PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural

Uso de Programação Matemática na Síntese de uma Bioindústria de Mamona

Daniela Ramos Guimarães de Faria

Dissertação de Mestrado

Orientadores

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof. Carlos Augusto Perlingeiro, D.Sc.

Agosto de 2014

Daniela Ramos Guimarães de Faria

USO DE PROGRAMAÇÃO MATEMÁTICA NA SÍNTESE DE UMA BIOINDÚSTRIA DE MAMONA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.
Co-orientador: Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.

Rio de Janeiro
2014

de Faria, Daniela Ramos Guimarães.
Uso de programação matemática na síntese de uma bioindústria de mamona / Daniela Ramos Guimarães de Faria. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.
xi, 99 p.; il.
(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014. Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro.
1. Mamona 2. Otimização de superestruturas. 3. Síntese de processos. 4. Dissertação. (Mestrado – UFRJ/EQ). 5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. 6. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro. I. Uso de Programação Matemática na Síntese de uma Bioindústria de Mamona.

USO DE PROGRAMAÇÃO MATEMÁTICA NA SÍNTESE DE UMA BIOINDÚSTRIA DE MAMONA

Daniela Ramos Guimarães de Faria

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

Fernando Luiz P. Pessoa, D.Sc., EQ/UFRJ
(orientador – presidente da banca)

Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc., EQ/UFRJ
(orientador)

André Luiz Hemerly Costa, D.Sc., UERJ

Miguel J. Bagajewicz, D.Sc., University of Oklahoma

Heloisa Lajas Sanches, D.Sc., EQ/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2014

Dedico este trabalho e a pessoa que eu sou ao meu melhor amigo e companheiro, André Travassos. Muito obrigada por sempre estar ao meu lado. Seu apoio e carinho incondicionais me deram forças para ir fazer este trabalho do outro lado do mundo. Só nós sabemos o quanto foi difícil. Sem você, nada disso seria possível. Te amo muito.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, antes de tudo, aos meus pais, que sempre me incentivaram, me apoiaram e vibraram com cada conquista minha; e a minha irmã e amiga. Amo vocês.

A toda a minha família, na figura dos meus avós Olavo (in memorium), Maria Alice, Rosa e Aimé.

A todos os meus amigos, principalmente ao Roberto, Pamella e Natália. Obrigada por compreenderem todas as vezes em que precisei trocar noites de diversão ao lado de vocês por noites de estudos. E aos amigos que fiz na faculdade, que sofreram junto comigo ao longo destes cinco anos de Escola de Química. Só nós sabemos tudo que passamos para chegar até aqui.

Ao time de handebol feminino da engenharia UFRJ. Vocês deram um novo sentido a minha história com a UFRJ.

Agradeço aos meus orientadores, Fernando e Perlingeiro, pela oportunidade de realizar este trabalho e por tudo que me ensinaram no decorrer destes anos juntos.

I would also like to thank all the members of CAPEC, specially professor Rafiqul Gani, for welcoming me into their center and making it possible for me to present this work today. And, Alberto Quaglia, who has taught me so much that I can’t even begin to thank him here.

To all the friends I have found in Denmark: everyone in Container J, Deenesh and Larissa. Thank you for giving me many great moments together and easing the pain of being away from home.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências, com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural.

USO DE PROGRAMAÇÃO MATEMÁTICA NA SÍNTESE DE UMA BIOINDÚSTRIA DE MAMONA

Daniela Ramos Guimarães de Faria

Agosto, 2014

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro

Este trabalho apresenta um método sistemático para a síntese e análise das possíveis configurações (redes de processamento) de uma bioindústria a partir de biomassa, em termos de condições atuais e futuras do mercado. O crescente número de alternativas disponíveis para a conversão de fontes renováveis gera uma necessidade constante de reduzir o espaço de busca e selecionar as melhores tecnologias para cada problema. A otimização de superestruturas foi a técnica aqui empregada para eliminar as alternativas desvantajosas de modo a encontrar a solução ótima para o problema. O método sistemático foi implementado em uma ferramenta computacional capaz de avaliar rapidamente diferentes alternativas e cenários. A ferramenta integra coleta de dados, modelagem e otimização de superestruturas para determinar o fluxograma ótimo da bioindústria. A aplicação do método de síntese-análise e sua correspondente ferramenta computacional é aqui destacada para um estudo de caso específico, no qual o óleo de mamona é a biomassa disponível para a bioindústria. O projeto visa construir sistemas integrados para a geração de produtos químicos e, potencialmente, biodiesel, a partir da mamona. A ferramenta foi aplicada para dois cenários diferentes: sem a possibilidade de divisão de correntes ao longo do fluxograma (“corrente única”) e com essa opção (“multi-corrente”). O problema foi formulado como uma programação MILP, composta por 954.602 equações, 938.094 variáveis contínuas e 86 variáveis discretas; e resolvido no GAMS, utilizando o solver CPLEX. A solução final identificou o ótimo global do problema, incluindo o portfólio ótimo de produtos da bioindústria, as tecnologias de processo ótimas, calculou os fluxos materiais ao longo da planta e determinou a capacidade da bioindústria para o presente cenário econômico.

Abstract of a Thesis presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science with emphasis on Petroleum and Natural Gas.

USO DE PROGRAMAÇÃO MATEMÁTICA NA SÍNTESE DE UMA BIOINDÚSTRIA DE MAMONA

Daniela Ramos Guimarães de Faria

August, 2014

Supervisors: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.
Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.

This work presents a systematic method for synthesis and analysis of biomass based bioindustry pathways (process networks) in terms of current and future market conditions. The many and increasing number of processing alternatives proposed for the conversion of various types of biomass means that there is a constant need for screening and selecting the best alternative for each application scenario. Superstructure optimization is the approach here applied to screen the processing technologies and find the best solution for the problem. The systematic method has been implemented into a computer-aided tool that is able to quickly evaluate alternatives and network scenarios. The tool integrates data collection, modelling and superstructure optimization to determine the optimal network for a bioindustry. The application of the synthesis-analysis method and its corresponding computer aided tool is highlighted for a case study where castor oil is the specified biomass available for the bioindustry. Through this work, an optimization based framework for process network synthesis and design has been adopted and successfully applied for the synthesis of a castor oil bioindustry. The problem of bioindustry design has been formulated and solved, leading to the identification, for the present market scenario, of the optimal bioindustry configuration.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Produção de Mamona no Brasil em 1964 a 2004. 19
Figura 2 – Evolução do Comércio Exterior de Mamona (grão e óleo). 20
Figura 3 – Produção de Mamona no Brasil em 2006. 21
Figura 4 – Composição química do óleo de mamona. 22
Figura 5 – Três pontos de funcionalidade do óleo de mamona. 22
Figura 6 - Esquema representativo da extração e filtração do óleo de pinhão-manso. 24
Figura 7 - Diagrama de blocos de uma planta típica de refino de óleo. 25
Figura 8 – Consumo Mundial de Óleo de Mamona, 1985 a 2011. 27
Figura 9 – Possíveis produtos da reação de hidrogenação dos ésteres de metila do ácido ricinoléico. 33
Figura 10 – Esquema representativo dos processos possíveis para a formação de 12-HSA. 34
Figura 11 – Triricinoleína. 35
Figura 12 – Principais métodos para a hidrólise do óleo de mamona. 36
Figura 13 – Molécula do ácido sebácico. 37
Figura 14 – Derivados do óleo de mamona obtidos através de pirólise e fusão alcalina a diferentes temperaturas. 38
Figura 15 – Método desenvolvido por Quaglia *et al.* (2012). 46
Figura 16 – Matéria-prima e produtos da bioindústria estudada. 48
Figura 17 – Representação da superestrutura em etapas de processo (colunas) e intervalos de processo (blocos). 49
Figura 18 – Tarefas de processo elementares. 51
Figura 19 – Estrutura do modelo genérico para intervalo de processo, representado como uma sequência de tarefas de processo. 51
Figura 20 – Diagrama de blocos das unidades da bioindústria. 53
Figura 21 – Superestrutura da bioindústria. 55
Figura 22 – Superestrutura dividida em unidades. 56
Figura 23 – Superestrutura da unidade de hidrólise. 59
Figura 24 – Superestrutura da unidade de transesterificação/esterificação. 61
Figura 25 – Superestrutura da unidade de hidrogenação. 63
Figura 26 – Superestrutura da unidade de pirólise. 64
Figura 27 – Superestrutura da unidade de fusão alcalina. 66
Figura 28 – Balanço de massa antes da dosagem de utilidades. 78
Figura 29 – Solução final do cenário de “corrente única” com a superestrutura ótima. 86
Figura 30 – Unidades mais lucrativas da bioindústria em ordem crescente (partindo da base da pirâmide até o topo). 87
Figura 31 – Superestrutura ótima para a produção de biodiesel. 89
Figura 32 – Balanço de componentes na bioindústria. 90
Figura 33 – Solução final do cenário “multi-corrente” com a superestrutura ótima. 92
Figura 34 – Superestrutura ótima para a minimização da energia gasta. 96
Figura 35 – Superestrutura ótima para a minimização do consumo de utilidades químicas e da geração de rejeitos. 97
Figura 36 – Superestrutura da segunda solução ótima do problema “multi-corrente”. 99

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimentos Típicos de Óleo a Partir de 100 kg de Sementes. 17
Tabela 2 – Cultivo de Mamona no Mundo. 18
Tabela 3 – Aplicações dos Derivados de Mamona por Tipo de Indústria. 25
Tabela 4 – Produção Mundial de Óleo de Mamona (milhares de toneladas). 27
Tabela 5 – Produção Mundial de Óleos 28
Tabela 6 – *Grades* do Óleo de Mamona. 29
Tabela 7 – Derivados do Óleo de Mamona. 29
Tabela 8 – Reações Químicas Genéricas no Óleo de Mamona para Obtenção de Derivados. 30
Tabela 9 – Demanda mundial de óleo de mamona e seus derivados. 30
Tabela 10 - Valores obtidos para a viscosidade e densidade de biodiesel obtido por metanólise (OMe) e etanólise (OEt) dos óleos de mamona, soja e dendê. 41
Tabela 11 – Etapas e intervalos de processo. 57
Tabela 12 – Parâmetros que devem ser especificados para a solução do problema. 79
Tabela 13 – Fluxos molares de reagentes e produtos da reação hipotética (vi). 80
Tabela 14 - Conversões (%) utilizadas. 81
Tabela 15 – Dados de mercado utilizados. 81
Tabela 16 – Pontos de decisão na superestrutura. 83
Tabela 17 – Valores ótimos para os fluxos mássicos. 93
Tabela 18 – Valores ótimos para as frações de divisão de correntes. 94
Tabela 19 – Geração de rejeitos e consumo de utilidades por unidade (como uma percentagem do valor total para a bioindústria). 95
Tabela 20 – Valores ótimos para os fluxos mássicos da segunda solução ótima. 100

LISTA DE SÍMBOLOS

i	espécie química
k	intervalo de processo (de origem da corrente)
kk	intervalo de processo (de destino da corrente)
rr	reação química
PM	peso molecular
F^i	fluxo mássico do componente *i* na corrente de saída de uma tarefa de processo elementar
f	corrente à montante da tarefa de processo elementar
F_0^i	fluxo mássico do componente *i* na corrente de entrada de uma tarefa de processo elementar
$\alpha^{i,kk}$	fração de utilidades misturada com a corrente de processo
F_U^{ut}	fluxo mássico da corrente de utilidades químicas
$\mu^{ut,i}$	consumo específico de utilidades químicas e energéticas *ut* com respeito ao fluxo alimentado do componente *i*.
$reag$	reagente principal
$\gamma^{i,rr}$	estequiometria molar da reação *rr*
$\theta^{reag,rr}$	conversão em relação ao reagente principal *reag*
δ^i	fração do componente *i* que é separada na corrente de rejeito
F_W^i	fluxo mássico da corrente de rejeito
σ^i	fração de separação de correntes
F_S^i	fluxo mássico secundário de saída da tarefa de separação de correntes
ω	fração de divisão de correntes
$F^{i,k,kk}$	fluxo mássico do componente *i* entre os intervalos *k* e *kk*
$F^{i,k}$	fluxo mássico do componente *i* no intervalo *k*
$FlowSplit(k)$	intervalos que são pontos de decisão na superestrutura.
et	etapas de processo da superestrutura
$\varphi^{k,kk}$	conexões existentes na superestrutura (parâmetro binário)
$\vartheta^{k,et}$	alocação de etapas de processo (parâmetro binário)
y^k	seleção de intervalos de processo ao longo da superestrutura (variável binária)
PROD(kk)	intervalos de processo *kk* que representam os produtos da bioindústria
RAW(kk)	intervalos de processo *kk* correspondentes à matéria-prima
F_{lim}^{kk}	limite superior para os fluxos mássicos dos produtos
$PR(kk)$	intervalos de matéria-prima ou processamento
$\phi^{k,kk}$	conexões primárias existentes na superestrutura (parâmetro binário)
y_{old}^k	seleção de intervalos de processo obtida pela última solução (parâmetro binário)
RECEITA	receita da bioindústria
$CUSTO_{UTIL}$	custo com utilidades
$CUSTO_{MP}$	custo com matérias-primas
$CUSTO_{REJ}$	custo com disposição de rejeitos
P_1^{kk}	preço da matéria-prima ($/kg)
P_2^i	preço de utilidades ($/kg para utilidades químicas e $/kWh para utilidades energéticas)
P_3^i	preço de venda dos produtos ($/kg)
P_4^i	preço de disposição de rejeitos ($/kg)

$R^{i,kk}$	fluxo mássico da utilidade química *i* usada no intervalo *kk*
$rejeito^{i,kk}$	fluxo mássico de rejeito *i* produzido no intervalo *kk*
UTIL(i)	todos os componentes *i* que são utilidades

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 12

CAPÍTULO I REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17
I.1 MAMONA 17
I.2 ÓLEO DE MAMONA 21
I.3 *GRADES* E DERIVADOS DO ÓLEO DE MAMONA 28
I.3.1 Óleo de Mamona Comercial 31
I.3.2 Óleo de Mamona Refinado 31
I.3.3 Óleo de Mamona Hidrogenado (HCO) 32
I.3.4 Ácido 12-Hidróxi-Esteárico (12-HSA) 33
I.3.5 Ácido Ricinoléico 34
I.3.6 Ácido Sebácico e 2-Octanol 36
I.3.7 Ácido Undecilênico e Heptaldeído 38
I.3.8 Ricinoleato de Metila/Etila (Biodiesel) 39
I.4 SÍNTESE DE PROCESSOS 41
I.5 OTIMIZAÇÃO DE SUPERESTRUTURAS 43

CAPÍTULO II SÍNTESE DA SUPERESTRUTURA 47
II.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA 47
II.2 DEFINIÇÃO DE CONCEITOS CHAVE 49
II.2.1 Superestrutura, Etapas de Processo e Intervalos de Processo 49
II.2.2 Tarefas de Processo Elementares 50
II.2.3 Modelo Genérico para Intervalo de Processo 51
II.3 DIVISÃO DA BIOINDÚSTRIA E SUPERESTRUTURA 52
II.3.1 Unidade de Hidrólise 59
II.3.2 Unidade de Transesterificação / Esterificação 61
II.3.3 Unidade de Hidrogenação 63
II.3.4 Unidade de Pirólise 64
II.3.5 Unidade de Fusão Alcalina 65

CAPÍTULO III OTIMIZAÇÃO DA SUPERESTRUTURA 67
III.1 MODELO MATEMÁTICO 67
III.1.1 Restrições de Processo 68
III.1.2 Restrições de Ativação 71
III.1.3 Restrições Lógicas 71
III.1.3.1 Restrições Genéricas 72
III.1.3.2 Restrições Específicas 74
III.1.4 Função Objetivo 75
III.2 CONSIDERAÇÕES 76
III.3 PARÂMETROS UTILIZADOS 79
III.4 METODOLOGIA DE OTIMIZAÇÃO 82
III.4.1 Cenário 1: Problema de “Corrente Única” 82
III.4.2 Cenário 2: Problema “Multi-Corrente” 83

CAPÍTULO IV RESULTADOS E DISCUSSÃO 85
IV.1 CENÁRIO 1: PROBLEMA DE “CORRENTE ÚNICA” 85
IV.2 CENÁRIO 2: PROBLEMA “MULTI-CORRENTE” 91

CAPÍTULO V CONCLUSÕES 101

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 104

INTRODUÇÃO

O declínio dos recursos energéticos, a perda da biodiversidade e os problemas de poluição têm levado o mundo a procurar por soluções viáveis para produzir químicos verdes e biocombustíveis de uma maneira ainda lucrativa. A biomassa é uma fonte de carbono renovável e abundante, e o processo de conversão sustentável para transformá-la em bioenergia e produtos químicos está ganhando mais e mais atenção, tanto por parte da indústria quanto do meio acadêmico. Recentemente, muitos esforços têm sido focados no desenvolvimento de novas tecnologias para a construção de biorrefinarias e bioindústrias.

O desafio da crescente concorrência na indústria química demanda, cada vez mais, a invenção de novos processos. Possivelmente, estes processos utilizarão matérias-primas diferentes das mais empregadas atualmente, uma vez que petróleo e gás natural – os blocos de matérias-primas mais comuns hoje em dia – podem não estar disponíveis. Junto a estes novos pontos de partida, devem ser criadas novas rotas químicas para fabricar o produto desejado. A síntese de processos será, então, fundamental para identificar quais destas novas tecnologias são verdadeiramente vantajosas. Mas o objetivo fundamental da síntese de processos continuará sendo a invenção de processos detalhados para explorar esses compostos na escala desejada, com segurança, de forma ecologicamente responsável, eficiente e econômica, e de maneira superior a todas alternativas possíveis (BARNICKI, SIIROLA, 2004).

O grande e crescente número de alternativas de processamento disponíveis para a conversão de fontes renováveis gera uma necessidade constante de reduzir o espaço de busca e selecionar as melhores tecnologias para cada problema. É importante olhar para todas as alternativas viáveis para que a solução ótima, para as premissas adotadas, possa ser perseguida.

O Brasil se encontra em uma posição privilegiada para a instalação de bioindústrias, com aproveitamento integral do potencial das biomassas. Ele possui a maior biodiversidade do planeta; intensa radiação solar; água em abundância; diversidade de clima e pioneirismo na produção de bicombustíveis em larga escala.

O óleo de mamona pode representar um papel importante na expansão de bioindústrias e biorrefinarias nacionais, especialmente por não poder ser usado para fins alimentares. As sementes de mamona contêm cerca de 46-55% de óleo (peso) (OGUNNIYI, 2006). A mamona possui características interessantes que a tornam candidata natural ao posto de uma das principais culturas agrícolas do Brasil, em médio prazo, superada pela da soja, do

algodão, do milho, da cana-de-açúcar e do arroz, inclusive com zonas de exploração mais amplas do que estas (FERREIRA *et al.*, 2006):

- Fácil cultivo e baixo custo de produção;
- Ampla variação de cultivares e híbridos capazes de se adequar a diferentes condições edafoclimáticas;
- Óleo bruto valioso no mercado internacional e vários derivados de alto valor agregado;
- Pode ser cultivada no semiárido e em outras partes do país, especialmente no cerrado;
- Possibilidade de inclusão social com a agricultura familiar no Nordeste;
- Baixa pressão de pragas, sendo excelente para rotação de cultura;
- Utiliza as mesmas maquinarias e equipamentos de cultivo e colheita do milho, com poucas adaptações;
- Óleo de aplicação estritamente industrial.

Tradicionalmente, a cultura da mamona no país anda lado a lado com a inclusão social no Nordeste. No Brasil, a mamona é típica do semiárido, região que tradicionalmente sofre com as condições climáticas desfavoráveis para o plantio. Frente a este cenário, a mamona aparece como alternativa para a produção de uma cultura rentável na região; e o nordeste é, por isso, a região que mais produz mamona no país.

Uma parcela significativa do cultivo está associada à agricultura familiar. Isso se deve, em grande parte, aos incentivos do PNPB (Programa Nacional de Produção de Biocombustíveis), que busca estimular a produção de biocombustíveis no Brasil através da inclusão social.

O óleo de mamona é rico em ácido ricinoléico e, devido à versatilidade química deste ácido, possui muitos derivados com extensas aplicações industriais. O óleo de rícino por si só já é utilizado em diversas aplicações, mas seus derivados encontram outros usos industriais e suas áreas de aplicação estão crescendo rapidamente. Seus maiores usos são para a fabricação de tintas, vernizes, revestimentos, cosméticos, lubrificantes etc. (OGUNNIYI, 2006). Até o momento, a maioria das indústrias de óleos vegetais no Brasil ou focam na geração de produtos químicos (e.g. para a indústria de alimentos ou de cosméticos) ou de biocombustíveis (e.g. biodiesel). A cadeia produtiva não é integrada, apesar de ambos os produtos finais possuírem a mesma matéria-prima.

Este estudo lida com as questões encontradas ao longo do projeto preliminar de uma bioindústria com múltiplos produtos (químicos assim como combustíveis) a partir do óleo de mamona como biomassa. O projeto visa construir sistemas integrados para a geração de produtos químicos e, potencialmente, biodiesel. Espera-se que o aproveitamento de coprodutos e de resíduos da integração dos processos de conversão da biomassa agregue valor às cadeias produtivas e reduza possíveis impactos ambientais da mesma. A bioindústria deve ser economicamente viável quando sujeita às condições atuais do mercado.

Neste trabalho, a metodologia desenvolvida por Quaglia *et al*. (2012) – que integra decisões em níveis estratégicos, como de negócios e de engenharia, para a síntese e projeto de redes de processamento – foi adotada para a solução do problema de síntese de uma bioindústria. O método apresenta uma abordagem flexível para a avaliação rápida das melhores alternativas por meio de uma otimização de superestruturas.

A otimização de superestruturas é o processo de eliminar as alternativas desvantajosas para encontrar a solução ótima. O fluxo material e outros parâmetros de projeto podem ser determinados em uma única e simultânea programação matemática para a otimização de um determinado critério de desempenho. Variáveis discretas são empregadas para representar a escolha de tecnologias de processo, com as quais o modelo se torna uma programação linear inteira mista (MILP) ou uma programação não linear inteira mista (MINLP). Assim, a estrutura do projeto (fluxograma) é determinada de maneira ótima.

A metodologia foi adaptada e aprimorada para descrever o problema específico aqui apresentado. Portanto, o objetivo deste estudo é identificar a topologia (fluxograma) ótima para a bioindústria de mamona, selecionar o portfólio de produtos e subprodutos mais lucrativos para a mesma e desenvolver uma ferramenta para avaliação rápida do mercado. Também busca-se determinar os fluxos mássicos ótimos ao longo da planta de processo, a melhor divisão das correntes de matéria-prima entre as unidades e a capacidade da bioindústria.

A estrutura do trabalho é composta por cinco capítulos.

No capítulo I, o tema é apresentado em detalhes por meio de uma extensa revisão bibliográfica. O levantamento da literatura inclui informações técnicas e de mercado sobre a planta de mamona (seção I.1) e o óleo de mamona (I.2).

A seção I.3 introduz a cadeia de derivados da mamona e identifica aqueles com maior potencial econômico. Para estes, as possíveis rotas tecnológicas para sua fabricação são descritas ao longo dos itens I.3.1 a I.3.8.

O restante da revisão bibliográfica trata dos fundamentos teóricos do método empregado para a solução do problema, incluindo uma seção sobre síntese de processos (I.4) e outra mais específica sobre otimização de superestruturas (I.5). Esta última introduz o método de Quaglia *et al.* (2012) e apresenta as cinco etapas de sua abordagem: (1) definição do problema; (2) coleta de dados e definição da superestrutura; (3) seleção dos modelos, desenvolvimento e validação; (4) solução MILP/MINLP; (5) modelagem detalhada e otimização da alternativa selecionada. As quatro primeiras são aplicadas ao problema de síntese da bioindústria de mamona ao longo dos outros capítulos do trabalho.

No capítulo II, as diferentes alternativas de processamento para converter a matéria-prima nos potenciais produtos identificados são representadas na forma de uma superestrutura. O problema de síntese é definido na seção II.1 através da identificação do escopo e do cenário futuro sujeito à análise, e da seleção da função objetivo.

Os principais conceitos da metodologia, fundamentais para a síntese e interpretação da superestrutura, são definidos na seção seguinte (II.2).

A superestrutura com todos os processos e conexões possíveis para a bioindústria é, então, apresentada em II.3. O critério para divisão das etapas em cinco diferentes plantas de processo (unidades) ao longo do fluxograma é explicado, e os processos químicos que ocorrem dentro de cada unidade são identificados nas seções II.3.1 a II.3.5.

O capítulo III apresenta a otimização da superestrutura definida no capítulo anterior. Todos os modelos necessários para o problema formulado são coletados e gerados na seção III.1. O modelo é divido em restrições de processo, nas quais a complexidade de cada intervalo de processo é representada por uma sequência de tarefas elementares (seção III.1.1); restrições de ativação, para expressar a relação entre variáveis discretas e contínuas (seção III.1.2); restrições lógicas, para eliminar soluções indesejadas ou impossíveis restringindo o valor de variáveis binárias que indicam a seleção ou não de determinado intervalo de processo (seção III.1.3); e função objetivo, relacionada à lucratividade do processo (seção III.1.4).

O espaço de busca para o atual problema de projeto envolve um grande número de equações e dados necessários para sua simulação. Por isso, a seção III.2 apresenta algumas considerações feitas para simplificar o problema de síntese e lidar com a complexidade gerada pelo seu tamanho e a quantidade de dados necessários para resolvê-lo, reduzindo o espaço de busca por soluções.

A seção III.3 apresenta certos parâmetros utilizados pelo modelo matemático proposto e mostra como alguns destes parâmetros podem ser calculados. A metodologia empregada na otimização é detalhada na seção III.4, incluindo a divisão do problema em dois cenários

distintos – um que não permite divisão de correntes ao longo da planta (“corrente única”) e outro que permite (“multi-corrente”) – e a estratégia de cálculo utilizada durante a sua solução.

No capítulo IV, o problema MILP (programação matemática mista-inteira linear) formulado é resolvido para os dois cenários considerados. Os resultados para o cenário de “corrente única” são expostos na seção IV.1 e para o “multi-corrente” em IV.2. A solução ótima fornece a topologia do processo para as premissas estabelecidas, junto com alguns critérios de performance, parâmetros de engenharia (como fluxos mássicos) e a função objetivo.

O capítulo V apresenta a conclusão do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO I REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1 MAMONA

Mamoneira, rícino, carrapateira e palma-criste são algumas das denominações conhecidas para a mamona no Brasil (HENRIQUES, 2009). A mamona é uma planta que cresce tipicamente em países tropicais, com destaque para o Brasil e para a Índia, e não pode ser cultivada para fins alimentícios, devido à presença de ricina, uma toxina alergênica perigosa para a saúde humana e animal. Ela encontra muitas aplicações para fins industriais e medicinais (SALIMON *et al.*, 2010).

Existem diferentes variedades de sementes de mamona, mas em geral elas contêm entre 46 e 55% de óleo (OGUNNIYI, 2006) e seu cultivo visa, essencialmente, a posterior extração desse óleo, muito valioso no mercado internacional e do qual se é possível obter vários derivados de maior valor agregado. Independentemente de onde a planta da mamona seja cultivada, a composição química do óleo permanece aproximadamente constante (NOREEN CHERRY NCEDD ENTERPRISES, Inc.). Quando comparada com outras oleaginosas, a mamona apresenta um dos rendimentos mais altos de óleo, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Rendimentos Típicos de Óleo a Partir de 100 kg de Sementes.

Oleaginosa	Rendimento
Mamona	43 kg
Girassol	32 kg
Algodão	13 kg
Linhaça	42 kg
Soja	14 kg
Amendoim	42 kg
Colza	37 kg
Palma*	20 kg
Palmiste	36 kg
Gergelim	50 kg

Fonte: COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010.
*Não está incluído o óleo da amêndoa.

A mamoneira, cientificamente denominada *Ricinus communis L.*, pertence à família das plantas euforbiáceas e se destaca por ser a única euforbiácea que produz um óleo glicerídico, solúvel em álcool e com outras propriedades singulares, como elevada viscosidade. Esta planta apresenta variabilidade grande de tipos, com seis subespécies e 25 variedades botânicas em todo o mundo (HENRIQUES, 2009). Ela está disponível a baixos

custos e é conhecida por sua capacidade de tolerar diversas condições climáticas (OGUNNIYI, 2006).

A mamona é produzida em 30 países (FERREIRA *et al.*, 2006), mas a produção mundial está concentrada em poucos locais. O maior produtor mundial de mamona é a Índia (Tabela 2), liderando com vantagem a produção do mercado internacional de mamona e derivados. Em seguida aparece a China e, depois, o Brasil. Devido à concentração do cultivo, existem somente alguns grandes exportadores do óleo de mamona que preenchem uma parcela significativa da demanda mundial (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010).

Tabela 2 – Cultivo de Mamona no Mundo.

País	**Temporada de Colheita**	**Produção (milhares de t)**	**Produtividade (kg/ha)**	**Área de Colheita (ha)**
Brasil	Junho-Setembro	120,5	770	156,4
China PR	Setembro-Janeiro	220	978	225
Índia	Novembro-Marco	1123	1276	880
Angola	-	3,5	259	13,5
Etiópia	-	7	1029	6,8
Haiti	-	1,6	552	2,9
Indonésia	-	1	167	6,0
Total	-	1580,6	1037	1524,7

Fonte: COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2013.

Em 2010, por exemplo, a produção mundial de semente de mamona foi de cerca de 1,4 milhões de toneladas. A Índia foi a maior produtora, com aproximadamente 70% do total, seguida pela China e pelo Brasil, com 20% e 10%, respectivamente. Destes três, apenas a Índia é capaz de atender às demandas domésticas e mundiais. O Brasil e a China são produtores tradicionais das sementes de mamona e únicos competidores da Índia. Recentemente, os dois países começaram a mostrar sinais de expansão das suas bases de produção com aumento nas demandas nacionais e, por isso, não foram capazes de exportar grandes quantidades de óleo (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010).

O Brasil foi um dos maiores produtores mundiais de mamona entre 1970 e 1980, chegando a produzir anualmente cerca de 200 mil toneladas, o que representava mais de 60% do total mundial (HENRIQUES, 2009). No entanto, nas últimas décadas a produção brasileira sofreu forte queda, perdendo mercado exterior (Figura 1). O Brasil, ao contrário dos demais países produtores, diminuiu sua área plantada em 1,52% ao ano e a produção, em 1,65%, no período de 1961 a 2004 devido ao declínio da produtividade média, que registrou crescimento negativo de 0,16% ao ano (FERREIRA *et al.*, 2006). A diminuição da produção no Brasil

deveu-se a uma série de fatores estruturais e conjunturais, internos e externos, que levaram a uma redução significativa na área plantada e no volume de produção.

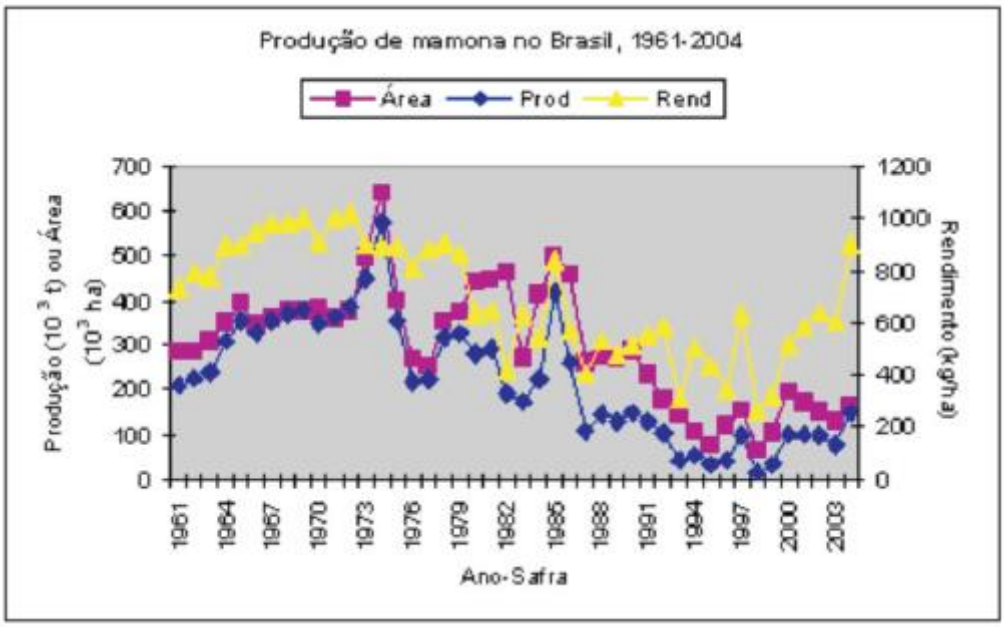

Figura 1 – Produção de Mamona no Brasil em 1964 a 2004.
Fonte: Ferreira *et al.*, 2006.

Nos últimos anos, no entanto, a produção brasileira de mamona vem crescendo consideravelmente. Um dos motivos foi a criação do Programa Nacional de Produção de Biocombustíveis (PNPB), que propunha a mamona como uma das matérias-primas para a produção de biodiesel. Logo quando foi lançado, o PNPB atuou como indutor de políticas públicas direcionadas aos agricultores familiares e contribuiu para a estruturação da agricultura familiar em todas as regiões do país (DCR, 2011). A plantação da mamona foi incentivada principalmente no nordeste e, de um total de 23 empresas escolhidas originalmente como fornecedoras de biodiesel pelo programa, 8 utilizavam óleo de mamona como matéria-prima (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010). Nesse contexto, a mamona, produzida principalmente por agricultores familiares localizados no Nordeste e Semiárido, voltou a apresentar aumento de produção em 2011 (Figura 2).

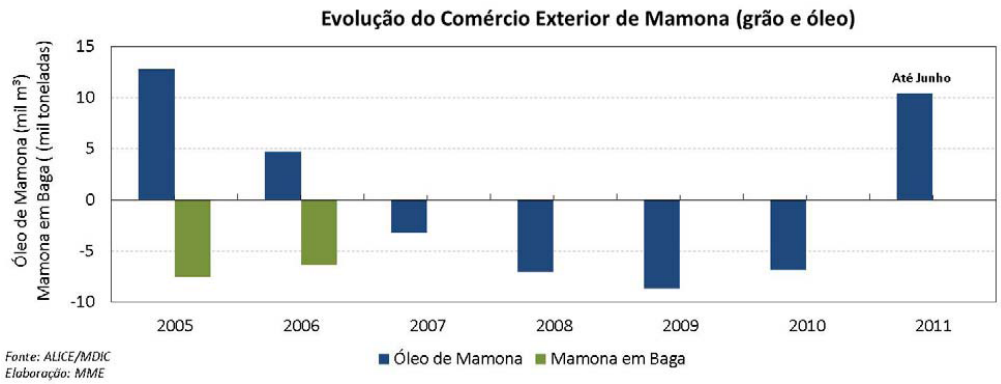

Figura 2 – Evolução do Comércio Exterior de Mamona (grão e óleo).
Fonte: DCR, 2011.

A área de mamona plantada por agricultores familiares vinculados ao PNPB, em 2008, foi de 13 mil hectares, passou para 46 mil hectares em 2009 e chegou a 72 mil hectares em 2010 (DCR, 2011). Essa expansão fez com que o Brasil eliminasse a dependência externa, parando a importação de óleo de mamona e voltando a ser um exportador do produto. De acordo com o saldo líquido entre importação e exportação do óleo, mais de 11 mil metros cúbicos foram exportados somente no primeiro semestre de 2011 (DCR, 2011).

No entanto, atualmente já se sabe que muitos destes incentivos do PNPB não foram à frente, por causa de toda problemática que envolve o biodiesel de mamona. Mais adiante neste trabalho, estes problemas serão discutidos em detalhes. Por enquanto, é importante registrar que, apesar do crescimento da produção nacional de mamona e dos estímulos para a geração do biocombustível, a maior parte da mamona tem seu destino voltado para o mercado de óleos, onde suas aplicações são mais valiosas e melhor estabelecidas.

Ainda assim, há muito espaço físico para aumentar o cultivo no país. Existem áreas que podem ser direcionadas especificamente para o plantio de mamona. Considerando o solo, por exemplo, estima-se que há mais de 4,5 milhões de hectares no nordeste e na região norte de Minas Gerais que podem ser ocupados como cultivo da mamoneira, por pequenos e médios produtores (HENRIQUES, 2009). A Figura 3 mostra como a produção brasileira de mamona já é de fato mais predominante na região nordeste. Em setembro de 2003 a Embrapa identificou 448 municípios aptos para o cultivo da mamona na região. Foram identificados 9 municípios no estado de Alagoas, 189 na Bahia, 74 no Ceará, 12 no Maranhão, 48 na Paraíba, 45 em Pernambuco, 42 no Piauí, 26 no Rio Grande do Norte e 3 em Sergipe.

O Brasil possui grande potencial para assumir a frente do mercado mundial de mamona. Em termos de rendimento da plantação de mamona, por exemplo, o valor médio nacional se situa entre 900 e 1000 kg/ha com irrigação e cerca de 500 kg/ha sem umidade adequada. Algumas variedades no país podem chegar a apresentar rendimento de 1300 kg/ha,

e excepcionalmente acima de 5000 kg/ha; enquanto o rendimento médio na Índia é de cerca de 1000 kg/ha (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010).

Produção de Mamona no Brasil 2006

Produção de Mamona no Brasil (t)

Cor	De	Até	Freqüência	%
	4	35	11	8,0
	47	170	11	8,0
	176	322	10	7,3
	366	1.331	10	7,3

Figura 3 – Produção de Mamona no Brasil em 2006.
Fonte: Henriques, 2009.

I.2 ÓLEO DE MAMONA

O óleo de mamona é considerado único entre os óleos vegetais por ser a única fonte de um ácido graxo hidroxilado de 18 carbonos com uma ligação dupla (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010). Por isso, ele apresenta propriedades peculiares, sendo muito importante para a indústria mundial de especialidades químicas. Este ácido graxo incomum é o ácido ricinoléico e cerca de 90% do óleo é composto por ele (Figura 4). O óleo é solúvel em álcool puro, insolúvel em água e possui alguma miscibilidade em solventes alifáticos de petróleo. Ele é um óleo viscoso, não volátil e não-secativo e, quando comparado a outros óleos, possui um bom tempo de prateleira e não sofre rancificação, a não ser que seja exposto a um calor excessivo (OGUNNIYI, 2006).

. A grande diversidade de derivados e aplicações industriais do óleo de mamona se baseia na sua alta composição de ácido ricinoléico e nos três pontos de funcionalidade existentes na molécula deste ácido: a hidroxila, a dupla ligação e a carboxila (Figura 5). A

elevada concentração de ácido ricinoléico no óleo de mamona permite a produção de derivados de alta pureza (SEVERINO *et al.*, 2012).

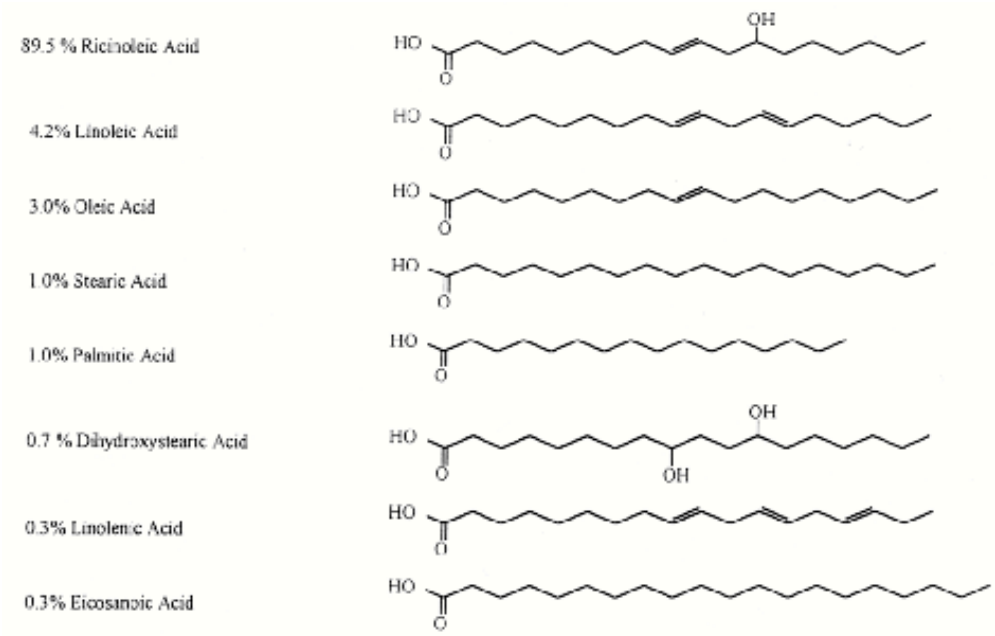

Figura 4 – Composição química do óleo de mamona.
Fonte: COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010.

O grupo carboxila é capaz de fornecer uma extensa gama de esterificações. Já o único ponto de insaturação pode ser alterado por hidrogenação, epoxidação ou vulcanização, dando origem a muitos derivados (OGUNNIYI, 2006). O grupo hidroxila, por sua vez, pode ser acetilado ou alcooxilado e pode ser removido por desidratação para aumentar a insaturação do composto para gerar óleos semi-secativos (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010). A posição hidroxila é tão reativa que a molécula pode ser dividida neste ponto por pirólise a altas temperaturas e por fusão alcalina para gerar produtos com menor tamanho de cadeia, como é o caso do ácido sebácico e do ácido undecilênico.

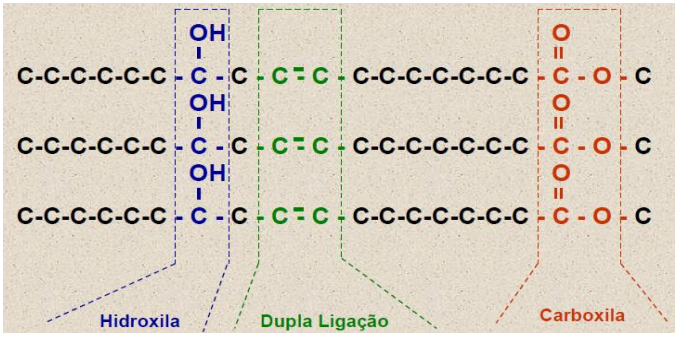

Figura 5 – Três pontos de funcionalidade do óleo de mamona.
Fonte: Claro Neto.

A alta viscosidade do óleo de mamona, incomum para um óleo vegetal natural, ocorre principalmente por causa da ligação de hidrogênio dos seus grupos hidroxilas (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010). A alta viscosidade faz do óleo um componente útil em misturas para lubrificantes. Os grupos hidroxilas do óleo de mamona são responsáveis ainda por sua alta solubilidade em álcoois a temperatura ambiente, o que facilita a ocorrência de diversas reações químicas (SEVERINO *et al*., 2012).

Para extrair o óleo das sementes, a mamona deve ser moída e prensada. O óleo então extraído é purificado e refinado em seguida. O óleo refinado é modificado para produzir vários *grades* de óleos e derivados, através de diversos processos químicos, incluindo: oxidação, hidrogenação e tratamentos térmicos. Os *grades* são os diferentes tipos de óleo comercializados e estão relacionados à pureza e aos diferentes processos de extração e refino aos quais o óleo é previamente submetido.

A extração do óleo das sementes de mamona é realizada de maneira similar à maioria das outras sementes de oleaginosas (Figura 6). O óleo extraído é filtrado, e o material que é finalmente descartado da prensa, a torta de mamona, ainda contém 8-10% de óleo. A torta é esmagada e submetida a uma extração com solvente para extrair o óleo restante, que é realimentado à corrente principal.

O solvente mais utilizado na extração é o hexano. No entanto, ele possui elevada inflamabilidade (ponto de fulgor de 10,4°C), ponto de ebulição de 67°C com elevada pressão de vapor, além de ser altamente explosivo em mistura com o ar, exigindo caros e complexos sistemas de funcionamento a vácuo e de recuperação do solvente (MORAES E SILVA, 2008). Como o óleo de mamona é o único óleo vegetal completamente solúvel em etanol nas condições ambientes, uma alternativa ao hexano seria utilizar este álcool como solvente no processo de extração. No entanto, o uso do hexano como solvente está consolidado na indústria de óleos vegetais, ao contrário do etanol, o que dificulta a substituição. O etanol é mais utilizado, atualmente, para extração de gomas e ceras.

Depois que o óleo foi extraído das sementes, é necessário remover as impurezas ainda presentes – como ácidos graxos livres, fosfolipídios, mono e diacilgliceróis, ceras, hidrocarbonetos, umidade, partículas sólidas (MUTLU, MEIER, 2010) – através do refino. A Figura 7 mostra uma planta típica de refino de óleos vegetais. Um processo de refino comum inclui as seguintes etapas:

- Decantação e degomagem do óleo: remoção da fase aquosa dos lipídeos e dos fosfatídeos do óleo;
- Neutralização: remoção dos ácidos graxos livres do óleo;

- Branqueamento: remoção de materiais corantes, fosfatídeos e produtos de oxidação;
- Desodorização do óleo: remoção de compostos de degradação, que conferem odor ao óleo.

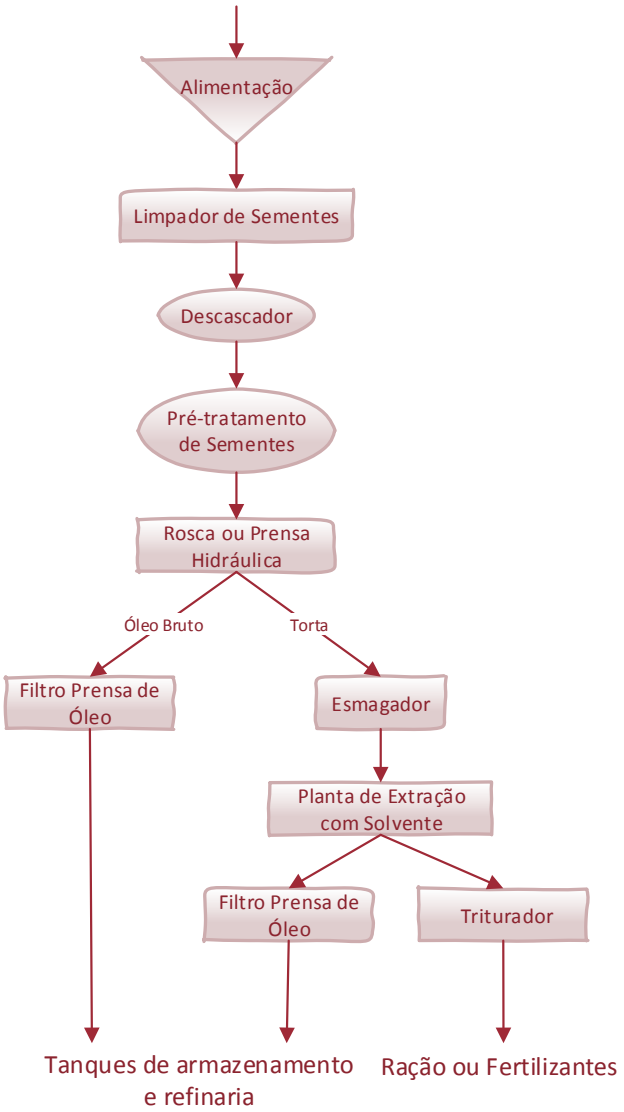

Figura 6 - Esquema representativo da extração e filtração do óleo de pinhão-manso.
Fonte: COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010.

Por meio de reações e/ou processos químicos, o óleo de mamona refinado é transformado em vários *grades* e derivados.

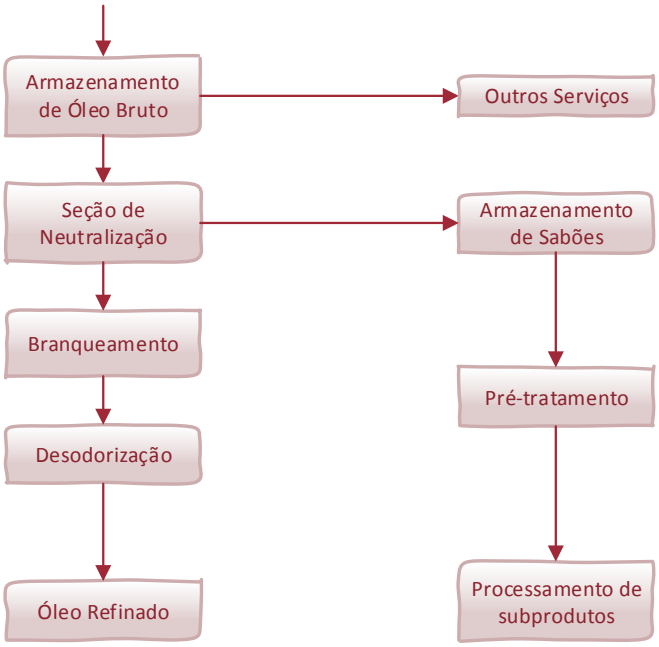

Figura 7 - Diagrama de blocos de uma planta típica de refino de óleo.
Fonte: COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010.

O *grade* refinado do óleo de mamona representa um papel importante na indústria de hoje. Há mais de 1000 depósitos de patentes industriais relacionados ao óleo e mais de 600 produtos industriais fabricados a partir da mamona (FERREIRA *et al.*, 2006). Esse óleo possui fins que se estendem desde o setor de cosméticos até os de plásticos de engenharia, lubrificantes de motores a jato e polímeros. A Tabela 3 apresenta os principais usos do óleo de mamona divididos por indústria e os produtos de maior destaque.

Tabela 3 – Aplicações dos Derivados de Mamona por Tipo de Indústria.

Indústria	**Aplicações**	**Derivados Utilizados**
Agricultura	Fertilizantes	Torta de Mamona
Alimentos	Surfactantes, Aditivos para redução de viscosidade, Embalagens	Óleo de Mamona Polietoxilado
Têxtil (Químicos)	Acabamento, Tingimento, Nylon, Fibras sintéticas e resinas, Detergentes sintéticos, Surfactantes, Agentes de pigmentação	Óleo de Mamona Etoxilado, Óleo de Mamona Sulfatado (*Turkey Red Oil)*, Metil-12-HSA
Papel	Antiespumante, Aditivos a prova d'água, Revestimento de papel	Metil-12-HSA, Glicerol
Plásticos e Borracha	Poliamida 11 (Nylon 11), Poliamida 6, Espuma de poliuretano, Adesivos, Resinas sintéticas, Plastificantes, Polióis	12-HSA, Heptaldeído, Ácido Ricinoléico, Ácido Sebácico, Ácido Undecilênico, Glicerol
Cosméticos e Perfumaria	Produtos de perfumaria, Batons, Tônico capilar, Xampu, Emulsificantes, Desodorantes	Óleo de Mamona, Ésteres do Óleo de Mamona, Ácido Undecilênico, Ricinoleato de Zinco, Heptaldeído, Ácido Heptanóico, Álcool Heptílico
Eletrônica e Telecomunicações	Polímeros para eletrônica e	Ésteres do Óleo de Mamona,

	telecomunicações, Poliuretanos, Materiais isolantes	Polióis
Farmacêutica	Anti-helmíntico, Anticaspa, Emoliente, Emulsificante, Encapsulante, Expectorante, Laxativo e purgativo	Glicerol, Ácido Undecilênico, Undecilenato de Zinco, Undecilenato de Cálcio, Óleo de Mamona Hidrogenado
Tintas e Aditivos	Tintas, Plastificantes para revestimentos, Vernizes, Lacas, Removedor de adesivos, Aditivos dispersantes	Polióis, Glicerol, Ácido Ricinoléico, Óleo de Mamona, Óleo de Mamona Desidratado (DCO)
Lubrificantes	Graxa lubrificante, Lubrificantes para aviões, motores a jato, carros de corrida, Fluidos hidráulicos, Aditivos para combustíveis, Inibidores de corrosão	Ácido Ricinoléico, Ésteres de Óleo de Mamona, Óleo de Mamona Soprado, Ácido Heptanóico, Óleo de Mamona Hidrogenado, 12-HSA, Ácido Sebácico, Óleo de Mamona Etoxilado
Biocombustíveis	Biodiesel	Ricinoleato de Metila, Ricinoleato de Etila

Fonte: COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010.

O óleo de mamona é, também, matéria-prima para a obtenção de derivados de alta tecnologia. O maior uso mundial de óleo de mamona em um único produto, fora do mercado de lubrificantes, é para a produção de poliamida 11 (Nylon 11). A principal poliamida feita de óleo de mamona disponível comercialmente é a *Rilsan Nylon 11*, da empresa Arkema. Empresas como a BASF, por exemplo, produzem plásticos a partir de fontes renováveis com cerca de 60% de ácido sebácico – derivado do óleo de mamona (MUTLU, MEIER, 2010).

A BASF ainda produz polióis a partir da mamona, como é o caso do *Lupranol*, um poliol 100% *drop-in*[1] obtido através da alcooxilação do óleo de mamona, com o auxílio do catalisador DMC desenvolvido pela empresa (MÜLLER *et al.*, 2008). O óleo de mamona é o único óleo poliol natural produzido diretamente da planta, todos os outros óleos polióis naturais precisam sofrer modificações químicas (SEVERINO *et al.*, 2012). Cada vez mais, o óleo de mamona está sendo usado na obtenção de polióis para a produção de espumas de poliuretano.

Atualmente, as exigências são crescentes, tanto por parte da indústria como da sociedade, para o uso de materiais renováveis e biodegradáveis na produção de poliuretanas, devido às preocupações energéticas e ambientais. Através do uso de fontes renováveis, como o óleo de mamona, para a produção de polióis e, por consequência, de poliuretanas, pode ser possível reduzir a demanda de combustíveis fósseis não-renováveis utilizados na indústria

[1] Substituem compostos petroquímicos análogos, dispensando necessidade de qualquer adaptação na infraestrutura de distribuição, nos equipamentos de transformação e na maneira como os produtos são utilizados (BNDES, 2014).

química e diminuir, assim, a produção de gás carbônico (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010).

A produção mundial de óleo de mamona é de cerca de 800 mil toneladas, como mostra a Tabela 4. Assim como acontece com as sementes de mamona, também existe uma diferença muito grande na produção do óleo entre os países. A Índia é de novo a maior produtora absoluta, contribuindo com mais de 70% da produção global, sendo também a maior exportadora mundial do óleo (MUTLU, MEIER, 2010).

Tabela 4 – Produção Mundial de Óleo de Mamona (milhares de toneladas).

	Ano						
País	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Brasil	70,2	48,7	43,3	52,3	42,5	45,45	63,45
China	101,7	90,2	81,5	83,1	81,4	81	81
Índia	335,2	351,2	367,6	413	375,8	540	675
Tailândia	4,5	5	5,6	5,7	5,4	5,4	5,4
Países Africanos	21,2	21,9	22,5	23,8	24,4	7,2	7,2
Total	534,3	518,5	522,6	580,3	531,8	679,05	832,5

Fonte: COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2013.

O consumo mundial de óleo de mamona cresceu mais de 50% nos últimos 25 anos (Figura 8), aumentando de 400 mil toneladas em 1985 para mais de 600 mil toneladas em 2010 (SEVERINO e*t al.*, 2012). O óleo de mamona apresenta uma demanda mundial que está crescendo 3 a 5% ao ano (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010), apesar de a sua produção total no mundo ser ainda relativamente muito baixa, quando comparada à de outras oleaginosas, o que pode ser observado na Tabela 5.

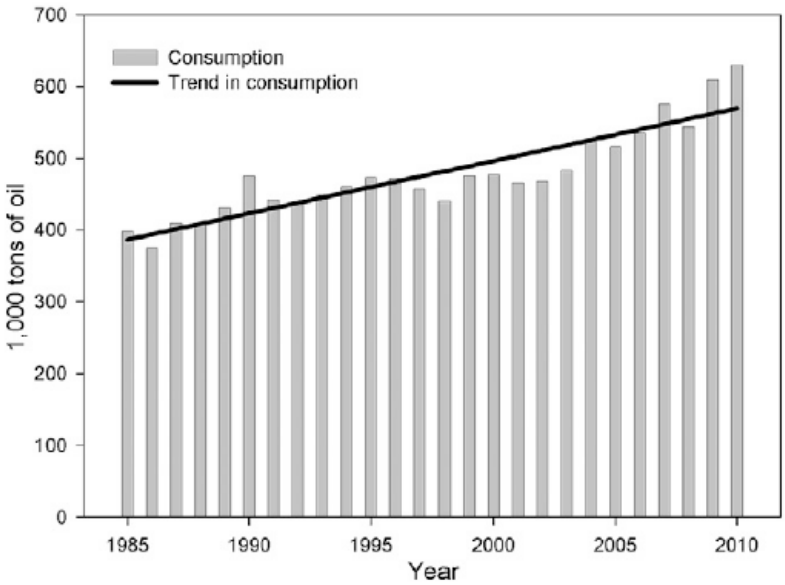

Figura 8 – Consumo Mundial de Óleo de Mamona, 1985 a 2011.
Fonte: Severino *et al.*, 2012.

O óleo de mamona representa apenas 0,15% da produção mundial de óleos vegetais. Não se pode comparar, no entanto, os volumes de óleo de mamona com os de óleos usados para alimentos, como os de palma ou de soja, que, consequentemente, possuem maiores usos e demandas no mercado alimentício. Entretanto, o fato de um óleo com uso tão versátil quanto o óleo de mamona possuir uma parcela de menos de 0,5% do mercado mostra seu enorme potencial de crescimento futuro (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010).

O óleo de mamona é uma das matérias-primas mais promissoras para a indústria química e de polímeros, devido aos seus múltiplos usos e a uma série de processos industriais bem consolidados que geram uma variedade de diferentes plataformas químicas renováveis (MUTLU, MEIER, 2010). Justamente por não ser um óleo da cadeia de alimentos, ele pode ser um substituto em diversas aplicações industriais onde óleos deste grupo são atualmente utilizados (OGUNNIYI, 2006).

Tabela 5 – Produção Mundial de Óleos

Oleaginosa	Produção Anual (milhões de toneladas)
Soja	34
Palma	35
Colza	17
Girassol	10
Algodão	4
Amendoim	4
Palmiste	3,5
Côco	3
Milho	2
Gergelim	0,7
Linhaça	0,5
Mamona	0,5

Fonte:COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010.

I.3 *GRADES* E DERIVADOS DO ÓLEO DE MAMONA

O óleo de mamona por si só já é um produto final de vasta aplicação, que pode ser comercializado em diferentes *grades*. A Tabela 6 apresenta os principais tipos de óleos de mamona encontrados no mercado, a partir de qual produto eles são gerados e seus métodos de produção.

Os derivados químicos do óleo de mamona também encontram diversos usos industriais e seus domínios de aplicação estão crescendo rapidamente. Os derivados básicos de primeira geração são considerados essencialmente *commodities*, incorporam baixa agregação de valor e fornecem margens de lucro estreitas (na faixa de 5%). O mercado global para a produção de derivados de segunda geração, que incluem o ácido sebácico, ácido

undecilênico, heptaldeído, polióis e ácidos dímeros, foi estimado em 2010 em cerca de US$ 300 milhões. Para os derivados de terceira geração, nos quais metade dos derivados de segunda geração são convertidos, o mercado estimado em 2010 chegou perto de US$ 350 milhões (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010).

Tabela 6 – *Grades* do Óleo de Mamona.

Tipo do Óleo	Produto de Origem	Método de Produção
Óleo de mamona comercial	Sementes de mamona	Moagem e extração
Óleo de mamona refinado	Óleo de mamona comercial	Branqueamento
Óleo de mamona neutralizado	Óleo de mamona comercial	Neutralização e branqueamento
Óleo de mamona farmacêutico	Óleo de mamona comercial	Neutralização

Fonte: COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010.

Naturalmente, os preços e as margens de lucro dos derivados de gerações mais altas são significativamente maiores que os de *grades* básicos. Derivados de 1ª geração, como o óleo de mamona hidrogenado (HCO) e o ácido 12-hidróxi-esteárico (12-HSA), custam, respectivamente, 20% e 50% a mais que os *grades* básicos do óleo de mamona (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010). A Tabela 7 apresenta alguns dos principais derivados do óleo de mamona encontrados no mercado.

Tabela 7 – Derivados do Óleo de Mamona.

Derivado	Produto de Origem	Método de Produção
Óleo de mamona sulfatado	Óleo de mamona comercial	Sulfonação e neutralização
Óleo de mamona soprado	Óleo de mamona refinado	Oxidação
Óleo de mamona hidrogenado	Óleo de mamona refinado	Hidrogenação
Óleo de mamona desidratado	Óleo de mamona comercial	Desidratação
Ácido Ricinoléico	Óleo de mamona refinado	Saponificação e acidificação
Ricinoleato de Metila	Óleo de mamona refinado	Esterificação
Ácido 12-Hidroxi-esteárico	Óleo de mamona hidrogenado	Saponificação e Acidificação

Fonte: COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010.

Como já foi discutido, a versatilidade química da molécula do ácido ricinoléico permite que o óleo de mamona seja capaz de sofrer reações em 3 sítios diferentes, dando origem, assim, a diferentes derivados. A Tabela 8 apresenta os diferentes tipos de reações que podem ocorrer na molécula e seus produtos.

Tabela 8 – Reações Químicas Genéricas no Óleo de Mamona para Obtenção de Derivados.

Tipo de Reação	Natureza da Reação	Reagentes Adicionados	Tipo de Produtos
Carboxila (ligação éster)	Hidrólise	Ácido, enzima ou reagente Twitchell	Ácidos graxos, glicerol
	Esterificação	Álcoois mono-hídricos	Ésteres
	Alcoólise	Glicerol, glicóis, etc.	Mono e diglicerídeos, monoglicóis, etc.
	Saponificação	Álcalis, sais metálicos	Sabões solúveis e insolúveis
	Redução	Sódio	Álcoois
	Amidação	Alquilaminas, alcanolaminas, etc.	Sais de aminas, amidas
Ligação Dupla	Oxidação, polimerização	Calor, oxigênio, agente de reticulação	Óleos polimerizados
	Hidrogenação	Hidrogênio (pressão moderada)	Hidróxi-estearatos
	Epoxidação	Peróxido de hidrogênio	Óleos epoxidados
	Halogenação	Cl_2, Br_2, I_2	Óleos halogenados
	Reações de adição	S, ácido maléico	Óleos polimerizados
	Sulfonação	H_2SO_4	Óleos sulfonados
Grupo Hidroxila	Desidratação, hidrólise, destilação	Catalisador, calor	Óleo de mamona desidratado
	Fusão cáustica	NaOH	Ácido sebácico, álcool caprílico
	Pirólise	Alto calor	Ácido undecilênico, heptaldeído
	Halogenação	PCl_5, $POCl_3$	Óleos de mamona halogenados
	Alcooxilação	Óxido de etileno e/ou propileno	Óleos de mamona alcooxilado
	Esterificação	Anidridos ftálico, maléico, fosfórico e acético	Ésteres de alquila, ésteres fosfatados
	Reações com uretano	Isocianatos	Polímeros de uretano
	Sulfatação	H_2SO_4	Óleo de mamona sulfatado

Fonte: Ogunniyi, 2006.

A indústria do óleo de mamona e derivados mostrou um crescimento médio da demanda de cerca de 4% ao ano no período entre 2000 e 2007. A Tabela 9 apresenta estimativas qualitativas da demanda mundial, gargalos de fornecimento para os vários *grades* e derivados do óleo de mamona (dado de 2010) e estimativas de demanda futura. Os dados seguintes devem ser considerados como aproximados e como estimativas qualitativas.

Tabela 9 – Demanda mundial de óleo de mamona e seus derivados.

Demanda	Produto	Demanda Futura
Muito Alta (acima de 50 mil t/ano)	Óleo de Mamona Refinado Óleo de Mamona Comercial Glicerol Ácido Undecilênico Ácido Sebácico	Muito Alta (acima de 25 mil t/ano)
Alta (30 a 50 mil t/ano)	Mamona Torta de Mamona	Muito Alta (acima de 25 mil t/ano)

Média – Alta (15 a 30 mil t/ano)	Óleo de Mamona Desidratado (DCO)	Muito Alta (acima de 25 mil t/ano)
Média (5 a 15 mil t/ano)	Óleo de Mamona Hidrogenado (HCO) Ácido 12-Hidroxi-esteárico (12-HSA)	Muito Alta (acima de 25 mil t/ano)
	Ácido Ricinoléico	Alta (10 a 25 mil t/ano)
Baixa – Média (1 a 5 mil t/ano)	Óleo de Mamona Soprado	Média (2,5 a 5 mil t/ano)
	Ricinoleato de Metila	Baixa – Média (1 a 2,5 mil t/ano)
	Heptaldeído 2-Octanol	Baixa (menos de 1 mil t/ano)

Fonte: COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010.

I.3.1 Óleo de Mamona Comercial

O Óleo de Mamona Comercial é obtido a partir de uma mistura da primeira prensagem e da segunda fase de produção – a extração com solvente. Na prática, se trata do óleo bruto, que no Brasil também é conhecido como Óleo de Mamona Nº 1.

A maior parte da produção de Óleo de Mamona Comercial é voltada para seu posterior refino, dando origem ao óleo refinado. Uma parcela do Óleo Comercial, no entanto, é direcionada para a desidratação, onde o Óleo de Mamona Desidratado (DCO) é fabricado, obtendo-se assim um óleo de mamona semi-secativo.

I.3.2 Óleo de Mamona Refinado

Como já foi mencionado neste trabalho, o óleo de mamona pode ser submetido a diferentes etapas de refino para a remoção de impurezas, dependendo da aplicação futura. O Óleo de Mamona Refinado F.S.G. (*first special grade*) é produzido pelo refino do Óleo de Mamona Comercial, usando processos de branqueamento e filtração (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010). No Brasil, é muito comum ainda a realização da etapa de degomagem, associada ao processo de branqueamento.

O Óleo de Mamona Refinado é o principal ponto de partida para a obtenção dos derivados da mamona. Ele é a matéria-prima mais comum na produção de derivados de primeira geração.

I.3.3 Óleo de Mamona Hidrogenado (HCO)

Em geral, o objetivo da hidrogenação de óleos vegetais é a produção de uma gordura sólida com uma determinada consistência e aparência desejada. Comercialmente, o produto da hidrogenação do óleo de mamona é chamado de Óleo de Mamona Hidrogenado (HCO), que é composto por 84-86% de ácido 12-hidróxi-esteárico e 3-5% de ácido 12-keto-esteárico (SCHNEIDER *et al.*, 2013). O óleo de mamona hidrogenado é uma cera rígida e quebradiça produzida pela adição de hidrogênio ao óleo de mamona (hidrogenação) na presença de um catalisador de níquel.

A hidrogenação do óleo de mamona deve ser conduzida a temperaturas e pressões relativamente baixas para preservar o grupo hidroxila, essencial no preparo do ácido 12-hidróxi-esteárico (12-HSA), $C_{18}H_{36}O_3$. Resultados ótimos foram encontrados em pressões de 15-20 bar, usando 0,2% (peso) de catalisador de níquel (NAUGHTON, 2011).

Devido às ligações duplas e à hidroxila na cadeia de ácido graxo, a reação se torna mais complexa e, por isso, diversos produtos podem ser formados durante a hidrogenação do ácido ricinoléico (MARTINELLI *et al.*, 2005). A Figura 9 mostra os possíveis produtos da hidrogenação de ésteres de metila deste ácido. Uma simples hidrogenação da ligação dupla gera 12-hidróxi-estearato; a combinação de desidratação com hidrogenação do óleo de mamona pode formar estearato de metila; e, ainda, pode-se fabricar 12-keto-estearato em um processo envolvendo hidrogenação e posterior desidrogenação (MUTLU, MEIER, 2010).

A maioria das condições para a hidrogenação de óleos vegetais publicadas na literatura foi conduzida com catalisadores heterogêneos e gás hidrogênio. O processo convencional consiste em borbulhar o gás hidrogênio no óleo de mamona, fazendo com que o ácido ricinoléico se torne totalmente saturado e gerando uma substância tipo uma goma viscosa (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010). Uma alternativa a estes processos convencionais é a hidrogenação catalítica usando um sistema CTH (*catalytic transfer hydrogenation*), que utiliza reagentes orgânicos como doadores de hidrogênio e, na maioria dos casos, catalisadores heterogêneos (SCHNEIDER *et al.*, 2013).

A reação acontece através da adição do catalisador, óleo de mamona e do doador de hidrogênio ao reator, sob agitação e refluxo. Após o refluxo, pode-se adicionar um solvente, como o hexano, para facilitar a transferência da suspensão, que é, em seguida, centrifugada para a separação do catalisador e os produtos sólidos são secos a vácuo (MARTINELLI *et al.*, 2005).

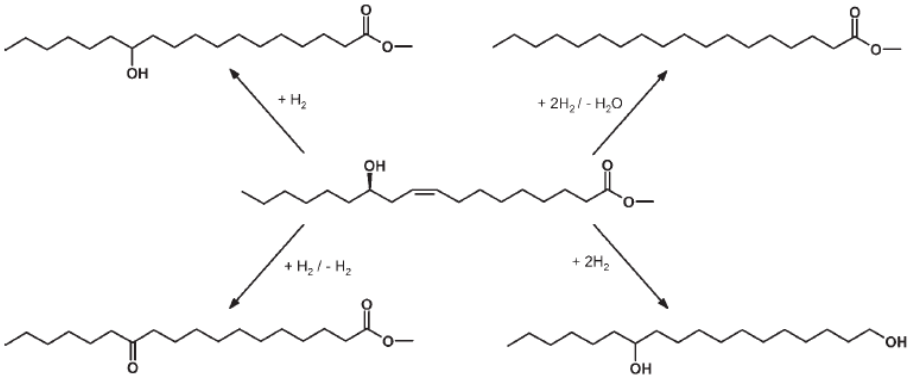

Figura 9 – Possíveis produtos da reação de hidrogenação dos ésteres de metila do ácido ricinoléico.
Fonte: Mutlu, Meier, 2010.

O objetivo da hidrogenação não é apenas o de aumentar o ponto de fusão, mas também o de melhorar as qualidades de manutenção e odor. Como a reação em si é exotérmica, as principais demandas energéticas do processo convencional estão na produção de hidrogênio, aquecimento do óleo, injeção e filtração.

A hidrogenação do óleo de mamona representa o maior uso de óleo de mamona para a produção de uma *commodity* (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010). O HCO é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, mas é solúvel em solventes quentes. Ele é resistente à água, enquanto mantém lubricidade, polaridade e propriedades de molhamento de superfícies. É esta insolubilidade que faz do HCO um produto valioso no mercado de lubrificantes. Dessa forma, o HCO é muito utilizado na indústria de revestimentos e graxas, onde a resistência à umidade é necessária.

I.3.4 Ácido 12-Hidróxi-Esteárico (12-HSA)

O Ácido 12-Hidróxi-Esteárico é normalmente obtido a partir do óleo de mamona como produto da sua hidrogenação até a saturação quase completa das ligações duplas. O subsequente isolamento dos ácidos graxos livres do HCO acontece através da saponificação e acidificação. Após a lavagem com água, os ácidos graxos isolados dessa maneira já podem ser considerados como o produto final 12-HSA; eles contêm 76-78% de 12-HSA, 5-7% de ácido ricinoléico, 12-13% de ácido esteárico, 2% de ácido palmítico e 1-8% de ácido oleico (MASKAEV *et al*., 1971).

Uma desvantagem comum a todos estes processos partindo do HCO é que o produto intermediário, o Ácido Ricinoléico, não pode ser isolado. Por causa disso, diversas tentativas foram e têm sido realizadas para desenvolver um processo de obtenção do 12-HSA

diretamente a partir do Ácido Ricinoléico. Em sua patente, Otto *et al.* (2004) apresentou um processo para isolar o 12-HSA do óleo de mamona através da hidrólise – com a formação de Ácido Ricinoléico – e posterior hidrogenação do ácido para gerar 12-HSA. A Figura 10 resume as possíveis rotas de obtenção do 12-HSA a partir do óleo de mamona.

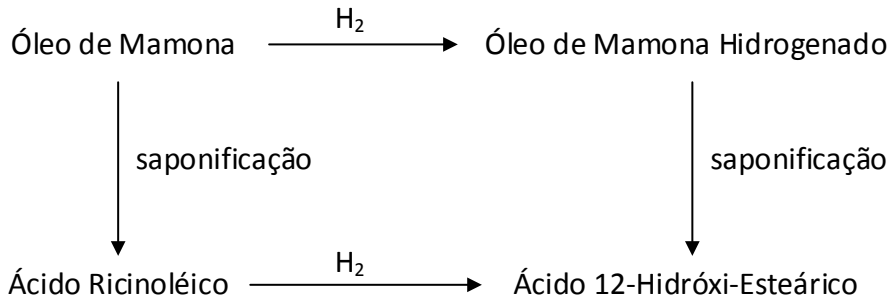

Figura 10 – Esquema representativo dos processos possíveis para a formação de 12-HSA.
Fonte: Malanco, Hernández, Maldonando, 1993.

As propriedades do óleo de mamona hidrogenado e do 12-HSA derivado deste dependem da qualidade do óleo de mamona, das condições de hidrogenação e de saponificação do HCO, da decomposição dos sabões, da lavagem, da secagem e do armazenamento do 12-HSA (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010). O 12-HSA é utilizado na fabricação de graxas, na lubrificação de plásticos e como matéria-prima para a síntese de compostos mais complexos.

I.3.5 Ácido Ricinoléico

O Ácido Ricinoléico é um ácido graxo insaturado que ocorre naturalmente na planta de mamona. Cerca de 90% do conteúdo do óleo de mamona é de triglicerídeo formado a partir deste ácido (triricinoleína - Figura 11), que pode ser obtido através da hidrólise do óleo de mamona, tanto por métodos convencionais ou usando biocatalisadores. Ele é um importante intermediário químico da indústria do óleo de mamona e muitos compostos podem ser obtidos a partir dele.

As principais rotas de hidrólise do óleo de mamona estão resumidas na Figura 12. Os processos convencionais utilizam compostos químicos como catalisadores e/ou altas pressões e temperaturas. Alguns exemplos importantes são: hidrólise alcalina (saponificação), hidrólise com reagente Twitchell e *Splitting* a alta pressão.

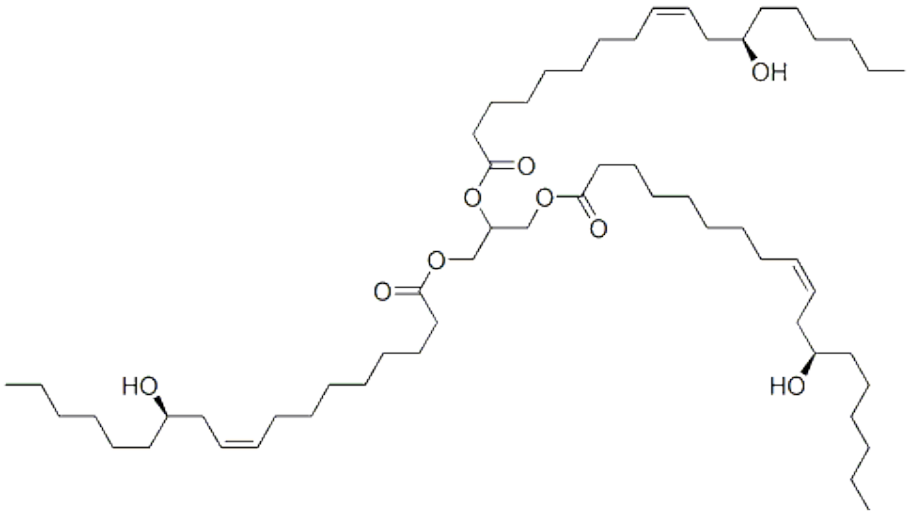

Figura 11 – Triricinoleína.
Fonte: Chemical Book.

A hidrólise alcalina envolve a reação do óleo com água na presença de NaOH a 70-100°C, seguida pela acidificação usando HCl (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010). Este método possui alguns inconvenientes, como a necessidade de neutralização do excesso de ácido mineral e a disposição de grandes quantidades de sal.

O reagente Twitchell, por sua vez, se trata de uma mistura sulfonada de ácido oleico ou outros ácidos graxos similares, naftaleno e ácido sulfúrico. Neste processo, a mistura reacional é composta pelo óleo, 50% de água, 1-2% de ácido sulfúrico e 0,75-1,25% de reagente Twitchell (MAJID, HOSSAIN, 1980). O método precisa de um longo tempo de reação, consome grande quantidade de vapor, e ainda leva à formação de estolides[2]. Por estes e outros motivos, o processo não é mais utilizado na indústria.

O processo de *Splitting* a altas pressões utiliza altas pressões e temperatura para melhorar a decomposição do óleo em ácidos graxos livres. A formação de estolides é um problema também deste método, e seu conteúdo no produto reacional pode variar de 24,5 a 31,5%, dependendo das condições da reação (LAKSHMINARAYANA *et al*., 1984). O processo consiste em adicionar água e óleo de mamona ao reator e aquecer a mistura até chegar à pressão desejada.

[2] A estolide é o subproduto de reações paralelas entre o grupo funcional dos ácidos carboxílicos e a ligação dupla, que diminui o rendimento do ácido ricinoléico na reação de hidrólise (GOSWAMI, BASU, DE, 2013).

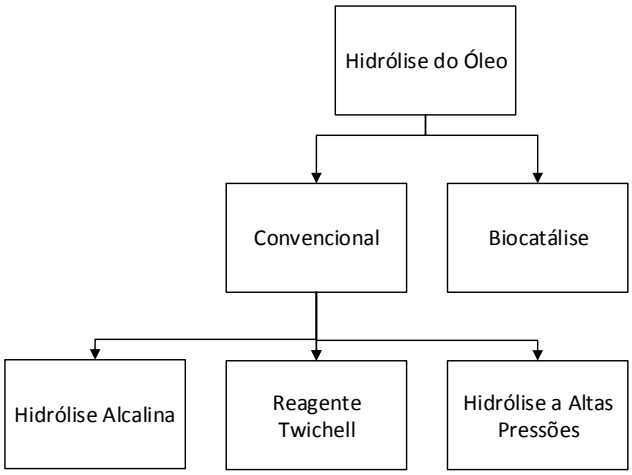

Figura 12 – Principais métodos para a hidrólise do óleo de mamona.

Em geral, a formação de estolides é a principal desvantagem dos processos convencionais de hidrólise de óleos. O uso de biocatalisadores, mais comumente lipases, de diversas fontes para a hidrólise do óleo de mamona aparece, então, como uma alternativa para superar esse problema.

As estolides são formadas em condições de pressão e temperatura mais altas, que são características dos métodos convencionais, portanto realizar a reação a temperaturas mais baixas com o uso de biocatalisadores pode realmente reduzir a ocorrência desses subprodutos e melhorar o processo (GOSWAMI, BASU, DE, 2013). O principal biocatalisador utilizado na hidrólise de óleos é a enzima lipase; a maior vantagem do seu emprego em relação aos processos anteriores é a condução da reação a pressão atmosférica e temperatura ambiente, resultando em produtos de alta pureza (GOSWAMI *et al.*, 2009).

I.3.6 Ácido Sebácico e 2-Octanol

O ácido sebácico é um ácido dicarboxílico de 10 carbonos (Figura 13) que pode ser sintetizado a partir de fenóis e cresóis, mas a oxidação do óleo de mamona é considerada um processo mais sustentável por utilizar fontes renováveis. Nesta rota, conhecida como fusão alcalina, o óleo de mamona é aquecido com álcali até altas temperaturas (cerca de 250°C) (OGUNNIYI, 2006), resultando na saponificação do óleo a ácido ricinoléico, que é, então, clivado para gerar ácido sebácico e álcool caprílico (2-octanol). Apesar de os rendimentos de ácido sebácico serem baixos, este método é considerado competitivo em termos de custos (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010).

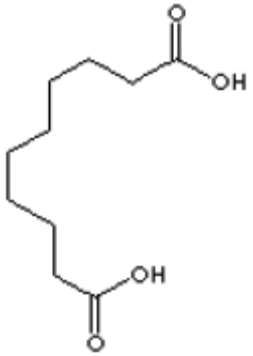

Figura 13 – Molécula do ácido sebácico.
Fonte: COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, , 2010.

A fusão alcalina é um processo industrial usado para converter o óleo de mamona em intermediários químicos com 8 e 10 átomos de carbono. Ela é realizada com NaOH ou KOH a elevadas temperaturas e na presença de catalisadores para dividir a molécula do ácido ricinoléico no ponto da insaturação (MUTLU, MEIER, 2010). Dependendo da temperatura da reação, o processo pode formar diferentes produtos finais (Figura 14). Foi descoberto que os principais produtos a temperaturas mais baixas (180-200°C) e tempos de residência maiores (13h) são o ácido 10-hidroxidecanóico e 2-octanona (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010). Na presença de 2 mols de álcali por 1 mol de ácido ricinoléico, com um aumento da faixa de temperatura para 250-270°C e um menor tempo de reação, ácido sebácico e 2-octanol são formados preferencialmente. A pirólise do ácido ricinoléico gera heptaldeído e ácido undecenóico (ácido undecilênico).

A reação se inicia com a adição de óleo mineral (solvente) e solução aquosa de NaOH, aquecimento e agitação da mistura reacional. Após a remoção de água, a temperatura do óleo mineral e da mistura de álcali é elevada a 240-320°C para que a reação de pirólise ocorra (VASISHTHA *et al.*, 1990). Em seguida, o óleo de mamona, com ou sem catalisador, é adicionado ao reator. Os produtos voláteis da pirólise, junto com o vapor d'água liberados do reator, são condensados e coletados. O resíduo da pirólise é diluído em água quente e acidificado a pH 6,0, gerando uma camada oleosa de óleo mineral no topo e uma camada aquosa, que é, então, acidificada a pH 2,0 e resfriada a 20°C. O ácido sebácico é recuperado por filtração.

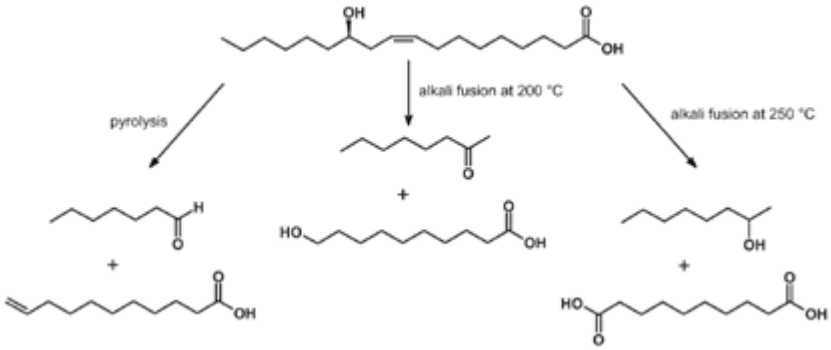

Figura 14 – Derivados do óleo de mamona obtidos através de pirólise e fusão alcalina a diferentes temperaturas.
Fonte: Mutlu, Meier, 2010.

I.3.7 Ácido Undecilênico e Heptaldeído

O ácido undecilênico é um dos derivados mais valiosos do óleo de mamona e é fabricado através da pirólise do óleo. Ele possui uma longa história como droga antifúngica, sendo muito usado para tratar alguns tipos de infecções por fungos. Quando o ácido undecilênico é tratado com brometo de hidrogênio em solvente apolar na presença de peróxido, acontece a adição reversa de Markovnikoff e o produto principal obtido é o ácido bromo-undecanóico. O produto é, então, tratado com amônia, gerando o ácido amino-undecanóico, que é matéria-prima para fabricação do Nylon 11 (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010).

A pirólise do óleo de mamona a altas temperaturas (400°C) divide a molécula do ácido ricinoléico no grupo hidroxila para formar heptaldeído, ácido undecilênico e outros produtos secundários (MUTLU, MEIER, 2010). Os dois produtos principais, ácido undecilênico e heptaldeído, são matérias-primas importantes para a fabricação de compostos poliméricos, farmacêuticos e cosméticos.

Se o óleo de mamona for usado como matéria-prima do processo, acroleína é formada devido à decomposição do glicerol presente no triglicerídeo (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010). Dependendo da recuperação da acroleína, é preferível utilizar ácidos ao invés de óleos como ponto de partida da reação.

Uma reação típica de pirólise é conduzida a 450-650°C em pressões reduzidas de 45-105 mmHg (DAS, TRIVEDI, VASISHTHA, 1989). A matéria-prima pode ser tanto o óleo de mamona, como o ácido ricinoléico ou o ricinoleato de metila. A pirólise do ricinoleato de metila é o método preferível, já que o óleo de mamona possui maior viscosidade, gerando gases tóxicos durante a sua pirólise direta (MUTLU, MEIER, 2010). No entanto, neste caso, a

reação não resulta em heptaldeído e ácido undecilênico, mas em heptaldeído e undecenoato de metila, sendo necessária uma etapa posterior para a formação do ácido undecilênico, que é o produto de maior interesse do processo.

I.3.8 Ricinoleato de Metila/Etila (Biodiesel)

Atualmente, mais de 95% da produção mundial de biodiesel é a partir de óleos também usados no setor de alimentos, que hoje são fornecidos em larga escala pela indústria agrícola (DELIGIANNIS *et al*., 2009). No entanto, a obtenção de biodiesel de fontes alimentares sem o planejamento adequado pode gerar impactos negativos para o mercado, como a diminuição do fornecimento de alimentos, levando a um desequilíbrio econômico. A mamona se insere, portanto, neste cenário para contornar o problema como uma potencial matéria-prima para a produção de biodiesel de fontes não alimentares.

Há vários métodos para produzir biodiesel a partir de óleos vegetais. Os processos podem ser conduzidos com catalisadores ácidos (HCl, H_2SO_4) ou básicos (NaOH, KOH, $NaOCH_3$), bem como utilizar resinas de troca iônica, enzimas ou fluidos supercríticos para o mesmo propósito. Os catalisadores básicos são os mais comuns na indústria por diminuírem a ocorrência de problemas de corrosão (LÓPEZ *et al*., 2011). Em contrapartida, uma desvantagem da catálise alcalina é a formação de sabões quando a água está presente na reação.

Os processos considerados neste trabalho foram: transesterificação com metanol, transesterificação com etanol, transesterificação enzimática, transesterificação supercrítica e hidrólise seguida de esterificação dos ácidos graxos livres gerados.

A reação de transesterificação com metanol ou etanol se inicia com a adição do óleo de mamona, do catalisador (NaOH ou KOH) e do álcool ao reator, a uma temperatura entre 25 e 65°C (DELIGIANNIS *et al*., 2009), sob constante agitação e refluxo. Ao final, os produtos são separados, formando duas fases líquidas distintas: uma rica nos ésteres dos ácidos graxos (FAME/FAEE) e outra em glicerol. A dificuldade na separação das duas fases é grande no processo de transesterificação do óleo de mamona (DA SILVA *et al.*, 2009), devido à alta concentração de ácido ricinoléico no óleo.

Na transesterificação enzimática, óleo de mamona, álcool (etanol ou metanol), solvente (se usado) e enzima (lipase) são alimentados ao reator, onde a reação acontece à temperatura e pressão ambientes (DE OLIVEIRA *et al*., 2005). Ao contrário do que ocorre

com os catalisadores químicos, as enzimas não formam sabões e catalisam a transesterificação em um único estágio, sem a necessidade de uma etapa posterior de lavagem (TAHER *et al.*, 2011).

A rota supercrítica é uma técnica que não utiliza nenhum catalisador para a transesterificação de óleos vegetais na presença de um álcool em condições supercríticas. Entretanto, é preciso tomar um cuidado especial com a temperatura da reação para não favorecer a ocorrência de reações paralelas envolvendo o consumo de uma alta quantidade de ácidos graxos, quando acima de 573 K (VIEITEZ *et al.*, 2011).

O princípio químico da transesterificação é que as duas reações, hidrólise e esterificação, ocorram em uma única etapa. Muitos problemas podem surgir quando o etanol é usado no lugar do metanol e, por isso, vários autores afirmam ser preferível realizar o processo em duas etapas, principalmente nos casos em que o etanol é utilizado. Esta rota para a produção de biodiesel envolve a hidrólise do óleo a ácidos graxos livres, seguida por uma reação de esterificação. A patente desenvolvida por Moraes e Silva, Hampton (2006) descreve tal processo, usando catalisador heterogêneo de óxido de cálcio e magnésio (CaO.MgO), que reduz os custos energéticos e aumenta a velocidade da reação. Além disso, o método ainda é capaz de usar etanol hidratado na reação de esterificação, o que diminui os custos de operação por não precisar mais retificar e desidratar o excesso de álcool recuperado – como deve ser feito na transesterificação para evitar a saponificação.

O grande gargalo do uso do óleo de mamona como matéria-prima para o biodiesel é a sua alta viscosidade. Alguns trabalhos científicos sugerem que a transesterificação do óleo de mamona poderia ser manipulada para gerar um produto com viscosidade perto dos limites aceitáveis, enquanto outros resultados ainda são inconclusivos (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010).

Na verdade, a presença do grupo hidroxila no ácido ricinoléico, que permite que o óleo de mamona seja uma excelente matéria-prima para diversos produtos químicos de alto valor agregado, conduz a propriedades químicas, tanto do óleo como do biodiesel de mamona, muito diferentes das apresentadas por outras oleaginosas usuais (SUAREZ, 2006), o que pode ser visto na Tabela 10. Os combustíveis dos óleos de soja e dendê apresentam valores aceitáveis para as propriedades expostas, enquanto que o derivado de mamona não.

Diante da problemática relacionada à viscosidade do óleo de mamona, diversos trabalhos têm estudado as viscosidades de *blends* do óleo de mamona com outros óleos vegetais, como o de soja, para a produção de biodiesel com o intuito de reduzir a viscosidade do produto final. Apesar de todos os fatores negativos, o biodiesel de mamona ainda pode ser

fabricado para ser usado apenas como aditivo ao diesel (até 2%) (SUAREZ, 2006) ou para formar *blends* de óleos combustíveis com outros óleos vegetais. No caso da mistura ao diesel, limitações podem ocorrer se teores maiores, como 5%, forem adicionados ao diesel futuramente.

Tabela 10 - Valores obtidos para a viscosidade e densidade de biodiesel obtido por metanólise (OMe) e etanólise (OEt) dos óleos de mamona, soja e dendê.

	Viscosidade a 37,8°C (cST)		**Densidade a 20°C (g.cm^{-3})**	
	OMe	OEt	OMe	OEt
Mamona	17,02	19,75	0,9144	0,9095
Soja	4,08	4,41	0,884	0,881
Dendê	6,25	6,39	0,8603	0,8597
Óleo Diesel Interior	2,5 a 5,5	-	0,820 a 0,880	-
Óleo Diesel Metropolitano	2,5 a 5,5	-	0,820 a 0,865	-

Fonte: Suarez, 2006.

I.4 SÍNTESE DE PROCESSOS

A síntese de processos é a fase de projeto na qual o engenheiro químico seleciona as etapas que irão compor o sistema e como interconectá-las de modo a criar seu fluxograma (NISHIDA, STEPHANOPOULOS, WESTEBERG, 1981). Douglas (1985) se referiu à síntese de processos como “a espinha dorsal das indústrias química e de petróleo”. Mesmo assim, não existe um procedimento correto, discorrendo etapa por etapa, para o desenvolvimento de um fluxograma de processo ou de um projeto básico.

A primeira vez que a questão da síntese de processos foi relacionada a uma abordagem sistemática foi com o trabalho de Rudd no final da década de 1960 através da criação do programa de computador AIDES (NISHIDA, STEPHANOPOULOS, WESTEBERG, 1981). O programa era capaz de desenvolver de forma quase automática a estrutura preliminar de um fluxograma de processo, dada uma informação limitada. O problema foi dividido em tarefas (*tasks*), das quais se pode destacar: escolha das reações químicas (síntese das rotas reacionais), síntese de sistemas de separação, e síntese de redes de trocadores de calor. Estas tarefas estão, até hoje, entre as mais consideradas nos problemas de síntese.

O trabalho de Douglas apresentou uma nova abordagem à síntese de processos que decompunha o problema em decisões hierárquicas. Uma de suas grandes contribuições foi desenvolver um procedimento sistemático para a geração de todas as alternativas possíveis (DOUGLAS, 1995) e reconhecer a importância do fator econômico na tomada de decisão. Dessa forma, em sua abordagem, cada nível de decisão terminava com uma análise

econômica. Em suas próprias palavras, “a experiência indica que menos de 1% das ideias para novos projetos são comercializadas, e por isso é altamente desejável descartar projetos pobres rapidamente”.

A síntese de processos busca determinar a interconexão ótima entre unidades de processamento – estrutura ótima –, assim como a natureza e o projeto ótimos das unidades dentro de um processo. A síntese não leva, necessariamente, ao “melhor” projeto, mas ela deve ser uma ferramenta útil no desenvolvimento de projetos perto do ótimo. Quando a performance do sistema é especificada, a estrutura do sistema e a performance das unidades de processamento não são determinadas imediatamente. O desafio se encontra em selecionar um sistema particular dentro do enorme número de alternativas que satisfazem a performance especificada.

Supondo que uma rede de processamento seja composta por 100 unidades com tecnologia disponível, todas com estrutura acíclica (sem reciclo), então haveria $100! = 10^{150}$ sistemas diferentes que poderiam ser obtidos; se correntes de reciclo fossem adicionadas ainda, o problema se tornaria ainda mais complexo (RUDD, 1968). Não é difícil concluir, portanto, que a síntese de todas as estruturas possíveis por tentativa e erro pode ser descartada como um método plausível; uma vez que, mesmo nos problemas de síntese mais simples, o número de soluções possíveis é esmagadoramente grande (MASSO, RUDD, 1969).

Na prática, é muito difícil combater a natureza combinatória dos problemas de síntese de processos. Por isso mesmo, um dos grandes focos dos trabalhos nesta área ao longo dos anos foi desenvolver métodos eficientes para contornar e reduzir o tamanho do imenso espaço de soluções possíveis que possui o problema original, através do uso de softwares e ferramentas computacionais. No entanto, é preciso ter cuidado na hora de reduzir o número de possibilidades. A maioria dos erros em projetos já existentes foi causada pela fixação prematura do fluxograma ainda na fase de projeto (DOUGLAS, 1985). Por isso há a necessidade de ferramentas confiáveis disponíveis que possam ser usadas para gerar e descartar alternativas de processo.

Atualmente, existem muitos métodos disponíveis para a síntese e projeto de processos químicos. Os mais usados são heurísticos por natureza, envolvendo uma série de regras para a tomada de decisão durante o projeto: escolher se o processo é contínuo ou em batelada, projetar sistemas de recuperação de líquido e de vapor, avaliar os benefícios da integração de trocadores de calor e determinar sistemas de separação e sua sequência (SIMASATITKUL, ARPORNWICHANOP, GANI, 2013).

Os métodos e ferramentas para a síntese de processos químicos desenvolvidos ao longo das últimas décadas atingiram um nível de maturidade suficiente para serem de fato utilizados dentro de empresas, ajudando-as a sobreviver em meio a um ambiente de crescentes custos e margens de lucro pequenas (BARNICKI, SIIROLA, 2004). Há duas abordagens principais para a síntese de processos presentes na literatura (NISHIDA, STEPHANOPOULOS, WESTEBERG, 1981): (1) partir de um fluxograma viável e procurar aprimorá-lo; (2) nenhum fluxograma existe, portanto deve-se encontrar um bom candidato.

Dois métodos básicos se destacam para a classe 1: métodos evolucionários e métodos de parâmetros estruturais. Os métodos evolucionários consistem em realizar uma sequência de modificações no projeto, chegando a um projeto melhorado. Os processos projetados com estes métodos dependem muito do fluxograma inicial, portanto a escolha destes fluxogramas de partida é muito importante para chegar a um resultado ótimo ou satisfatório. A abordagem de parâmetros estruturais reúne todas as alternativas possíveis em uma única superestrutura integrada, na qual todas as alternativas tecnológicas e interconexões permitidas entre as unidades de processamento são incluídas. Este método será discutido em mais detalhes na seção seguinte.

I.5 OTIMIZAÇÃO DE SUPERESTRUTURAS

Os principais métodos apresentados na seção I.4 focam em processos apenas com um único produto e não consideram alternativas de projeto em termos de desvio dos fluxos para a obtenção de outros produtos dentro do mesmo processo global. Dessa forma, surge a necessidade de uma metodologia flexível para o projeto, síntese e análise de processos que possam produzir múltiplos produtos principais economicamente, além de subprodutos, de acordo com a demanda e estágios econômicos (SIMASATITKUL, ARPORNWICHANOP, & GANI, 2013). Uma das maneiras de se atingir tais resultados é através da otimização de superestruturas.

A otimização de superestruturas é o processo de eliminar as alternativas supérfluas para encontrar a “melhor” solução. O projeto conceitual de processos por otimização de superestruturas é composto, basicamente, por cinco etapas (HARMSEN, 2004):

a) Todas as operações unitárias imagináveis são geradas, usando a criatividade do engenheiro de processos;

b) Todas as unidades individuais são conectadas de todas as maneiras possíveis, formando uma superestrutura;
c) Um grande modelo matemático é criado para a superestrutura, contendo os fluxos mássicos de todos os componentes, expressões de custos para matérias-primas e utilidades, preços dos produtos;
d) Uma função objetivo de minimização do custo (ou maximização do lucro) é definida, junto com todas as restrições para as variáveis; e
e) A seleção ótima de condições e processos é determinada através de métodos de otimização numérica.

Dessa maneira, o fluxo material entre cada interconexão, assim como a escala, condições operacionais, e até parâmetros de projeto para cada equipamento podem ser determinados em uma única, enorme e simultânea programação matemática para a otimização de um determinado critério de desempenho (BARNICKI, SIIROLA, 2004). Esta abordagem emprega variáveis discretas para representar a escolha de equipamentos, com as quais o modelo se torna uma programação matemática mista-inteira linear (MILP) ou uma programação matemática mista-inteira não linear (MINLP) (YEOMANS, GROSSMANN, 1999). Com isso, tanto a estrutura do projeto (fluxograma) quanto os outros parâmetros de projeto (fluxos materiais, por exemplo) são otimizados simultaneamente.

A vantagem da aplicação de estratégias de programação matemática para a síntese de processos é justamente que elas realizam a otimização simultânea das condições operacionais e da configuração. Em contrapartida, não se pode garantir condições ótimas globais para modelos não lineares, a menos que métodos específicos para otimização global sejam utilizados (YEOMANS, GROSSMANN, 1999).

Na realidade, dois problemas separados e distintos ainda limitam o uso das técnicas de otimização de superestruturas: (1) como gerar a superestrutura inicial, garantindo que ela contenha a solução ótima; (2) como resolver grandes problemas de otimização, inerentes a problemas de síntese práticos (BARNICKI, SIIROLA, 2004), como mencionado no parágrafo anterior. O segundo problema, em especial, merece muita atenção, visto que mesmo para projetos de processos simples, a otimização de superestruturas já envolve um problema de programação matemática extremamente difícil.

Uma etapa importante e crucial para o resultado final é a escolha da função objetivo. Um grande problema relacionado a abordagens de geração sistemática é a incapacidade de selecionar rigorosamente a “melhor” alternativa em pontos de decisão presentes ao longo do algoritmo. Devido à dificuldade de ranquear precisamente todos os impactos destes pontos, é

possível que outros caminhos, e não apenas aquele que é realmente superior, sejam identificados. É por isso que, independente da complexidade da função objetivo, o resultado final certamente deve ser avaliado em relação a critérios adicionais, podendo ser submetido a uma otimização Pareto, por exemplo (BARNICKI, SIIROLA, 2004).

A inclusão de critérios e modelos mais rigorosos, como parâmetros para projeto de equipamentos ou análise PINCH, depende da disponibilidade de dados sobre os processos considerados. Para processos consolidados e difundidos na literatura, estes fatores podem ser encontrados com relativa facilidade e são, portanto, considerados. Para processos novos, no entanto, a dificuldade na inclusão de todos os critérios é inerente. Por isso, para estes casos, a tentativa de realizar o método rigorosamente – considerando todos os fatores no projeto – poderia tanto aumentar a complexidade e tempo despendidos com o projeto, quanto contribuir para a incerteza dos resultados – uma vez que muitos parâmetros não disponíveis teriam que ser estimados.

Neste trabalho, foi utilizada a abordagem desenvolvida por Quaglia *et al.* (2012) para a otimização de superestruturas através do emprego de uma metodologia que integra decisões em níveis estratégicos – engenharia e negócios – para síntese e projeto de redes de processamento. Com o emprego de uma abordagem sistemática, os aspectos econômicos e de engenharia são resolvidos simultaneamente, permitindo a comparação de um grande número de alternativas em seus respectivos pontos ótimos. A solução final identifica a matéria-prima ótima (se esta for uma das variáveis do problema), o portfólio de produtos e seleciona a tecnologia do processo para dado cenário do mercado – resultados em nível de negócios/mercado –; e ainda calcula os fluxos materiais ótimos ao longo do fluxograma – nível de engenharia.

O método também possui uma infraestrutura de software que integra diferentes ferramentas necessárias para a definição do problema, formulação e solução do problema de projeto como MILP/MINLP. O Excel é utilizado para compilar os dados de entrada requeridos para solução do problema MILP/MINLP, enquanto o GAMS (GAMS Development Corporation, 2011) é usado para implementá-lo e solucioná-lo. Com isso, o tempo e o custo empregados para gerar e resolver problemas de síntese/projeto são reduzidos por meio da transferência de dados rápida e eficiente entre as ferramentas.

De forma geral, a abordagem é composta por cinco etapas:

a) Definição do problema;
b) Coleta de dados e definição da superestrutura;
c) Seleção dos modelos, desenvolvimento e validação;

d) Solução MILP/MINLP;

e) Modelagem detalhada da alternativa selecionada.

Cada uma destas etapas referentes ao método de Quaglia *et al.* (2012) será abordada em mais detalhes ao longo dos próximos capítulos. Por enquanto, a Figura 15 mostra uma visão geral da metodologia. Para maiores informações sobre o método, pode-se consultar Quaglia (2013).

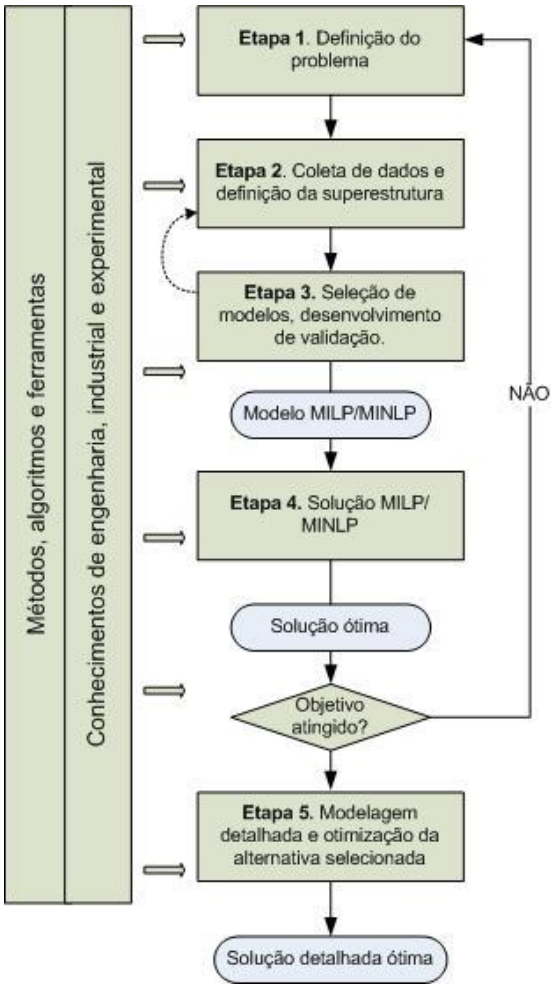

Figura 15 – Método desenvolvido por Quaglia *et al.* (2012).

Fonte: Quaglia, 2013.

CAPÍTULO II SÍNTESE DA SUPERESTRUTURA

Neste capítulo, as etapas a) e b) da metodologia de Quaglia *et al.* (2012) são utilizadas para realizar a síntese da superestrutura da bioindústria. Todos os processos encontrados no levantamento bibliográfico para a conversão da matéria-prima (óleo de mamona refinado) em intermediários e produtos finais foram considerados para a montagem de uma grande superestrutura.

II.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

Nesta etapa, o problema é definido através da identificação do escopo e do cenário futuro sujeito à análise, e da seleção da função objetivo.

Em primeiro lugar, torna-se necessário definir a matéria-prima e o portfólio de possíveis produtos da bioindústria. A única matéria-prima considerada neste trabalho foi o óleo de mamona refinado, sem levar em consideração diferentes tipos do mesmo quanto à qualidade ou processo de refino a que foi submetido. Como o óleo de mamona é altamente rico em ácido ricinoléico, assumiu-se que o óleo é composto basicamente pelo triglicerídeo deste ácido (triricinoleína) e, por isso, as propriedades deste triglicerol foram usadas como as propriedades do óleo.

A escolha dos produtos foi baseada, principalmente, em uma análise do mercado atual e futuro para a indústria de derivados do óleo de mamona. Observando a Tabela 9, pode-se ver que o ácido sebácico e undecilênico são produtos de demanda “muito alta”. Aliado a isso, ainda, a demanda futura dos mesmos também é “muito alta” e ambos possuem elevados preços, agregando maior valor à matéria-prima. Por estes fatores, o ácido sebácico e o ácido undecilênico foram escolhidos como dois dos produtos a serem fabricados na bioindústria. Como a produção de ácido sebácico também gera 2-octanol e a de ácido undecilênico, heptaldeído; os dois subprodutos também foram incluídos no portfólio da bioindústria, apesar de apresentarem demandas de mercado significativamente menores que os dois primeiros.

Continuando com a análise da Tabela 9, observa-se que o próximo produto derivado do óleo – todos os produtos obtidos antes ou durante a etapa de extração do óleo, como a torta de mamona, foram descartados *a priori*, uma vez que o ponto de partida da planta é um composto obtido posteriormente a estas etapas – é o óleo de mamona desidratado (DCO). O DCO, no entanto, é fabricado a partir do óleo de mamona comercial (óleo bruto) e, como a

bioindústria em questão não inclui nenhuma etapa de refino, não é possível selecionar o óleo bruto como uma potencial matéria-prima, tornando inviável a produção de DCO.

Em seguida, aparecem os produtos com demanda de mercado "média". Entre eles, estão o óleo de mamona hidrogenado (HCO) e o ácido 12-hidróxi-esteárico. Além de ambos possuírem estimativa de demanda futura "muito alta", eles pertencem à mesma cadeia – o 12-HSA é derivado do HCO – e foram incluídos, portanto, na gama de produtos da bioindústria. O ácido ricinoléico, apesar de apresentar demanda futura inferior ("alta"), foi escolhido para fazer parte do portfólio, por ser um derivado de altíssima importância na cadeia da mamona e ainda servir como intermediário para a obtenção de vários dos demais produtos que configuram a bioindústria. A produção de ácido ricinoléico e HCO envolve a quebra da molécula de triglicerídeo, formando glicerol. Dessa forma, o glicerol também está na lista de produtos da bioindústria.

Finalmente, o último produto a ser considerado foi o biodiesel de mamona (ricinoleato de metila ou etila). Mesmo apresentando uma demanda global de "baixa" a "média", o biodiesel foi incluído por acreditar-se que, no Brasil, este cenário pode ser diferente. Através dos incentivos do PNPB, que estimulam o crescimento da cultura nacional de mamona e do desenvolvimento de uma bioindústria integrada como a deste trabalho, é possível que a produção de biodiesel aliada à fabricação de outros produtos agregue valor à cadeia do mesmo, viabilizando sua produção em maiores escalas. A fabricação de biodiesel também está associada à geração de glicerol, caso a transesterificação do óleo seja a rota utilizada.

Dessa forma, o problema de projeto da bioindústria estudada pode ser definido como a busca pelo fluxograma ótimo para os processos de conversão da matéria-prima – óleo de mamona refinado – no melhor portfólio de produtos entre as seguintes opções: biodiesel, glicerol, 12-HSA, HCO, ácido undecilênico, heptaldeído, ácido sebácico, 2-octanol e ácido ricinoléico; de acordo com a Figura 16:

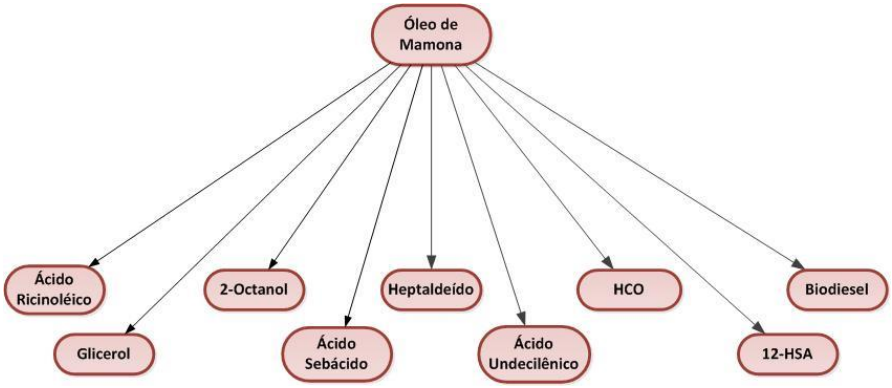

Figura 16 – Matéria-prima e produtos da bioindústria estudada.

II.2 DEFINIÇÃO DE CONCEITOS CHAVE

Antes de dar continuidade à metodologia proposta, faz-se necessário definir alguns conceitos chave da abordagem de Quaglia *et al.* (2012), que serão utilizados para a síntese da superestrutura. A apresentação dos conceitos aqui expostos segue de perto o trabalho de Quaglia (2013).

II.2.1 Superestrutura, Etapas de Processo e Intervalos de Processo

O método de Quaglia *et al.* (2012) para a síntese e projeto de redes de processamento é baseado em uma representação da superestrutura chamada "*stage-wise representation*". Neste tipo de representação, as alternativas de matéria-prima (no caso deste trabalho, apenas uma) são representadas como a primeira coluna da superestrutura, enquanto as alternativas de produtos formam a última coluna. Portanto, o processo global tem continuidade da esquerda para a direita na superestrutura, representada genericamente na Figura 17.

As diferentes alternativas na rede de processamento são representadas como partes da superestrutura. Esta rede que conecta a matéria-prima e os potenciais produtos finais é decomposta em uma sequência de **etapas de processo** (*process steps*), que são representadas como colunas na superestrutura. Um exemplo de uma etapa de processo pode ser a remoção de um contaminante de uma corrente de processo ou a conversão de espécies químicas nos produtos desejados.

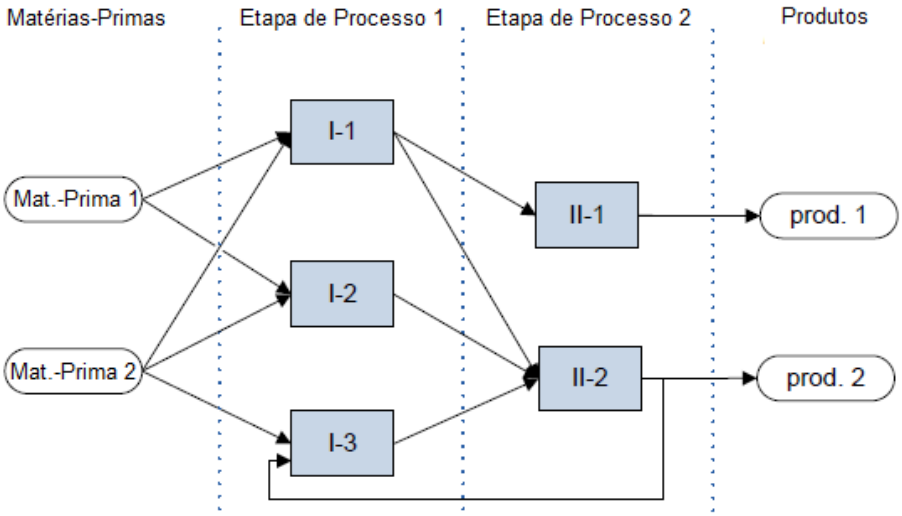

Figura 17 – Representação da superestrutura em etapas de processo (colunas) e intervalos de processo (blocos).
Fonte: Quaglia, 2013.

Todas as alternativas tecnológicas relevantes para realizar cada uma das etapas de processo definidas são descritas como **intervalos de processo** (*process intervals*). Cada etapa de processo possui um ou mais intervalos de processo (representados como blocos na superestrutura). Para a etapa de processo referente à conversão de óleo em ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel), exemplos de intervalos de processo relevantes podem incluir a conversão por transesterificação ácida, transesterificação enzimática, esterificação etc.

Finalmente, os possíveis fluxos materiais entre os intervalos de processo são representados como conexões. Estas incluem conexões "para a frente" (nas quais o fluxo está no mesmo sentido do processo global), reciclos e conexões "para trás" (quando o fluxo está no sentido contrário ao do processo global).

II.2.2 Tarefas de Processo Elementares

O método aqui utilizado lida com a complexidade relativa à variedade estrutural dos intervalos de processo através de uma representação funcional que emprega **tarefas de processo** (*process tasks*). Através destas tarefas de processo, as transformações que uma corrente de processo sofre ao longo de um intervalo de processo podem ser descritas de uma maneira genérica.

A abordagem de Quaglia *et al.* (2013) utiliza seis tarefas de processo para descrever todas as operações que podem ocorrer dentro de um intervalo de processo:

a) Mistura de correntes (*flow mixing*): representa a tarefa de misturar duas ou mais correntes de processo;
b) Dosagem de utilidades (*utility dosage*): representa o consumo de utilidades ou compostos químicos, tanto misturados com a corrente de processo (e.g. compostos químicos) como mantidos separados (e.g. eletricidade);
c) Reação: representa a ocorrência de uma reação química, mudando a composição da corrente de processo;
d) Separação de rejeitos (*waste separation*): representa a separação entre uma corrente de rejeito e a corrente de processo;
e) Separação: representa a separação da corrente de processo em duas correntes de composições diferentes;
f) Divisão de correntes (*stream divider*): representa a separação da corrente de processo em duas correntes de composições iguais.

A Figura 18 ilustra cada uma destas tarefas de processos. Elas podem ser combinadas de diferentes formas de modo a descrever um segmento de processo representado por um intervalo de processo em uma maneira mais genérica.

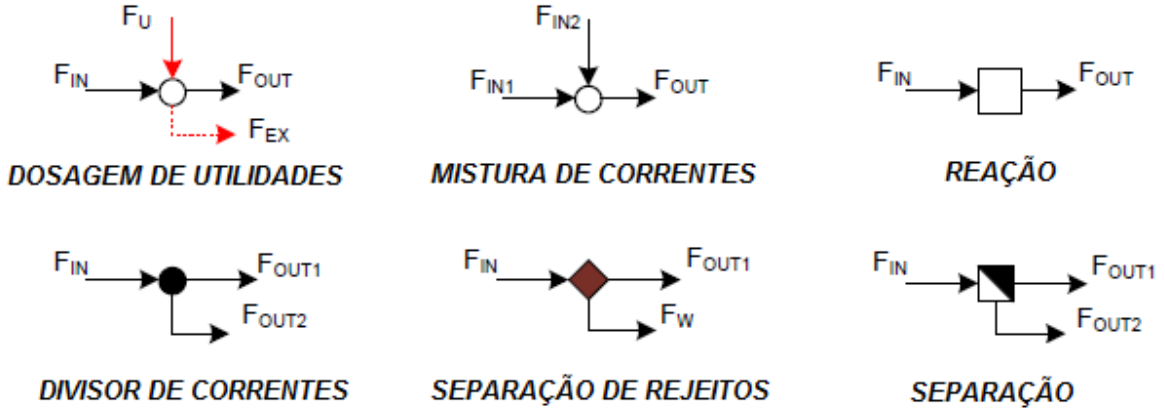

Figura 18 – Tarefas de processo elementares.
Fonte: Quaglia, 2013.

II.2.3 Modelo Genérico para Intervalo de Processo

O modelo genérico de um intervalo de processo é uma representação simples e genérica para o processo químico que ocorre dentro do intervalo, baseada nas tarefas de processo descritas na seção II.2.2 (Figura 19).

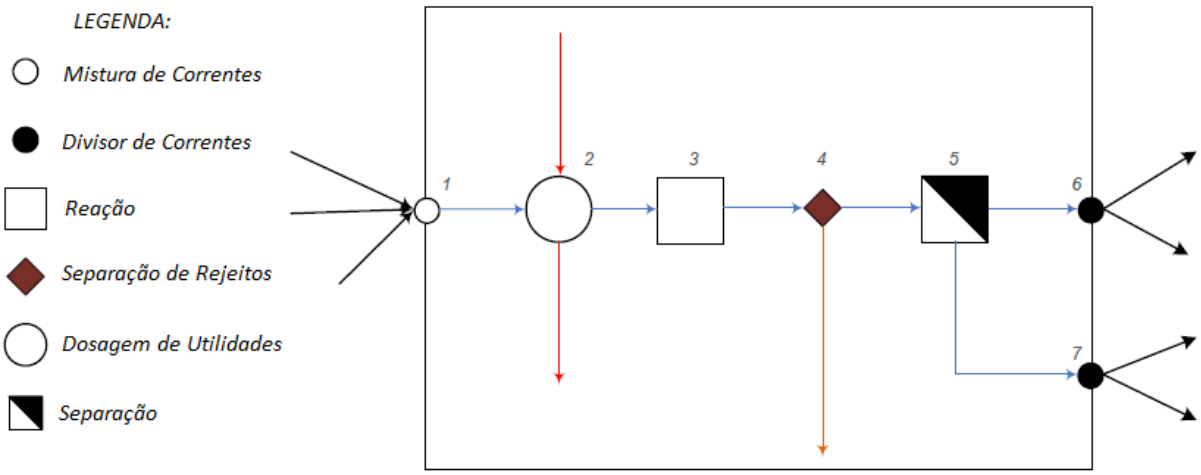

Figura 19 – Estrutura do modelo genérico para intervalo de processo, representado como uma sequência de tarefas de processo.
Fonte: Quaglia, 2013.

Todas as correntes de alimentação são misturadas em 1, utilidades e compostos químicos são então adicionados à corrente de processo em 2, que é depois alimentada à tarefa

de reação em 3. Após a reação, uma corrente de rejeito é separada em 4 e a corrente de processo segue para a tarefa de separação em 5. As correntes de saída, tanto primárias como secundárias, são alimentadas para divisores de corrente em 6 e 7. A estrutura permite a possibilidade de realizar um *bypass* de uma ou mais das tarefas aqui mencionadas, no caso destas não serem utilizadas em determinado sistema. O modelo genérico para intervalo de processo possibilita a representação de diversos processos através de uma estrutura em comum, simplificando a modelagem e a manipulação dos dados.

II.3 DIVISÃO DA BIOINDÚSTRIA E SUPERESTRUTURA

Nesta seção, inicia-se a etapa b) da abordagem utilizada para formulação e resolução do problema. Todas as informações industriais, comerciais e regulatórias disponíveis e relevantes para o problema são coletadas e organizadas em uma base de dados. As diferentes alternativas de processamento para converter a matéria-prima nos potenciais produtos identificados são representadas, então, na forma de uma superestrutura, que é composta por uma rede de intervalos de processo e uma lista de restrições lógicas para excluir alternativas impossíveis e/ou redundantes.

Antes de prosseguir com a formulação do problema, é preciso explicar a configuração aqui utilizada para a bioindústria. Com base nos produtos identificados, a bioindústria foi dividida em **unidades**. Cada unidade corresponde a uma planta de processo, independente das outras, cuja função é produzir um ou mais produtos através do mesmo bloco de processos. Portanto, produtos e subprodutos (i.e. ácido sebácico e 2-octanol, respectivamente) ou produtos da mesma cadeia (i.e. HCO e 12-HSA) formam uma única unidade. Ao todo, a bioindústria possui cinco unidades:

a) Unidade de Hidrólise: onde o óleo de mamona é submetido à reação de hidrólise, gerando ácidos graxos livres e glicerol;
b) Unidade de Transesterificação/Esterificação: onde o óleo de mamona ou os ácidos graxos livres gerados na hidrólise são transformados em biodiesel;
c) Unidade de Hidrogenação: onde o óleo de mamona sofre hidrogenação, formando o óleo de mamona hidrogenado que, em seguida, pode ser saponificado para gerar 12-HSA; ou onde o ácido ricinoléico é submetido à hidrogenação, gerando diretamente 12-HSA;

d) Unidade de Pirólise: onde ocorre a pirólise do óleo de mamona ou do ácido ricinoléico, obtendo-se ácido undecilênico e heptaldeído;
e) Unidade de Fusão Alcalina: onde o óleo de mamona ou ácido ricinoléico sofrem fusão alcalina, formando ácido sebácico e 2-octanol.

O diagrama de blocos da bioindústria dividida em suas unidades pode ser visualizado na Figura 20. Cada unidade pode receber apenas uma corrente de matéria-prima; portanto a representação de mais de uma entrada em uma mesma unidade indica a possibilidade de diferentes alimentações, cabendo à solução do problema indicar qual é a melhor. Nenhum dos produtos desta bioindústria necessita de duas ou mais correntes de processo para ser fabricado; os reagentes adicionais são sempre misturados como correntes de utilidades.

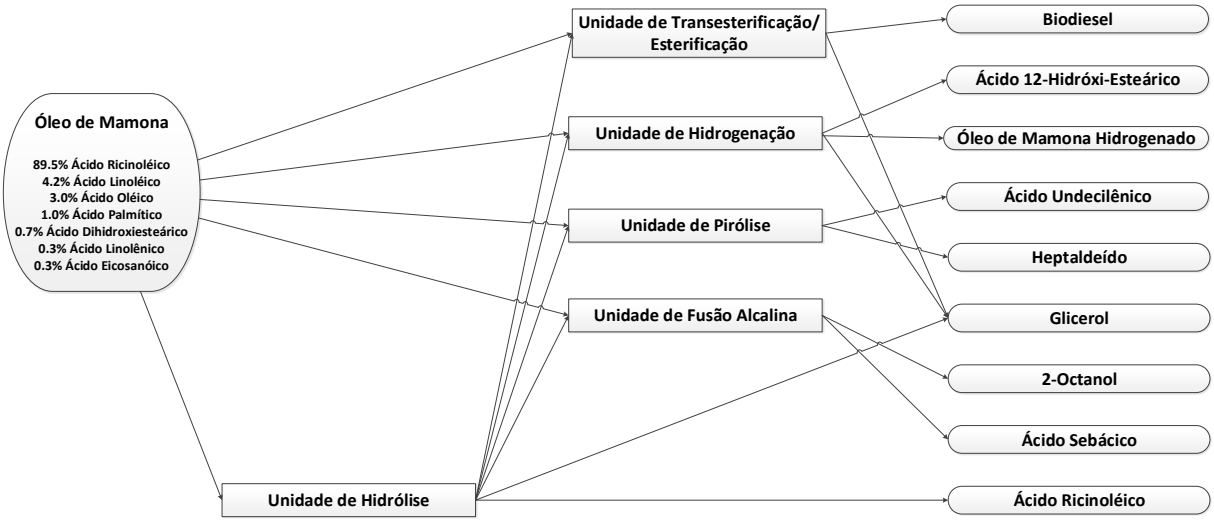

Figura 20 – Diagrama de blocos das unidades da bioindústria.

Com a topologia preliminar da bioindústria definida, foi realizado, então, um levantamento bibliográfico para coletar todos os dados necessários para a formulação do problema. Estes dados incluem, principalmente, as possíveis rotas tecnológicas para transformação da matéria-prima em produtos. Para cada conversão mostrada na Figura 20, é necessário coletar os dados correspondentes. Estes incluem as condições da reação, a conversão, o catalisador utilizado, as utilidades necessárias, etc. Apenas as reações cujos dados de conversão foram encontrados na literatura foram incluídas como alternativas na superestrutura, sob a forma de intervalos de processo.

Finalmente, a partir das etapas de processo mostrados na Figura 20 e dos dados reunidos, chegou-se à superestrutura da Figura 21. A superestrutura é composta por 33 etapas de processo e 86 intervalos de processo.

A etapa de processo I corresponde à matéria-prima, que em nosso caso é praticamente um componente. Devido ao alto conteúdo de ácido ricinoléico no óleo de mamona (aproximadamente 90%), o óleo está sendo considerado aqui como composto por 90% de triglicerídeos deste ácido graxo (triricinoleína) e 10% de outros triglicerídeos.

Neste trabalho, dois cenários distintos foram considerados: um problema de "corrente única" (cenário 1) e outro de "multi-corrente" (cenário 2).

O primeiro não permite que haja divisão de correntes na planta durante a solução da programação matemática. Isso impede a seleção simultânea de diversas unidades e, por conseguinte, de múltiplos produtos obtidos a partir de rotas distintas. A solução do problema resolvido dessa maneira corresponde ao conjunto das configurações ótimas para cada unidade e não se pode afirmar que o ótimo global é atingido.

O segundo cenário possibilita a divisão de correntes em pontos de decisão específicos ao longo da superestrutura, o que permite uma única e simultânea solução para todas as unidades. Este resultado determina a topologia ótima da bioindústria, calcula parâmetros em nível de engenharia e atinge o ótimo global do problema.

A divisão do problema nestes dois cenários será explicada em mais detalhes na seção III.4III.4 (pág. 82) e suas implicações matemáticas serão discutidas no Capítulo III.

A etapa de processo II corresponde a uma pseudorreação para isolar a triricinoleína dos outros triglicerídeos, que são então separados como uma corrente de rejeito. No cenário 2, esta etapa também representa o ponto de decisão responsável pela divisão da corrente de óleo de mamona entre as unidades da bioindústria.

Cada intervalo de processo na etapa XXXIII é um produto final em potencial para a bioindústria: glicerol, biodiesel, 12-HSA de baixa qualidade (mistura de 80% de 12-HSA, 3% de ácido ricinoléico, 14% de ácido esteárico e 3% de ácido oleico), 12-HSA concentrado, ácido undecilênico, HCO, heptaldeído, 2-octanol, ácido sebácico e ácido ricinoléico.

A Figura 22 mostra as etapas de processo relativas a cada unidade de processo.

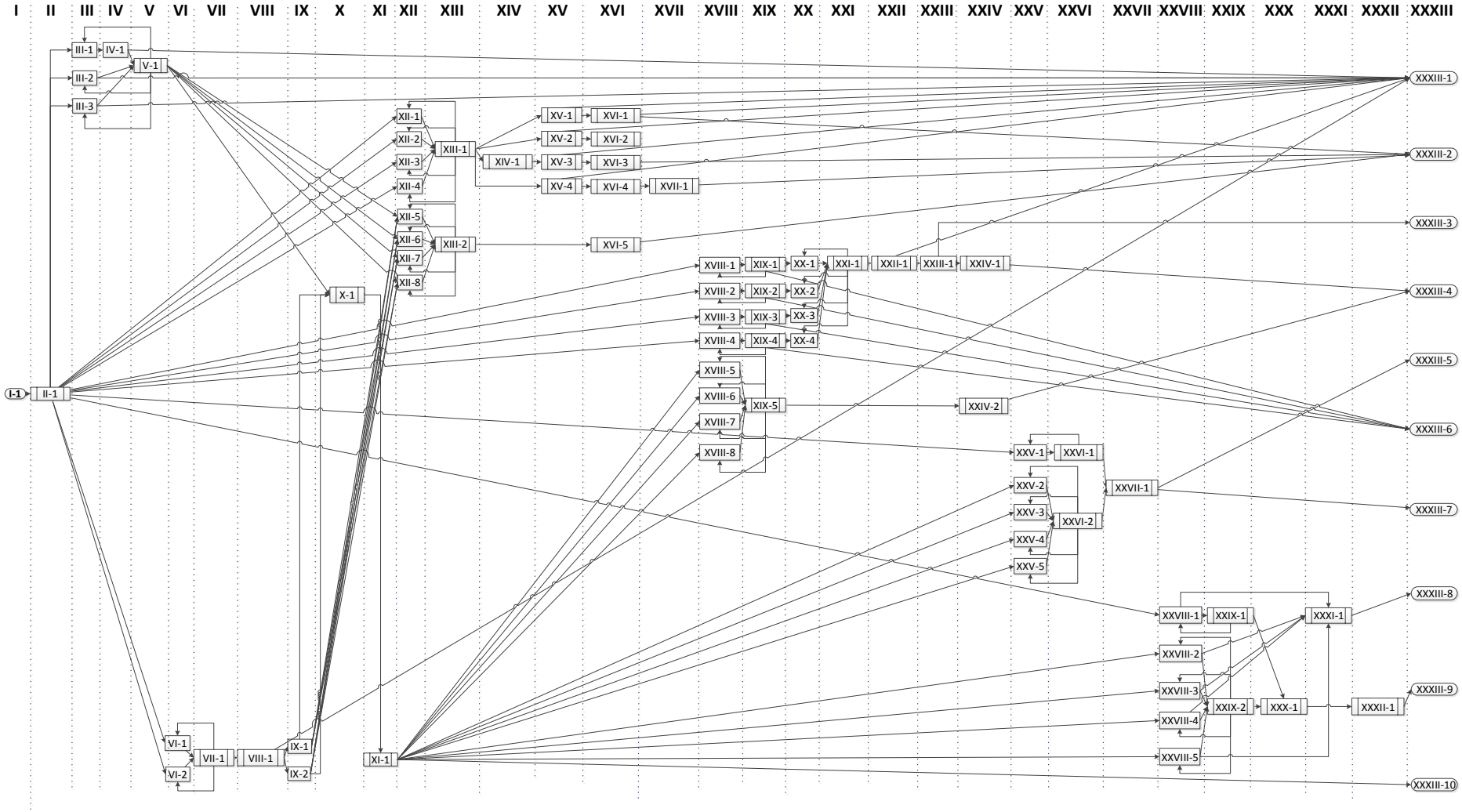

Figura 21 – Superestrutura da bioindústria.

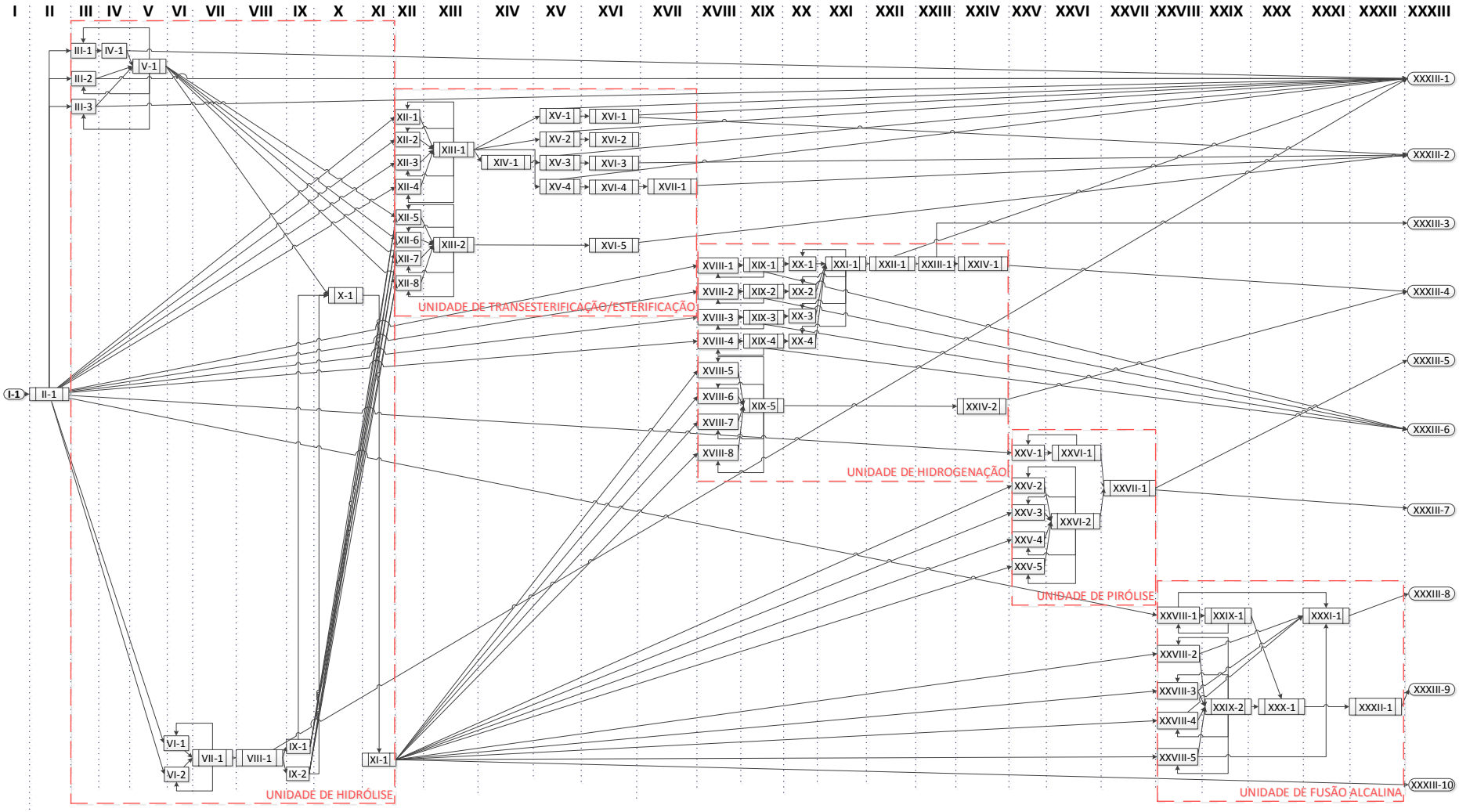

Figura 22 - Superestrutura dividida em unidades.

A Tabela 11 resume todos os processos correspondentes a cada etapa e intervalo de processo da superestrutura, que serão aqui descritos em detalhes para cada unidade, durante as próximas seções.

Tabela 11 – Etapas e intervalos de processo.

Etapa de Processo	Descrição	Intervalo de Processo	Descrição
I	Matéria-prima	I-1	Óleo de mamona
II	Isolamento da triricinoleína	II-1	Isolamento da triricinoleína
III	Hidrólise	III-1	1º estágio da hidrólise de alta pressão
		III-2	Hidrólise de alta pressão em 1 único estágio
		III-3	Hidrólise enzimática
IV	2º Estágio da Hidrólise	IV-1	2º estágio da hidrólise de alta pressão
V	Separação da matéria-prima não reagida	V-1	Isolamento do óleo de mamona
VI	Saponificação	VI-1	Saponificação do óleo de mamona com NaOH
		VI-2	Saponificação do óleo de mamona com KOH
VII	Separação da matéria-prima não reagida	VII-1	Isolamento do óleo de mamona
VIII	Separação do glicerol e sabões	VIII-1	Separação de sabões do óleo de mamona e glicerol
IX	Acidificação	IX-1	Acidificação gerando NaCl (se NaOH for usado)
		IX-2	Acidificação gerando KCl (se KOH for usado)
X	Isolamento do ácido ricinoléico	X-1	Separação do ácido ricinoléico e outros AGL
XI	Distribuição da corrente de ácido ricinoléico	XI-1	Distribuição da corrente de ácido ricinoléico
XII	Transesterificação/ Esterificação	XII-1	Transesterificação com metanol
		XII-2	Transesterificação com etanol
		XII-3	Transesterificação enzimática
		XII-4	Transesterificação supercrítica
		XII-5	Esterificação de AGL gerados em IV-1
		XII-6	Esterificação de AGL gerados em III-2
		XII-7	Esterificação de AGL gerados em III-3
		XII-8	Esterificação de AGL gerados em IX-1 ou IX-2
XIII	Separação da matéria-prima não reagida	XIII-1	Isolamento do óleo de mamona
		XIII-2	Isolamento dos AGL
XIV	Separação de solvente	XIV-1	Separação de n-hexano
XV	Separação do glicerol	XV-1	Glicerol da transesterificação com metanol
		XV-2	Glicerol da transesterificação com etanol
		XV-3	Glicerol da transesterificação enzimática
		XV-4	Glicerol da transesterificação supercrítica
XVI	Separação do álcool	XVI-1	Separação do metanol
		XVI-2	Separação do etanol
		XVI-3	Separação do etanol
		XVI-4	Separação do etanol
		XVI-5	Separação do etanol
XVII	Isolamento do biodiesel	XVII-1	Separação do biodiesel e produtos de degradação
XVIII	Hidrogenação	XVIII-1	CTH do óleo de mamona com limoneno
		XVIII-2	CTH do óleo de mamona com isopropanol
		XVIII-3	CTH do óleo de mamona com ciclohexeno
		XVIII-4	Hidrogenação com H_2 do óleo de mamona
		XVIII-5	Hidrogenação com H_2 do ácido ricinoléico gerado em IV-1
		XVIII-6	Hidrogenação com H_2 do ácido ricinoléico

			gerado em III-2
		XVIII-7	Hidrogenação com H_2 do ácido ricinoléico gerado em III-3
		XVIII-8	Hidrogenação com H_2 do ácido ricinoléico gerado em VI-1 ou VI-2
XIX	Separação da matéria-prima não reagida	XIX-1	Isolamento do óleo de mamona
		XIX-2	Isolamento do óleo de mamona
		XIX-3	Isolamento do óleo de mamona
		XIX-4	Isolamento do óleo de mamona
		XIX-5	Isolamento do ácido ricinoléico
XX	Saponificação do HCO	XX-1	Saponificação do HCO com NaOH
		XX-2	Saponificação do HCO com NaOH
		XX-3	Saponificação do HCO com NaOH
		XX-4	Saponificação do HCO com NaOH
XXI	Separação da matéria-prima não reagida	XXI-1	Isolamento do HCO
XXII	Separação do glicerol	XXII-1	Separação do glicerol e sabões de HCO
XXIII	Formação de HCO	XXIII-1	Acidificação dos sabões de HCO
XXIV	Concentração de 12-HSA	XXIV-1	Separação do 12-HSA e outros AGL
		XXIV-2	Separação do 12-HSA e ácido esteárico
XXV	Pirólise	XXV-1	Pirólise do óleo de mamona
		XXV-2	Pirólise do ácido ricinoléico gerado em IV-1
		XXV-3	Pirólise do ácido ricinoléico gerado em III-2
		XXV-4	Pirólise do ácido ricinoléico gerado em III-3
		XXV-5	Pirólise do ácido ricinoléico gerado em VI-1 ou VI-2
XXVI	Separação da matéria-prima não reagida	XXVI-1	Isolamento do óleo de mamona
		XXVI-2	Isolamento do ácido ricinoléico
XXVII	Separação do ácido undecilênico	XXVII-1	Isolamento do ácido undecilênico
XXVIII	Fusão alcalina	XXVIII-1	Fusão alcalina do óleo de mamona
		XXVIII-2	Fusão alcalina do ácido ricinoléico gerado em IV-1
		XXVIII-3	Fusão alcalina do ácido ricinoléico gerado em III-2
		XXVIII-4	Fusão alcalina do ácido ricinoléico gerado em III-3
		XXVIII-5	Fusão alcalina do ácido ricinoléico gerado em VI-1 ou VI-2
XXIX	Separação da matéria-prima não reagida	XXIX-1	Isolamento do óleo de mamona
		XXIX-2	Isolamento do ácido ricinoléico
XXX	Separação entre a fase aquosa e oleosa	XXX-1	Separação entre a fase aquosa e oleosa
XXXI	Isolamento do 2-octanol	XXXI-1	Isolamento do 2-octanol
XXXII	Isolamento do ácido sebácico	XXXII-1	Isolamento do ácido sebácico
XXXIII	Produtos	XXXIII-1	Glicerol
		XXXIII-2	Biodiesel
		XXXIII-3	12-HSA de baixa qualidade
		XXXIII-4	12-HSA concentrado
		XXXIII-5	Ácido undecilênico
		XXXIII-6	HCO
		XXXIII-7	Heptaldeído
		XXXIII-8	2-Octanol
		XXXIII-9	Ácido sebácico
		XXXIII-10	Ácido ricinoléico

II.3.1 Unidade de Hidrólise

Todas as alternativas mencionadas na seção I.3.5 para a produção de ácido ricinoléico através de diferentes técnicas de hidrólise foram inseridas como intervalos de processo da unidade de hidrólise. A superestrutura da unidade pode ser vista em detalhes na Figura 23, que ilustra apenas as correntes de processo. Correntes de utilidades e de rejeito não são incluídas na representação da superestrutura.

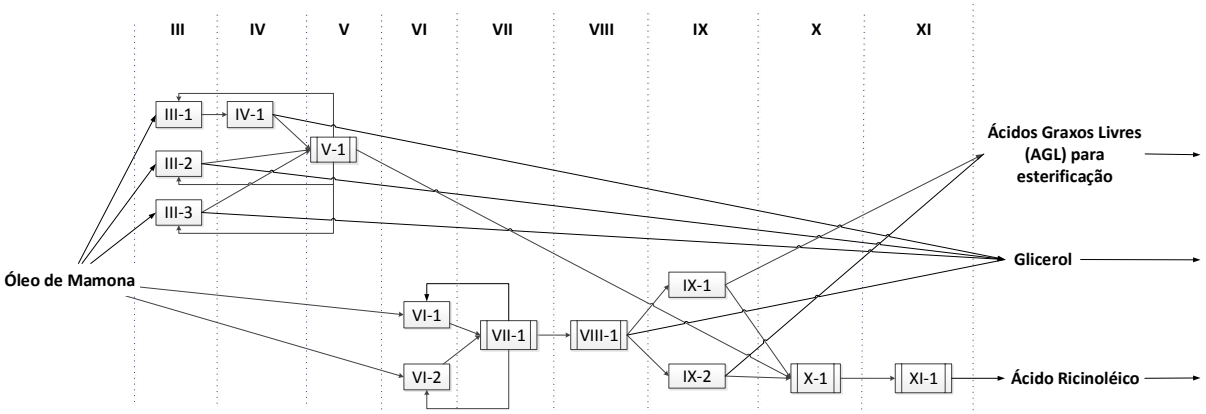

Figura 23–Superestrutura da unidade de hidrólise.

De forma geral, a corrente de alimentação de óleo de mamona pode seguir para cinco intervalos de processo distintos: III-1, III-2, III-3, VI-1 e VI-2. Como todos estes intervalos possuem a mesma função, não existe a opção de selecionar mais de um deles simultaneamente, portanto a escolha de um exclui os outros do processo. As primeiras duas opções estão relacionadas à quebra da molécula de triglicerídeo a altas pressões, sendo o intervalo III-1 responsável pelo primeiro estágio de uma reação em duas etapas, e o III-2 por uma reação em um único estágio (LAKSHMINARAYANA *et al.*, 1984). O intervalo III-3 corresponde à hidrólise enzimática (GOSWAMI *et al.*, 2010). Quanto aos dois intervalos referentes à hidrólise alcalina (saponificação), a diferença está no catalisador básico utilizado: NaOH em VI-1 e KOH em VI-2 (BHATKHANDE, SAMANT, 1998).

Em III-1, III-2 e IV-1, ocorre a pseudorreação (i). Chamamos as reações ao longo de toda a superestrutura de pseudorreações, porque suas respectivas estequiometrias foram calculadas de modo a satisfazer o balanço de massa do intervalo de processo em que se encontram, não sendo então reações inteiramente reais. Como já foi dito, o óleo de mamona está sendo aqui considerado como a triricinoleína ($C_{57}H_{104}O_9$).

$$OM + H_2O \rightarrow AcRic + AcLinolei + AcOlei + AcPalm + AcLinolen + AcEst + Glicerol + Estolides \quad \textbf{(i)}$$

Onde *OM* corresponde ao óleo de mamona, *AcRic* ao ácido ricinoléico, *AcLinolei* ao ácido linoleico, *AcPalm* ao ácido palmítico, *AcLinolen* ao ácido linolênico e *AcEst* ao ácido esteárico.

Após a reação, o excesso de água é separado da mistura reacional como corrente de rejeito, ainda no mesmo intervalo de processo da reação. Em III-2 e IV-1, as estolides – subproduto da reação a altas pressões – também são separadas da corrente de processo como rejeito. O glicerol formado é isolado em III-2 e IV-1, após a separação de rejeitos. A principal diferença entre os intervalos III-1 e III-2 é a estequiometria das reações. Cada método gera uma composição distinta de ácidos graxos livres no produto final.

O intervalo de processo segue a lógica da representação genérica da Figura 19. No caso dos intervalos III-2 e IV-1, não há *bypass* de nenhuma tarefa de processo: a água é misturada à corrente de processos na dosagem de utilidades; a reação acontece; água e estolides são separadas na separação de rejeitos; e o glicerol é isolado na separação. Em III-1, em contrapartida, há um *bypass* da tarefa de separação de correntes de processo.

A pseudorreação de III-3 é apresentada em (ii). Como se pode observar, a hidrólise enzimática não gera subprodutos, ao contrário da técnica anterior.

$$OM + H_2O \rightarrow AcRic + AcLinolei + AcOlei + AcPalm + AcLinolen + AcEst + AcDihid + Glicerol \quad \textbf{(ii)}$$

Onde *AcDihid* corresponde ao ácido dihidróxiesteárico.

As correntes de processo de III-2, III-3 e IV-1 alimentam o intervalo V-1, onde o óleo de mamona não reagido é isolado dos ácidos graxos livres formados e reciclado de volta ao intervalo de processo de origem.

O outro segmento da unidade de hidrólise está todo relacionado à hidrólise alcalina. Em VI-1 e VI-2, acontece a saponificação do óleo de mamona, gerando os sabões alcalinos do mesmo. O excesso de óleo de mamona é separado em VII-1 e reciclado para o intervalo anterior; enquanto o glicerol formado na saponificação é isolado em VIII-1. Os sabões alcalinos sofrem acidificação em IX-1 e IX-2, gerando os ácidos graxos livres do óleo de mamona, como mostra a reação (iii).

$$Sabões + HCl \rightarrow AcRic + AcLinolei + AcOlei + AcPalm + AcLinolen + AcEst + AcDihid + Sal \quad \textbf{(iii)}$$

Os ácidos graxos livres gerados na unidade por uma das cinco alternativas mencionadas podem alimentar a reação de esterificação da unidade de transesterificação/ esterificação (XII-5 a XII-8); ou podem ser separados no intervalo X-1, onde o ácido ricinoléico é isolado dos outros AGL, que são então descartados como corrente de rejeito.

No cenário 2, o intervalo XI-1 é responsável por dividir a corrente de ácido ricinoléico de maneira ótima entre as unidades à jusante e o mercado. Não faz parte do escopo do cenário 1, no entanto, otimizar as frações de divisão de corrente e, portanto, não é possível haver nenhum fracionamento de corrente de processo na superestrutura durante a solução deste cenário. De qualquer forma, o intervalo XI-1 representa o ponto de decisão sobre o destino do ácido ricinoléico em ambos os casos.

II.3.2 Unidade de Transesterificação / Esterificação

A unidade de transesterificação/esterificação é onde o biodiesel é fabricado (Figura 24). Na bioindústria em estudo, ele pode ser produzido através de cinco métodos diferentes apresentados em maiores detalhes na seção I.3.8: transesterificação convencional com metanol em XII-1 (LÓPEZ *et al.*, 2011) ou etanol em XII-2 (DA SILVA *et al.*, 2009); transesterificação enzimática em XII-3 (DE OLIVEIRA *et al.*, 2004); transesterificação supercrítica em XII-4 (VIEITEZ *et al.*, 2011); e esterificação de XII-5 a XII-8 (USA Patente Nº US 2006/0069274 A1, 2006).

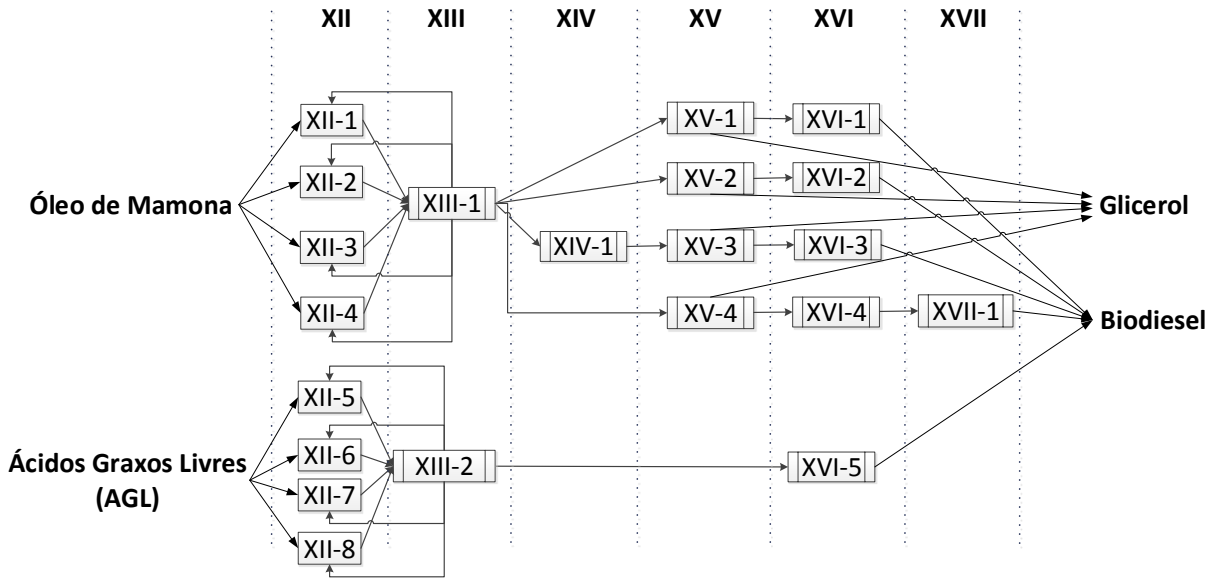

Figura 24 – Superestrutura da unidade de transesterificação/esterificação.

Dependendo da técnica utilizada, a corrente de produto pode ser submetida a diferentes tarefas de separação subsequentes, como separação de glicerol e separação de álcool. Depois da reação, a corrente de processo passa por uma sequência de etapas de separação e purificação, para finalmente gerar o biodiesel como produto final.

Após a etapa de processo XII (transesterificação/esterificação), a matéria-prima não reagida é isolada da corrente de processo e reciclada para o reator. No caso de uma reação de transesterificação, o óleo em excesso é separado em XIII-1; para uma reação de esterificação, os ácidos graxos livres são separados em XIII-2.

A etapa de processo XIV descreve a separação do solvente utilizado na reação de transesterificação enzimática. Como ela é a única a usar um solvente como utilidade química, a etapa XIV apresenta apenas um intervalo, que só pode ser alimentado se o intervalo XII-3 for selecionado. Caso contrário, a etapa XIV sofre um *bypass*.

Em XV, ocorre a separação do glicerol gerado na transesterificação; e em XVI, do excesso de álcool utilizado na reação.

Como durante a transesterificação supercrítica ocorre a formação de produtos de degradação (principalmente estolides), a etapa XVII é responsável pela separação entre estes subprodutos e o biodiesel. Da mesma forma que acontece com o intervalo XIV-1, o intervalo XVII-1 só é selecionado caso o a transesterificação supercrítica (XII-4) também seja.

O caso no qual o biodiesel é formado via esterificação é o mais diferente dos cinco. Ele precisa apenas de duas tarefas de separação após a reação (para separar o excesso de AGL e o excesso de álcool), uma vez que o glicerol já havia sido previamente separado dos ácidos graxos livres na unidade de hidrólise.

Apesar de os intervalos XII-5 a XII-8 descreverem o mesmo processo, é necessário diferenciá-los por causa do intervalo de origem das possíveis correntes de processo que o alimentam. Dependendo do intervalo selecionado para a formação dos ácidos graxos livres, as condições da reação de hidrólise (temperatura, pressão e composição do produto) serão diferentes. O estado da corrente de alimentação implica em um determinado consumo de utilidades (química e energética) no intervalo de esterificação. Portanto, os intervalos XII-5 a XII-8 representam o mesmo processo, apenas com diferentes condições da corrente de alimentação.

Por motivos de representação matemática, daqui em diante sempre que um processo puder ser alimentado por uma corrente gerada na unidade de hidrólise (tanto de AGL como apenas de ácido ricinoléico), ele será representado na superestrutura por quatro intervalos de processo distintos, cada um referente à seleção prévia de uma das seguintes alternativas de

hidrólise: hidrólise a altas pressões em 2 estágios (III-1 e IV-1); hidrólise a altas pressões em um único estágio (III-2); hidrólise enzimática (III-3); e saponificação (VI-1 ou VI-2).

II.3.3 Unidade de Hidrogenação

A superestrutura da unidade de hidrogenação é apresentada na Figura 25. Há duas matérias-primas que podem ser usadas na hidrogenação: óleo de mamona ou ácido ricinoléico. Se for o óleo de mamona, então a reação (XVIII-1 a XVIII-4) vai gerar o óleo de mamona hidrogenado (HCO), que pode ser um produto final da bioindústria ou pode sofrer saponificação (em XX-1) e acidificação (em XXIII-1) para formar o ácido 12-hidróxi-esteárico (MASKAEV *et al.*, 1971). No caso em que o ácido ricinoléico é alimentado à unidade, a reação de hidrogenação (XVIII-5 a XVIII-8) gera diretamente o 12-HSA.

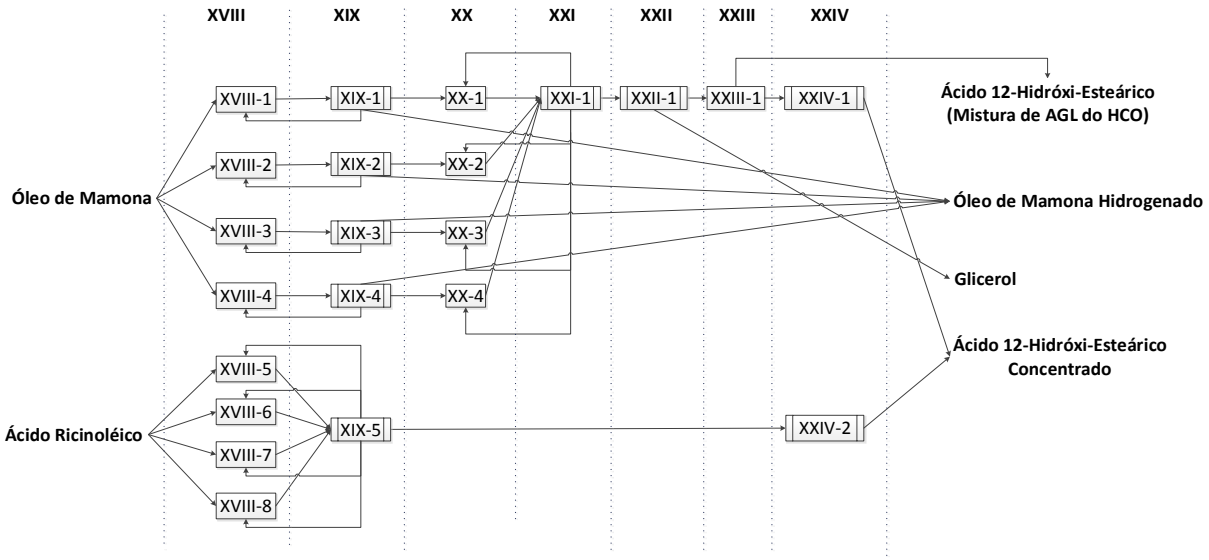

Figura 25 – Superestrutura da unidade de hidrogenação.

A diferença entre os quatro primeiros intervalos da etapa XVIII é o catalisador e/ou o doador de hidrogênio utilizado, o que determina o subproduto formado durante a reação. Por causa destas diferenças, cada um destes intervalos de processo é seguido por uma tarefa de separação específica para isolar o HCO. Para os intervalos XVIII-1 a XVIII-3, a técnica de hidrogenação é a CTH (*Catalytic Transfer Hydrogen*) com os respectivos doadores de hidrogênio: limoneno (MARTINELLI *et al.*, 2005), isopropanol e ciclohexeno (SCHNEIDER *et al.*, 2013). Em XVIII-4, o método utilizado é a hidrogenação convencional com injeção de gás hidrogênio (MASKAEV *et al.*, 1971). Os intervalos XVIII-5 a XVIII-8 representam

também uma hidrogenação convencional com H_2, mas a matéria-prima empregada é o ácido ricinoléico (USA Patente Nº US 2004/0014184 A1, 2004). Eles descrevem exatamente o mesmo método, apenas com diferentes condições da corrente de alimentação, de acordo com o que foi explicado na seção anterior.

Como os ácidos graxos isolados do HCO já podem ser considerados no mercado como o ácido 12-hidróxi-esteárico (MASKAEV *et al*., 1971), duas opções foram consideradas para este produto: com e sem a sua concentração. No primeiro caso, a corrente de processo gerada em XXIII-1, rica em 12-HSA, é separada dos outros ácidos graxos livres no intervalo XXIV-1. Na segunda opção, este intervalo sofre um *bypass* e a corrente segue direto para a coluna de produtos finais.

As etapas XIX e XXI são responsáveis pela separação e reciclo da matéria-prima não reagida; e a etapa XXII, pela separação do glicerol gerado na saponificação. No cenário 2, a etapa XIX representa, ainda, outro ponto de decisão da superestrutura. Mais especificamente, este ponto quantifica, de maneira ótima, as frações da corrente de HCO que devem ser destinadas para o mercado e/ou para a produção de 12-HSA.

II.3.4 Unidade de Pirólise

A Figura 26 representa a superestrutura da unidade de pirólise.

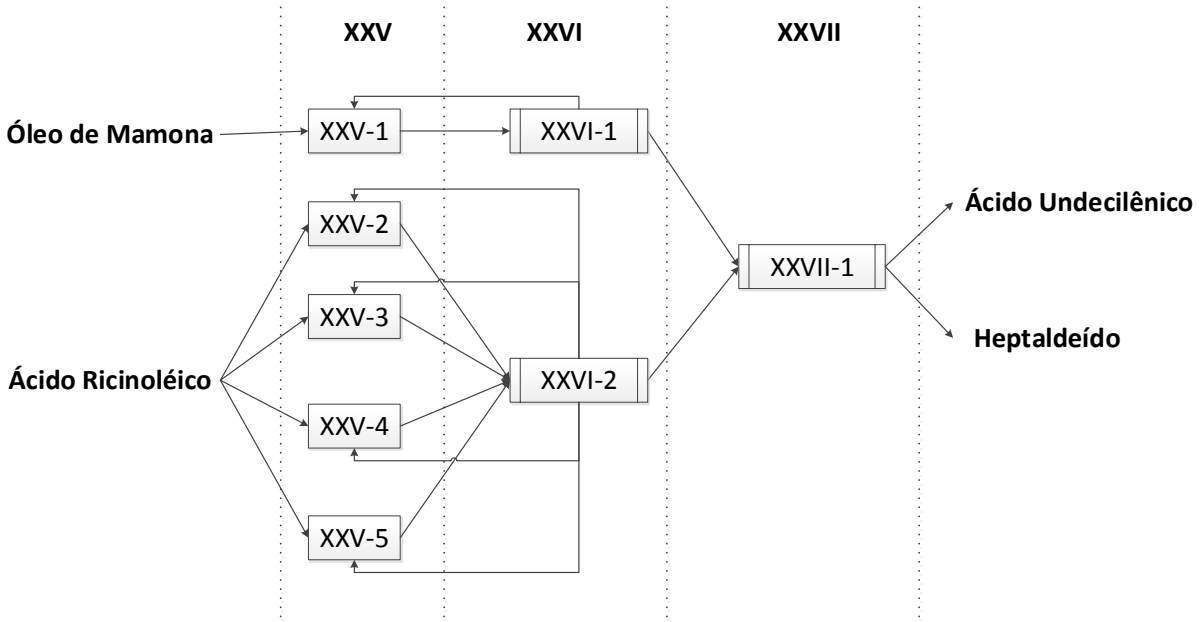

Figura 26 – Superestrutura da unidade de pirólise.

A reação ocorre na etapa de processo XXV. A pseudorreação (iv) descreve a reação de pirólise convencional, a partir do óleo de mamona, que ocorre no intervalo XXV-1 (DAS, TRIVEDI, VASISHTHA, 1989):

$$OM \rightarrow Hep + AcUndec + Acro \quad \textbf{(iv)}$$

Onde *Hep* significa heptaldeído; *AcUndec*, ácido undecilênico; e *Acro*, acroleína.

A utilização do óleo no processo leva à formação de subprodutos de decomposição, devido às altas temperaturas empregadas, sendo um dos principais a acroleína (COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010). A acroleína foi aqui utilizada para representar os produtos de decomposição do óleo formados durante a reação.

Neste trabalho, foi proposto que a reação de pirólise também pode ser conduzida empregando o ácido ricinoléico, previamente isolado, como reagente; uma vez que este ácido é o principal componente a reagir quando o óleo de mamona é utilizado. Os intervalos de XXV-2 a XXV-5 representam este cenário (a diferença está na origem do ácido ricinoléico). O uso do ácido preveniria a formação de produtos de decomposição, como mostra a pseudorreação (v):

$$AcRic \rightarrow Hep + AcUndec \quad \textbf{(v)}$$

Após a reação, a matéria-prima utilizada (óleo de mamona ou ácido ricinoléico) é isolada da mistura reacional em XXVI e, em seguida, o heptaldeído e o ácido undecilênico são separados em XXVII.

Como se pode observar pelas pseudorreações (iv) e (v), a reação de pirólise não requer nenhuma utilidade química. Desta forma, a unidade de pirólise é a única que não utiliza utilidades químicas.

II.3.5 Unidade de Fusão Alcalina

A superestrutura da unidade de fusão alcalina é proposta na Figura 27. O intervalo XXVIII-1 representa a reação quando o óleo de mamona é usado como fonte; e os intervalos XXVIII-2 a XXVIII-5 quando o ácido ricinoléico é empregado (VASISHTHA, TRIVEDI, DAS, 1990).

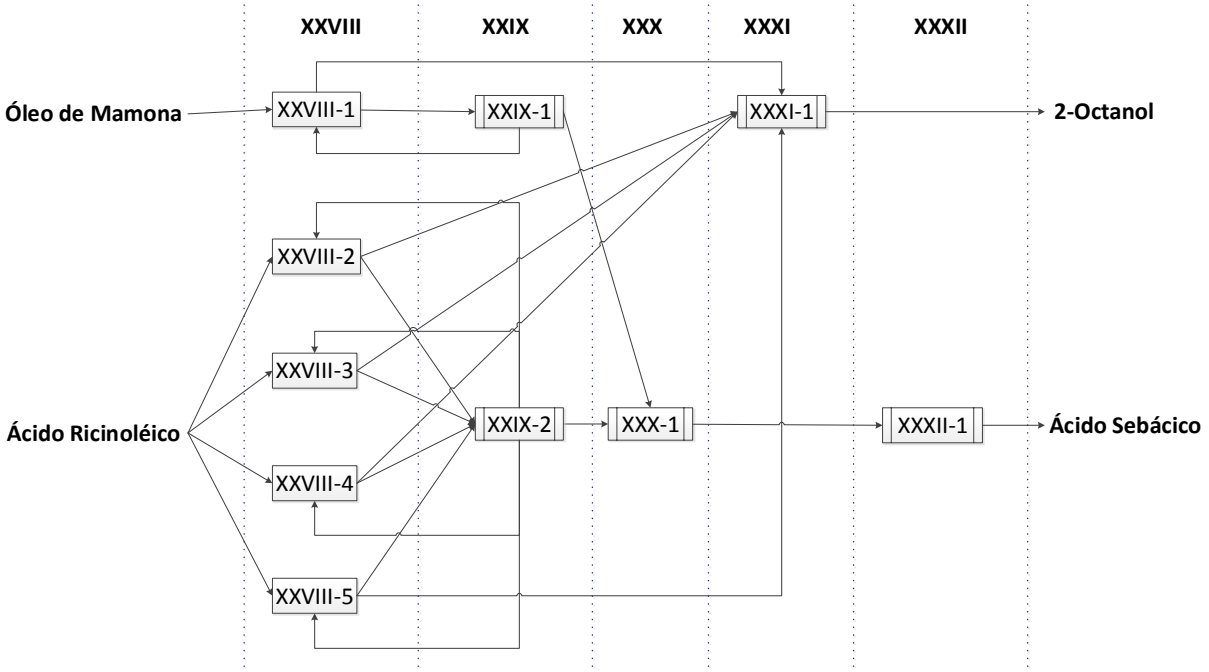

Figura 27 – Superestrutura da unidade de fusão alcalina.

A reação fornece duas correntes de produto distintas: produtos voláteis e resíduo pirolisado. Dos produtos principais, o 2-octanol está na primeira corrente e o ácido sebácico, na segunda. Cada corrente segue para sequências de etapas de processo diferentes, ambas responsáveis por isolar um produto da mistura reacional: 2-octanol em XXXI-1 e ácido sebácico em XXXII-1.

Antes de passar pelas etapas de isolamento do ácido sebácico, a corrente de resíduo pirolisado é submetida a uma etapa de recuperação da matéria-prima não reagida para ser reciclada (XXIX-1 e XXXIX-2). Como o processo utiliza óleo mineral como solvente, é necessário ainda uma etapa de processo para a separação do mesmo (XXX-1) antes de isolar o ácido sebácico.

CAPÍTULO III OTIMIZAÇÃO DA SUPERESTRUTURA

De acordo com a etapa c) da metodologia de Quaglia *et al.* (2012), este capítulo apresenta a metodologia empregada na otimização e os modelos matemáticos utilizados e desenvolvidos para descrever os processos químicos que podem ocorrer ao longo da superestrutura proposta no Capítulo I. Eles incluem os modelos genéricos válidos para todos os intervalos de processo, apenas com algumas diferenças para cada cenário, assim como restrições específicas para determinados intervalos e modelos de custo necessários para calcular a função objetivo.

A função objetivo, a superestrutura e todas as restrições lógicas e operacionais que serão definidas neste capítulo são reunidas para formular o seguinte problema MILP:

$$max f(x, y) \quad \textbf{(1)}$$

$$g(x, y) \geq 0 \quad \textbf{(2)}$$

$$h(x, y) = 0 \quad \textbf{(3)}$$

$$x \in X \quad \textbf{(4)}$$

$$y \in \{0; 1\}^n \quad \textbf{(5)}$$

Onde f é a função objetivo; x representa o vetor de variáveis contínuas; y é o vetor de variáveis binárias; X é uma região contínua de variáveis contínuas, definida por seus limites inferiores e superiores; g e h são os vetores de restrições de desigualdade e igualdade, respectivamente.

III.1 MODELO MATEMÁTICO

Antes de apresentar os modelos desenvolvidos, faz-se necessário explicar a notação matemática adotada. As equações são apresentadas na forma de matriz, onde o índice *i* representa as espécies químicas, *k* os intervalos de processo (de origem das correntes), *kk* os intervalos de processo (de destino das correntes) e *rr* as reações químicas. Em geral, termos constantes (dados ou parâmetros) são representados por letras gregas, enquanto o alfabeto latino é utilizado para descrever variáveis de projeto. Uma exceção a esta notação é o peso molecular, que é representado por sua notação convencional (*PM*). Todas as variáveis de fluxo *F* indicam fluxos mássicos.

III.1.1 Restrições de Processo

As tarefas de processo apresentadas na seção II.2.2 são utilizadas para descrever genericamente um intervalo de processo. Através do emprego de modelos matemáticos genéricos para cada tarefa, é possível descrever os fenômenos químicos que ocorrem em cada intervalo, reduzindo a complexidade do problema. Nesta seção, os modelos lineares usados para descrever cada tarefa de processo, válidos para os dois cenários investigados, são apresentados. As equações seguem à risca o modelo proposto por Quaglia (2013)[3], que utiliza uma notação genérica. Elas não representam – na forma aqui expostas – o código utilizado durante a programação matemática. Para maiores detalhes, consultar o trabalho original.

A tarefa de mistura de correntes é calculada como:

$$F^i = \sum_f (F_{0,f}^i) \tag{6}$$

Onde o índice *i* indica as espécies químicas e *f* as correntes à montante do intervalo; a variável $F_{0,f}^i$ representa o fluxo mássico do componente *i* na corrente *f*, enquanto F^i identifica a corrente de saída misturada.

A dosagem de utilidades é descrita pelo seguinte modelo:

$$F^i = \sum_f (F_{0,f}^i) + \alpha^{i,kk} \cdot F_U^{ut} \tag{7}$$

Onde $\alpha^{i,kk}$ é a fração de utilidades misturada com a corrente de processo. O fluxo de utilidades F_U^{ut} é calculado como:

$$F_U^{ut} = \mu^{ut,i} \cdot F_0^i \tag{8}$$

Onde $\mu^{ut,i}$ é o consumo específico de utilidades químicas e energéticas *ut* com respeito ao fluxo alimentado do componente *i*.

A reação é representada pela equação:

---

[3] Com exceção da equação (16), formulada especificamente para atender ao problema deste trabalho.

$$F^i = F_0^i + \sum_{rr,reag} (\gamma^{i,rr} \cdot \theta^{reag,rr} \cdot F_0^{reag} \cdot \frac{PM^i}{PM^{reag}}) \quad \textbf{(9)}$$

Onde *rr* é o índice que identifica a reação e *reag* é o elemento de *i* que representa o reagente principal para a reação; $\gamma^{i,rr}$ é a estequiometria molar da reação *rr*, $\theta^{reag,rr}$ é a conversão em relação ao reagente principal *reag* e *PM* é o peso molecular.

A separação de rejeitos é calculada como:

$$F^i = F_0^i \cdot (1 - \delta^i) \quad \textbf{(10)}$$

Onde δ^i é a fração do componente *i* que é separada na corrente de rejeito. De modo semelhante, o fluxo F_W^i da corrente de rejeitos separada é descrito por:

$$F_W^i = F_0^i \cdot \delta^i \quad \textbf{(11)}$$

O fluxo da corrente de saída primária de uma tarefa de separação é dado por:

$$F^i = F_0^i \cdot \sigma^i \quad \textbf{(12)}$$

E o fluxo secundário F_S^i é:

$$F_S^i = F_0^i \cdot (1 - \sigma^i) \quad \textbf{(13)}$$

Onde σ^i é a fator de separação para o componente *i*.

Como já foi mencionado, a solução do problema deste trabalho foi dividida em dois cenários: sem e com a possibilidade de divisão de correntes. O cenário 2 permite a divisão de correntes em intervalos específicos ao longo da superestrutura, chamados de “pontos de decisão”. O modelo original para o fracionamento de correntes envolve o uso de uma fração de divisão de correntes ω, como mostram as equações (14) e (15):

$$F^i = F_0^i \cdot \omega \quad \textbf{(14)}$$

$$F_S^i = F_0^i \cdot (1 - \omega) \quad \textbf{(15)}$$

Em casos em que a fração ω não é especificada como um parâmetro, como é o deste trabalho, ela é considerada uma variável de projeto. Nestes casos, o termo $F_0^i \cdot \omega$ da equação (14) se torna bilinear, fazendo com que esta restrição seja não convexa e aumentando a complexidade do problema. Quaglia *et al.* (2012) chama este tipo de problema de "multi-corrente", justamente por permitir a divisão de correntes no fim de um intervalo de processo. De modo a diminuir o esforço computacional para a solução do problema, o cenário 1 não considera a opção de divisão de correntes, e por isso o problema é chamado de "corrente única".

A divisão do problema em dois cenários será explicada em mais detalhes na seção III.4. Por enquanto, é importante falar que a solução do cenário 2 em sua forma original utilizaria as equações (14) e (15) e seria, portanto, uma programação MINLP. No entanto, a partir dos resultados obtidos com o cenário 1 e de algumas considerações simplificadoras feitas neste trabalho (que serão mais discutidas na seção 76III.2), descobriu-se que todas as correntes à jusante de intervalos correspondentes a pontos de decisão se tratam de correntes com um único componente. Dessa forma, o emprego da variável de projeto ω durante a otimização não se faz mais necessário, uma vez que não há risco da corrente mudar de composição ao ser dividida entre os intervalos subsequentes. Com isso, as equações (14) e (15) não são mais usadas e é possível resolver o problema "multi-corrente" do cenário 2 como uma programação MILP. As frações de divisão de correntes são, então, obtidas no cenário 2 através de um cálculo de pós-otimalidade, mostrado na equação (16):

$$\omega^{k,kk} = \frac{\sum_f \left(F^{i,k,kk}\right)}{\sum_i (F^{i,k})} \qquad \forall k \in FlowSplit(k) \tag{16}$$

Onde $F^{i,k,kk}$ é o fluxo do componente i entre os intervalos k e kk, $F^{i,k}$ é o fluxo mássico do componente i no intervalo k e $FlowSplit(k)$ corresponde aos intervalos que são pontos de decisão na superestrutura.

Para ambas as classes de problemas, de "corrente única" e "multi-corrente", pode-se adotar a formulação de um modelo linear, como é descrito nas equações (17), (18) e (19):

$$F_f^{i,k,kk} \leq \sum_f (F_{OUT,f}^{i,k} \cdot \varphi_f^{k,kk}) \tag{17}$$

$$\sum_{kk} F_{i,k,kk} = \sum_f F_{OUT,f}^{i,k} \tag{18}$$

$$\sum_{k}(y^{k} \cdot \vartheta^{k,et}) \leq 1 \quad \textbf{(19)}$$

Onde o índice *et* se refere às etapas de processo da superestrutura; o parâmetro $\varphi_{f}^{k,kk}$ define as conexões existentes na superestrutura, o qual é igual a 1 se existe a conexão entre a corrente *f* de saída do intervalo *k* e a corrente de alimentação de *kk*, e igual a zero em caso contrário; e $\vartheta^{k,et}$ é um parâmetro que define a alocação de etapas de processo (igual a 1 se o intervalo *k* pertence à etapa *et*, e zero se não pertence).

III.1.2 Restrições de Ativação

A seleção de intervalos de processo ao longo da superestrutura é representada através da variável binária y^k. Se o intervalo *k* for selecionado na otimização, sua respectiva variável binária assume o valor igual a 1; caso contrário, a variável é zero.

As restrições de ativação são empregadas para expressar as relações entre essas variáveis binárias e as contínuas. Um exemplo de uma restrição de ativação é dado por:

$$y^{k} \cdot x_{INF}^{k} \leq x^{k} \leq y^{k} \cdot x_{SUP}^{k} \quad \textbf{(20)}$$

Através desta restrição, a variável x^k é limitada por x_{INF}^{k} e x_{SUP}^{k} se o intervalo *k* correspondente for selecionado ($y^k = 1$). Caso contrário, a variável x^k é zero.

III.1.3 Restrições Lógicas

As restrições lógicas são equações baseadas nas variáveis binárias e usadas para eliminar soluções impossíveis ou indesejadas do espaço de busca. Sob uma perspectiva de projeto, as restrições lógicas representam a formulação matemática de todas as condições que a estrutura de um fluxograma deve satisfazer para se tornar uma solução possível do problema de síntese.

Este trabalho apresenta duas classes de restrições lógicas diferentes: as genéricas, que se aplicam a todos os intervalos de processo de qualquer superestrutura inserida no código

desenvolvido; e as específicas, que foram formuladas especialmente para determinados intervalos da superestrutura em estudo.

Os modelos matemáticos apresentados nesta seção foram formulados especificamente para o problema deste trabalho e as equações expostas adiante já representam o código utilizado durante a programação matemática.

III.1.3.1 Restrições Genéricas

As restrições genéricas dão sentido às conexões da superestrutura e impedem a seleção de uma sequência de intervalos de processo impossível; como a seleção de mais de um intervalo de uma mesma etapa de processo. Essas restrições são mostradas ao longo das equações (21) a (26)28).

A restrição da equação (21) é responsável por limitar a seleção de um intervalo de processo a, no máximo, um por cada etapa de processo:

$$\sum_{kk \notin PROD(kk)} (y^{kk} \cdot \vartheta^{kk,et}) \leq 1 \quad \forall et \tag{21}$$

Onde *PROD(kk)* se refere aos intervalos de processo *kk* que representam os produtos da bioindústria. Dessa forma, a soma das variáveis binárias – responsáveis pela seleção de um intervalo de processo – dentro de uma mesma etapa de processo só pode ser igual a 1 (o que significaria a seleção de um intervalo desta etapa) ou a zero (*bypass* dessa etapa de processo).

A equação (22) faz com que apenas intervalos de processo com um intervalo de processo anterior já selecionado possam ser selecionados. Dessa forma, só é possível selecionar um intervalo, se este for alimentado por um intervalo prévio que já tenha sido selecionado na superestrutura.

$$y^{kk} - \sum_{k<kk} (y^{k} \cdot \varphi^{k,kk}) \leq 0 \quad \forall kk \notin RAW(kk) \tag{22}$$

Onde *RAW(kk)* se refere aos intervalos de processo *kk* correspondentes à matéria-prima. Segundo a equação (22), y^{kk} só pode ser igual a 1 caso haja pelo menos um intervalo

anterior, com conexão entre *k* e *kk* prevista na superestrutura ($\varphi^{k,kk}$ igual a 1), selecionado (y^k igual a 1).

A restrição (23) é de extrema importância para o cálculo dos fluxos mássicos e da capacidade da bioindústria. A equação limita os fluxos finais dos produtos através do parâmetro F_{lim}^{kk}, que é estimado de acordo com a demanda de mercado para cada produto. Esta restrição só é ativada durante a solução do cenário 2.

$$\sum_{i}(F^{i,kk}) \leq F_{lim}^{kk} \quad \forall kk \notin PR(kk) \tag{23}$$

Ond.

A próxima restrição lógica genérica não permite a divisão de correntes ao final de um intervalo de processo. Ela impede que uma corrente de mistura mude de composição ao ser dividida entre intervalos de processo subsequentes.

No cenário de "corrente única", essa restrição é aplicada a todos os intervalos de processo, com exceção daqueles que correspondem aos produtos. Para o cenário do problema "multi-corrente", essa restrição também não é aplicada aos intervalos que representam pontos de decisão na superestrutura (onde pode haver divisão de correntes).

A equação (24) se refere à divisão de correntes primárias para o cenário 1 e a equação (25), para o cenário 2:

$$\sum_{kk}(y^{kk} \cdot \phi^{k,kk}) \leq 1 \quad \forall k \notin PROD(k) \tag{24}$$

$$\sum_{kk}(y^{kk} \cdot \phi^{k,kk}) \leq 1 \quad \forall k \notin PROD(k), FlowSplit(k) \tag{25}$$

Onde $\phi^{k,kk}$ é um parâmetro similar a $\varphi^{k,kk}$ e define as conexões primárias existentes na superestrutura, o qual é igual a 1 se existe a conexão entre o intervalo *k* e a corrente de alimentação de *kk*, e igual a zero em caso contrário.

A equação (26), por sua vez, impede a divisão de correntes secundárias para o cenário 1, e a (27) para o cenário 2:

$$\sum_{kk}[y^{kk} \cdot (\varphi^{k,kk} - \phi^{k,kk})] \leq 1 \quad \forall k \notin PROD(k) \tag{26}$$

$$\sum_{kk}[y^{kk} \cdot (\varphi^{k,kk} - \phi^{k,kk})] \leq 1 \quad \forall k \notin PROD(k), FlowSplit(k) \tag{27}$$

As equações mostram que apenas é possível selecionar um intervalo de processo *kk* para ser alimentado por um intervalo anterior *k*, com conexão prevista na superestrutura ($\phi^{k,kk}$ igual a 1 no caso de correntes primárias; e $\varphi^{k,kk}$ igual a 1, mas $\phi^{k,kk}$ igual a zero, para correntes secundárias).

No caso do cenário 2, ainda há mais uma restrição (equação (28)) que pode ser ativada com o intuito de se obter a "próxima solução ótima". Uma vez calculada a solução ótima, é possível incluir uma restrição no código para descartar o(s) último(s) resultado(s) do espaço de busca e chegar, assim, na segunda solução ótima e assim por diante.

$$\sum_{k \in [PR(k) \in (y_{old}^{k}=1)]} y^{k} \leq \left(\sum_{k \in PR(k)} y_{old}^{k} \right) - 1 \quad \forall k \notin PROD(k) \tag{28}$$

Onde y_{old}^{k} são as variáveis binárias responsáveis pela seleção de intervalos de processo obtidas na última solução (ou nas últimas soluções). Conforme a equação, não é possível selecionar todos os mesmos intervalos do resultado anterior (y^{k} não pode ser igual a y_{old}^{k} em para todos os intervalos *k*). É preciso deixar de selecionar, pelo menos um intervalo *k* que já tenha sido selecionado previamente, fazendo com que o somatório à esquerda da equação seja menor que o à direita. A equação obriga, assim, a escolha de uma nova configuração para a bioindústria.

III.1.3.2 Restrições Específicas

As restrições específicas se aplicam especialmente à superestrutura aqui apresentada. Elas se referem especificamente aos processos empregados em cada unidade e, muitas vezes, são formuladas para diminuir o tamanho do problema, dispensando a criação de vários intervalos de processo para realizarem a mesma função. Este é o caso das equações (29) e (30):

$$y^{IX-1} - y^{VI-1} \leq 0 \tag{29}$$

$$y^{IX-2} - y^{VI-2} \leq 0 \quad \textbf{(30)}$$

O intervalo VI-1 descreve a saponificação do óleo de mamona com NaOH, e o VI-2 a com KOH. Os intervalos IX-1 e IX-2, por sua vez, representam a acidificação dos sabões gerados em VI. Em XI-1, a reação é com os sabões de sódio (gerados em VI-1); e, em XI-2, com sabões de potássio (de VI-2). Essa restrição impede que o intervalo IX-1 seja selecionado, caso o VI-1 não seja (equação (29)). O mesmo acontece com os intervalos IX-2 e VI-2 (equação (30)). Através dessas restrições, não é preciso criar mais de um intervalo de processo para a separação realizada nas etapas de processo VII (separação do excesso de óleo de mamona) e VIII (separação do glicerol).

Outro exemplo de uma restrição específica é a equação (31):

$$y^{III-1} + y^{III-2} + y^{III-3} + y^{VI-1} + y^{VI-2} \leq 1 \quad \textbf{(31)}$$

De acordo com esta restrição, só é possível selecionar até um intervalo de processo responsável pela produção de ácidos graxos livres.

III.1.4 Função Objetivo

A função objetivo empregada na otimização da superestrutura inclui a maximização da receita e a minimização dos custos operacionais. Os parâmetros econômicos utilizados são descritos nas equações (32) a (35):

$$RECEITA = \sum_{i,k} ({P_3}^{k} \cdot F^{i,k}) \quad \textbf{(32)}$$

$$CUSTO_{UTIL} = \sum_{i} {P_2}^{i} \cdot \left[\sum_{k \notin RAW(kk)} \left(R^{i,k} - rejeito^{i,k} \right) \right] \quad \textbf{(33)}$$

$$CUSTO_{MP} = \sum_{i,k} ({P_1}^{k} \cdot F^{i,k}) \quad \textbf{(34)}$$

$$CUSTO_{REJ} = \sum_{k,i \notin UTIL(i)} ({P_4}^{i} \cdot rejeito^{i,k}) \quad \textbf{(35)}$$

Onde *RECEITA* é a receita da bioindústria, $CUSTO_{UTIL}$ é o custo com utilidades, $CUSTO_{MP}$ é o custo com matérias-primas, $CUSTO_{REJ}$ é o custo com disposição de rejeitos. P_1^{kk} é o preço da matéria-prima (\$/kg), P_2^{i} é o preço de utilidades (\$/kg para utilidades químicas e \$/kWh para utilidades energéticas), P_3^{i} é o preço de venda dos produtos (\$/kg) e P_4^{i} é o preço de disposição de rejeitos (\$/kg). $F^{i,k}$ é o fluxo mássico do componente *i* no intervalo *k*; $R^{i,kk}$ é o fluxo da utilidade química *i* usada no intervalo *kk*; $rejeito^{i,kk}$ é o fluxo de rejeito *i* produzido no intervalo *kk*. *UTIL(i)* se refere a todos os componentes *i* que são utilidades.

A equação (33) assume que toda a utilidade química misturada com a corrente de processo, utilizada ou não na reação e depois separada como corrente de rejeito, é, na verdade, reciclada. Esta consideração será explicada em mais detalhes na seção seguinte.

A principal função objetivo, expressa na equação (36), maximiza o lucro *Z* da bioindústria:

$$Z = RECEITA - \left(CUSTO_{MP} + CUSTO_{UTIL} + CUSTO_{REJ}\right) \quad \textbf{(36)}$$

Além desta função objetivo, ainda é possível minimizar o uso de utilidades químicas, o consumo energético ou a geração de rejeitos através da manipulação dos parâmetros de custo apresentados.

Neste trabalho, ainda não foi possível aplicar modelos econômicos mais complexos como função objetivo para se obter uma avaliação mais realística do resultado final. Na verdade, a falta de dados econômicos restringiu a escolha da função objetivo. A influência do custo de investimento não pôde ser considerada e, assim, parâmetros como CAPEX e NPV não foram calculados. A carência deste tipo de dado econômico aumenta a incerteza do resultado final.

III.2 CONSIDERAÇÕES

O espaço de busca deste problema de projeto envolve um grande número de equações e dados que precisam ser especificados para a simulação. Para o problema em sua forma original, o número de parâmetros N_{PAR} necessários para sua resolução é descrito através das equações (37), para o cenário 1, e (38) para o cenário 2:

$$N_{PAR}^{1} = 3 \cdot N_i + 2 \cdot N_k + 4 \cdot N_i \cdot N_k + N_k \cdot N_{et} + 2 \cdot {N_k}^2 + {N_i}^2 \cdot N_k + N_i \cdot N_k \cdot N_{rr} + N_{reag} \cdot N_k \cdot N_{rr} + 2 \quad \textbf{(37)}$$

$$N_{PAR}^{2} = 3 \cdot N_i + 4 \cdot N_k + 4 \cdot N_i \cdot N_k + N_k \cdot N_{et} + 2 \cdot {N_k}^2 + {N_i}^2 \cdot N_k + N_i \cdot N_k \cdot N_{rr} + N_{reag} \cdot N_k \cdot N_{rr} + 2 \quad \textbf{(38)}$$

Onde N_i é o número de componentes; N_k, de intervalos de processo; N_{et}, de etapas de processo; N_{rr}, de reações; e N_{reag}, de reagentes principais.

O número de equações N_{EQ} é calculado pelas equações (39) e (40):

$$N_{EQ}^{1} = 5 \cdot N_k + N_{et} + 14 \cdot N_i \cdot N_k + 3 \cdot N_i \cdot {N_k}^2 + 27 \quad \textbf{(39)}$$

$$N_{EQ}^{2} = 6 \cdot N_k + N_{et} + 14 \cdot N_i \cdot N_k + 3 \cdot N_i \cdot {N_k}^2 + 32 \quad \textbf{(40)}$$

A superestrutura aqui desenvolvida é composta por 33 etapas de processo, 86 intervalos e possui 41 componentes, 26 reações com 5 reagentes principais. Isso significa que, se o problema fosse resolvido em sua forma original, ele envolveria a especificação de mais de 279 mil parâmetros e a solução de quase 1 milhão de equações para ambos os cenários. De modo a lidar com a complexidade gerada pelo tamanho do problema, algumas considerações foram feitas para simplificar sua resolução.

Na presente análise, o excesso de reagente principal é sempre totalmente reciclado após a reação. Uma etapa de separação foi colocada depois de cada etapa de processo referente a uma reação para separá-lo e reciclá-lo. Assumiu-se que a matéria-prima não reagida é sempre o primeiro componente a ser isolado da mistura reacional.

As utilidades químicas também são todas recicladas, como já foi mencionado na seção anterior. Como o reciclo de uma utilidade causaria problemas no modelo matemático, uma vez que o parâmetro $\mu^{ut,i}$ da equação (8) deixaria de ser constante, optou-se por representar este reciclo de maneira hipotética, através da equação (33). Dessa forma, a corrente de rejeito da utilidade i $\left(rejeito^{i,kk}\right)$ seria reciclada de volta à tarefa de dosagem de utilidades, e a quantidade real de utilidade i adicionada ao intervalo kk seria igual a $R^{i,kk} - rejeito^{i,kk}$, por balanço de massa, como mostra a Figura 28.

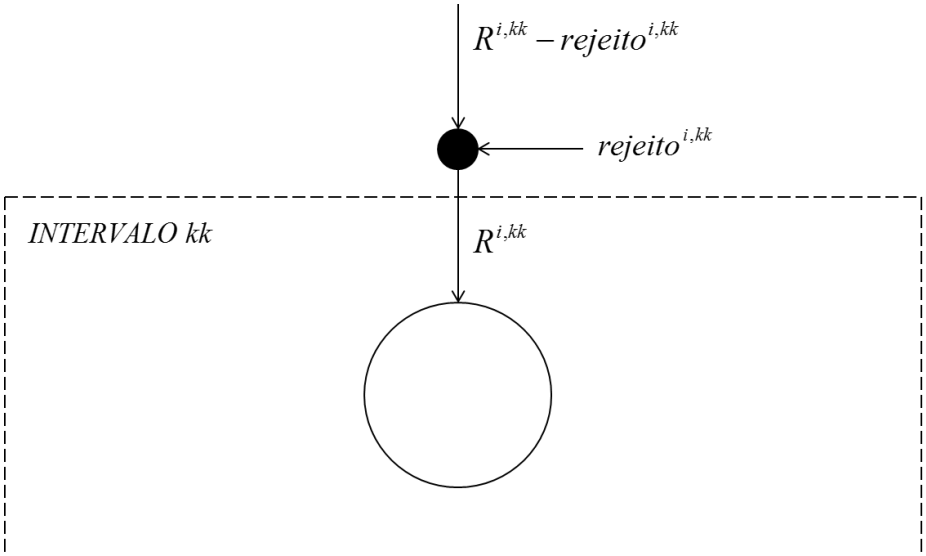

Figura 28 – Balanço de massa antes da dosagem de utilidades.

Devido à falta de informação disponível na literatura sobre muitos dos processos envolvendo a transformação do óleo de mamona nos derivados aqui considerados, não foi possível reunir dados suficientes acerca das técnicas de separação usadas. Dessa forma, todas as etapas de processos de separação foram consideradas como ideais (separação total dos componentes).

A hipótese de separação ideal permitiu a formulação do problema "multi-corrente" como um problema MILP, ao invés de MINLP, que seria o esperado nesses casos. Isto porque, com essa consideração, todos os pontos de decisão passaram a descrever correntes puras e não foi preciso utilizar a equação (14) para uniformizar a composição da corrente sendo dividida nestes pontos. Dessa maneira, a corrente pode ser dividida livremente entre todos os intervalos seguintes que possuam uma conexão prevista na superestrutura e não violem nenhuma restrição lógica do algoritmo. A variável de projeto ω (fração de divisão de correntes) é calculada, então, após a otimização, de acordo com a equação (16).

O cenário 1 não considera nenhum limite à capacidade da bioindústria, apenas à quantidade de matéria-prima utilizada. O cenário 2 utiliza um limite superior para os fluxos mássicos de cada produto, como já foi mencionado durante a apresentação do modelo matemático.

Com todas as considerações e aproximações feitas, o número de parâmetros especificados foi reduzido para pouco mais de 4 mil e o problema final é composto por 938.097 variáveis contínuas, 86 variáveis discretas e 954.700 equações.

A Tabela 12 resume as informações principais para construir a superestrutura.

Tabela 12 – Parâmetros que devem ser especificados para a solução do problema.

Parâmetro	Elemento	Limite Inferior	Limite Superior	Default	Notas
$\lambda^{i,k}$	Fluxo de matéria-prima	0	+∞	0	
$\alpha^{i,k}$	Utilidades	0	1	0	Binário
$\mu^{ut,i}$	Utilidades	0	+∞	0	
PM^{i}	Reação	0	+∞	0	
$\gamma^{i,rr}$	Reação	-∞	+∞	0	
$\theta^{reag,rr}$	Reação	0	+∞	0	
δ^{i}	Separação de rejeitos	0	1	0	
σ^{i}	Separação	0	1	1	
$\varphi^{k,kk}$	Superestrutura	0	1	0	Binário
$\phi^{k,kk}$	Superestrutura	0	1	0	Binário
$\vartheta^{k,et}$	Superestrutura	0	1	0	Binário
${P_1}^{k}$	Função objetivo	0	+∞	0	
${P_2}^{i}$	Função objetivo	0	+∞	0	
${P_3}^{k}$	Função objetivo	0	+∞	0	
${P_4}^{i}$	Função objetivo	0	+∞	0	

III.3 PARÂMETROS UTILIZADOS

Antes de realizar a otimização, alguns parâmetros necessários tiveram de ser calculados.

O parâmetro $\mu^{ut,i}$ corresponde a uma razão mássica (kg/h de *ut* por kg/h de *i* para utilidades químicas), mas muitas vezes os dados encontrados na literatura estão em razões molares. Dessa forma, todas as razões molares foram convertidas em mássicas antes de serem inseridas no código. Além disso, em alguns casos, não foi possível achar informações a respeito da quantidade de reagente adicionado à reação. Para estas situações, a razão $\mu^{ut,i}$ foi estimada através da proporção estequiométrica da reação em questão.

Quando se trata de uma utilidade energética, no entanto, a unidade de $\mu^{ut,i}$ é kW de *ut* por kg/h de *i*. Como as utilidades energéticas não são misturadas à corrente de processo, o parâmetro $\alpha^{i,k}$ é igual a zero para estes casos. O cálculo do consumo energético foi realizado no simulador de processos HYSYS. As propriedades dos compostos que não faziam parte do banco de dados do programa foram estimadas através da ferramenta ProPred do software ICAS (CAPEC, 2013) e os componentes hipotéticos foram criados. Considerou-se que a corrente de alimentação da bioindústria se encontra a 20°C e 1 atm. Dessa maneira, a potência requerida para a operação de cada intervalo reacional foi calculada e a razão $\mu^{ut,i}$ foi obtida também para as utilidades energéticas.

Outro parâmetro que precisou ser calculado foi o coeficiente estequiométrico molar das reações $\gamma^{i,rr}$. Como já foi previamente explicado, as reações da superestrutura se tratam de pseudorreações. Assim, torna-se necessário calcular uma pseudo-estequiometria correspondente e até uma pseudo-conversão, quando necessário. Os coeficientes estequiométricos foram calculados com base em um balanço de massa em torno da reação. Com as composições das correntes de entrada e de saída da reação e com a conversão, é possível calcular $\gamma^{i,rr}$ da maneira explicada a seguir.

Com a reação hipotética (vi):

$$\gamma_{IN}^{A} \cdot A + \gamma_{IN}^{B} \cdot B + \gamma_{IN}^{C} \cdot C \rightarrow \gamma_{OUT}^{A} \cdot A + \gamma_{OUT}^{B} \cdot B + \gamma_{OUT}^{B} \cdot C \quad \textbf{(vi)}$$

Sabendo os fluxos molares de reagente e produtos, e que a conversão da reação é de 98% ($\theta^{A} = 0{,}98$), cria-se a Tabela 13:

Tabela 13 – Fluxos molares de reagentes e produtos da reação hipotética (vi).

	A (moles/h)	B (moles/h)	C (moles/h)
In	100	0	0
Out	A^{OUT}	80	5

Dessa forma, A^{OUT} e os coeficientes estequiométricos são calculados através de:

$$A^{OUT} = A^{IN} \cdot (1 - \theta^{A}) = 100 \cdot (1 - 0{,}98) = 2\ mols/h \quad \textbf{(41)}$$

$$\gamma_{IN}^{x} = \frac{x^{IN}}{A^{IN}} \quad \forall x \in \{A, B, C\} \quad \textbf{(42)}$$

$$\gamma_{OUT}^{x} = \frac{x^{OUT}}{A^{IN}} \quad \forall x \in \{A, B, C\} \quad \textbf{(43)}$$

Com isso, a reação com os coeficientes estequiométricos já calculados é:

$$1{,}0 \cdot A \rightarrow 0{,}02 \cdot A + 0{,}8 \cdot B + 0{,}05 \cdot C \quad \textbf{(vii)}$$

Os coeficientes estequiométricos ainda precisam ser normalizados, de modo que o reagente principal (neste caso, A) possua sempre γ_{IN}^{reag} igual a 1 e γ_{OUT}^{reag} igual a zero.

As conversões ($\theta^{reag,rr}$) utilizadas nas 26 reações existentes ao longo da superestrutura estão expostas na Tabela 14.

A superestrutura foi otimizada, utilizando a função objetivo da equação (36), que maximiza o lucro da bioindústria. Os preços utilizados para a matéria-prima e para os produtos, assim como o limite superior para os fluxos mássicos de cada produto, podem ser vistos na Tabela 15. Os limites para os fluxos mássicos dos produtos foram estimados como 50% da demanda de mercado mundial média, de acordo com COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT, 2010.

Tabela 14 - Conversões (%) utilizadas.

Intervalo de Processo	Reagente Principal					Fonte
	CO	COSP	RA	HCO	HSP	
III-1	77					LAKSHMINARAYANA *et al.*, 1984
III-2	92					LAKSHMINARAYANA *et al.*, 1984
III-3	76					GOSWAMI *et al.*, 2010
IV-1	82,61					LAKSHMINARAYANA *et al.*, 1984
VI-1	98					BHATKHANDE, SAMANT, 1998
VI-2	98					BHATKHANDE, SAMANT, 1998
IX-1 e IX-2		100*				BHATKHANDE, SAMANT, 1998
XII-1	95					LÓPEZ *et al.*, 2011
XII-2	98*					DA SILVA *et al.*, 2009
XII-3	98					DE OLIVEIRA *et al.*, 2004
XII-4	80*					VIEITEZ *et al.*, 2011
XII-5 a XII-8			94			UNITED STATES PATENT, 2006
XVIII-1	100					MARTINELLI *et al.*, 2005
XVIII-2	94					SCHNEIDER *et al.*, 2013
XVIII-3	98					SCHNEIDER *et al.*, 2013
XVIII-4	98,5					MASKAEV *et al.*, 1971
XVIII-5 a XVIII-8			90,5*			UNITED STATES PATENT, 2004
XX-1 a XX-4				100		MASKAEV *et al.*, 1971
XXIII-1					100	MASKAEV *et al.*, 1971
XXV-1	34,5*					DAS, TRIVEDI, VASISHTHA, 1989
XXV-2 a XXV-5			49,2*			KUMAR M. *et al.*, 2013
XXVIII-1	75,3*					VASISHTHA, TRIVEDI, DAS, 1990
XXVIII-2 a XXVIII-5			70,1			VASISHTHA, TRIVEDI, DAS, 1990

Onde CO corresponde ao óleo de mamona; COSP, aos sabões do mesmo; RA, ao ácido ricinoléico; e HSP, aos sabões do HCO.
*Valores calculados a partir dos dados da literatura.

Tabela 15 – Dados de mercado utilizados.

Composto	Preço (US$ FOB/kg)	F_{lim} (kg/h)
Óleo de mamona	1,45	-
Glicerol	0,925	3472,22
Biodiesel de mamona	1	69,44
12-HSA de baixa qualidade	2,36*	694,44
12-HSA concentrado	2,95	694,44
Óleo de mamona hidrogenado	1,9	3472,22
Ácido undecilênico	12	694,44
Heptaldeído	3,91	69,44
2-Octanol	2,05	69,44
Ácido sebácico	4,75	3472,22
Ácido Ricinoléico	2,4	694,44

Fonte: Dados de fornecedores.

Conforme dito anteriormente, o limite superior só é considerado durante a otimização do problema “multi-corrente”.

III.4 METODOLOGIA DE OTIMIZAÇÃO

Ao longo deste texto, a divisão da solução do problema em dois cenários já foi mencionada diversas vezes. Esta seção apresenta estes dois cenários de maneira mais profunda e detalha a metodologia de otimização utilizada para cada um deles.

III.4.1 Cenário 1: Problema de “Corrente Única”

No cenário 1, como não há possibilidade de divisão de correntes, a otimização da bioindústria como um todo sempre irá selecionar apenas um único grupo de produtos fabricados pelo mesmo bloco de processos químicos. A solução nunca poderia selecionar, por exemplo, o ácido undecilênico (XXXIII-5) e o ácido sebácico (XXXIII-9), porque, para isso, a corrente de óleo de mamona teria que ser dividida entre as unidades de pirólise e fusão alcalina no intervalo II-1 (se o óleo de mamona fosse utilizado como matéria-prima nas duas unidades); ou entre uma dessas duas unidades e a de hidrólise em II-1 (se o óleo de mamona fosse utilizado como matéria-prima em uma unidade e o ácido ricinoléico em outra); ou a corrente de ácido ricinoléico teria que ser dividida entre as unidades de pirólise e fusão alcalina no intervalo XI-1 (se o ácido ricinoléico fosse utilizado como matéria-prima em ambas as unidades). Dessa forma, não é possível selecionar diversas unidades e obter a topologia ótima da bioindústria através da otimização da superestrutura completa.

A configuração da bioindústria é determinada, então, para este cenário, decompondo-se o problema e realizando-se a otimização de cada unidade de processo individualmente. Assim, o fluxograma ótimo final é composto pelo conjunto dos fluxogramas ótimos de cada unidade. Não se pode afirmar, no entanto, que a solução da otimização realizada dessa maneira corresponde ao ótimo global do problema, uma vez que ela decompõe o problema original em subproblemas.

Em cada otimização, utilizou-se uma alimentação constante de matéria-prima igual a 100 kg/h de óleo de mamona refinado. Neste cenário, os fluxos mássicos ótimos ao longo da

planta de processo não são calculados, e, portanto, não se determina o quanto de matéria-prima deve ser fornecida nem a capacidade da bioindústria.

III.4.2 Cenário 2: Problema "Multi-Corrente"

Neste cenário, é permitida a divisão de correntes em intervalos específicos da superestrutura: os pontos de decisão. Estes pontos já foram citados anteriormente e estão listados na Tabela 16.

Tabela 16 – Pontos de decisão na superestrutura.

Intervalos de Processo	Composição da Corrente
II-1	Óleo de mamona
XI-1	Ácido Ricinoléico
XIX-1	Óleo de mamona hidrogenado
XIX-2	Óleo de mamona hidrogenado
XIX-3	Óleo de mamona hidrogenado
XIX-4	Óleo de mamona hidrogenado

Originalmente, no entanto, existem mais três pontos de decisão na superestrutura: nos intervalos V-1, IX-1 e IX-2, referentes à divisão das correntes de ácidos graxos livres (AGL). Os AGL podem ser divididos entre a reação de esterificação (intervalos XII-5 a XII-8) e o isolamento do ácido ricinoléico (intervalo X-1). Nestes casos, as correntes a serem fracionadas não são puras e, portanto, a inclusão destes pontos de decisão no algoritmo faria com que o mesmo se tornasse um problema MINLP, ao tornar obrigatória a resolução das equações (14) e (15).

Como será mostrado no capítulo seguinte, os resultados da solução do cenário 1 evidenciam que a unidade de transesterificação/esterificação não é lucrativa para a bioindústria – nas atuais condições do mercado. Usando estes resultados, então, para descartar os intervalos responsáveis pela reação de esterificação da superestrutura, é possível voltar à solução do cenário 2 como um problema MILP, usando os pontos de decisão listados na Tabela 16. Dessa forma, a solução do problema de "corrente única" se mostrou essencial para o problema "multi-corrente".

É importante lembrar que a hipótese de separação ideal dos componentes também é fundamental para a solução do problema de forma linear. Por se tratar de um enorme problema de programação matemática, com quase 1 milhão de equações, a solução do problema não-linear exigiria um esforço computacional muito grande e muito maior do que o aqui utilizado, além de demandar bem mais tempo.

A otimização do cenário 2 é, portanto, uma otimização global da superestrutura, capaz de selecionar, simultaneamente, diversos blocos de processos químicos, diversas unidades e diversos produtos. Através desta programação matemática, a alimentação de matéria-prima é calculada, assim como os fluxos mássicos ao longo da planta de processo e as frações de divisão de correntes. Ao contrário do cenário 1, não é necessário decompor o problema e é possível afirmar que a solução da otimização realizada dessa maneira corresponde ao ótimo global do problema.

Para analisar mais a fundo alguns parâmetros operacionais e as tecnologias de cada unidade, são realizadas, adicionalmente, mais três otimizações com funções objetivo diferentes da equação (36), para minimizar: (1) o consumo total de energia, (2) a geração total de rejeitos e (3) o consumo total de utilidades químicas. Em todos os casos, foi adicionada uma restrição para que a receita da bioindústria fosse positiva.

Por fim, a equação (28) é utilizada para se obter a “segunda solução ótima” do problema.

CAPÍTULO IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, a etapa d) da metodologia é empregada para a solução de cada cenário do problema definido nos capítulos anteriores.

IV.1 CENÁRIO 1: PROBLEMA DE "CORRENTE ÚNICA"

O problema de "corrente única", formulado como uma otimização MILP e composto por 938.094 variáveis contínuas, 86 variáveis discretas e 954.696 equações foi resolvido no GAMS, utilizando o *solver* CPLEX.

A solução selecionou os intervalos de processo destacados (em rosa) na Figura 29. O portfólio ótimo de produtos da bioindústria, de acordo com este cenário, consiste em: glicerol, 12-HSA, ácido undecilênico, heptaldeído, 2-octanol, ácido sebácico e ácido ricinoléico. Todas as unidades, com exceção da unidade de transesterificação/esterificação, se mostraram lucrativas e foram escolhidas para fazer parte da bioindústria.

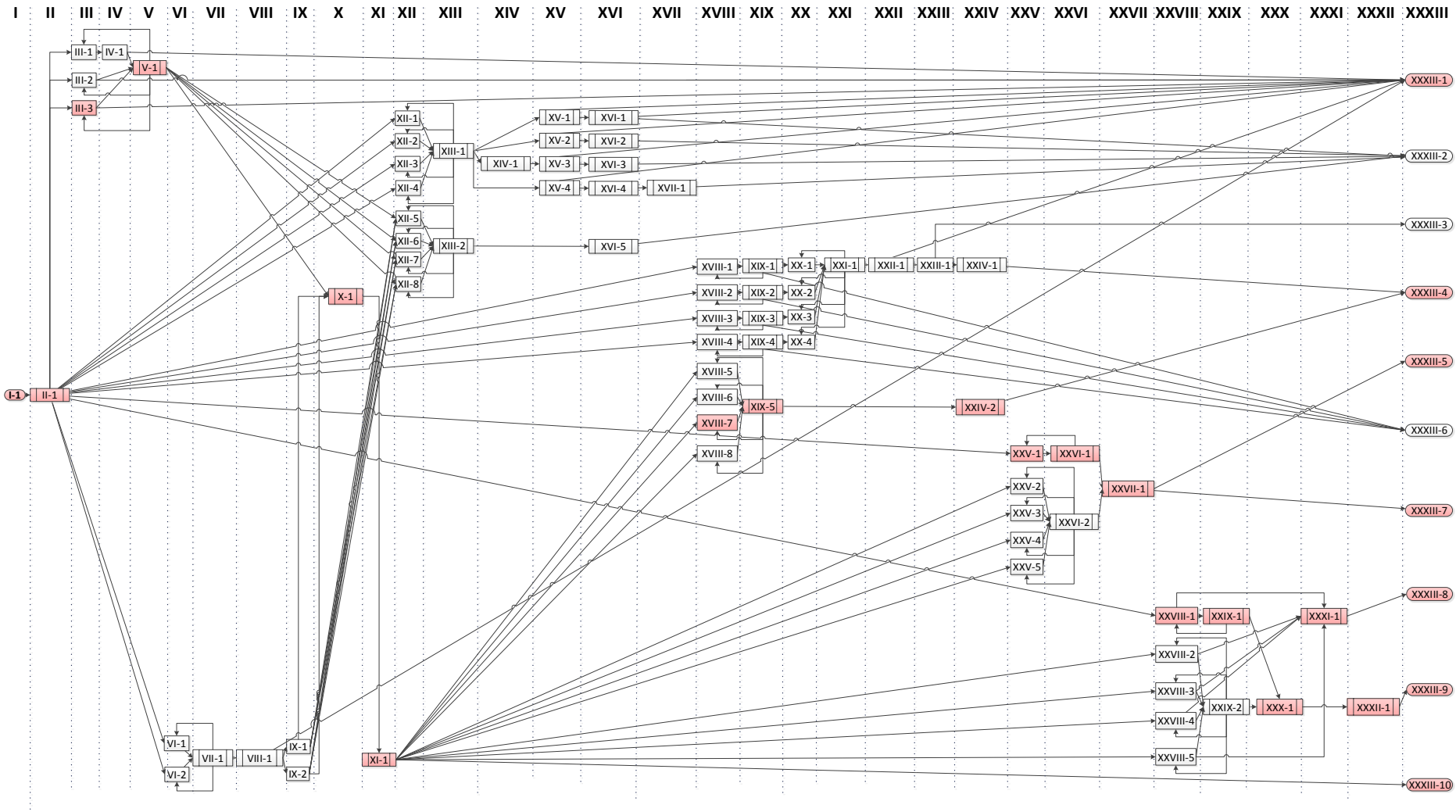

Figura 29 - Solução final do cenário de "corrente única" com a superestrutura ótima.

A unidade mais lucrativa é a de pirólise, como indica a Figura 30. Este resultado não é nenhuma surpresa, uma vez que o ácido undecilênico – principal produto da unidade – é o derivado mais valioso da bioindústria. Seu preço de mercado chega a ser 153% acima do valor do segundo derivado mais caro, que é o ácido sebácico. A unidade deste ácido (fusão alcalina), por sua vez, é a segunda unidade mais lucrativa. Estes resultados mostram que a solução da otimização é coerente com os dados de mercado alimentados, validando o código desenvolvido e consolidando os resultados encontrados.

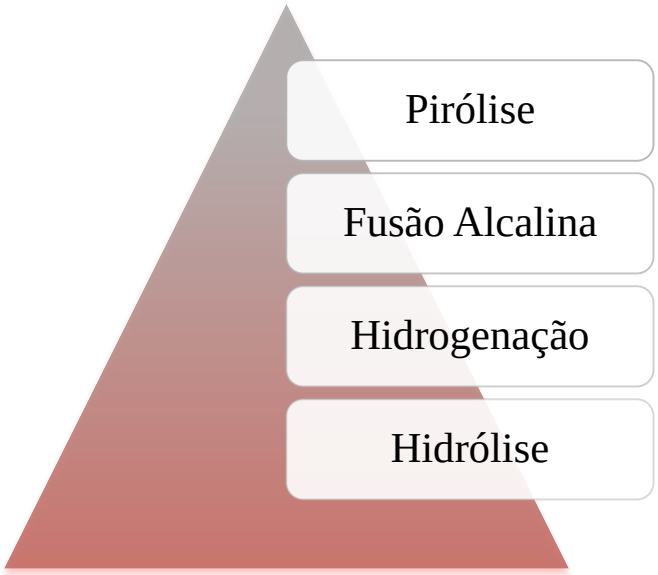

Figura 30 – Unidades mais lucrativas da bioindústria em ordem crescente (partindo da base da pirâmide até o topo).

A tecnologia escolhida para converter o óleo de mamona em ácido ricinoléico (unidade de hidrólise) foi a hidrólise enzimática em III-3 (GOSWAMI *et al.*, 2010). A alternativa consome uma quantidade de energia consideravelmente menor que os outros processos de hidrólise e não gera subprodutos, o que aumenta a seletividade para a geração de ácido ricinoléico na reação.

A solução da unidade de hidrogenação apontou que é mais lucrativo produzir o ácido 12-hidróxi-esteárico (12-HSA) do que o óleo de mamona hidrogenado (HCO), e a melhor opção para fabricá-lo é partindo diretamente do ácido ricinoléico, sem a geração do HCO como intermediário. A tecnologia selecionada foi a hidrogenação convencional com H_2 em XVIII-7 (MASKAEV *et al.*, 1971).

Como este cenário não permite a divisão de correntes, não foi possível determinar se há alguma solução mais lucrativa do que essa, na qual a corrente de HCO poderia ser dividida na etapa XIX e a unidade de hidrogenação seria capaz de produzir, assim, HCO e 12-HSA

simultaneamente. Sem a possibilidade de divisão de correntes, é natural que a solução ótima escolha o caminho mais curto para o produto mais lucrativo.

A tecnologia escolhida para a produção de ácido undecilênico e heptaldeído foi a pirólise de óleo de mamona em XXV-1 (DAS, TRIVEDI, VASISHTHA, 1989); e para a produção de ácido sebácico e 2-octanol foi a fusão alcalina do óleo em XXVIII-1 (VASISHTHA *et al.*, 1990). Em ambos os casos, o uso do ácido ricinoléico não supera a alternativa de partir diretamente do óleo de mamona, mesmo com a maior conversão da reação de XXV-1 a partir do ácido (Tabela 14). A alternativa escolhida envolve custos prévios apenas com aquisição de matéria-prima. No entanto, os gastos com a matéria-prima para a unidade de hidrólise, mais utilização de energia e utilidades, para aumentar o fluxo da hidrólise e abastecer as unidades de pirólise e/ou fusão alcalina com ácido ricinoléico se mostraram muito altos, fazendo com que esta opção não fosse a mais vantajosa.

Portanto, no total, três unidades são alimentadas pelo óleo de mamona no cenário 1: unidade de hidrólise, unidade de pirólise e unidade de fusão alcalina. A corrente de óleo precisa, então, ser dividida entre estas três unidades no intervalo II-1. Assim como acontece com o óleo de mamona, a corrente de ácido ricinoléico também deve ser fracionada entre a unidade de hidrogenação e o mercado, no intervalo XI-1.

A unidade de transesterificação/esterificação não foi selecionada, porque apresenta lucro negativo. Na verdade, o biodiesel de mamona se encontra numa faixa de preço abaixo do óleo refinado (Tabela 15). Mesmo sem considerar os problemas relacionados a sua alta viscosidade, já não vale a pena produzi-lo, tendo em vista apenas o seu baixo valor de mercado. Com a inclusão dos custos operacionais e com matéria-prima, o custo total se torna bem mais caro que a receita. Estes resultados mostram que, com as condições atuais de mercado, é inviável fabricar biodiesel a partir da mamona.

No entanto, supondo que o óleo de mamona transesterificado pudesse ter uma viscosidade cinemática aceitável, o óleo de mamona poderia ser, teoricamente, um candidato para a síntese de biodiesel. Mesmo assim, sua produção limitada (menos de 1% do total dos óleos vegetais), sua crescente demanda em diversas aplicações fora do mercado de combustíveis, e seus preços altos e voláteis fazem do óleo de mamona uma improvável matéria-prima de destaque na indústria de biocombustíveis, ao menos em um futuro próximo.

De qualquer forma, a otimização da unidade de transesterificação/esterificação foi realizada, utilizando uma função objetivo diferente da usada nas outras unidades, apenas para determinar qual seria a melhor tecnologia para o processo. A receita da unidade foi maximizada através da equação (32), chegando-se à configuração ótima da Figura 31.

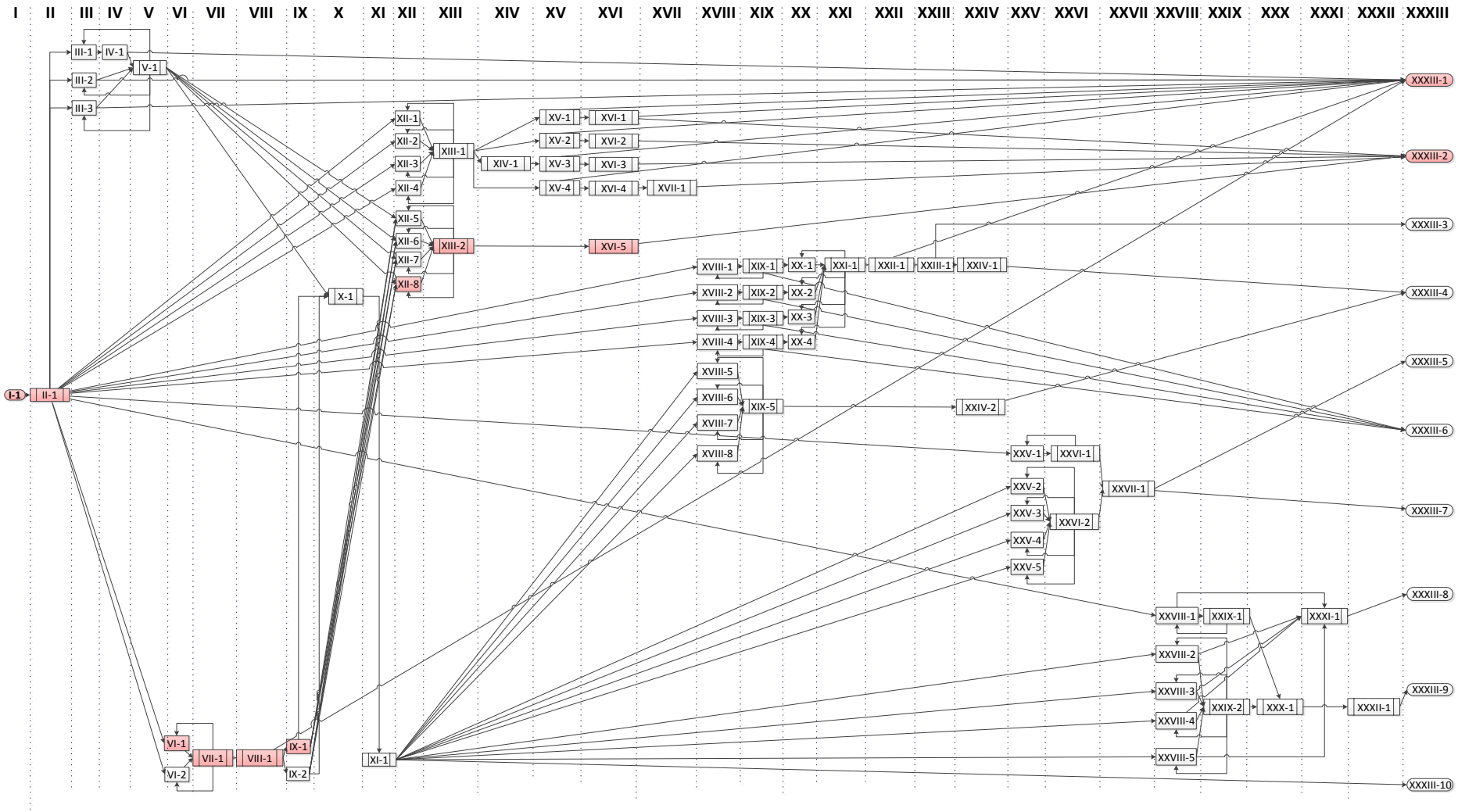

Figura 31 - Superestrutura ótima para a produção de biodiesel.

A arrecadação máxima com a venda de biodiesel se daria, portanto, através da esterificação com etanol em XII-8 dos ácidos graxos livres produzidos por saponificação do óleo de mamona com NaOH em VI-1.

É interessante notar que a rota selecionada para a unidade de hidrólise muda ao se desconsiderar os custos operacionais e com matéria-prima e maximizar apenas a receita. A saponificação é a reação com maior conversão da unidade, logo esta é a tecnologia que gera a maior quantidade de ácido ricinoléico e outros ácidos graxos livres, possuindo a maior receita da unidade. Em contrapartida, quando se olha para a geração de rejeitos e o consumo de utilidades, o cenário muda e a hidrólise enzimática de III-3 se torna o processo escolhido.

Após a otimização, que gera todos os fluxos mássicos da planta ótima, foi realizado um balanço de massa geral para certificação de que os dados fornecidos ao código não geraram nenhum resultado final impossível. A Figura 32 apresenta um balanço de todos os componentes utilizados ou produzidos durante a solução do problema de "corrente única" da bioindústria projetada.

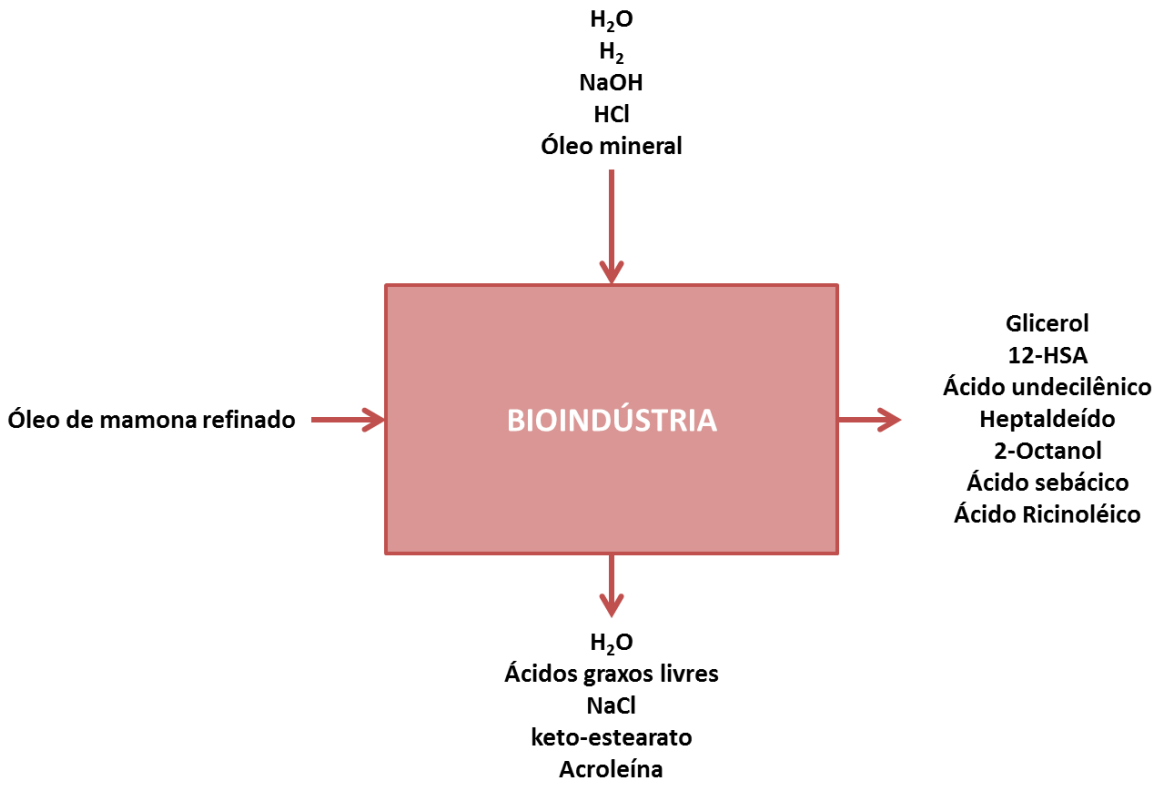

Figura 32 – Balanço de componentes na bioindústria.

A corrente da esquerda representa a matéria-prima e a corrente superior contém todas as utilidades químicas adicionadas às correntes de processo ao longo da planta. A corrente

inferior identifica os rejeitos gerados e a da direita mostra todos os produtos finais fabricados. O cálculo do balanço de massa na bioindústria forneceu um erro da ordem de 10^{-14}, consolidando os resultados encontrados durante a otimização.

IV.2 CENÁRIO 2: PROBLEMA "MULTI-CORRENTE"

Como já havia sido falado na seção III.4.2, o resultado do cenário 1, que mostra a inviabilidade da produção do biodiesel de mamona, levou à exclusão da unidade de transesterificação/esterificação do espaço de busca deste problema de síntese. Com isso, restaram seis pontos de decisão na superestrutura (Tabela 16), todos compostos por correntes puras, permitindo a solução do problema "multi-corrente" como uma otimização MILP.

Esta programação matemática, composta por 938.097 variáveis contínuas, 86 variáveis discretas e 954.700 equações, foi resolvida em 4 a 5 segundos no GAMS, utilizando o *solver* CPLEX, assim como no cenário 1. O problema, formulado desta maneira ("multi-corrente"), é resolvido como uma otimização simultânea de toda a superestrutura; determinando, ao mesmo tempo, diferentes parâmetros de negócios e de engenharia.

A solução selecionou os intervalos de processo destacados (em rosa) na Figura 33. O portfólio ótimo de produtos da bioindústria, de acordo com o cenário 2, consiste em: glicerol, 12-HSA concentrado, HCO, ácido undecilênico, heptaldeído, 2-octanol, ácido sebácico e ácido ricinoléico. O HCO foi o único produto não identificado como lucrativo no cenário anterior que foi escolhido pelo cenário atual. Todas as unidades, com exceção da unidade de transesterificação/esterificação que não foi considerada na otimização, se mostraram novamente lucrativas e foram escolhidas para fazer parte da bioindústria.

As tecnologias escolhidas para as unidades de hidrólise, pirólise e fusão alcalina foram as mesmas do cenário 1: hidrólise enzimática em III-3, pirólise do óleo de mamona em XXV-1 e fusão alcalina do óleo em XXVIII-1. A obtenção dos mesmos resultados para estas unidades mostra que a decomposição do problema durante o cenário de "corrente única" foi uma boa estratégia de cálculo inicial. A solução do cenário 1 foi capaz de chegar a conclusões muito próximas das obtidas com a otimização global do problema, quanto à melhor topologia para a bioindústria.

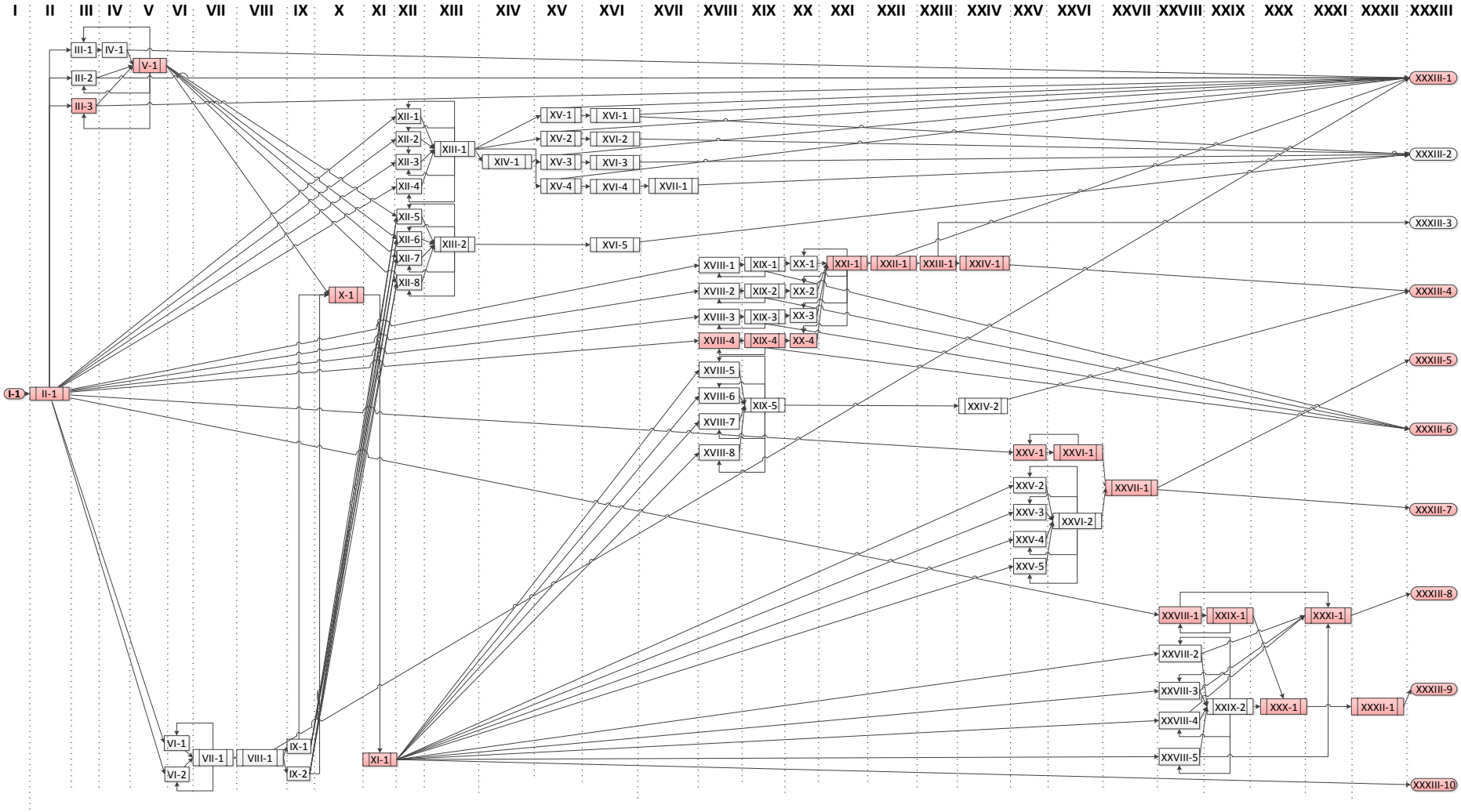

Figura 33 – Solução final do cenário “multi-corrente” com a superestrutura ótima.

Comparando apenas a configuração da bioindústria, conclui-se que a única diferença entre os dois cenários está na unidade de hidrogenação. A inclusão de um ponto de decisão no meio da unidade (na etapa XIX) permitiu que os dois produtos deste bloco de processos, HCO e 12-HSA, fossem selecionados simultaneamente – o que não podia acontecer no cenário 1. A nova solução ótima identificou, então, que é melhor produzir HCO como intermediário para a obtenção de 12-HSA, sendo uma fração do mesmo também destinada ao mercado. Com isso, o portfólio ótimo de produtos inclui mais um produto agora: o HCO. O 12-HSA concentrado (XXXIII-4) foi novamente escolhido, em detrimento da mistura de ácidos graxos livres do HCO (em XXXIII-3).

A tecnologia escolhida para transformar o óleo de mamona refinado em óleo hidrogenado foi a hidrogenação convencional com injeção de gás hidrogênio (MASKAEV *et al.*, 1971). Mais uma vez, a hidrogenação catalítica utilizando um sistema CTH não foi selecionada, talvez porque esta técnica consome mais utilidades químicas e gera mais rejeitos do que a hidrogenação com H_2.

Dessa vez, todas as alternativas de processamento selecionadas indicaram que é melhor usar o óleo de mamona diretamente como matéria-prima do que fabricar o ácido ricinoléico para utilizá-lo como intermediário. Todo ácido ricinoléico produzido é vendido diretamente para o mercado no cenário atual. Portanto, não há nenhum fracionamento de correntes no intervalo XI-1. Na verdade, apenas dois pontos de decisão se confirmaram como intervalos onde de fato há uma divisão de correntes: óleo de mamona em II-1 e HCO em XIX-4.

A solução do cenário 2 inclui muitos outros resultados que o cenário 1 não é capaz de gerar. Na otimização global, são calculados os fluxos mássicos ao longo da planta, o consumo de matéria-prima e utilidades, o gasto energético, a geração de rejeitos, as frações de divisão de correntes e a capacidade da bioindústria. Os fluxos mássicos obtidos para matéria-prima e produtos são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Valores ótimos para os fluxos mássicos.

Variável	Valor Ótimo (kg/h)	Produção anual (milhares t)*
Alimentação de óleo de mamona (I-1)	2834	20,4
Produção de glicerol (XXXIII-1)	168,6	1,2
Produção de 12-HSA (XXXIII-4)	694,4	5,0
Produção de HCO (XXXIII-6)	694,4	5,0
Produção ácido undecilênico (XXXIII-5)	162,7	1,2
Produção de heptaldeído (XXXIII-7)	69,4	0,5
Produção de 2-octanol (XXXIII-8)	69,4	0,5
Produção de ácido sebácico (XXXIII-9)	106,6	0,8
Produção de ácido ricinoléico (XXXIII-10)	694,4	5,0

*Considerando 300 dias de operação no ano.

A bioindústria precisa ser alimentada, então, por 2834 kg/h de óleo de mamona refinado. Em um ano, isso significa que são utilizadas aproximadamente 20,4 mil toneladas de óleo.

Todos os fluxos de produtos possuem um limite superior estimado pela demanda mundial, já expostos na Tabela 15. Comparando essa Tabela 15 com a Tabela 17, é possível concluir que cinco compostos chegaram neste limite máximo: 12-HSA, HCO, heptaldeído, 2-octanol e ácido ricinoléico.

Os derivados mais valiosos, no entanto, ficaram longe de atingir a demanda estipulada. O ácido undecilênico, apesar de ser o componente mais valioso da bioindústria, não é produzido em grande escala. O mesmo acontece com o ácido sebácico. Estes dois ácidos, juntos, representam os derivados de maior valor agregado e maior potencial de mercado entre todos da bioindústria; mas sua produção só chegou a 3% do limite imposto no caso do ácido sebácico, e 5% no do ácido undecilênico.

O motivo dos baixos valores de capacidade para estes dois ácidos é a pequena demanda de mercado dos seus subprodutos, heptaldeído e 2-octanol. Nos dois casos, os subprodutos são fabricados de acordo com a demanda máxima, limitando a produção do composto principal: os ácidos. Enquanto houver essa disparidade no mercado de produtos e subprodutos, não será possível suprir a demanda dos derivados principais. Uma alternativa pouco sustentável, no entanto, seria investigar a viabilidade de aumentar a produção dos ácidos, ignorando a demanda de mercado de seus subprodutos, e descartar o excesso desses subprodutos como correntes de rejeito (após o devido tratamento prévio).

Também foi realizado um balanço de massa na bioindústria para este cenário de modo a ter certeza que o resultado final é fisicamente possível. O balanço de massa forneceu um erro da ordem de 10^{-13}, consolidando novamente os resultados encontrados durante a otimização

A partir dos fluxos mássicos obtidos, o cálculo de pós-otimalidade determinou as frações de divisão de correntes. A Tabela 18 mostra os valores encontrados após a otimização.

Tabela 18 – Valores ótimos para as frações de divisão de correntes.

Ponto de Decisão	Corrente	Destino	Fração
II-1	Óleo de mamona	Hidrólise (III-1)	0,282
		Hidrogenação (XVIII-4)	0,560
		Pirólise (XXV-1)	0,093
		Fusão alcalina (XXVIII-1)	0,065
XIX-4	HCO	Produção de 12-HSA (XX-4)	0,566
		Mercado (XXXIII-6)	0,434

Observa-se que mais da metade do óleo alimentado à planta é destinado à unidade de hidrogenação. De fato, esta unidade possui os maiores fluxos materiais da planta. Em seguida, aparece a unidade de hidrólise, com cerca de 28% da matéria-prima sendo direcionada à ela. Com menos de 10% cada, as unidades de pirólise e fusão alcalina representam uma parcela pequena da bioindústria, confirmando o que já havia sido discutido anteriormente.

A Tabela 19 compara o consumo de utilidades e a geração de rejeitos de cada unidade.

Tabela 19 – Geração de rejeitos e consumo de utilidades por unidade (como uma percentagem do valor total para a bioindústria).

Unidade	Geração de Rejeitos (%)	Consumo de Utilidades Químicas (%)	Consumo de Energia (%)
Hidrólise	25,6	26,0	2,1
Hidrogenação	49,7	49,1	47,9
Pirólise	0,7	0,0	29,7
Fusão Alcalina	24,0	24,9	20,3

Em números absolutos, a unidade mais intensiva em energia, consumo de utilidades e geração de rejeitos é a de hidrogenação. Este resultado já era esperado, uma vez que essa é a unidade com os maiores fluxos materiais da bioindústria. A unidade de hidrólise, por sua vez, consome pouquíssima energia. Mesmo apresentando vazões mássicas de matérias-primas e produtos consideravelmente superiores às das unidades de pirólise e fusão alcalina, ela gasta muito menos energia (apenas 2,1% do total). A unidade de pirólise é intensiva em energia, mas praticamente não gera rejeitos e não consome nenhuma utilidade química. Em contrapartida, a unidade de fusão alcalina possui altos custos operacionais, apresentando valores proporcionalmente altos para os três parâmetros de performance mostrados na tabela.

Foram realizadas três outras otimizações (com funções objetivo diferentes, conforme descreve a seção III.4.2) justamente com o objetivo de analisar melhor estes indicadores operacionais e comparar as tecnologias. A superestrutura gerada para a minimização do consumo total de energia está na Figura 34. Para a minimização da geração total de rejeitos e do consumo total de utilidades químicas, foi obtida a mesma superestrutura, mostrada na Figura 35.

Nota-se, imediatamente, que a unidade de fusão alcalina não foi selecionada em nenhum dos casos. A ausência da unidade nestas superestruturas ótimas apenas confirma o fato que já tinha sido apontado anteriormente: as tecnologias de fusão alcalina são altamente dispendiosas, apresentando altos custos operacionais.

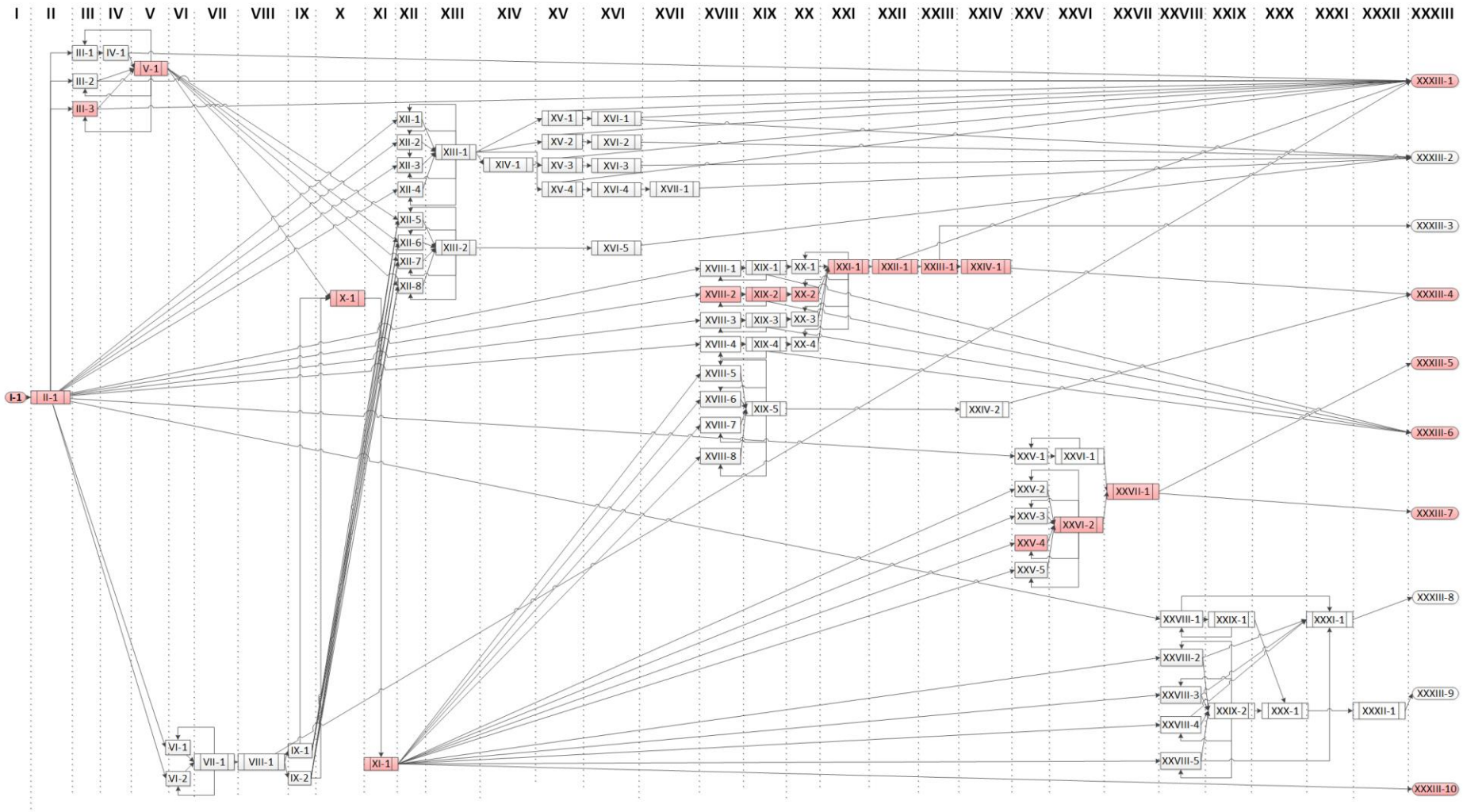

Figura 34 – Superestrutura ótima para a minimização da energia gasta.

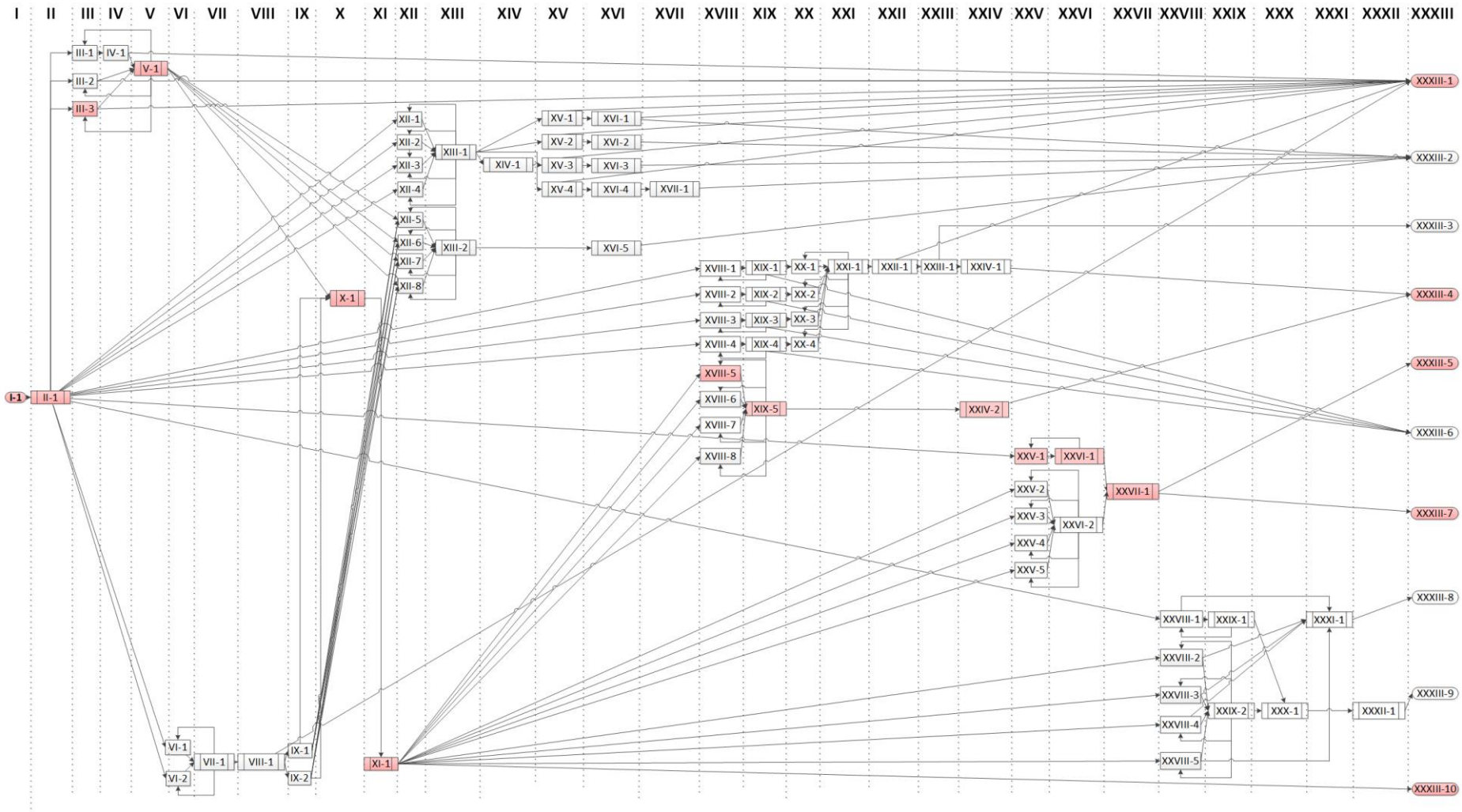

Figura 35 – Superestrutura ótima para a minimização do consumo de utilidades químicas e da geração de rejeitos.

A tecnologia escolhida para a hidrólise, em contrapartida, foi a mesma para todas as funções objetivo aplicadas, incluindo a de maximização de receita. Isso mostra o grande potencial da tecnologia de hidrólise enzimática, que é pouquíssimo intensiva em energia – uma vez que a reação ocorre em pressão atmosférica e temperatura ambiente –, gerando menos subprodutos para serem descartados como correntes de rejeito.

Quanto à unidade de pirólise, a tecnologia selecionada para se obter lucro máximo foi a mesma obtida para minimização do consumo de utilidades químicas e da geração de rejeitos: a pirólise do óleo de mamona. Ao se minimizar o gasto energético, no entanto, a tecnologia identificada muda para a pirólise do ácido ricinoléico.

A unidade de hidrogenação, por sua vez, apresentou praticamente uma tecnologia diferente para cada função objetivo investigada. Apenas as minimizações do consumo de utilidades químicas e da geração de rejeitos selecionaram a mesma técnica de conversão: hidrogenação convencional do ácido ricinoléico. Nestes dois casos, a solução optou por não fabricar o HCO, obtendo o 12-HSA diretamente do ácido ricinoléico. Dessa forma, as etapas de saponificação e acidificação, tradicionalmente responsáveis por um alto consumo de reagentes e grande geração de resíduos, ficaram de fora da superestrutura final. A hidrogenação catalítica utilizando um sistema CTH, com isopropanol como doador de hidrogênio (SCHNEIDER *et al.*, 2013), foi a tecnologia identificada para minimizar o gasto energético. É interessante notar que a técnica selecionada através da maximização da receita não foi escolhida por nenhuma das outras funções objetivo. É possível, então, que mais de uma das alternativas tecnológicas aqui apresentadas sejam lucrativas, sendo aconselhável estudar mais a fundo todas as opções, no caso de um projeto mais detalhado.

Seguindo com a análise da otimização, a primeira solução ótima (usando a função objetivo de mercado) foi excluída do espaço de busca através da equação (28) e a solução ótima seguinte foi obtida. A superestrutura da segunda solução ótima, cuja função objetivo difere apenas 0,78% do valor calculado para a primeira, pode ser vista na Figura 36. Devido à pequena distância entre os dois resultados, seria importante investigar as soluções na vizinhança do ponto ótimo para uma análise futura mais detalhada.

A diferença entre as duas soluções está na tecnologia da unidade de fusão alcalina. A segunda solução ótima identificou que também é lucrativo usar o ácido ricinoléico como matéria-prima na reação. Com isso, o ácido passa a ser utilizado na bioindústria também como um intermediário, e há mais um ponto de decisão com divisão de correntes na superestrutura (o intervalo XI-1).

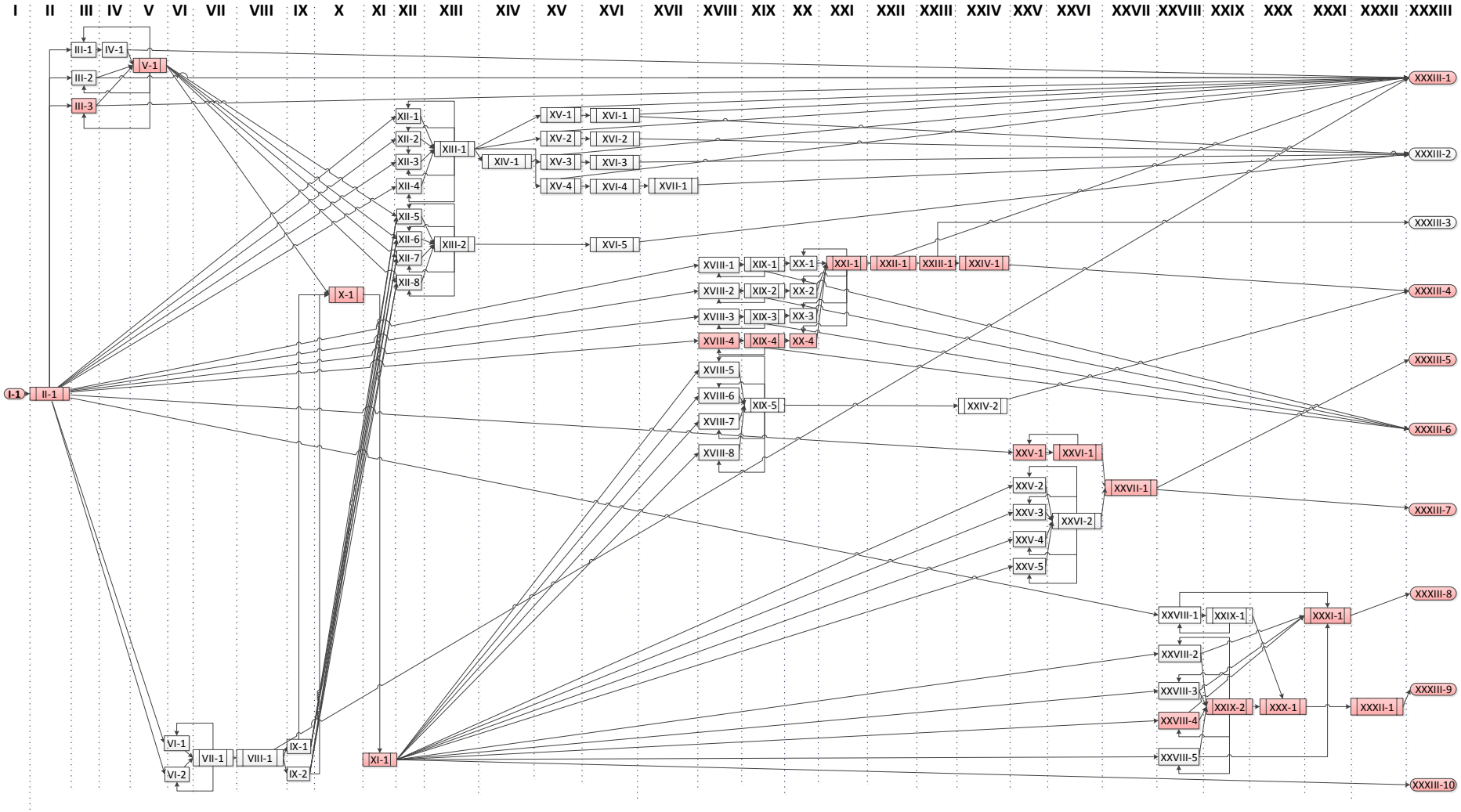

Figura 36 – Superestrutura da segunda solução ótima do problema “multi-corrente”.

A Tabela 20 apresenta os fluxo mássicos da bioindústria, de acordo com a segunda solução ótima. Os valores são bem similares aos obtidos para a solução ótima global, com a diferença de que se gasta um pouco mais de matéria-prima (quase 1% a mais) e se produz um pouco menos de ácido sebácico (cerca de 2% a menos).

Tabela 20 – Valores ótimos para os fluxos mássicos da segunda solução ótima.

Variável	Valor Ótimo (kg/h)	Produção anual (milhares t)*
Alimentação de óleo de mamona (I-1)	2859,2	20,6
Produção de glicerol (XXXIII-1)	189,3	1,4
Produção de 12-HSA (XXXIII-4)	694,4	5,0
Produção de HCO (XXXIII-6)	694,4	5,0
Produção ácido undecilênico (XXXIII-5)	162,7	1,2
Produção de heptaldeído (XXXIII-7)	69,4	0,5
Produção de 2-octanol (XXXIII-8)	69,4	0,5
Produção de ácido sebácico (XXXIII-9)	104,3	0,75
Produção de ácido ricinoléico (XXXIII-10)	694,4	5,0

*Considerando 300 dias de operação no ano.

CAPÍTULO V CONCLUSÕES

Um método de otimização para a síntese e projeto de redes de processamento foi adotado e aplicado com sucesso na síntese de uma bioindústria de óleo de mamona. Ao longo deste texto, o problema de síntese da bioindústria foi formulado e resolvido, levando à identificação da configuração ótima da bioindústria para o presente cenário de mercado.

Este trabalho reuniu uma revisão bibliográfica sobre a realidade atual da cadeia de mamona no Brasil e no mundo. Foram apresentados diversos processos de conversão do óleo em derivados e dados de mercado dos mesmos. A partir do levantamento bibliográfico sobre o cenário atual, identificou-se a gama de produtos a serem potencialmente fabricados pela bioindústria projetada e definiu-se o problema de síntese a ser solucionado.

O assunto "otimização de superestruturas", ainda embrionário no país, foi introduzido e apresentado em maiores detalhes através da metodologia de Quaglia *et al.* (2012). Este tema não é muito desenvolvido no Brasil, sendo todas as referências aqui utilizadas internacionais. Desta forma, este trabalho representa também uma oportunidade de divulgação do tema no país e um incentivo ao seu desenvolvimento.

Seguindo o método mencionado, o modelo matemático desenvolvido foi aprimorado e adaptado ao problema apresentado. Todas as restrições lógicas e de processo se mostraram eficazes, uma vez que os resultados obtidos foram fisicamente possíveis e coerentes com a realidade do mercado.

Através de diversas considerações para simplificação do problema, sua complexidade foi reduzida consideravelmente e pôde-se diminuir o tamanho do seu espaço de busca. Durante a solução do primeiro cenário considerado (corrente "única"), foi necessário realizar a otimização de cada unidade de processo individualmente e a otimização a nível de engenharia (fluxos mássicos) não foi realizada. A possibilidade de divisão de correntes foi incluída no segundo cenário estudado e, assim, o problema de "corrente-múltipla" pôde ser resolvido com sucesso.

A função objetivo maximizou o lucro da planta. Como foi preciso decompor o problema de "corrente única" original em subproblemas, não se pode afirmar que o resultado ótimo encontrado para o cenário 1 corresponde ao ótimo global do problema. De toda forma, o ótimo global foi atingido com a solução MILP do problema "multi-corrente", que determinou o portfólio ótimo de produtos da bioindústria e identificou as melhores rotas

tecnológicas para fabricar cada produto selecionado, gerando um projeto preliminar para a bioindústria de mamona.

Com o limite à capacidade da bioindústria de acordo com a demanda do mercado, os fluxos mássicos ótimos ao longo do fluxograma foram calculados. Isso possibilitou a obtenção de resultados em nível de engenharia, incluindo a alimentação ótima de matéria-prima à bioindústria e a capacidade ótima. Através da solução do problema completo, foi possível determinar também os valores ótimos para as frações de divisão de correntes e, assim, identificar a quantidade de matéria-prima que deve ser destinada a cada unidade de processo.

A solução do problema em sua forma original permitiu chegar ao ótimo global, o que possibilitou uma análise mais completa de todas as soluções aqui obtidas. A superestrutura ótima do problema "multi-corrente" foi comparada com outros resultados gerados a partir do emprego de diferentes funções objetivo. Dessa maneira, foi possível avaliar melhor a performance de cada unidade e a qualidade das tecnologias escolhidas pela solução ótima. Concluiu-se que a hidrólise enzimática é a técnica de conversão mais eficiente da planta e a fusão alcalina é a unidade com os maiores custos operacionais.

Sugere-se que trabalhos futuros incluam a etapa de modelagem detalhada da alternativa selecionada. Esta é uma etapa adicional da metodologia de Quaglia *et al.* (2012) – etapa e) – e posterior à otimização, empregada apenas quando há necessidade de uma simulação mais completa. Em nosso caso, ela seria indicada para realizar a síntese de processos de separação (não considerados neste trabalho) e validar os resultados encontrados através da simulação do fluxograma projetado com as técnicas de separação escolhidas. A simulação do fluxograma completo (com o auxílio de um simulador de processo) forneceria dados operacionais mais detalhados e permitiria a formulação de uma planta de processo mais completa para a bioindústria projetada.

Recomenda-se, ainda, realizar a análise e comparação das primeiras soluções ótimas geradas. Como a diferença entre os valores obtidos para a função objetivo foi pequena, é importante investigar as melhores possibilidades mais a fundo, de modo a chegar na alternativa de projeto superior.

Seria interessante, também, estudar o comportamento da bioindústria ao incluir, de forma integrada à planta, as etapas de extração e refino do óleo. A integração poderia reduzir, ainda mais, os custos de operação e, talvez, viabilizar a fabricação de produtos que se mostraram aqui desvantajosos para a bioindústria (como o biodiesel).

Já existem estudos, por exemplo, sobre a obtenção de etanol diretamente da torta de mamona (MELO, 2008). A realidade atual é desfavorável à produção do biodiesel de mamona; mas, com uma bioindústria integrada, poderia ser possível gerar etanol dessa forma e usá-lo posteriormente na reação de transesterificação/esterificação do biodiesel, talvez viabilizando sua fabricação. O uso do biodiesel poderia, ainda, ser investigado para mistura com diesel e outros óleos (*blends*) ou até para a própria geração de energia interna dentro da planta. Este são apenas alguns exemplos dos benefícios que podem surgir da integração de mais etapas e tecnologias dentro da bioindústria.

De qualquer forma, o algoritmo atual está pronto para analisar novos cenários econômicos e tecnológicos de maneira rápida e eficaz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARNICKI, Scott D.; Siirola, Jeffrey J. Process Synthesis Prospective. *Computers and Chemical Engineering*, v. 28, p. 441-446, 2004.

BHATKHANDE, B.; Samant, S. Ultrasound assisted PTC catalyzed saponification of vegetable oils using aqueous alkali. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 5, n. 1, p. 7-12, 1998.

BNDES. Relatório 4 – Químicos com base em fontes renováveis. *Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira*. Rio de Janeiro, chamada pública de seleção BNDES/FEP PROSPECÇÃO nº03/2011, ag. 2014.

CAPEC (Computer Aided Process Engineering Center). ICAS- ProPred (pure component property estimation), 2013. Disponível em <www.capec.kt.dtu.dk/Software /ICAS-and-its-Tools>.

COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT. Tamilnadu: Castoroil.in, 2010.

COMPREHENSIVE CASTOR OIL REPORT. Tamilnadu: Castoroil.in, 2013.

CHEMICAL BOOK. Tririciolein, 2014. Disponível em: <http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8965712.htm>. Acesso em: 07 dez. 2013.

CLARO NETO, S. *Usos e Aplicações do Óleo de Mamona*. São Carlos: Instituto de Química - USP - São Carlos. Disponível em: <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/publicacoes/cbm3/palestras/Salvador%20Claro%20Neto.PDF>. Acesso em: 11 nov. 2012.

DA SILVA, Nívea de Lima; Batistella, César Benedito; Maciel Filho, Rubens; Maciel, Maria Regina Wolf. Biodiesel Production from Castor Oil: Optimization of Alkaline Ethanolysis. *Energy Fuels*, Campinas, v. 23, p. 5636-5642, 2009.

DAS, G.; Trivedi, R.; Vasishtha, A.. Heptaldehyde and Undecylenic Acid From Castor Oil. *JAOCS*, Kanpur, v. 66, n. 7, 1989.

DCR, D.. Retomada da Produção de Mamona no Brasil. *Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis(42)*. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis - Ministério de Minas e Energia, 2011.

DE OLIVEIRA, Débora; Di Luccio, Marco; Faccio, Carina; Rosa, Clarissa Dalla; Bender, João Paulo; Lipke, Nádia; Menoncin, Silvana; Amroginski, Cristiana; de Oliveira, José Vladimir. Optimization of Enzymatic Production of Biodiesel from Castor Oil in Organic Solvent Medium. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Erechim, v. 113-116, p. 771-780, 2004.

DELIGIANNIS, A.; Anastopoulos, G.; Karavalakis, G.; Mattheou, L.; Karonis, D.; Zannikos, F.; Stournas, S.; Lois, E. Castor (Ricinus Communis L) Seed Oil as an Alternative Feedstock for the Production of Biodiesel. In: PROCEEDINGS OF THE 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, Crete, 2009. *Anais*… Crete: p. A204-A211, 2009.

DOUGLAS, J. M. A Hierarchical Decision Procedure for Process Synthesis. *AIChE Journal*, Amherst, v. 31, n. 3, p. 353-362, mar. 1985.

DOUGLAS, J. M. Synthesis of Separation System Flowsheets. *AIChE Journal*, Amherst, v. 41, n. 12, p. 2522-2536, dez. 1995.

EMBRAPA. *A Cultura da Mamona no Cerrado: Riscos e Oportunidade.* Documentos 149, Campina Grande, ag. 2006. ISSN 0103 - 0205.

GOSWAMI, Debajyoti; Basu, Jayanta Kumar; De, Sirshendu. Lipase applications in oil hydrolysis with a case study on castor oil: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*, v. 33, n. 1, p. 81-96, 2013.

GOSWAMI, Debajyoti; Sen, Ramkrishna; Basu, Jayanta Kumar. Maximization of bioconversion of castor oil into ricinoleic acid by response surface methodology. *Bioresource Technology*, Kharagpur, v. 100, p. 4067-4073, 2009.

GOSWAMI, Debajyoti; Sen, Ramkrishna; Basu, Jayanta Kumar. Surfactant enhanced ricinoleic acid production using Candida rugosa lipase. *Bioresource Technology*, Kharangpur, v. 101, p. 6-13, 2010.

HARMSEN, G. J. Industrial Best Practices of Conceptual Process Design. *Chemical Engineering and Processing*, Amsterdam, v. 43, p. 677-681, 2004.

HENRIQUES, Rachel Martins. *Potencial para Geração de Energia Elétrica no Brasil com Resíduos de Biomassa através de Gaseificação*. 2009. 207 f. Tese de doutorado (Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, jan. 2009.

INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL. Reynaldo Dias de Moraes e Silva. *Indústria de Processo Contínuo de Extração de Óleo de Mamona Utilizando o Etanol como Solvente.* MU 8502996-3 U, 05 abril 2005, 21 nov. 2006.

KUMAR M., Sathis; K., Nagarajan; K., Ramakrishnan; M., Vikram. Comparative Study of Yields of Heptaldehyde and Undecylenic Acid from Castor Oil and Its Derivative. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, Tamil Nadu, v. 4, n. 2, p. 195-203, abril-jun. 2013. ISSN: 0975-8585.

LAKSHMINARAYANA, G.; Subbarao, R.; Sastry, Y. Sita Rama;, Kale, V.; Rao, T. Chandrasekhara; Gangadhar, A. High Pressure Splitting of Castor Oil. *JAOCS*, Hyderabad, v. 61, n. 7, p. 1204-1206, 1984.

LÓPEZ, J. Mendieta; Cota, T. del N. J. García Cota; Monterrosas, E. E. Galindo; Martínez, R. Nájera; González, V. M. de la Cruz; Flores, J. L. Alcántara; Ortega, Y. Reyes. Kinetic study by H nuclear magnetic resonance spectroscopy for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*, Puebla, v. 178, p. 391-397, 2011.

MAJID, S. A.; Hossain, M. A. A study on the hydrolysis of fats and oils by theTwitchell reagent. Part III. Effect of the catalyst on different fats and oils. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 15, p. 107-114, 1980.

MALANCO C., Fernando. L.; Hernández P., Fidencio; Maldonando M., Carlos. Obtencion de Aceite de Ricino Hidrogenado, Acido 12-Hidroxiestearico y Acido Ricinoleico, para su Empleo en Grasas Lubricantes. *Revista de la Sociedad Química de México*, v. 37, n. 2, p. 66-69, mar-abr 1993.

MARTINELLI, Márcia; Schneider, Rosana de Cassia de Souza; Baldissarelli, Vanessa Zanon; Holleben, Maria Luiza von Holleben; Caramão, Elina Bastos. Castor Oil Hydrogenation by a Catalytic Hydrogen Transfer System Using Limonene as Hydrogen Donor. *JAOCS*, Porto Alegre, v. 82, n. 4, p. 279-283, abr. 2005.

MASKAEV, A. K.; Man'kovskaya; N. K.; Lend'el, I. V.; Fedorovskii, V. T.; Simurova, E. I.; Terent'eva, V. N. Preparation of 12-Hydroxystearic Acid, the Raw Material for Plastic Greases. Traduzido de *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*, n. 2, p. 21-24, fev. 1971.

MASSO, A. H.; Rudd, D. F. The Synthesis of System Designs: II. Heuristic Structuring. *AIChE Journal*, v. 15, n. 1, p. 10-17, jan. 1969.

MELO, Walber Carvalho. *Produção de Bioetanol da Torta de Mamona (Ricinus communis L.) Obtida do Processo Biodiesel*. 2008. 212 f. Tese de doutorado (Pós-Graduação em

Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MORAES E SILVA, Reynaldo Dias. *Agroindustrialização da Mamona, Extração de Óleo e Produção de Biodiesel.* MCT/SECIS, Secretária de Ciência e Tecnologia para Inclusão Social. In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA - ENERGIA E RICINOQUÍMICA, 2008, Salvador. Disponível em: <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/publicacoes/cbm3/palestras/Reynaldo%20Dias%20de%20Moraes%20e%20Silva%20palestras.pptx.> Acesso em: 03 ag. 2012.

MÜLLER, J.,; Manea, V.; Quaiser, S.; Saling, P.; Maloney, J. E. Lupranol Balance – Eco-Efficiency-Analysis. *PU Magazine*, v. 5, n. 4, 2008.

MUTLU, Hatice; Meier, Michael A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, v. 112, p. 10-30, 2010.

NAUGHTON, Frank. C. Castor Oil. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* John Wiley & Sons, Inc, 2011.

NISHIDA, Nishida; Stephanopoulos, George; Westeberg, A. W. A Review of Process Synthesis. *AlChE Journal*, v. 27, n. 23, p. 321-351, maio 1981.

NOREEN CHERRY NCEED ENTERPRISES, Inc. *Spilling the Beans about Castor Oil and its Derivatives.*

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology* , Ilorin, v. 97, p. 1086-1091, 2006.

QUAGLIA, Alberto. *An Integrated Business and Engineering Framework for Synthesis and Design of Processing Networks*. 2013. 220 f. Tese de doutorado (doutorado em engenharia química) - Computer Aided Process Engineering Center, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, 2013.

QUAGLIA, Alberto; Pennati, Alessandra; Bogataj, Milos; Kravanja, Zdravko; Sin, Gürkan; Gani, Rafiqul. Industrial Process Water Treatment and Reuse: A Framework for Synthesis and Design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 13, p. 5160-5171, 2014.

QUAGLIA, Alberto; Sarup, Bent; Sin, Gürkan; Gani, Rafiqul. Integrated business and engineering framework for synthesis and design of enterprise-wide processing networks. *Computers and Chemical Engineering*, v. 38, p. 213-223, 2012.

QUAGLIA, Alberto; Sarup, Bent; Sin, Gürkan; Gani, Rafiqul. A systematic framework for enterprise-wide optimization: synthesis and design of processing networks under uncertainty. *Computers and Chemical Engineering*, v. 59, p. 47-62, dez. 2013.

RUDD, Dale F. The Synthesis of System Designs: I. Elementary Decomposition Theory . *AIChE Journal*, v. 4, n. 2, Madison, p. 343-349, mar. 1968.

SALIMON, Jumat; Noor, Dina Azleema Mohd; Nazrizawati, A. T.; Firdaus, M. Y. Mohd; Noraishah, A. Fatty Acid Composition and Physicochemical Properties of Malaysian Castor Bean Ricinus communis L. Seed Oil. *Sains Malaysiana*, v. 39, n. 5, p. 761-764, 2010.

SCHNEIDER, Rosana de Cassia de Souza; Lara, Luciano Roni Silva; Ceolin, Marieli Milanesi; Kaercher, Jonas Alvaro; Schneider, Manuella. Environmental impact of castor oil catalytic transfer hydrogenation. *Clean Techn Environ Policy*, jan 2013.

SEVERINO, Liv S.; Auld, Dick L.; Baldanzi, Marco; Cândido, Magno J. D.; Chen, Grace; Crosby, William; Tan, D; He, Xiaohua; Lakshmamma, P.; Lavanya, C.; Machado, Olga L. T.; Mielke, Thomas; Milani, Máira; Miller, Travis D.; Morris, J. B.; Morse, Stephen A.; Navas, Alejandro A.; Soares, Dartanhã J.; Sofiatti, Valdinei; Wang, Ming L.; Zanotto, Maurício D.; Zieler, Helge. A Review on the Challenges for Increased Production of Castor. *Agronomy Journal*, v. 104, n. 4, p. 853-880, 2012.

SIMASATITKUL, Lida; Arpornwichanop, Amornchai; Gani, Rafiqul. Design methodology for bio-based processing: Biodiesel and fatty alcohol production. *Computers and Chemical Engineering*, v. 57, p. 48-62, 2013.

SUAREZ, P. As Colunas de Paulo Suarez: O óleo de mamona como matéria-prima para o Biodiesel. *Biodieselbr*, 13 nov. 2006. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/suarez/oleo-mamona-materia-prima-biodiesel.htm>. Acesso em: 19 nov. 2013.

TAHER, Hanifa; Al-Zuhair, Sulaiman; Al-Marzouqi, Ali H.; Haik, Yousef; Farid, Mohammed M. A Review of Enzymatic Transesterification of Microalgal Oil-Based Biodiesel Using Supercritical Technology. *Enzyme Research*, 2011.

UNITED STATES PATENT APPLICATION PUBLICATION. Reynaldo Dias de Moraes e Silva; Karl Hampton. *Continuous Production Process for Ethyl Esters (Biodiesel).* US 2006/0069274 A1, 30 mar. 2006.

UNITED STATES PATENT APPLICATION PUBLICATION. Ralf Otto; Ulrich Schoerken; Albrecht Weiss; Levent Yueksel; Georg Fieg; Sabine Both; Sabine Kranz. *Method for Obtaining 12-Hydroxystearic Acid.* US 2004/0014184 A1, 25 out. 2001, 22 jan. 2004.

VASISHTHA, A. K.; Trivedi, R. K.; Das, G. Sebacic Acid and 2-Octanol from Castor Oil. *JAOCS*, Kanpur, v. 67, n. 5, p. 333-337, maio 1990.

VIEITEZ, Ignacio; Pardo, María J.; da Silva, Camila; Bertoldi, Cristiane; de Castilhos, Fernanda; Oliveira, J. Vladimir; Grompone, Maria A.; Jachmanián, Iván. Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 56, p. 271-276, 2011.

YEOMANS, Hector; Grossmann, Ignacio E. A Systematic Modeling Framework of Superstructure Optimization in Process Synthesis. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, p. 709-731, 1999.