadas durante o estágio proporcionaram momentos de grande aprendizado tanto no âmbito de processos quanto na produção.

Em suma o estágio cumpriu o papel a que se propunha, proporcionando a estagiária uma visão da realidade do que é o trabalho de um engenheiro de processos.

6 Referências Bibliográficas

- PARENTE, E.J.de S.; SANTOS JUNIOR, J.N., PEREIRA, J.A.B.; PARENTE JUNIOR, E.J.de S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado.** Fortaleza: Tecbio, 2003.

- Revista Informe Agropecuário: **Produção de oleaginosas para biodiesel.** EPAMIG (Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais), Nº 229, vol. 26, 2005.

- MEIRELLES, F.de S. **Biodiesel.** Brasília, 2003.

- www.biodieselbras.com.br. Acesso em 23 de maio de 2006.

- www.biodiesel.gov.br. Acesso em 23 de maio de 2006.

- Informações cedidas pela PETROBRAS e CENPES.

- www.petrobras.com.br

Anexos

Planilhas Eletrônicas

ACOMPANHAMENTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL - ROTA SEMENTE

Data: 06.11.2006

Operação: Rodolfo Guilherme
Carlos Augusto
Flávio Sérgio

CONTROLE DIÁRIO DE PRODUTOS

SUBSTÂNCIAS	Kg/Lts/Unidades ARM	Kg/Lts/Unidades ENT	Kg/Lts/Unidades SAÍDA	Kg/Lts/Unidades ESTOQUE
Sementes	16.907		996	15.911
Óleo de Soja	9.520		0	9.520
Álcool Anidro	13.942		4100	9.842
Terra Diatomácea	3.019			3.019
Soda Cáustica	13.871		2,5	13.869
Hexano Comercial	11.040			11.040
Nitrogênio (N ₂)	1			1
Big-Bags	0		0	0
Resina	2.680			2.680
Glicerina Comercial	1.250			1.250
Biodiesel Ñ Especificado	0	0		0
Biodiesel Especificado	0	0		0
Glicerina Produzida	0	0		0
Álcool Hidratado	4.840	260		5100
Torta	2.500			2.500
Água Residuárias	XXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXX		0

CALDEIRA

Horas trabalhadas	Cons
1	
4	
TOTAL (Nm³) =====>	

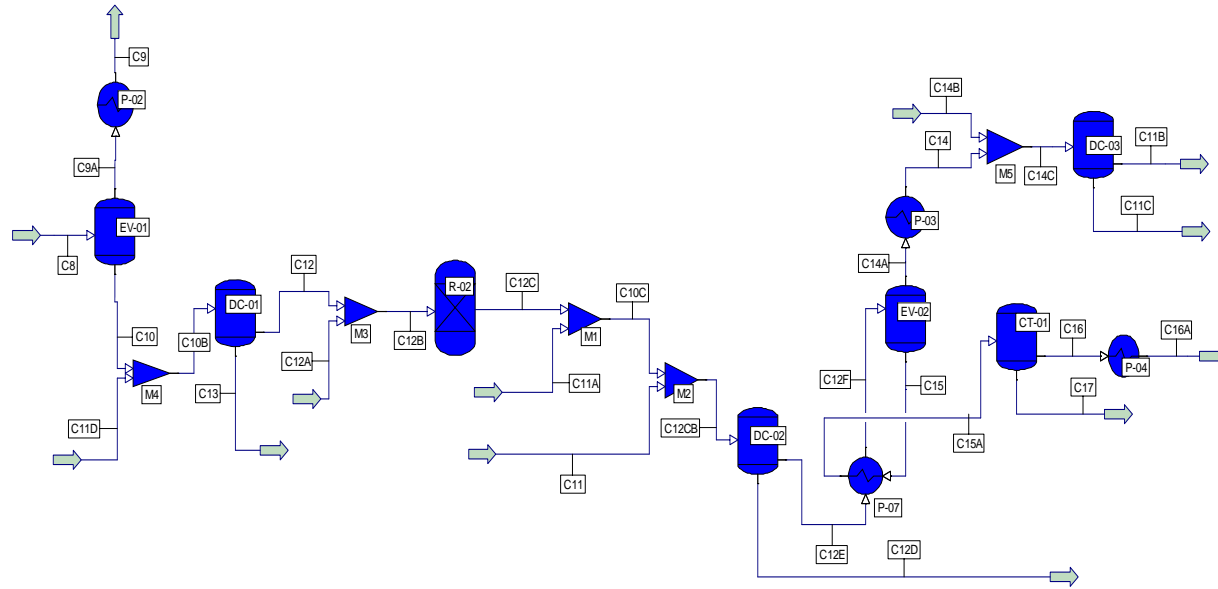
PREPARAÇÃO DA SEMENTE

N° sacos depejados	Tempo de despejo	Tempo de secagem em cada câmara (min)

FILTRAÇÃO

Percentual inicial do V-04 (%)	Percentual final do V-04 (%)	Volume de filtrado no V-04 (lts)	N° de F

Telas de Simulação



Flash Name		EV-01	DC-01	EV-02	DC-02
Flash Description					
Temperature	C	80.0000	74.6600	120.0000	55.8704
Pressure	MMHG	400.0011	760.0020	180.0005	760.0020
DP	MMHG	360.0009	-360.0009	580.0016	0.0000
Duty	MMKCAL/HR	0.1051	0.0000	0.1403	0.0000

Hx Name	Hx Description	P-02	P-03	P-04	P-07
Duty	MMKCAL/HR	0.0525	0.1278	0.0317	0.0249
LMTD	C	339.3993	339.6062	342.7611	41.3385
FT Factor	C	1.0000	1.0000	1.0000	0.9553
Hot Prod Temp	C	52.8603	18.0097	50.0000	90.0000
Cold Prod Temp	C	n/a	n/a	n/a	70.5027

Stream Name		C8	C9A	C9	C11A	C10C	C11	C10	C12	C13	C12A	C12B	C12C	C12CB	C12D	C12E	C12F	C14A	C14	C14B	C14C	C11C	C11B	C15	C15A	C16	C16A	C17	C11D	C10B	
Stream Description																															
Stream Phase		Liquid	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Mixed	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Unknown	Liquid	Mixed
Temperature	C	30.000	80.000	52.860	30.000	58.709	30.000	30.000	74.660	74.660	30.000	72.917	60.000	55.870	55.870	70.503	120.000	18.010	30.000	20.927	20.927	20.927	20.927	120.000	90.000	90.000	50.000	30.000	760.002	760.002	
Pressure	MMHG	760.002	400.001	400.001	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	180.000	180.000	760.002	180.000	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002	760.002
Total Enthalpy	MMKCAL/HR	0.032	0.059	0.007	0.001	0.062	0.003	0.077	0.073	0.008	0.001	0.074	0.060	0.065	0.002	0.063	0.088	0.134	0.007	0.004	0.010	0.006	0.005	0.094	0.069	0.069	0.037	0.003	0.081	0.081	
Liquid CP	KCAL/KG-C	0.519	n/a	0.681	0.998	0.543	0.546	0.549	0.541	0.639	0.599	0.545	0.533	0.543	0.745	0.539	0.550	n/a	0.574	0.998	0.643	0.767	0.538	0.546	0.526	0.499	n/a	0.546	0.539		
Total Actual Density	KGLIT	0.899	0.001	0.767	0.986	0.838	0.643	0.875	0.826	1.016	0.779	0.824	0.834	0.812	0.953	0.809	0.079	0.000	0.706	0.986	0.737	0.866	0.654	0.845	0.865	0.865	0.891	n/a	0.643	0.033	
Total Mass Rate	KGHR	2082.582	207.773	207.773	47.500	2193.806	215.750	1874.809	1915.708	174.852	64.600	1980.307	1980.306	2243.555	50.016	2193.540	2193.540	647.157	647.157	120.000	767.157	353.784	413.373	1546.383	1546.383	1546.383	1546.383	1546.383	215.750	2090.559	
Vapor Mass Rate	KGHR	n/a	207.773	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	53.643	647.157	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	71.497	
Liquid Mass Rate	KGHR	2082.582	n/a	207.773	47.500	2027.806	215.750	1874.809	1915.708	174.852	64.600	1980.307	1980.306	2243.555	50.016	2193.540	2193.897	647.157	647.157	120.000	767.157	353.784	413.373	1546.383	1546.383	1546.383	1546.383	1546.383	215.750	2019.062	
Liquid Viscosity	CP	9.70276	n/a	0.63355	0.79699	1.69912	0.28305	2.93702	1.56685	8.67017	0.99127	1.45097	2.03754	1.45704	2.42952	1.38560	1.06898	n/a	0.75889	0.79699	0.80961	1.07168	0.32639	1.61833	3.05428	3.05428	8.63609	n/a	0.28305	3.49150	
Total Weight Comp. Rates	KGHR																														
AGUA		34.1736	16.9756	16.9756	47.5000	56.4180	0.0000	17.1980	8.9180	8.2800	0.0000	8.9180	8.9180	56.4180	16.6508	39.7673	39.7673	39.2052	39.2052	120.0000	159.2052	159.0661	0.1391	0.5620	0.5620	0.5620	0.5620	n/a	0.0000	17.1980	
ETANOL		386.3526	190.7124	190.7124	0.0000	207.5103	0.0000	195.6402	153.7324	41.9079	64.6000	218.3324	207.5103	207.5103	14.3720	193.1383	188.4404	188.4404	0.0000	188.4404	182.3444	188.4404	6.0960	4.6979	4.6979	4.6979	n/a	0.0000	195.6402		
GLICEROL		137.0694	0.0466	0.0466	0.0000	23.5515	0.0000	137.0228	16.3403	120.6826	0.0000	16.3403	23.5515	23.5515	18.2825	5.2690	1.6858	1.6858	0.0000	1.6858	1.6858	0.0000	3.5832	3.5832	3.5832	3.5832	n/a	0.0000	137.0228		
BOD		452.1669	0.0082	0.0082	0.0000	527.0112	0.0000	452.1584	450.6129	1.5456	0.0000	450.6129	527.0112	527.0114	0.0969	526.9144	526.9144	1.8195	1.8195	0.0000	0.0223	1.7972	525.0950	525.0950	525.0950	525.0950	n/a	0.0000	452.1586		
OLEO		72.8194	0.0300	0.0300	0.0000	0.0000	0.0000	72.7894	72.7894	0.0000	0.0000	72.7894	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	n/a	0.0000	72.7894	
FARELO		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	n/a	0.0000	0.0000	
HEXANE		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	213.3145	215.7500	0.0000	213.3145	2.4355	0.0000	213.3145	213.3145	429.0645	0.6134	428.4510	428.4510	416.0060	416.0060	0.0000	416.0060	10.6655	405.3404	12.4451	12.4451	12.4451	12.4451	n/a	215.7500	215.7500	
O2		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	n/a	0.0000	0.0000	
N2		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	n/a	0.0000	0.0000	
Total Weight Comp. Fractions																															
AGUA		0.0164	0.0817	0.0817	1.0000	0.0278	0.0000	0.0092	0.0047	0.0474	0.0000	0.0045	0.0045	0.0251	0.3329	0.0181	0.0181	0.0606	0.0606	1.0000	0.2075	0.4496	0.0003	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	n/a	0.0000	0.0082	
ETANOL		0.1855	0.9179	0.9179	0.0000	0.1023	0.0000	0.0802	0.2397	1.0000	0.1103	0.1048	0.0925	0.2873	0.0880	0.0880	0.2912	0.2912	0.0000	0.2456	0.5154	0.0147	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	n/a	0.0000	0.0936		
GLICEROL		0.0658	0.0002	0.0002	0.0000	0.0116	0.0000	0.0731	0.0085	0.6902	0.0000	0.0083	0.0119	0.0105	0.3655	0.0024	0.0026	0.0026	0.0000	0.0022	0.0048	0.0000	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	n/a	0.0000	0.0655		
BOD		0.6973	0.0000	0.0000	0.0000	0.7530	0.0000	0.7752	0.0088	0.0000	0.0000	0.7325	0.7711	0.6806	0.0019	0.6961	0.6961	0.0028	0.0028	0.0000	0.0024	0.0001	0.1043	0.9862	0.9862	0.9862	n/a	0.0000	0.6946		
OLEO		0.3350	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0388	0.0380	0.0000	0.0000	0.0368	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	n/a	0.0000	0.3348	
FARELO		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	n/a	0.0000	0.0000	
HEXANE		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1052	1.0000	0.0000	0.1114	0.0139	0.0000	0.1077	0.1077	0.1912	0.0123	0.1953	0.1953	0.6428	0.6428	0.0000	0.5423	0.0301	0.9806	0.0080	0.0080	0.0080	n/a	1.0000	0.1032		
O2		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	n/a	0.0000	0.0000		
N2		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	n/a	0.0000	0.0000		

