



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Fábio de Ávila Rodrigues

**Avaliação da produção em larga escala do 2,5 dimetilfurano a partir da
frutose**

Campinas
2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

R618a Rodrigues, Fábio de Ávila
Avaliação da produção em larga escala do 2,5
dimetilfurano a partir da frutose / Fábio de Ávila
Rodrigues. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Reginaldo Guirardello.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Simulação. 2. Análise econômica. 3. Frutose. 4.
Modelagem. 5. Termodinâmica. I. Guirardello,
Reginaldo. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Evaluation of large scale 2.5-dimethylfuran production
from fructose

Palavras-chave em Inglês: Simulation, Economic analysis, Fructose,
Modeling, Thermodynamic

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Antonio Maria Francisco Luiz José Bonomi, Carlos
Eduardo Vaz Rossell, Liliane Maria Ferrareso Lona,
Martín Aznar

Data da defesa: 15/03/2011

Fábio de Ávila Rodrigues

Avaliação da produção em larga escala do 2,5 dimetilfurano a partir da frutose

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Reginaldo Guirardello

Campinas
2011

Fábio de Ávila Rodrigues

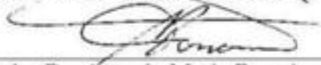
Avaliação da produção em larga escala do 2,5 dimetilfurano a partir da frutose

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

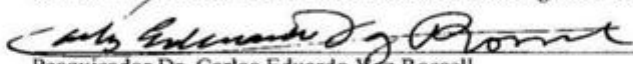
Aprovação em 15/03/2011



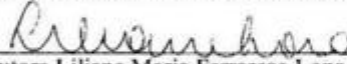
Prof. Doutor Reginaldo Guirardello
UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas



Pesquisador Dr. Antonio Maria Francisco Luiz José Bonomi
CTBE- Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol



Pesquisador Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell
CTBE- Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol



Prof.(a) Doutora Liliame Maria Ferrareso Lona
UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas



Prof. Doutor Martin Kznar
UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

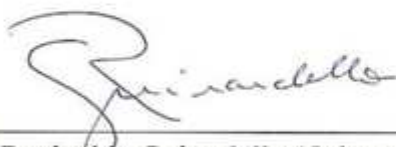
Campinas – São Paulo

Março/2011

Fábio de Ávila Rodrigues

Avaliação da produção em larga escala do 2,5 dimetilfurano a partir da frutose

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química



Prof. Doutor Reginaldo Guirardello (Orientador)
UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

AGRADECIMENTOS

A Deus acima de tudo, pela iluminação e força.

Ao professor Reginaldo Guirardello pela brilhante e exemplar orientação, e sobretudo pela paciência.

Aos meus irmãos Fabrício e Rafael pelo apoio financeiro durante os meses sem bolsa.

As amizades que construí.

Aos colegas de laboratório Antonio, Carla, Daison, Consuelo, Daniela Borghi, Daniela Drummond, Larissa, Stella, Valter, pela convivência.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

RESUMO

RODRIGUES, F. A., Avaliação da produção em larga escala do 2,5 dimetilfurano a partir da frutose. Campinas: UNICAMP, Março.2011. 88 fls. Projeto de Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

A síntese de projeto conceitual é uma ferramenta importante na indústria de processos químicos. Este trabalho foi desenvolvido a partir do diagrama esquemático de LESHKOV *et al.* (2007) e estabelece as etapas gerais do ciclo de vida de uma planta de produção de 2,5 dimetilfurano (DMF). A síntese de rotas químicas, o desenvolvimento de processos (modelagem termodinâmica) e a engenharia de processos (definição dos equipamentos básicos para a avaliação técnica econômica) foram investigados. Um estudo termodinâmico do processo foi feito afim de determinar qual modelo de equilíbrio de fases seria adequado para representar o sistema. No sistema estudado (água, 1-butanol, hidroximetilfurfural, 2,5 dimetilfurano, cloreto de sódio, ácido clorídrico e frutose) tem-se o cloreto de sódio que afeta o equilíbrio de fases. Nesse trabalho, considerou o sal como molécula simples, não dissociada, ao invés de íons carregados distribuídos na solução. Isso possibilitou o uso do modelo UNIQUAC. O próximo passo foi estimar os parâmetros de interação binários do modelo escolhido a partir dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido encontrados na literatura. Com esses parâmetros simulou-se o processo de produção de DMF. Foi desenvolvido um processo de separação da água do butanol e do butanol e DMF. O balanço de massa e energia foi feito no simulador comercial de processos químicos UNISIMTM. A partir da análise econômica do processo de produção de 2,5 dimetilfurano o investimento de capital fixo estimado foi de US\$ 96 milhões e de equipamento foi de US\$ 20,6 milhões. Nessa condição o preço de venda de DMF sai a 2,6 US\$/kg e o custo a 1,89 US\$/kg. Para essa condição a planta é viável economicamente, como referência do mercado com uma taxa de retorno de 15%/ano e tempo de retorno de 3,6 anos. O preço do DMF e o consumo de energia térmica são as variáveis chaves para a lucratividade da planta. Esta análise sugere que a produção de DMF a partir da frutose merece atenção dos investidores.

Palavras-Chave: Simulação, análise econômica, 2,5 dimetilfurano, termodinâmica

ABSTRACT

RODRIGUES, F. A., Evaluation of large scale 2,5-dimethylfuran production from fructose. Campinas: UNICAMP, March. 2011. 88 fls. Thesis Project (D.Sc. in Chemical Engineering)-Departament of Chemical Engineering – School of Chemical Engineering, University of Campinas.

Conceptual process synthesis (CPS) is an important issue in chemical processing industries. This work was developed from the schematic diagram reported by LESHKOV *et al.* (2007) and assessed the general steps of the life cycle of an 2,5-dimethylfuran (DMF) industrial production project. Chemical route synthesis, process development (thermodynamic modeling) and process engineering (defining basic equipment for economic evaluation) are investigated. The process flow diagram (PFD) was made in the commercial process simulator UNISimTM. Thermodynamic study was done of the process in order to determine which model of phase equilibrium would be suitable to represent the system. In the studied system (fructose, 1-butanol, sodium chloride, water, chloride acid, hydroxymethylfurfural, 2,5 dimethylfuran) has the sodium chloride which affects the phase equilibrium. In this work, consider the salt as simple molecule, rather than distributed charged ions in the solution. This allows the use of the UNIQUAC model. The next step was to estimate the binary interaction parameters of the model chosen from the experimental data of liquid-liquid equilibrium from literature. With these parameters the production process for the production of DMF was simulated. Process separates water from the 1-butanol and water, 1-butanol and DMF. The material and energy balances were performed by UNISimTM software. Economic evaluation showed that a suitable operational condition could work with 174 mil tons/year of fructose and could produce 155 mil tons/year of DMF. The fixed capital investment in plant and equipment is estimated at US\$ 96 million and US\$ 20,6 million, respectively. The cost of DMF was 2.39 US\$/kg. For this analysis, the plant is economically feasible, from comparison with a reference market of 15.0 %/year (return on investment) with a 3.6 year payback period. The DMF value and the thermal energy consumption are key issues for a profitable operation of the plant. This analysis suggests that DMF production from fructose deserves serious consideration by investors.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
NOMENCLATURA.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Processo de produção do 2,5 dimetilfurano.....	4
1.2. Objetivos.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Estado da arte do 2,5 dimetilfurano	6
2.2. Modelagem termodinâmica	6
2.2.1. Equilíbrio de fases	6
2.3. Efeitos do sal no equilíbrio de fase.....	12
2.4. Solubilidade de açúcares.....	17
2.5. Solubilidade do sistema água-butanol-haletos de metais alcalinos	20
2.6. Processos para a produção de frutose	29
3. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE DMF.....	34
3.1. Estimação dos parâmetros de interação do modelo de coeficiente de atividade	34
3.1.1. O simulador UNISim TM : uma visão geral	35
3.1.2. Etapas básicas para a construção de uma simulação no UNISim TM	35
3.2. Simulação da planta de produção de DMF.....	36
3.3. Informações sumárias dos equipamentos utilizados na simulação	39

4. AVALIAÇÃO TÉCNICA-ECONÔMICA	45
4.1. Aspectos gerais	45
4.2. Estimação de custos	46
4.2.1. Fator de material e condições	47
4.2.2. Fator de inflação	47
4.2.3. Custos dos equipamentos	49
4.3. Capital fixo investido e capital de giro	51
4.4. Matérias-prima, insumos e mão-de-obra	51
4.5. Utilidades	51
4.6. Custo anual total do produto	54
4.7. Estudo da viabilidade técnica-econômica.....	55
4.7.1. Descrição dos termos usados na análise econômica.....	55
4.8. Análise de sensibilidade paramétrica.....	62
5. CONCLUSÃO.....	66
5.1. Sugestões para trabalhos futuros.....	66
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático do processo de conversão de frutose em DMF.	5
Figura 2 - Solubilidade de açúcares: dados experimentais e ajuste.....	18
Figura 3 - Equilíbrio líquido-líquido do sistema água-1 butanol- cloreto de sódio a 25°C.....	23
Figura 4 - Equilíbrio líquido-líquido do sistema água-1 butanol-cloreto de sódio a 25°C.....	25
Figura 5 - Equilíbrio líquido-líquido do sistema água-1 butanol-cloreto de sódio a 30°C.....	25
Figura 6 - Equilíbrio líquido-líquido do sistema água-1 butanol-cloreto de sódio a 40°C.....	27
Figura 7 - Diagrama de fluxo de processo para a produção de DMF.....	38
Figura 8 - Carga térmica do refeedor (kJ/kg) em função da concentração de butanol na alimentação (g/L).....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Revisão de biocombustíveis e propriedades.....	3
Tabela 2 - Parâmetros de interação UNIQUAC para cinco carboidratos.....	14
Tabela 3 - Parâmetros de interação modificado UNIQUAC (primeira linha $a_{ij,1}$, segunda linha $a_{ij,2}$ e terceira linha $a_{ij,3}$)	15
Tabela 4 - Novos parâmetros de interação estimados: primeira linha a^{o}_{ij} , segunda linha a^{t}_{ij} (K).	16
Tabela 5 - Solubilidade de açúcares em água.....	18
Tabela 6 - Dados de solubilidade de açúcares em solventes não aquosos	19
Tabela 7 - Solubilidade (gL^{-1}) de glicose e frutose em metanol, etanol, isopropanol e 1-propanol a 22, 30 e 40°C	19
Tabela 8 - Solubilidade de água e butanol a várias temperaturas.....	20
Tabela 9 - Solubilidade de água e butanol na presença de cloreto de sódio.....	21
Tabela 10 - Solubilidade de cloreto de sódio em alcoóis a 25°C	22
Tabela 11 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para água-1-butanol e NaCl (% peso) a 25°C	23
Tabela 12 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para água- 1-butanol e NaCl (% peso) a 25°C ...	24
Tabela 13 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para água-1-butanol e NaCl (% peso) a 30°C	26
Tabela 14 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para água-1-butanol e NaCl (% peso) a 40°C	28
Tabela 15 - Resultados da desidratação para 30 wt% de frutose.....	30
Tabela 16 - Classificação dos produtos comerciais à base de frutose	32
Tabela 17 - Parâmetros de interação binário do modelo UNIQUAC.....	34
Tabela 18 - Propriedades físicas dos novos componentes.....	36
Tabela 19 - Gastos energéticos para bombas.....	40
Tabela 20 - Gastos energéticos nos trocadores de calor	41
Tabela 21 - Balanço de massa para o processo de produção de DMF	42
Tabela 22 - Componentes do índice de inflação CEPCI	48

Tabela 23 - Valores para “Chemical Engineering Plant Index” de 1996 a 2006 (1957-59=100) ..	49
Tabela 24 - Custo dos equipamentos	50
Tabela 25 - Percentagens típicas para estimar o capital fixo investido baseado no custo de compra total dos equipamentos	52
Tabela 26 - Preço e quantidades anuais de matérias-prima, produtos.....	53
Tabela 27 - Utilidades da planta de hidrólise ácida para a concentração de sólidos de 15%	53
Tabela 28 - Determinação do custo anual total do produto para a concentração de sólidos de 15%	54
Tabela 29 - Parâmetros econômicos utilizados na análise econômica	56
Tabela 30 - Medidas de rentabilidade para o estudo de caso sem dobrar a vazão (primeiro caso)	61
Tabela 31 - Fluxo de caixa para N = 12	63
Tabela 32 - Fluxo de caixa para N = 30	63
Tabela 33 - Medidas de rentabilidade para o estudo de caso sem dobrar a vazão (primeiro caso)	64
Tabela 34 - Preço de venda de DMF/custo (US\$/kg) de DMF para várias conversões no reator CRV-100 e vários preços de frutose (planta padrão utilizada na simulação).....	65
Tabela 35 - Preço de venda de DMF/custo (US\$/kg) de DMF para várias conversões no reator CRV-100 e vários preços de frutose (fator de escala de 12)	65
Tabela 36 - Preço de venda de DMF/custo (US\$/kg) de DMF para várias conversões no reator CRV-100 e vários preços de frutose (fator de escala de 30)	65

NOMENCLATURA

Variáveis

A_{ij} = parâmetro de interação binário do modelo UNIQUAC

C_p^0 = custo de compra do equipamento as condições padrões, US\$

C_p = custo de compra do equipamento corrigido pelos fatores materiais e de condições, US\$

C_{p2} = custo de compra do equipamento corrigido com a inflação, US\$

f_i^α = fugacidade do componente i na fase alpha

f_i^β = fugacidade do componente i na fase Beta

g^E = energia livre de Gibbs em excesso

r , q e q' = parâmetros do modelo UNIQUAC

l_i = parâmetro do modelo UNIQUAC

R = constante universal dos gases ideais

V_{aq} = volume da fase aquosa

V_{org} = volume da fase orgânica

x_i = fração molar do componente i na fase líquida

y_i = fração molar do componente i na fase gasosa

Letras gregas

Φ_i = fugacidade do componente i

γ_i = coeficiente de atividade do componente i

Φ_i^* = frações de segmentos do modelo UNIQUAC

Θ_i e Θ'_i = frações de área do modelo UNIQUAC

μ = potencial químico

$\mu_i^0(T)$ = potencial químico do componente i em um estado padrão

1. INTRODUÇÃO

A indústria de processos químicos busca particularmente a economia de energia, dispêndio de capital e matéria-prima devido à força da competição global e exigências para desenvolvimento de processos sustentáveis como o Protocolo de Quioto. Métodos de projeto conceitual de processos são cada vez mais usados na indústria para conseguir esse objetivo. Eles são usados em: i) renovar partes de processos existentes; ii) reprojeter processos baseados em matérias-primas e catalisadores existentes; iii) inovar processos (novas matérias-primas, novos catalisadores, novas rotas de processos, equipamentos multifuncionais) (HARMSSEN, 2004).

Assim, nesse contexto começou a busca pelo desenvolvimento e comercialização de novas tecnologias (inovação tecnológica). Dentre essas novas tecnologias estão os biocombustíveis.

Existe um número de fatores que devem ser considerados quando se avalia os biocombustíveis, por exemplo, fatores técnicos (matéria-prima, fornecimento, conversão e motores), econômicos (custo de modificação de motor, infra-estrutura) e ecológicos/políticos (gases de efeito estufa, uso eficiente da terra, redução da dependência do petróleo) (FESTEL, 2008).

A utilização de um novo combustível depende, entre outros fatores, de uma relação positiva entre a energia disponibilizada pelo combustível produzido e a energia consumida no processo de produção. Por exemplo, no caso do etanol produzido a partir da cana-de-açúcar, essa relação é de 8,3 para 1 (MACEDO; NOGUEIRA, 2005). Comparativamente, nos Estados Unidos o etanol de milho tem uma relação de apenas 1,3. No Brasil, alguns estudos efetuados para fins de biodiesel indicam uma relação de 1,4 no caso da soja, de aproximadamente 5,6 no caso do dendê, e de 4,2 para a macaúba, o que confirma o potencial das palmáceas como fonte de matéria-prima, ou seja, maior produtividade e disponibilidade de resíduos de valor energético (MACEDO; NOGUEIRA, 2005).

Uma pesquisa da aceitação dos clientes de automóveis e da atitude em relação aos biocombustíveis revelou que as demandas dos clientes são: preço (48%), ou seja, não sejam superiores aos preços dos combustíveis fósseis e não tenha nenhum custo de modificação do motor, meio-ambiente (24%), consumo (19%) e performance (9%) (FESTEL, 2008). Dessa forma, os biocombustíveis devem ter os seguintes critérios: custos de produção competitivos,

nenhum custo adicional de distribuição/infra-estrutura, liberdade de misturar com outros tipos de combustíveis, e propriedades físicas e químicas semelhantes ao petrodiesel.

Como o custo para os clientes é o fator decisivo para o sucesso do mercado, a análise econômica é uma ferramenta importante a ser considerada na análise do processo de produção de biocombustíveis. No entanto, obter sucesso era apenas conseguir a viabilidade econômica. Atualmente existem mais fatores que devem ser considerados, é preciso atender a questão da sustentabilidade. A Tabela 1 apresenta revisão e propriedades de vários biocombustíveis.

Para os combustíveis serem usados no setor de transporte, eles devem ter propriedades específicas que permitam a distribuição eficiente, armazenagem e combustão; os combustíveis líquidos derivados do petróleo possuem essas características. Etanol é o único combustível líquido renovável produzido em larga escala para carros, que sofre algumas limitações como baixa densidade energética, alta volatilidade e contaminação por absorção de água pela atmosfera (LESHKOV et al., 2007).

O 2,5 dimetilfurano (DMF) é um combustível obtido por um processo catalítico a partir da glicose ou da frutose. A primeira é obtida a partir da biomassa, e a segunda pela isomerização da glicose ou através da sacarose, que é um dissacarídeo composto de glicose e frutose. Comparado com o etanol, o 2,5 dimetilfurano tem uma densidade energética maior (40%), ponto de ebulição de 20°C superior, e não é solúvel em água (mais fácil de separar) (LESHKOV et al., 2007). Embora o etanol esteja se consolidando como combustível substituto da gasolina, o DMF apresenta peculiaridades que merecem ser exploradas, por exemplo, o processo não libera dióxido de carbono. Assim, tem-se uma rota de produção de um combustível líquido para o setor de transporte a partir da biomassa e também de hexano, solvente orgânico hoje obtido do petróleo, que pode ser obtido a partir do DMF. Entretanto, o impacto do DMF sobre o ambiente e a saúde ainda não foi amplamente estudado.

Tabela 1 - Revisão de biocombustíveis e propriedades

	MEG ¹	Etanol ¹	Diesel sintético ¹	SNG	H ₂	Petróleo-diesel ⁷
Composição CH _x O _y	CH _{2,0} H _{0,1}	CH ₃ O _{0,5}	CH _{2,1}	CH ₄	H ₂	CH _{1,86}
Temperatura ebulição (°C) ³	300-360 ⁴	78,5	160-380	-161,5	-252,8	180-360
Massa específica (g/cm ³) ⁵	0,88	0,79	0,78	0,135 ⁶	0,017 ⁶	0,84
Compostos químicos	Ester ácido graxo C _n H _{xn} O ₂ CH ₃ ² N = 14 – 18 X = 2	Álcool (C ₂ H ₅ OH)	Hidrocarboneto C _n H _{2n} + 2 N = 10 – 20	Hidrocarboneto CH ₄	H ₂	Hidrocarboneto C _n H _{xn} N = 10 – 20 + X = 0,5 – 2
Densidade energética (MJ/l) ⁵	32,6	21,2	34,3	6,4 ⁶	1,9 ⁶	35,0
Aplicação	DE	DE	DE	DE/FC	DE/FC	DE

Fonte: Schaub (2008).

Outras propriedades significativas: vaporização, ignição, combustão, estabilidade química.

SNG = gás natural; MEG = metil ésteres graxos; DE = motor diesel; FC = célula combustível.

¹ primeira ou segunda geração; ² também conhecido como óleo vegetal bruto; ³ a 1 bar; ⁴ metil-éster; ⁵ a 15°C; ⁶ a 200 bar; ⁷ Frohling (2002).

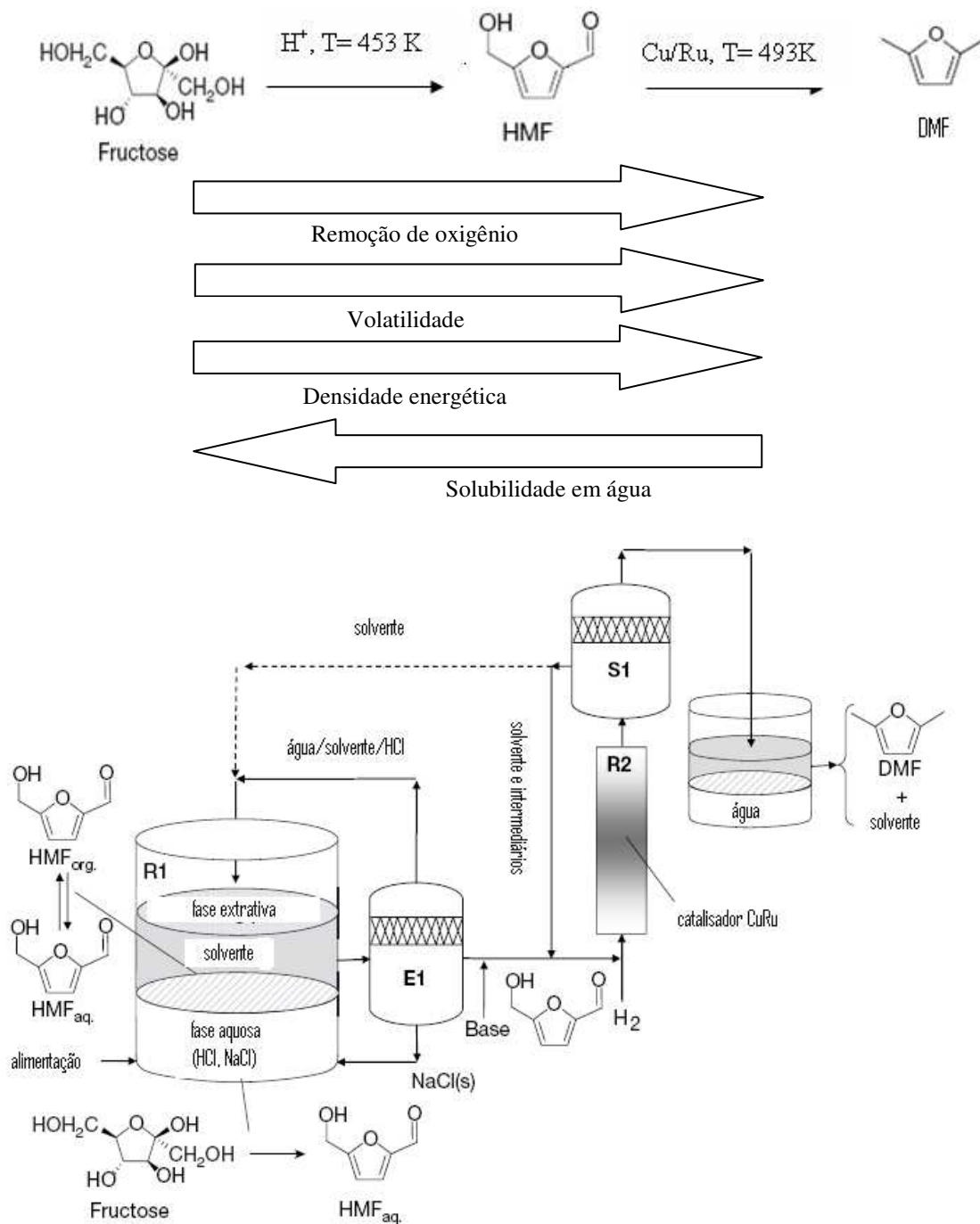
1.1. Processo de produção do 2,5 dimetilfurano

A primeira etapa é transformar a frutose em hidroximetilfurfural (HMF) usando um catalisador ácido (HCl) e um solvente com ponto de ebulição baixo em um reator bifásico (R1). A fase aquosa reativa no reator bifásico contém ácido e açúcar, e a fase extrativa contém um solvente orgânico parcialmente miscível (por exemplo, 1-butanol) que extrai continuamente o HMF. Em seguida, ocorre evaporação da água, HCl e solvente, levando a precipitação do NaCl (E1). Na fase final, o HMF é convertido em DMF sob um catalisador de cobre-rutênio (R2). Depois, ocorre a separação do DMF do solvente extrator e intermediários não reagidos (S1). A Figura 1 apresenta o processo de produção de DMF que foi desenvolvido em escala de laboratório no Departamento de Engenharia Química e Biológica da Universidade de Wisconsin, Estados Unidos da América (LESHKOV et al., 2007). As reações envolvidas são mostradas na Figura 1.

1.2. Objetivos

O objetivo desta tese é a avaliação técnica-econômica da produção de 2,5 dimetilfurano em larga escala a partir da frutose. Este estudo foi realizado através das seguintes etapas:

- Estudo da modelagem termodinâmica do processo de produção de DMF.
- Estimação dos parâmetros do modelo termodinâmico escolhido.
- Desenvolvimento do diagrama de fluxo de processo: a) estudo da predição de duas fases líquidas após o reator bifásico; b) estudo do sistema de separação após o reator bifásico; c) estudo do sistema de separação após o reator de conversão de HMF a DMF.
- Simulação do processo no simulador comercial de processos químicos UNISIMTM para determinação dos balanços de massa e energia.
- Avaliação técnica-econômica do processo.



Fonte: Leshkov et al.(2007).

Figura 1 - Diagrama esquemático do processo de conversão de frutose em DMF.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Estado da arte do 2,5 dimetilfurano

Zhong et al. (2010) testaram o DMF em motores e resultados confirmaram que o DMF tem combustão similar e emissões características a gasolina comercial.

KAZI et al. (2010) fizeram a análise técnica-econômica do processo de produção de HMF e DMF a partir da frutose e encontraram que o mínimo preço de venda de DMF foi de \$2,02/litro.

2.2. Modelagem termodinâmica

Os simuladores de processos químicos devem ter a capacidade de predizer de forma confiável e robusta o número correto das fases que existirão no equilíbrio de fases e a composição dos componentes dentro das fases de um determinado sistema. O uso de parâmetros de interação binários de modelos termodinâmicos de qualidade é determinante para a obtenção da solução com significado físico. Desta forma, a estimação de bons parâmetros de interação de modelos termodinâmicos é um tópico de grande relevância no estudo do equilíbrio de fases (SIMONI et al., 2007; BONILLA-PETRICIOLET et al., 2007; ARCE; AZNAR, 2005; LIN; STADHERR, 2004; ESPÓSITO; FLOUDAS, 1998a e 1998b; STRAGEVITCH; D'AVILA, 1997; ENGLEZOS et al., 1990; SORENSEN et al., 1979).

Assim, é apresentada a seguir uma revisão do equilíbrio de fases de sistemas eletrolíticos, uma revisão de modelos de coeficiente de atividade e dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor para os componentes envolvidos no processo de produção de DMF.

2.2.1. Equilíbrio de fases

O equilíbrio termodinâmico de um sistema formado por uma mistura multicomponente acontece quando se alcança igualdade de temperatura, pressão e potencial químico entre as fases, isso para cada componente presente. Esses são critérios básicos para um sistema em equilíbrio,

mas o que garante o estado de equilíbrio é a minimização da energia livre de Gibbs, condição considerada suficiente para o equilíbrio.

Para um sistema com temperatura e pressão constantes, o equilíbrio é atingido quando a energia livre de Gibbs é mínima com relação ao número de mols dos compostos, o que ocorre quando $dG = 0$ e $d^2G > 0$ no ponto de equilíbrio, de tal forma que, para pontos nas vizinhanças da composição de equilíbrio, tem-se que o sistema prossegue de tal forma que:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (1)$$

Aplicada na vizinhança dos pontos (com relação ao número de mols), a equação (2) é a mais útil das possíveis condições de equilíbrio. Essa equação indica que todos os processos irreversíveis, ocorrendo a temperatura e pressão constantes, prosseguem em uma direção que causa a diminuição da energia livre de Gibbs do sistema. Assim, o estado de equilíbrio de um sistema fechado, considerando fronteiras diatérmicas e flexíveis em contato com reservatório térmico e de pressão, é aquele em que se encontra a menor energia de Gibbs total em relação a todas as possíveis modificações, para temperatura e pressão constantes (SMITH et al., 2000).

Segundo a definição da energia livre de Gibbs, em qualquer problema com interesse na distribuição de equilíbrio de algum componente i entre duas fases α e β , tem-se a relação:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2)$$

em que μ é o potencial químico. O potencial químico pode ser definido em função da energia interna, U e entropia, S , em que estabelece relações com pressão (P), temperatura (T) em função das composições ($x_1, x_2, \dots$) através de outras duas funções auxiliares: a fugacidade e a atividade (PRAUSNITZ et al., 1986).

A fugacidade se relaciona com o potencial químico através da equação (SMITH et al., 2000):

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_{i0}} \right) \quad (3)$$

em que $\mu_i^0(T)$ é o potencial químico do composto i em um estado padrão, tal que f_{i0} deve estar definido no mesmo estado. Dessa forma, no equilíbrio pode-se considerar:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (4)$$

Sendo que “i” nas equações a seguir representa os componentes e os sobrescritos “ α ” e “ β ” as fases:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

A expressão da fugacidade para cada fase é dada pelas seguintes expressões:

a) Equilíbrio líquido vapor

- Considerando a fase α como vapor

$$f_i^V = y_i \cdot \Phi_i \cdot P \quad (6)$$

- Considerando a fase β como líquida

$$f_i^L = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 \quad (7)$$

Substituindo as equações (6) e (7) na equação (5), tem-se:

$$y_i \cdot \Phi_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 \quad (8)$$

Para condições de trabalho com pressões não muito altas, pode-se considerar a igualdade dada pela equação (8), ou seja, que as propriedades da fase líquida γ_i e f_i^0 não são muito dependentes da pressão, obtendo mesmo assim bons resultados, segundo Smith e Van Ness (2000). Assim:

$$f_i^0 = f_i = P_i^{sat} \cdot \left(\frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}} \right) \cdot \left(\frac{f_i}{f_i^{sat}} \right) \quad (9)$$

Sendo $\phi_i^{sat} = f_i^{sat} / P_i^{sat}$ e propondo a hipótese de que $f_i / f_i^{sat} = 1$, ou seja, $f_i = f_i^{sat}$ em função da fugacidade do líquido puro não ser sensível à pressão, a equação (9) torna-se:

$$f_i^0 = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \quad (10)$$

Substituindo a equação (10) na equação (8), tem-se:

$$y_i \cdot \Phi_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \quad (11)$$

A equação (11) pode ser simplificada, considerando que para pressões menores que 1 atm, a fase vapor pode ser considerada como ideal, ou seja $\phi_i=1$, e ainda que seu valor é próximo de ϕ_i^{sat} , segundo Smith e Van Ness (2000):

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (12)$$

Define-se a constante de equilíbrio do componente i em uma mistura como:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (13)$$

Assim a equação (12), torna-se:

$$k_i = \gamma_i \cdot \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (14)$$

O valor de P_i^{sat} pode ser conhecido através da equação de Antoine, que relaciona a pressão de vapor com a temperatura e as constantes de cada espécie química (A, B, C), ajustadas com base nos dados experimentais.

b) Equilíbrio líquido-líquido

- Considerando a fase α como líquida

$$f_i^L = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 \quad (15)$$

- Considerando a fase β como líquida

$$f_i^L = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 \quad (16)$$

Substituindo as equações (6) e (7) na equação (5), tem-se:

$$(x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0)^\alpha = (x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0)^\beta \quad (17)$$

Se cada espécie pura puder existir como líquido à temperatura do sistema, $f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i$, então a última equação se torna:

$$(x_i \cdot \gamma_i)^\alpha = (x_i \cdot \gamma_i)^\beta \quad (18)$$

A equação (18) juntamente com as restrições $\sum x_i^\alpha = 1$ e $\sum x_i^\beta = 1$, constituem o sistema básico de equações para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido.

Assim, para o cálculo do equilíbrio da equação (18) é necessário encontrar o valor do coeficiente de atividade γ_i , que descreve o desvio da fugacidade do componente i na mistura líquida (f_i^L) em função do componente em uma mistura líquida ideal ($x_i f_i^0$).

2.2.2. Modelo UNIQUAC (UNIversal QUASI-Chemical)

Abrams e Prausnitz (1975) derivaram uma equação com uma base semi-teórica como o NRTL, mas usando somente dois parâmetros ajustáveis por par binário. É uma extensão da teoria quase química de Guggenheim (1952) para moléculas não-randômicas a misturas contendo componentes de diferentes tamanhos. Essa extensão foi chamada de Teoria Quase-Química Universal, ou pelas siglas em inglês, UNIQUAC (UNIversal QUASI-Chemical). A equação UNIQUAC para a energia livre de Gibbs em excesso consiste de duas partes: uma parte combinatorial, refere-se as não idealidades causadas pelas diferenças de tamanho e formas das moléculas (efeito entrópico), e uma parte residual, que se refere às não idealidades devidas às interações energéticas entre as moléculas. A parte combinatorial depende apenas da composição e do tamanho e forma das moléculas, pelo que necessita apenas de dados do componente puro; no entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, de onde aparecem os dois parâmetros ajustáveis. A equação tem a forma:

$$g^E = g^E(\text{combinatorial}) + g^E(\text{residual})$$

Para uma mistura binária:

$$\frac{g_{comb}^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\Theta_1}{\Phi_1^*} + q_2 x_2 \ln \frac{\Theta_2}{\Phi_{21}^*} \right) \quad (19)$$

$$\frac{g_{res}^E}{RT} = -q_1' x_1 \ln(\Theta_1' + \Theta_2' \tau_{21}) - q_2' x_2 \ln(\Theta_2' + \Theta_1' \tau_{12}) \quad (20)$$

em que o número de coordenação z é igual a 10. As frações de segmentos, Φ_i^* , e as frações de área, Θ_i e Θ_i' estão dadas por:

$$\Phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}, \quad \Phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (21)$$

$$\Theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}, \quad \Theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (22)$$

$$\Theta_1' = \frac{x_1 q_1'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'}, \quad \Theta_2' = \frac{x_2 q_2'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'} \quad (23)$$

Os parâmetros r , q e q' são constantes da estrutura molecular dos componentes puros, e dependem do tamanho da molécula e da área superficial externa da mesma. Na formulação original do método $q = q'$. Para cada mistura binária existem dois parâmetros ajustáveis τ_{12} e τ_{21} , que, pela sua vez, estão dados por:

Os coeficientes de atividade vêm dados por:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\Theta_1}{\Phi_1^*} + \Phi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) \\ & - q_1' \ln(\Theta_1' + \Theta_2' \tau_{21}) + \Theta_2' q_1' \left(\frac{\tau_{21}}{\Theta_1' + \Theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\Theta_2' + \Theta_1' \tau_{12}} \right) \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\Theta_2}{\Phi_2^*} + \Phi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) \\ & - q_2' \ln(\Theta_2' + \Theta_1' \tau_{12}) + \Theta_1' q_2' \left(\frac{\tau_{12}}{\Theta_2' + \Theta_1' \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\Theta_1' + \Theta_2' \tau_{21}} \right) \end{aligned} \quad (25)$$

em que $l_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$, $l_2 = \frac{z}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$.

A principal vantagem do modelo UNIQUAC é uma boa representação do equilíbrio líquido-vapor e do equilíbrio líquido-líquido que pode ser obtido para uma ampla variedade de misturas não eletrolíticas usando somente dois parâmetros ajustáveis por par binário. Os parâmetros geralmente exibem uma pequena dependência com a temperatura, o que torna o modelo mais válido para objetivos de extrapolação.

2.3. Efeitos do sal no equilíbrio de fase

O sal pode afetar a solubilidade dos componentes do sistema através da formação de associações complexas. De um modo geral, pode-se dizer que as partículas (moléculas, íons ou ambos) do sal dissolvido tendem a atrair as moléculas de um dos componentes do sistema mais

fortemente do que outros. Os efeitos provocados pela adição dos sais no equilíbrio líquido-líquido estão relacionados com os fenômenos denominados de “salting-in” e “salting-out” que são, respectivamente, o aumento e a diminuição da solubilidade, no solvente, de componentes não eletrolíticos. Além disso, a presença de sais pode provocar o abaixamento da pressão de vapor dos sistemas eletrólito-solvente e, no equilíbrio líquido-vapor, alterar a volatilidade relativa dos sistemas contendo mais de um solvente; como resultado, o ponto de azeotropia é mudado ou eliminado, quando a mistura apresenta um ponto azeotrópico.

A primeira contribuição importante foi o trabalho de Debye e Huckel (1923), que estabeleceram um modelo para as interações de longo alcance entre os íons, baseado no conceito de força iônica. Uma família diferente de modelos foi desenvolvida usando outro tipo de extensão do modelo de Debye-Huckel para representar as diversas contribuições à energia livre de Gibbs em excesso. A aplicação da composição local aos eletrólitos implica que esta é regida pelas interações locais de curto alcance tipo solvente/solvente, de curto alcance tipo íon/solvente e de longo alcance tipo íon/íon, interações estas que existem em torno de uma espécie central (AZNAR, 1996). Para as contribuições de curto alcance, os modelos de composição local como NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968), UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975) ou UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1977), podem ser usados. Para as interações de longo alcance, usa-se o termo de Debye-Huckel, ou uma de suas variações, tais como a de Fowler e Guggenheim (1949) ou de Pitzer (1973). Um modelo termodinâmico que leva em conta o efeito do sal no equilíbrio líquido-líquido é o NRTL (Non-Random Two-Liquid) eletrolítico (CHEN et al., 1982; CHEN; EVANS, 1986; MOCK et al., 1986). Com esses elementos, uma série de combinações diferentes tem sido propostas, como Li et al. (1995), que correlacionaram o modelo adaptado de Chen (1982) para sistemas eletrolíticos com os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário água- solvente orgânico e sal. Assim, somente o termo de contribuição de interação local do modelo NRTL eletrolítico foi considerado e os termos de contribuição de interação de longo alcance foram desprezados. A equação UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975) foi usado por Le Maguer (1992) para descrever a energia de Gibbs em excesso e entalpia em excesso de cinco sistemas de carboidratos em água. Os parâmetros de interação são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de interação UNIQUAC para cinco carboidratos

Composto	a_{12}	a_{21}
Xilose	206,86	-172,19
Glicose	231,29	-180,51
Frutose	182,96	-150,87
Sacarose	121,52	-111,68
Rafinose	122,58	-106,68

Fonte: Le Maguer (1992).

Achard et al. (1992) usou o modelo UNIFAC modificado (LARSEN et al., 1987) para prever atividade da água, assim como a temperatura de ebulição e congelamento de um ou mais açúcares em água. Abed et al. (1992) e Gabas e Laguérie (1993) usaram o modelo UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1997) para estimar novos grupos de interação a partir de dados de solubilidade de sistemas binários e ternários, e prever dados de equilíbrio sólido-líquido em sistemas ternários de dois açúcares/água a temperatura fixa (25°C e 70°C).

Catté et al. (1994) utilizaram o modelo UNIQUAC modificado (LARSEN et al., 1987) para correlacionar oito propriedades termodinâmicas (atividade da água, coeficiente osmótico, energia de Gibbs em excesso, entalpia em excesso, coeficientes de atividade, temperatura de ebulição, temperatura de congelamento e solubilidade) de três sistemas binários água/açúcar e prever o coeficiente osmótico e atividade da água de dois açúcares em solução aquosa. Os parâmetros de interação foram estimados para a glicose, frutose e sacarose. Os parâmetros de interação são mostrados na Tabela 3. Os parâmetros de interação UNIQUAC são determinados pela equação (26).

$$a_{ij}(T) = a_{ij,1} + a_{ij,2}(T-T^0) + a_{ij,3}(T \ln(T^0/T) + T - T^0) \quad (26)$$

em que T^0 é a temperatura de referência igual a 298,15 K.

Tabela 3 - Parâmetros de interação modificado UNIQUAC (primeira linha $a_{ij,1}$, segunda linha $a_{ij,2}$ e terceira linha $a_{ij,3}$)

I	J			
	Água	Glicose	Frutose	Sacarose
Água	0	26,2775	17,4626	92,6880
	0	-1,4567	-1,7294	-0,5538
	0	-2,5222	-2,7504	0,5935
Glicose	-5,6142	0	0	0
	1,7631	0	0	0
	-0,5151	0	0	0
Frutose	0,8591	0	0	0
	2,0314	0	0	0
	-0,4329	0	0	0
Sacarose	-69,6757	0	0	0
	0,54589	0	0	0
	-0,7496	0	0	0

Fonte: Catté et al. (1994).

Macedo et al. (1997) utilizaram o modelo UNIQUAC modificado com dependência linear com a temperatura para descrever o equilíbrio líquido-vapor e sólido-líquido de três sistemas binários de açúcar e água. Cada sistema binário estudado (D-glicose/água, D-frutose/água e sacarose/água) foi correlacionado separadamente e para cada sistema, novos parâmetros de interação UNIQUAC foram estimados a partir de dados da literatura, tais como atividade da água, coeficiente osmótico, pressão de vapor, temperatura de ebulição e congelamento e solubilidade. A abordagem proposta desse trabalho difere da apresentada por Catté et al. (1994) em dois pontos: a) quatro parâmetros de interação UNIQUAC (HANSEN et al., 1991) com expressão dependente da temperatura para cada par açúcar/água são usados ao invés de seis parâmetros de interação usados por Catté et al. (1994) (LARSEN et al., 1987); b) o estado padrão para o açúcar é o líquido puro à temperatura da solução ao invés de diluição infinita a temperatura da solução usado por Catté et al. (1994).

Tabela 4 - Novos parâmetros de interação estimados: primeira linha a°_{ij} , segunda linha a^t_{ij} (K)

I	j			
	D-glicose	D-frutose	Sacarose	Água
D-glicose	0	0	0	-68,6157
	0	0	0	-0,069
D-frutose	0	0	0	-28,2892
	0	0	0	1,7780
Sacarose	0	0	0	-89,3391
	0	0	0	0,3280
Água	96,5267	42,3676	118,9952	0
	0,2770	-2,2511	-0,3410	0

Fonte: Macedo et al. (1996).

A hipótese adotada nesse trabalho foi o tratamento dos sais como moléculas simples, não dissociadas, ao invés de íons carregados distribuídos na solução. A grande maioria dos trabalhos relacionados com o equilíbrio de fases em sistemas contendo eletrólitos distingue as contribuições de longo alcance, devido às forças eletrostáticas entre os íons e entre íon e solvente, das contribuições de curto alcance, devidas às interações entre as moléculas, usando então dois modelos diferentes para cada tipo de contribuição. O tratamento dos sais como moléculas simples elimina as duas contribuições, sendo necessário apenas um modelo apropriado para descrever as interações entre todas as moléculas na solução, sejam de solvente ou de eletrólito (AZNAR, 1996). Assim, nesse trabalho não foi utilizado um modelo específico para eletrólitos. Utilizou-se o modelo UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade. Desta maneira, o efeito do eletrólito é considerado apenas pela não-idealidade, representada pelos parâmetros ajustáveis do modelo. De acordo com Mock et al. (1986) existem forças de interações de curto e longo alcance em sistemas contendo eletrólitos. A dispersão, a indução e as interações eletrostáticas existentes entre as espécies solvente-solvente e íon-solvente são, por natureza, de curto alcance; sendo similares, em magnitude, às interações que ocorrem em sistemas não eletrolíticos. As interações tipo íon-íon são por natureza, de longo alcance, pois as forças eletrostáticas são mais

significativas a distâncias maiores, quando comparadas às demais forças interiônicas. Assim, de acordo com Mock et al. (1986), a contribuição de interação de longo alcance da equação de PITZER-DEBYE-HUCKEL, embora essencial no cálculo do coeficiente de atividade iônico na fase aquosa, tem pouco efeito no comportamento de equilíbrio de fase do sistema água e solvente orgânico.

Marinho (1991) e Marinho e D'Ávila (1992) utilizaram o modelo de Chen et al. (1982), sem o termo de Debye-Huckel, para calcular o equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário caprolactama/água/benzeno e para o sistema quaternário caprolactama/água/ benzeno/sulfato de amônia. Pessoa e Rasmussen (1992) estudaram a influência do termo Debye-Huckel sobre a previsão do equilíbrio líquido-vapor de soluções de água/ácido nítrico, concluindo que este termo pode ser desprezado. Pessoa (1992) usou o UNIQUAC sem um termo de Debye-Huckel para calcular o equilíbrio líquido-vapor de 11 sistemas água/sal e 40 sistemas solvente misto/sal. Pinho et al. (1996) correlacionaram dados de solubilidade dos sistemas água/methanol/NaCl, água/methanol/KCl a 298,15 K e 323,15 K e para o sistemas água/etanol/NaCl a 298,15, 323,15 e 348,15 K com o modelo UNIQUAC original e combinado com a expressão PITZER-DEBYE-HUCKEL. Ambos os modelos correlacionaram satisfatoriamente os dados de solubilidade.

2.4. Solubilidade de açúcares

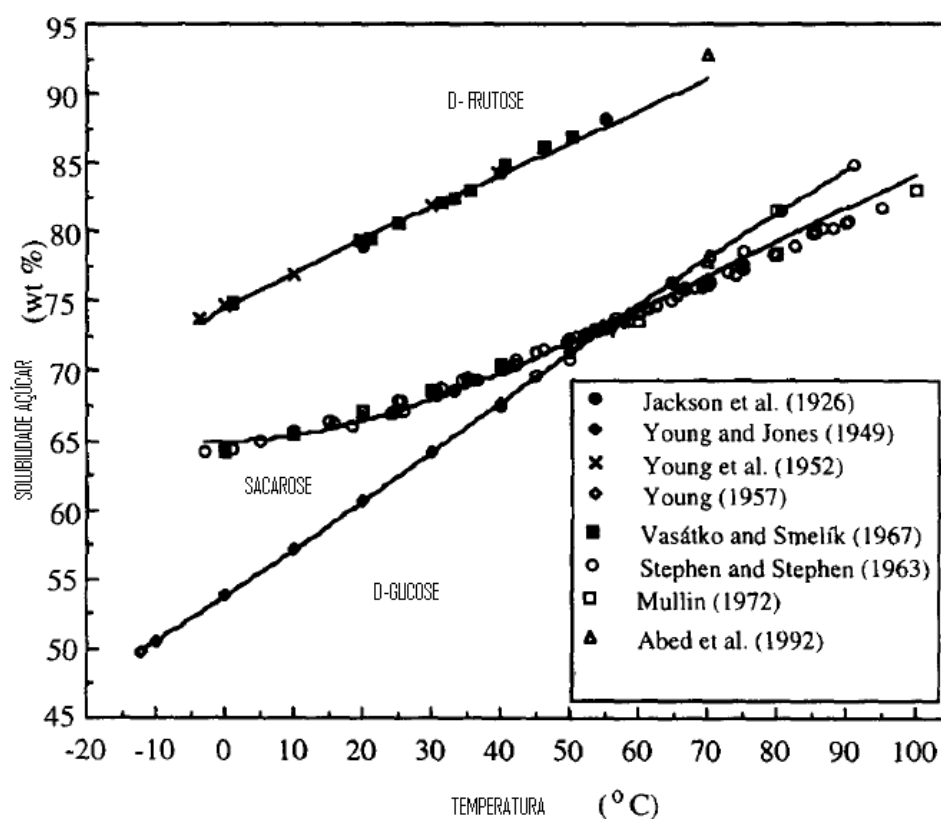
O efeito de cloreto de sódio foi investigado por Stephen et al. (1963) e Hudson (1908), para uma variedade de açúcares e derivados deles. As referências de solubilidade de glicose, frutose e sacarose água são dadas na Tabela 5. A Figura 2 mostra os dados de solubilidade de glicose, frutose e sacarose correlacionados com o modelo UNIQUAC modificado com dependência linear dos parâmetros (MACEDO et al., 1996). Dados de equilíbrio não foram encontrados na literatura para o sistema água-frutose-NaCl.

A solubilidade de açúcares em solventes não aquosos é escassa. Durante a década de 90, um programa experimental sistemático foi implementado, com o objetivo de cobrir essa falta de dados. Macedo et al. (2003) trazem uma revisão dos dados de solubilidade de açúcares em vários solventes, conforme mostrado na Tabela 6. Montañés et al. (2007) determinaram a solubilidade de seis diferentes carboidratos em metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol a 22, 30, e 40°C, conforme pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 5 - Solubilidade de açúcares em água

Sistema	Faixa de temperatura	Referência
D-glicose-água	-12,06 - 90,8°C	Dehn (1917), Young (1957), Stephen et al. (1963), Mullin (1972), Abed et al. (1992)
D-frutose-água	-3,85 - 70°C	Abed et al. (1992), Jackson et al. (1926), Young et al. (1952), Vasátko et al. (1967)
Sacarose-água	-3 - 100°C	Young et al. (1949), Dehn (1917), Stephen et al. (1963), Mullin (1972)

Fonte: Macedo (2005).



Fonte: Macedo et al. (1996).

Figura 2 - Solubilidade de açúcares: dados experimentais e ajuste.

Tabela 6 - Dados de solubilidade de açúcares em solventes não aquosos

	Solvente	Metanol e etanol	1-propanol e 1-butanol	Tert- pentanol	Água- metanol	Referência
D-glicose	np	4	na	na	21	Peres (1998)
	Faixa T (oC)	40 - 60	na	na	40 e 60	
	Faixa M (mol/kg)	0,44 - 6,6	na	na	0 - 100	
D-frutose	np	6	na	7	ni	Peres (1998), Coulon et al (1997)
	Faixa T (oC)	25 - 60	na	30 - 90	ni	
	Faixa M (mol/kg)	1,7 - 63	na	0,59 - 3,1	ni	
Sacarose	np	6	6	na	ni	Peres (1998), Moye (1972)
	Faixa T (oC)	25 - 60	80 - 120	na	ni	
	Faixa M (mol/kg)	0,05 - 1,83	0,12 - 0,74	na	ni	

Fonte: Ferreira et al. (2003).

na: não disponível, np: número de pontos experimentais, ni: não incluído.

Tabela 7 - Solubilidade (gL^{-1}) de glicose e frutose em metanol, etanol, isopropanol e 1-propanol a 22, 30 e 40°C

	Metanol			Etanol			Isopropanol			l-propanol		
	22	30	40	22	30	40	22	30	40	22	30	40
Glicose	23,5	27,1	31,6	1,96	3,84	4,21	0,66	0,77	1,42	0,63	0,95	1,59
Frutose	141,5	193,8	229,7	17,4	22,5	36,3	4,43	6,61	13,1	5,95	8,68	14,2

Fonte: Montañés et al. (2007).

A descrição de sistemas ternários haletos de metais alcalinos-glicose-água é limitada e espalhada.

Kakiwara e Franks (2004) estudaram o efeito da adição de haletos de metais alcalinos (NaF, NaBr, NaI, KCl, KBr e KI) no sistema água/glicose a 30°C, onde constataram que a solubilidade de glicose em soluções saturadas de haletos de sódio é menor que em água e a solubilidade de glicose em soluções saturadas de haletos de potássio é maior que em água, e

também a curva de solubilidade de glicose em NaCl aumenta ligeiramente a baixas concentrações de NaCl e depois diminui gradualmente com o aumento da concentração de NaCl. No caso de KCl, a curva é simples, a solubilidade de glicose aumenta com o aumento da concentração de KCl. Glicose e Na^+ exercem o efeito “salting-out”, que torna-se mais fraco do íon fluorídrico ao iódico. Os haletos de potássio exibem o efeito de “salting-in”.

2.5. Solubilidade do sistema água-butanol-haletos de metais alcalinos

Reber et al. (1942) investigaram o efeito da adição de várias concentrações de sais (0,02 a 0,08% molar) e da temperatura (91,15 a temperatura de solubilidade crítica da mistura binária butanol-água) na solubilidade de água e butanol. Uma série de sais foi utilizada, com o objetivo de determinar o efeito da variação do ânion. As Tabelas 8 e 9 apresentam a solubilidade de água e butanol a várias temperaturas e solubilidade de água e butanol na presença de cloreto de sódio, respectivamente.

Tabela 8 - Solubilidade de água e butanol a várias temperaturas

% água	Temperatura (°C)	% água	Temperatura (°C)
30,99	91,15	67,04	124,40
33,93	99,45	68,19	124,35
35,78	103,50	69,48	124,40
39,79	110,90	75,66	124,20
42,97	115,15	77,77	123,60
47,67	119,40	78,88	123,20
51,14	121,60	83,01	120,75
55,61	123,20	84,97	118,25
60,38	124,10	87,70	112,95
63,17	124,30	90,14	104,35
		91,11	98,35

Fonte: Reber et al. (1942).

Tabela 9 - Solubilidade de água e butanol na presença de cloreto de sódio

Séries D: 0,02 M		Séries E: 0,04 M		Séries F: 0,06 M		Séries G: 0,08 M	
Água (%)	Temperatura (°C)	Água (%)	Temperatura (°C)	Água (%)	Temperatura (°C)	Água (%)	Temperatura (°C)
29,79	102,95	28,72	112,20	25,55	117,25	26,06	127,95
33,73	110,80	31,99	116,85	30,16	122,35	32,40	133,05
35,92	114,60	32,88	118,15	33,04	126,15	36,96	135,10
36,53	115,30	34,94	120,80	36,91	129,00	40,10	135,90
40,37	119,65	39,31	124,90	39,84	130,75	43,53	136,30
44,31	123,20	44,87	128,25	46,81	133,00	46,67	136,75
50,36	126,15	49,59	129,65	49,67	133,15	50,79	136,45
55,89	127,00	56,58	130,15	54,34	133,20	54,53	135,65
59,43	127,35	61,55	129,65	57,60	132,60	59,74	134,70
63,15	127,10	66,96	128,90	62,29	131,90	63,17	133,75
67,46	126,85	71,35	128,30	69,01	130,70	69,51	132,20
71,72	126,50	73,22	128,15	72,02	130,05	71,89	131,60
74,58	126,20	78,28	126,70	76,86	128,80	76,64	130,25
79,35	124,85	82,68	123,75	78,72	128,15	82,38	126,65
85,32	119,30	85,44	120,45	84,05	123,70	84,09	124,75
86,63	117,05	88,65	112,80	84,68	122,65	86,40	121,05
89,95	106,40	88,81	112,35	88,20	115,35	89,81	110,30
				91,44	99,50	90,94	104,40

Fonte: Reber et al. (1942).

Santis et al. (1976) investigaram o efeito da temperatura no equilíbrio líquido-líquido do sistema água-butanol-cloreto de sódio a 25, 30 e 40°C, constatando que a temperatura e concentração de sal afetam a distribuição de sal entre as duas fases e também os dados de solubilidade tiveram uma boa concordância com os relatados na literatura. Os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água- 1-butanol- cloreto de sódio são mostrados nas Tabelas 12, 13 e 14. Os diagramas de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água-1-butanol-cloreto de sódio são mostrados nas Figuras 3, 4, 5 e 6.

Saley et al. (1986) estudaram o efeito de alguns sais de eletrólitos, não-eletrólitos, surfactantes e hidrotrópicos na solubilidade de água em 1-butanol e 1-hexanol. O cloreto de sódio e acetato de sódio diminui a solubilidade de água em 1-butanol, urea não teve efeito significativo.

Os surfactantes iônicos, sulfato de sódio causa uma diminuição na solubilidade de água em 1-butanol seguido de um aumento a elevadas concentrações de surfactantes.

Thomsen et al. (2004) apresentam uma revisão de dados de equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-líquido para (etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil 1-propanol, 2-metil 2-propanol) e vários íons (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HSO_3^- , CO_3^{2-} e HCO_3^-). O modelo UNIQUAC estendido (termo combinatorial, residual e Debye-Huckel) foi usado para correlacionar e prever o equilíbrio líquido-líquido-vapor-sólido em sistemas aquosos contendo sais.

Li et al. (1995) mediram o equilíbrio líquido-líquido de água- 1-butanol e NaCl na faixa de sal para a fase orgânica de 0-0,5 mol/kg água, fase aquosa 0,1-1,1 a 298 K e Santis et al. (1976a) mediram dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema água-butanol e NaCl a 298 K na faixa de sal da fase orgânica de 0-0,4 e fase aquosa 0-6,0 e Santis et al. (1976b) na faixa de temperatura de 293-313 K e faixa de sal na fase orgânica de 0-0,5 e fase aquosa de 0-6,0. A Tabela 10 fornece dados de solubilidade de vários alcoóis em cloreto de sódio.

Tabela 10 - Solubilidade de cloreto de sódio em alcoóis a 25°C

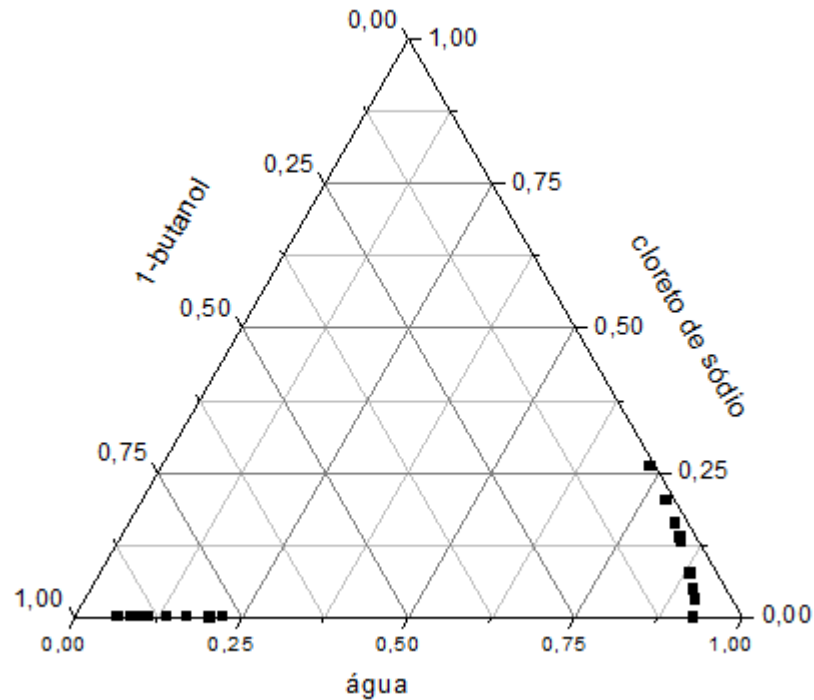
Álcool	NaCl (% peso)
n- propanol	0,0160
i-propanol	0,0035
n-butanol	0,0060
i-butanol	0,0027
s-butanol	0,0006
t-butanol	0,0170

Fonte: Santis et al. (1976a).

Tabela 11 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para água-1-butanol e NaCl (% peso) a 25°C

Fase aquosa			Fase orgânica		
Água	1-butanol	NaCl	Água	1-butanol	NaCl
92,7	7,29	0,00	20,2	79,8	0,00
91,5	5,43	3,10	16,8	83,2	0,02
90,4	4,81	4,75	15,5	84,5	0,03
88,6	3,86	7,55	13,8	86,2	0,05
84,5	2,42	13,1	10,9	89,0	0,06
83,9	2,34	13,8	10,7	89,2	0,09
83,8	2,25	14,0	10,6	89,3	0,10
82,0	1,79	16,2	9,78	90,1	0,11
78,6	1,24	20,2	8,30	91,6	0,13
73,3	0,64	26,1	6,30	93,5	0,17

Fonte: Li et al. (1995).



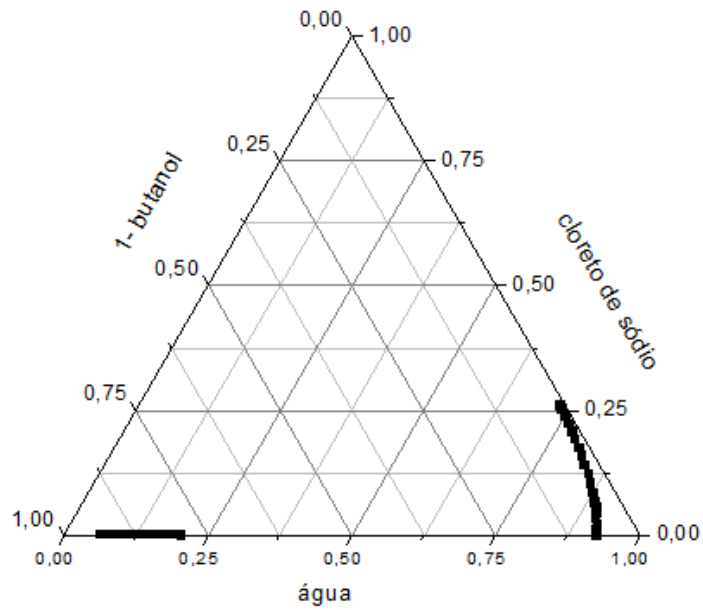
Fonte: Li et al. (1995).

Figura 3 - Equilíbrio líquido-líquido do sistema água-1 butanol- cloreto de sódio a 25°C.

Tabela 12 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para água- 1-butanol e NaCl (% peso) a 25°C

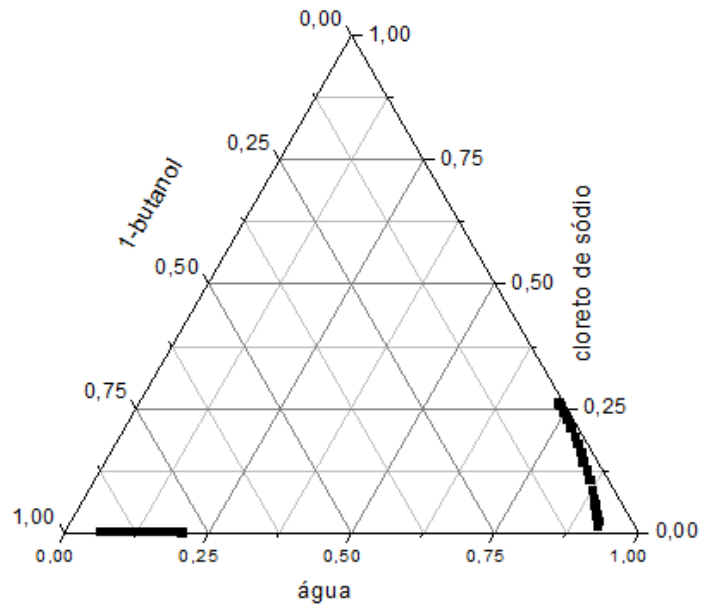
Fase aquosa			Fase orgânica		
Água	1-butanol	NaCl	Água	1-butanol	NaCl
92,6	7,4	-	20,4	79,6	-
92,04	6,8	1,16	18,78	81,2	0,025
91,64	6,1	2,26	17,45	82,5	0,045
90,85	5,8	3,35	16,64	83,3	0,061
90,6	5,0	4,40	15,43	84,5	0,074
89,96	4,6	5,44	14,6	85,3	0,086
89,16	4,4	6,44	14,1	85,8	0,095
87,84	3,7	8,46	13,29	86,6	0,110
86,3	3,3	10,4	12,48	87,4	0,122
85,1	2,7	12,2	11,37	88,5	0,130
83,5	2,5	14,0	10,66	89,2	0,138
82,2	2,0	15,8	8,75	90,1	0,144
80,9	1,7	17,4	9,05	90,8	0,148
79,4	1,5	19,1	8,55	91,3	0,153
78	1,3	20,7	7,94	91,9	0,156
76,7	1,1	22,2	7,34	92,5	0,159
75,2	0,9	23,9	7,04	92,8	0,162
74	0,8	25,2	6,54	93,3	0,164
73,3	0,8	25,9	6,43	93,4	0,167
73,3	0,8	25,9	6,23	93,6	0,167

Fonte: Santis et al. (1976a).



Fonte: Santis et al. (1976a).

Figura 4 - Equilíbrio líquido-líquido do sistema água-1 butanol-cloreto de sódio a 25°C.



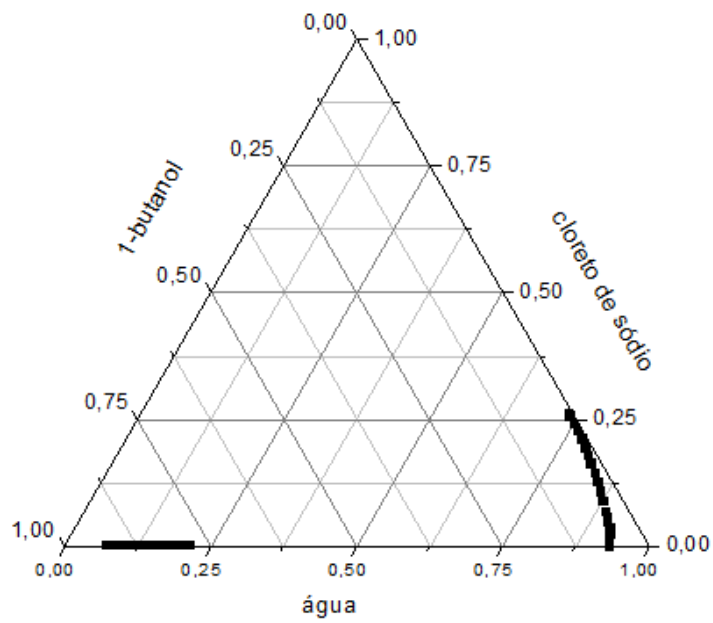
Fonte: Santis et al. (1976b).

Figura 5 - Equilíbrio líquido-líquido do sistema água-1 butanol-cloreto de sódio a 30°C.

Tabela 13 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para água-1-butanol e NaCl (% peso) a 30°C

Fase aquosa			Fase orgânica		
Água	1-butanol	NaCl	Água	1-butanol	NaCl
92,90	7,10	-	20,60	79,4	-
92,43	6,42	1,15	18,77	81,2	0,026
92,04	5,70	2,26	17,75	82,2	0,045
91,22	5,44	3,34	16,74	83,2	0,061
90,59	5,00	4,41	15,92	84,0	0,075
89,96	4,59	5,45	15,31	84,6	0,086
89,28	4,24	6,48	14,70	85,2	0,096
87,9	3,60	8,50	13,69	86,2	0,111
86,46	3,04	10,5	12,68	87,2	0,123
85,01	2,59	12,4	11,87	88,0	0,132
83,35	2,45	14,2	11,26	88,6	0,140
82,19	1,81	16,0	10,15	89,7	0,146
80,79	1,51	17,7	9,35	90,5	0,150
79,67	1,23	19,1	8,74	91,1	0,155
77,97	1,03	21,0	7,84	92,0	0,158
76,51	0,89	22,6	7,44	92,4	0,161
75,15	0,75	24,1	6,94	92,9	0,164
73,81	0,69	25,5	6,63	93,2	0,166
73,34	0,68	26,0	6,43	93,4	0,169

Fonte: Santis et al. (1976b).



Fonte: Santis et al. (1976b).

Figura 6 - Equilíbrio líquido-líquido do sistema água-1 butanol-cloreto de sódio a 40°C.

Tabela 14 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para água-1-butanol e NaCl (% peso) a 40°C

Fase aquosa			Fase orgânica		
Água	1-butanol	NaCl	Água	1-butanol	NaCl
93,40	6,60	-	21,40	78,6	-
92,85	5,96	1,19	19,68	80,3	0,021
92,44	5,25	2,31	18,36	81,6	0,041
91,88	4,70	3,42	17,54	82,4	0,060
90,86	4,61	4,53	16,83	83,1	0,072
90,21	4,21	5,58	16,31	83,6	0,085
89,49	3,86	6,65	15,50	84,4	0,095
88,04	3,27	8,69	14,49	85,4	0,111
86,62	2,78	10,6	13,58	86,3	0,122
85,19	2,31	12,5	12,77	87,1	0,131
83,70	1,90	14,4	11,96	87,9	0,139
82,10	1,70	16,2	11,25	88,6	0,146
80,92	1,28	17,8	10,35	89,5	0,151
79,59	1,01	19,4	9,44	90,4	0,156
78,18	0,82	21,0	8,84	91,0	0,160
76,74	0,66	22,6	8,34	91,5	0,163
75,36	0,54	24,1	7,83	92,0	0,166
73,9	0,50	25,6	7,53	92,3	0,170
73,42	0,48	26,1	7,03	92,8	0,173
73,42	0,48	26,1	7,03	92,8	0,173

Fonte: Santis et al. (1976b).

Leshkov et al. (2007) estudaram o efeito da adição de sal na fase aquosa para melhorar a transferência de HMF para a fase extrativa. A capacidade da fase orgânica de extrair HMF a partir da fase aquosa, medida pela razão de extração R (razão da concentração de HMF na fase orgânica e fase aquosa), afeta diretamente a seletividade de HMF, definida como mol de HMF produzido dividido por mol de HMF reagido. Constataram que a seletividade de HMF aumenta com o aumento de R, indicando uma remoção mais eficiente de HMF da fase aquosa; com isso previnem-se reações laterais indesejadas. Por outro lado, a adição de sal na fase aquosa aumenta R pelo efeito de “salting-out”, pois os eletrólitos alteram as interações intermoleculares entre os componentes líquidos, diminuindo a solubilidade mútua entre as fases orgânica e aquosa.

Na Tabela 15, a porcentagem de frutose é calculada em base livre de sal. Condições padrões: $T = 453\text{ K}$ e $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 3,2$ com $0,25\text{ M HCl}$ (mol de HCl por mol fase aquosa). Sal é expresso como gramas de sal dividido por gramas de água $\times 100$.

2.6. Processos para a produção de frutose

A frutose, uma cetohexose, é considerada o açúcar mais doce encontrado na natureza, estando presente na forma livre em frutas e mel, e polimerizada no polissacarídeo inulina, encontrada na alcachofra de Jerusalém, chicória, dália e dente de leão. A frutose é utilizada em mistura para bolos, gelatina e pudins dietéticos, balas, sobremesas geladas, bebidas energéticas e para o aumento da funcionalidade do amido (BURKET, 2003).

Tabela 15 - Resultados da desidratação para 30 wt% de frutose

Experimento	Sal (%)	Fase orgânica	Conversão (%)	Seletividade (%)	[HMF] _{aq} (g/l)	[HMF] _{org} (g/l)	R	[sal] _{org} (g/l)	[água] _{org} (g/l)
1	0*	2-butanol	58	66	28,6	46,0	1,6	0,0	31,4
2	5	2-butanol	65	77	16,8	34,1	2,0	0,9	16,4
3	15	2-butanol	65	85	12,7	34,4	2,7	1,1	9,6
4	25	2-butanol	75	88	11,6	37,9	3,3	1,2	6,8
5	35	2-butanol	74	89 ^c	10,6	38,1	3,6	1,6	6,5
6	35*	2-butanol	71	79	18,0	60,0	3,3	1,6	7,4
7	0	1-butanol	52	71	15,1	26,0	1,7	0,0	23,1
8	35	1-butanol	85	82	13,2	39,2	3,0	1,6	6,1
9	35**	1-butanol	80	83	12,0	39,0	3,3	1,6	6,1
10	35**	1-butanol	88	82 ^c	12,9	43,1	3,3	1,6	6,1
11	35**	1-butanol	77	84	12,4	37,8	3,0	1,6	6,1
12	35**	1-butanol	64	84	10,2	32,4	3,2	1,6	6,1
13	0	1-hexanol	50	64	21,1	18,4	0,9	0,0	7,9
14	35	1-hexanol	78	72	19,5	29,9	1,5	0,9	2,2
15	0	MIBK	50	71	20,0	21,8	1,1	0,0	0,9
16	35	MIBK	72	77	18,3	29,3	1,6	0,2	0,0
17	0	Tolueno:2-butanol ^b	64	78	27,7	37,7	1,2	0,0	6,7
18	35	Tolueno:2-butanol ^b	74	88	13,8	37,4	2,7	0,8	1,9
19	0	Nenhum	44	55	53,5	0,0	0,0	0,0	-
20	35	Nenhum	59	57	70,8	0,0	0,0	38,0	-
21	5 ^a	2-butanol	30	36	1,2	2,3	1,9	0,9	16,4
22	35 ^a	2-butanol	56	48	1,1	3,9	3,6	1,6	6,5

Fonte: Leshkov et al. (2007).

* Experimentos que usaram $V_{org}/V_{aq} = 1,6$; ** Experimentos 9-12 usaram 0,12, 0,06, 0,03, 0,01 M HCl, respectivamente. ^aExperimentos que usaram 10 wt% de glicose (base livre de sal) na alimentação; ^b 5:5 fração mássica; ^c valores da seletividade de 1-butanol e 2-butanol com NaCl são dados como média com desvio padrão de $\pm 1,3\%$ e $1,5\%$, respectivamente (n=5).

O volume da produção atual não está disponível. Entretanto, estima-se que o consumo mundial de xarope de alta frutose (HFS) teve um crescimento de 700 mil toneladas em 1975 para 10,2 milhões de toneladas em 1995, sendo que, para 2000, Vuilleumier (1997) havia estimado um consumo de 13,6 milhões de toneladas. Cerca de 72,3% é consumido pela indústria de bebidas, 10,9% em conservas alimentícias, 5,9% em panificação, 3,2% em laticínios e os 7,6% restantes em outras aplicações (BUCK, 2001). O processo High Fructose Corn Syrup (HFCS) é altamente sofisticado. As plantas são relativamente novas e usam a última tecnologia em separação, purificação e controle. A produção de HFCS envolve quatro etapas principais: a) moagem do milho para obter o amido, b) hidrólise enzimática do amido de milho pelas enzimas α -amilase e amiloglicosidase para obter dextrose, c) conversão da porção da dextrose a frutose pela enzima glicose-isomerase, e d) enriquecimento da corrente dextrose-frutose para aumentar a concentração de frutose (BUCK, 2001). O produto final é um xarope de milho contendo uma mistura de glicose e frutose e com uma capacidade de doçura maior que a sacarose. Outras fontes de amido tais como trigo, tapioca, e arroz são usados em menor quantidade em outras partes do mundo. Hoje, HFCS trocou quase completamente a sacarose nos Estados Unidos. A taxa de crescimento na produção de frutose é de 3 a 4% em uma escala mundial e hoje o processo envolvendo a glicose isomerase teve considerável expansão no mercado (BHOSALE et al., 1996).

A sacarose derivada do açúcar de beterraba (40%) e da cana de açúcar foi o principal adoçante no mundo até 1976. A produção de HFCS pela enzima glicose-isomerase foi desenvolvida primeiro no Japão e mais tarde nos Estados Unidos por causa da falta de fornecimento da sacarose após a revolução cubana em 1958 (BHOSALE et al., 1996).

Para a frutose cristalina, a produção cresceu de 5400 toneladas em 1986 a aproximadamente 84.000 toneladas em 1998 (U.S. ECONOMIC RESEARCH SERVICE, 1999). No mesmo período, o preço de venda da frutose cristalina caiu nos Estados Unidos de 2,22 U\$/kg a aproximadamente 0,78 U\$/kg. A produção de frutose cristalina no mundo é claramente dominada por duas companhias americanas, A.E. Staley Manufacturing Company e Archer Daniels Midland (WHITE; OSBERGER, 2001). No Brasil, a única empresa que produz frutose é a Corn Products Brasil. A frutose cristalina é usada em balas dietéticas e sorvetes e pode ser vantajosamente trocada por glicose, sacarose ou HFCS nas indústrias de bebidas.

A Tabela 16 mostra os principais produtos comerciais à base de frutose.

Tabela 16 - Classificação dos produtos comerciais à base de frutose

Propriedades	Frutose cristalina	HFCS 42%	HFCS 55%	HFCS 90%	Frutose líquida
Estado físico	Cristalino	Líquido	líquido	líquido	Líquido
Descrição química	Cetohexose	Dextrose, frutose e outros*	Dextrose, frutose e outros	Dextrose, frutose e outros	Frutose pura, água
% frutose	99,5	42	55	90	77
% água	0,2	29	23	23	23
Poder edulcorante**	130-180	90-95	95-100	100-106	110-120

Fonte: Osberger (1991).

* Dissacarídeos e oligossacarídeos.

** Referente à sacarose (poder edulcorante 100).

Atualmente existem três rotas principais para se produzir frutose sólida: cristalização a partir de um líquido aquoso, cristalização a partir de um líquido alcoólico e com solidificação total do xarope.

A cristalização aquosa é efetuada pelo processo descrito na Patente dos EUA 3 883 365. Este processo é empregado atualmente para a fabricação de frutose numa escala industrial e consiste na cristalização de uma solução de frutose concentrada a um pH de 4,5 a 5,5. Obtém-se cristais com tamanho de 200 a 500 microns. O processo é muito lento, levando à cristalização, 50 horas ou mais para dar um rendimento de 50%.

A cristalização alcoólica é efetuada pelo processo Boehringer da patente UK 1 206 040. Neste processo, uma solução metanólica de frutose numa proporção de metanol:frutose de 1:1, é germinada numa câmara de cristalização com compartimentos múltiplos para fornecer uma pasta contendo cristais com um tamanho de partícula de 60 microns ou mais, tendo a maioria dos cristais de 100 a 400 microns. Em comparação com a cristalização aquosa, a metanólica é mais eficaz, levando 10 a 15 horas e dando um rendimento superior a 80%.

Os processos de solidificação estão tipificados pelo processo da patente UK 1 117 903, no qual é concentrado o xarope de frutose, feita a germinação, agitado até ser obtida uma massa

bem batida e deixando solidificar lentamente. O produto é uma mistura sólida de cristais, mas há a vantagem do processo só levar aproximadamente 1 a 2 horas.

Francoise et al. (2008) apresentam um processo para a produção de frutose sólida, no qual um xarope de frutose de alto Brix (isto é, uma alta percentagem em peso) é disperso por cisalhamento muito forte num meio alcoólico para dar frutose sólida, sendo aquele meio alcoólico um em que a frutose seja solúvel até 1 a 10% em peso, à temperatura de mistura a que o xarope é disperso no meio alcoólico.

Outras rotas de produção de frutose são pela hidrólise enzimática da sacarose pela enzima invertase e isomerização da glicose em frutose pela enzima glicose-isomerase ou hidrólise enzimática da sacarose pela enzima invertase e separação cromatográfica da glicose e frutose. Neidleman et al. (1981) inventaram a produção de frutose cristalina a partir da glicose através de um processo com duas etapas: oxidação enzimática seguida pela hidrogenação química. Esse processo vem com uma nova abordagem para a produção de frutose cristalina sem a necessidade de separação física da glicose residual presente na matéria-prima inicial. A inulina, apesar de apresentar uma maior produtividade de frutose do que a sacarose é um substrato mais caro e, portanto um estudo envolvendo a produção de frutose a partir de sacarose se mostra como alternativa interessante.

3. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE DMF

3.1. Estimação dos parâmetros de interação do modelo de coeficiente de atividade

Como discutido no Capítulo 2, o modelo UNIQUAC foi escolhido para a determinação da composição de equilíbrio de fases, cujos parâmetros de interação binários são obtidos pelo ajuste aos dados experimentais da literatura e estão indicados na Tabela 17. Os parâmetros de interação UNIQUAC foram estimados a partir de dados experimentais de Santis et al. (1976a) e Santis et al. (1976b), pelo método UNIFAC e Catté et al. (1994). Usou-se um programa computacional na linguagem de programação Fortran para a determinação de tais parâmetros a partir dos dados experimentais, e o software UNISIMTM para a determinação dos parâmetros pelo método UNIFAC. O método de estimação de parâmetros de interação binário do modelo UNIQUAC a partir do UNIFAC consiste na geração de um conjunto de dados pseudo-experimentais pelo modelo UNIFAC e, a partir desses dados, os parâmetros de interação binário do modelo UNIQUAC foram estimados.

Tabela 17 - Parâmetros de interação binário do modelo UNIQUAC

	Água	1-butanol	DMF	Frutose	HCl	HMF	NaCl
Água	-	89,22*	1543'	-153,35**	1160'	1361'	-455*
1-butanol	208*	-	383'	223'	1421'	530'	863*
DMF	249'	-90'	-	73'	-	-146'	-371'
Frutose	324**	91'	892'	-	-197'	1,412'	160'
HCl	-674'	-179'	-	399'	-	702'	-266'
HMF	-121'	-1155'	564'	162'	-	-	-
NaCl	-165*	1251*	1793'	354'	2943'	1391'	-

* Parâmetros de interação UNIQUAC estimados a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (SANTIS et al., 1976a; SANTIS et al., 1976b).

** Catté et al. (1994).

' Parâmetros de interação UNIQUAC estimados a partir do método UNIFAC.

Parâmetros de interação binário do modelo UNIQUAC do banco de dados do UNISIMTM: água e butanol = -36,265 (K) e butanol e água = 727,385 (K).

3.1.1. O simulador UNISimTM : uma visão geral

O “UNISimTM Design Suite R350” oferece simulação dinâmica e estacionária, projeto, monitoramento da performance, otimização, e planejamento de negócios para plantas de processos. Auxilia os engenheiros a avaliarem o impacto de decisões na operação da planta, permitindo-os detectar problemas potenciais e propor soluções.

3.1.2. Etapas básicas para a construção de uma simulação no UNISimTM

Para iniciar a simulação da planta de produção de DMF é necessária a escolha de um pacote termodinâmico. Neste trabalho foi usada a modelagem termodinâmica baseada nos parâmetros de interação UNIQUAC (UNiversal QUASI-Chemical), pois esse modelo oferece uma boa precisão na representação do equilíbrio líquido-vapor (ELV), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio-líquido-líquido-vapor (ELLV) e pode ser aplicado a uma larga faixa de misturas contendo água, álcool, nitrilas, aminas, ésteres, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos halogenados e hidrocarbonetos. A etapa imediatamente após a seleção do pacote termodinâmico é a escolha das substâncias envolvidas na rota química escolhida. Nesse caso, para o estudo da unidade de produção de DMF, devem-se selecionar as substâncias: água, 1-butanol. O hidroximetil-furfural, o DMF, a frutose, o NaCl e HCl foram adicionados como novos componentes com as suas respectivas densidades e pesos moleculares. A Tabela 18 mostra as propriedades dos novos componentes.

A próxima etapa é a adição das operações unitárias e das correntes (de matéria e energia). É bom nomear no UNISimTM os objetos criados (operações unitárias, pacotes termodinâmicos etc.) para que possam ser referenciados. A seguir apresenta-se o procedimento de inserção do estudo da planta de produção de DMF seguindo os menus do UNISimTM.

Tabela 18 - Propriedades físicas dos novos componentes

Novos componentes	Densidade (kg/m ³)	Peso molecular	Temperatura de ebulição (°C)
Frutose	1270	180	-
DMF	1250	96	93
HMF	1540	126	114
NaCl	1525	54	1465
HCl		36	48

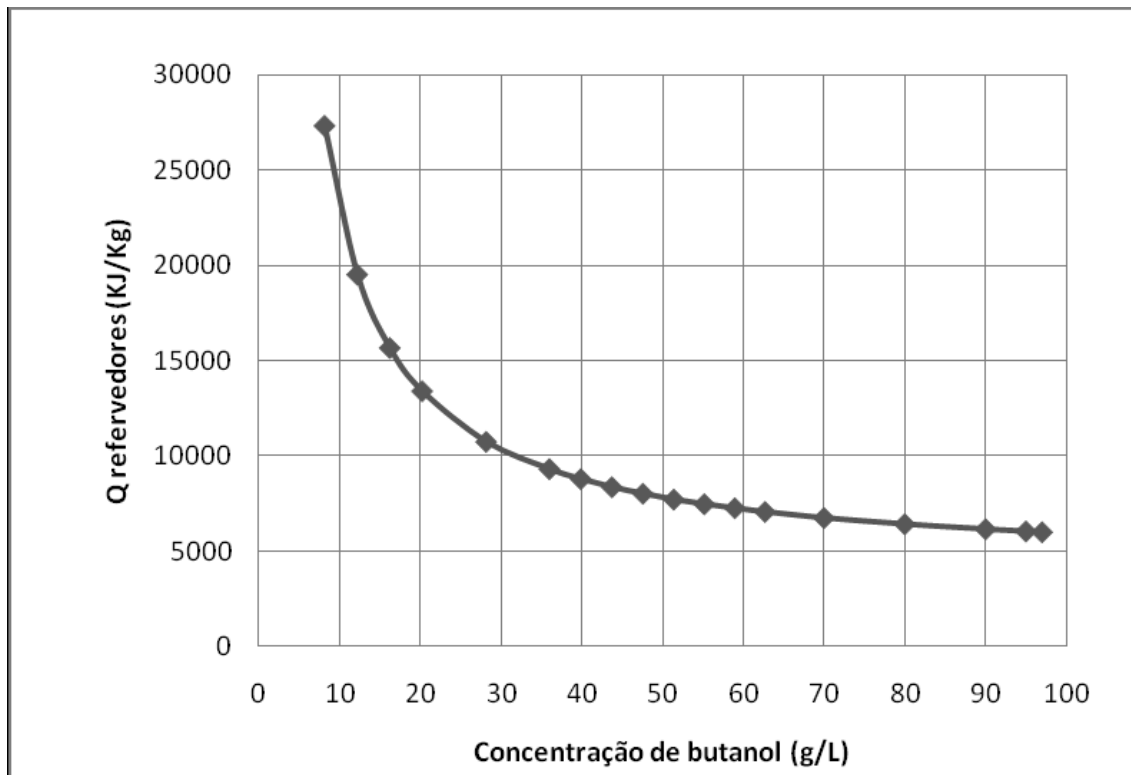
3.2. Simulação da planta de produção de DMF

A simulação da planta de produção de DMF foi baseada nas condições padrões de Leshkov et al. (2007) e na Figura 7. O objetivo foi desenvolver um diagrama de fluxo de processo (PFD) a partir da Figura 7. A alimentação foi de 30% de frutose, a razão entre o volume da fase orgânica e fase aquosa foi de 3,1 no reator bifásico (CRV-100). Não houve extrapolação nas simulações, pois os dados de conversão fornecidos por Leshkov et al. (2007) são válidos só para essa concentração de frutose. Inicialmente, escolheu-se o reator de conversão (CRV-102) no UNISimTM, uma vez que a literatura não dispunha de dados cinéticos da produção de HMF a partir da frutose. O reator de conversão é o tipo de reator mais simples, o qual fornece a conversão e a reação ao simulador, sendo os produtos consequência direta destas informações; este tipo de reator só existe no ambiente de simulação e serve para simular plantas inteiras, envolvendo reação e separação, quando não estamos preocupados com a análise do reator, garantindo apenas que a conversão fornecida é capaz de ser atingida num reator real, independente do seu tipo. Assim, a simulação do reator foi feita para a conversão de 75%. A frutose não reagida foi reciclada ao reator de conversão CRV-102. De acordo com os parâmetros de interação binários do modelo UNIQUAC, o simulador predisse duas fases líquidas, uma aquosa e uma orgânica, de acordo com o balanço de massa mostrado na Tabela 17. Em seguida utilizou-se o reator de conversão (CRV-100) para neutralizar, com NaOH, o HCl proveniente da saída do reator bifásico, antes de entrar no sistema de separação. A próxima etapa foi separar a água do butanol proveniente da corrente orgânica do reator bifásico (CRV-100). Cezário et al.

(2009) propuseram um sistema de separação da água do butanol o qual consiste de duas colunas de esgotamento (T-100 e T-101), um resfriador (E-100) e um decantador (V-100). Essa separação é dificultada pela formação de azeótropo heterogêneo. Assim, duas fases líquidas se formam no decantador. O sistema proposto consegue separar 98% de butanol. Os parâmetros de interação binária dos componentes água e butanol tiveram que ser trocados para o sistema de separação convergir. Assim, usou-se os parâmetros de interação do banco de dados do simulador UNISimTM mostrados na Tabela 17. A literatura fornece vários processos para a separação do butanol da água, mas a recuperação mais tradicional é a destilação. Outras técnicas são a adsorção, extração líquido-líquido, per vaporização e osmose reversa. A energia requerida para a recuperação de butanol por adsorção é de 1.948 kcal/kg butanol comparado a 5.789 por coluna de esgotamento. Uma outra técnica, a per vaporização, requer 3.295 kcal/kg butanol (QURESHI et al., 2005). A Figura 8 mostra a carga térmica do refeedor em função da concentração de butanol na alimentação. Observa-se uma diminuição brusca da carga do refeedor para alimentações concentradas de butanol.

Embora vários outros solventes extrativos podem ser usados no reator bifásico para aumentar a seletividade de HMF, o uso de 1-butanol como solvente é vantajoso para aplicações com biomassa. A princípio, solventes tais como 2-butanol é obtido do petróleo (pela hidrólise do 2-butenos), enquanto que o 1-butanol pode ser produzido por fermentação de carboidratos derivados da biomassa. O 1-butanol é inerte na etapa de hidrogenação (LESHKOV et al., 2007).

A corrente de 1-butanol recuperada foi pressurizada pela bomba (P-100) e aquecida a 220°C para fornecer as condições para a reação do HMF com o catalizador Cu/Ru. Em seguida, utilizou-se o reator de conversão para simular a produção de DMF a partir do HMF. A conversão fixada foi de 100% de acordo com Leshkov et al. (2007). A última etapa foi separar o DMF do 1-butanol. O sistema de separação proposto consiste em coluna de destilação (T-102) que separou 92% do DMF. O 1-butanol recuperado na T-102 foi reciclado. Não foram encontrados na literatura dados de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor para os componentes água, butanol e DMF. Após essas etapas, o balanço de massa e energia é mostrado na Tabela 21. O simulador de processos comercial UNISIM oferece diagramas de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor para as substâncias envolvidas no processo. No entanto, no simulador de processos usado não tinha a licença para essa extensão. Assim, não foi possível mostrar a validação dos dados experimentais com os simulados pelo software comercial UNISimTM.



Fonte: Cezário et al. (2007).

Figura 8 - Carga térmica do refeedor (kJ/kg) em função da concentração de butanol na alimentação (g/L).

3.3. Informações sumárias dos equipamentos utilizados na simulação

As Tabelas 19 e 20 apresentam as potências da bomba e as cargas térmicas de trocadores de calor, assim como o material de construção de cada operação unitária. Abaixo, apresenta-se uma descrição básica dos equipamentos utilizados na simulação da planta de DMF:

- **Reator CRV-102:** Nesse estudo conduziu-se a simulação com um reator de conversão, onde se especificou a conversão para a reação de frutose a HMF. Além disso, especificou-se a temperatura de saída do reator. O simulador forneceu $Q = 5,20 \times 10^4$ kJ/h.
- **Reator CRV-100:** Nesse estudo conduziu-se a simulação com um reator de conversão, onde se especificou a conversão 100% para neutralizar o HCl com NaOH. Além disso, especificou-se a temperatura de saída do reator. O simulador forneceu $Q = 5,35 \times 10^5$ kJ/h.

- **Reator CRV-101:** Nesse estudo conduziu-se a simulação com um reator de conversão, onde se especificou a conversão para reação de HMF a DMF. Além disso, especificou-se a temperatura de saída do reator. O simulador forneceu $Q = 4,36 \times 10^4$ kJ/h.
- **Coluna de esgotamento T-100:** Ela contém 10 pratos, todos com 100 % de eficiência. A carga térmica do refeedor foi de $5,05 \times 10^7$ kJ/h .
- **Coluna de esgotamento T-101:** Ela contém 10 pratos, todos com 100 % de eficiência. A carga térmica do refeedor foi de $2,86 \times 10^7$ kJ/h.
- **Coluna de destilação T-102:** A T-100 utiliza uma taxa de refluxo de 85 kgmol/h e a especificação da composição de DMF no topo de 0,9. Ela contém 10 pratos, todos com 100% de eficiência. A carga térmica do condensador barométrico calculada pelo UNISIMTM foi de $Q_c = 3 \times 10^6$ kJ/h. A carga térmica do refeedor foi igual à $1,24 \times 10^6$ kJ/h. Foi utilizado um condensador total.

Tabela 19 - Gastos energéticos para bombas

Bomba	Potência (kJ/h)
P-101	9.293
P-102	1.538
P-103	1.447
P-104	1.060
P-105	837
P-100	12.335

Tabela 20 - Gastos energéticos nos trocadores de calor

Trocador de calor	Carga térmica (kJ/h)	Vazão (kg/h)
E-102	$1,089 \times 10^6$	4143
E-103	575578	896
E-104	483472	1.000
E-105	387115	864
E-108	183845	489.6
E-101	$1,68 \times 10^6$	4385
E-106	$3,46 \times 10^6$	7392
E-100	$7,82 \times 10^7$	78800

Tabela 21 - Balanço de massa para o processo de produção de DMF

	1h	2h	3h	5h	8	9	10	11	12	13
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25	25	180	180	180
Pressão (kPa)	101	101	101	101	1351	1351	101	1351	1351	1351
Vazão mássica (kg/h)	896	1000	864	52	896	1000	864	4142	896	1000
Entalpia (kJ/kgmol)	-275200	-290600	-290500	-326600	-275200	-290600	-290500	-326600	-263000	-278700
Composição (fração mássica)										
Água	0,9	0,7	0,5372	-	0,9	0,7	0,5372	-	0,9	0,9589
1-butanol	-	-	-	1	-	-	-	1	-	-
Frutose	-	0,3	-	-	-	0,3	-	-	-	0,0411
Hmf	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaCl	-	-	0,4628	-	-	-	0,4628	-	-	-
HCl	0,1	-	-	-	0,1	-	-	-	0,1	-
NaOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Continua...

Tabela 21, Continuação

	14	16	15	18	19	22	29	30	25	24
Temperatura (°C)	180	180	180	180	37	37	37	37	80	81
Pressão (kPa)	1351	1351	1351	1351	1351	1351	1351	1351	50	50
Vazão mássica (kg/h)	864	7392	489	7392	7392	7592	4876	2716	23575	489
Entalpia (kJ/kgmol)	-260600	-291400	-274800	-277200	-294200	-296500	-311400			
Composição (fração mássica)									-240600	-282400
Água	0,7901	0,3250	0,8825	0,3250	0,3250	0,3353	0,0887	0,7781	0,7995	0,8822
1-butanol	-	0,5603	-	0,5603	0,5603	0,5456	0,8444	0,0091	0,1876	-
Frutose	-	0,0484	0,1174	0,0121	0,0121	0,0118	0,0118	0,01168	-	0,1178
Hmf	-	-	-	0,0363	0,0363	0,0353	0,0549	-	0,01138	-
NaCl	0,2098	0,0541	-	0,0541	0,0541	0,0719	-	0,2011	-	-
HCl	-	0,0122	-	0,0218	0,0218	-	-	-	-	-
NaOH	-	-	-	0	0	-	-	-	-	-
DMF	-	0,00005	-	0	0	-	-	-	0,0015	-

Continua...

Tabela 21, Continuação

	26	27	Fase orgânica	Fase aquosa	32	33	34	35	38	39	40
Temperatura (°C)	74	71	36	36	71	100	101	219	71	99	-
Pressão (kPa)	50	50	50	50	50	50	1650	1650	50	50	0,9388
Vazão mássica (kg/h)	78804	55229	59614	19189	55230	4384	4384	4384	290	4094	-
Entalpia (kJ/kgmol)							-308800	-279700	-215100	-310900	
Composição (fração mássica)	-224500	-197800	-245800	-284100	-197800	-390900					0,0611
Água	0,2585	0,0275	0,0255	0,4822	0,02752	-	-	-	-	-	-
1-butanol	0,1716	0,1647	0,2217	0,01592	0,1647	0,9388	0,9388	0,9388	0,07891	0,9999	-
Frutose	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hmf	0,00341	-	0,004517	-	-	0,0611	0,0611	0,0611	-	-	-
NaCl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9388
NaOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMF	0,5665	0,8077	0,7483	0,00177	0,8077	-	-	-	0,9221	0,000086	0,0611

4. AVALIAÇÃO TÉCNICA-ECONÔMICA

4.1. Aspectos gerais

A estimativa de custos na análise e síntese de processos é uma atividade imprescindível. Isto porque a decisão final acerca de qual alternativa de projeto escolher, após satisfeitas as restrições técnicas, ambientais, logísticas, etc, será sempre tomada através de uma análise econômica (TURTON et al., 1998).

Existem vários tipos de estimativa, dependendo da finalidade da mesma e do nível de atualização do projeto (TURTON et al, 1998).

Estimativa da ordem de grandeza: baseada no conhecimento de custos similares de uma planta já existente. Os custos dos equipamentos são realizados usando fatores de escala e correção com a inflação. Normalmente requer o diagrama de blocos do processo – precisão: $\pm 40\%$; esforço: 1.

Estudo de estimativa: baseada no conhecimento dos principais equipamentos, incluindo bombas, compressores, turbinas, colunas, vasos, aquecedores, trocadores de calor. Cada equipamento é dimensionado de modo preliminar e o custo determinado. Requer PFD do processo e os custos são tomados a partir de gráficos ou correlações – precisão: $\pm 25\%$; esforço: 2 a 4 (a maioria dos projetos individuais realizados por estudantes está nesta categoria).

Estimativa preliminar: os equipamentos são dimensionados com mais precisão; baseada em dados suficientes para fazer um orçamento: layout, tubulações, instrumentação, utilidades e eletricidade. Necessita do PFD, diagramas de elevação, etc. – precisão: $\pm 12\%$; esforço: 3 a 10.

Estimativa definitiva: baseada em quase todos os dados finais: especificação de todos os equipamentos, utilidades, instrumentação, eletricidade e facilidades. Requer PFD final, desenhos dos vasos, diagramas de elevação, balanço de massa e energia, e “Piping & Instrumentation Diagram” (P&ID) preliminar; faltam apenas detalhes – precisão: $\pm 6\%$; esforço: 5 a 20.

Estimativa detalhada: engenharia completa do processo e todas as facilidades e utilidades. Orçamento de todos os fornecedores dos equipamentos mais dispendiosos. No fim

desta etapa deve ser iniciada a construção. Requer o PFD e P&ID finais, e todos os demais diagramas – precisão: $\pm 3\%$; esforço: 10 a 100.

A análise econômica é uma ferramenta fundamental para o estudo da viabilidade de construção de uma planta. Além do custo total da implantação e operação da planta, é necessário conhecer e estabelecer o fluxo de caixa (receitas - custos) ao longo da vida útil.

Assim, análise econômica nesse trabalho está na categoria tipo 2 e será baseada na planilha em EXCEL[®] proposta por Peters et al. (2003). O procedimento adotado para fazer a análise econômica é o seguinte:

- Estimar o custo de compra de cada equipamento do processo.
- Na planilha “**Capital Inv**” entrar com o custo total de compra dos principais equipamentos do processo para calcular o investimento de capital fixo e capital de giro.
- Na planilha “**Material & Labor**” entrar com o preço de produtos e matérias-primas com suas respectivas vazões além da mão-de-obra requerida.
- Na planilha “**Utilities**” entrar com as quantidades de utilidades anuais necessárias com as unidades apropriadas.
- A planilha “**Anual TOTAL PRODUCT COST**” calcula o custo total anual do produto.
- A planilha “**Evaluation**” estabelece o fluxo de caixa e calcula as medidas de rentabilidade comum, tais como, tempo de pagamento, retorno do investimento e retorno líquido.

As seções 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 a seguir descrevem a determinação do custo de compra dos principais equipamentos requeridos, a produção de DMF, a quantidade de utilidades requeridas pela planta, o custo anual total do produto e o fluxo de caixa, respectivamente.

4.2. Estimação de custos

O procedimento geral de estimativa de custos de equipamentos é usar dados históricos para desenvolver correlações e aplicar fatores de correção tais como fator material (F_M), fator de condições (F_P) e fator de inflação (F_I). O custo de compra de um equipamento, às condições ambientes e usando aço carbono como material de construção, pode ser obtido pela equação 26:

$$\log CP^o = K_1 + K_2 \log(A) + K_3 [\log(A)]^2 \quad (26)$$

em que A é a capacidade ou parâmetro de tamanho do equipamento. Os dados para K_1 , K_2 e K_3 são dados em Turton et al. (2003) para cada tipo de equipamento.

4.2.1. Fator de material e condições

O fator de material será responsável pela correção do custo do equipamento em função do material (ex. aço inoxidável). Já o fator de condições corrige o custo do equipamento para valores mais severos de temperatura e pressão. Assim, conhecendo o custo de um equipamento em determinada condição operacional e de determinado material, pode-se calcular o custo do equipamento nas condições dadas utilizando os fatores de material e condições correspondentes. Turton et al. (2003) fornecem tais fatores nos Apêndices A2 e A3. Logo, o custo do equipamento é:

$$C_p = C_p^0 F_P F_M \quad (27)$$

4.2.2. Fator de inflação

O fator de inflação permite converter os dados históricos de custo de capital para o tempo no qual o equipamento está sendo adquirido. Tais índices são específicos para a indústria e são encontrados em gráficos ou tabelas.

Os índices mais comuns são “Marshall and Swift all-industry and process-industry equipment index”, “Engineering News-Record construction index”, “Nelson-Farrar refinery construction index”, “Chemical Engineering plant cost index” (CEPCI). Alguns são usados para estimar custos de equipamentos, outros aplicados especificamente à mão-de-obra, construção, materiais e outros campos.

Os índices “Marshall and Swift equipment cost index” e “Chemical Engineering plant cost index” são recomendados para estimativa de custo equipamentos de processo e investimento de planta química. Esses dois índices fornecem resultados similares (PETERS et al., 2003).

O índice CEPCI é composto pelos componentes e pesos mostrados na Tabela 22, onde se vê que os itens (a) e (c) possuem maior peso. Percebe-se também que devido ao fato de ser contabilizado custo de mão-de-obra e engenharia e estes variarem de modo diferente de país para

país, os índices de inflação calculados para os Estados Unidos devem ser usados com certa precaução em outros lugares, sendo que fornecem apenas uma estimativa mais ou menos precisa do custo dos equipamentos atualizados no tempo (TURTON, 2003). O periódico Chemical Engineering fornece o CEPCI mensalmente, além dos indicadores econômicos mencionados nesse trabalho.

Tabela 22 - Componentes do índice de inflação CEPCI

Componentes do índice	Peso do componente (%)
Equipamentos, maquinaria e suportes	
(a) equipamentos fabricados	37
(b) maquinário de processo	14
(c) tubulações, válvulas e conexões	20
(d) instrumentos e controle de processos	7
(e) bombas e compressores	7
(f) equipamentos e materiais elétricos	5
(g) suporte de estrutura, isolamento e pintura	10
	100 (61% do total)
Mão-de-obra de construção e instalação	22
Construções, materiais e mão-de-obra	7
Engenharia e supervisão	10
Total	100

Fonte: Turton (2003).

A Tabela 23 mostra valores para o Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) de 1996 a 2006. Esse índice foi usado neste trabalho.

Tabela 23 - Valores para “Chemical Engineering Plant Index” de 1996 a 2006 (1957-59=100)

Ano	“Chemical Engineering Cost Index”
1996	381,7
1999	390,6
2000	394,1
2001	394,3
2002	395,6
2003	402,0
2004	444,2
2005	468,2
2006	499,6
2010	575,0

Assim, conhecendo o custo de um equipamento num ano (cujo índice de inflação também seja conhecido), pode-se atualizar ao custo no tempo futuro utilizando o índice de inflação correspondente. Logo, o custo do equipamento no ano cujo índice de inflação é I_2 :

$$C_{p2} = C_p (I_2/I_1) \quad (28)$$

em que I_1 é o índice de inflação cujo custo do equipamento seja C_p .

4.2.3. Custos dos equipamentos

O cálculo dos custos de compra das bombas, dos aquecedores, dos reatores, da coluna de destilação, do condensador, do refeedor e das colunas de esgotamento foram estimados como descrito.

A estimativa do custo do aquecedor foi a partir do sítio <http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html>. Esse sítio provém de correlações de custo para todos os gráficos de custo presentes no livro de Peters et al. (2003). Todos os custos estimados no site mencionado estão baseados no CEPCI de janeiro de 2002 ($I_1 = 390,4$), então ele

foi mudado para o ano de 2009 cujo valor é igual a 575 (I_2). Assim, o custo é mostrado na Tabela 24. Observa-se que o custo dos trocadores de calor (por exemplo, E-105 e E-106) são bastante elevados comparados com os reatores de conversão CRV-100, CRV-101 e CRV-102. Isso é devido à falta das taxas de reação de frutose a HMF e de HMF a DMF na literatura, assim o custo dos reatores em relação aos trocadores de calor são subestimados.

Tabela 24 - Custo dos equipamentos

Número do equipamento	Tipo de equipamento	Especificação equipamento	Material de construção	Custo equipamento em US\$, CEPCI = 499,6
P-101	Bomba	Vazão: 4,97 m ³ /h	Aço carbono	3814
P-102	Bomba	Vazão: 0,92 m ³ /h	Aço carbono	2910
P-103	Bomba	Vazão: 0,864 m ³ /h	Aço inoxidável AISI 317	2898
P-104	Bomba	Vazão: 0,63 m ³ /h	Aço carbono	2845
P-105	Bomba	Vazão: 0,54 m ³ /h	Aço inoxidável AISI 317	2823
P-100	Bomba		Aço carbono	
E-102	Aquecedor	302, 5 KW	Aço carbono	64862
E-103	Aquecedor	160 KW	Aço inoxidável AISI 317	42107
E-104	Aquecedor	134 KW	Aço carbono	37333
E-105	Aquecedor	107 KW	Aço inoxidável AISI 317	320119
E-106	Aquecedor	8790	Aço carbono	637790
E-108	Aquecedor	100 KW	Aço inoxidável AISI 317	30610
E-100	Resfriador	Vazão água: 198 m ³ /h	Aço carbono	11421
E-101	Aquecedor	467 KW	Aço carbono	87085
CRV-102	Reator	10000 KW	Aço inoxidável AISI 317	2917722
CRV-100	Reator	344,75 KW	Aço carbono	22354
CRV-101	Reator	10000 KW	Aço carbono	2917722
T-100	Coluna de esgotamento	4 m de altura e 1m de diâmetro	Aço carbono	15003
T-101	Coluna de esgotamento	4 m de altura e 1m de diâmetro	Aço carbono	15003
T-102	Coluna de destilação	4 m de altura e 1m de diâmetro	Aço carbono	15003
Total				1609365

4.3. Capital fixo investido e capital de giro

O capital necessário para fornecer as instalações da planta e fábrica (área fabril) é chamado de capital fixo investido (FCI), enquanto que o capital necessário para a operação da planta é denominado capital de giro (WC). A soma do capital fixo investido e capital de giro é conhecido como investimento de capital total (TCI). O capital fixo pode ser subdividido em capital fixo investido de manufatura, também conhecido como custo direto e capital fixo investido de não-manufatura, também conhecido como custo indireto. A Tabela 25 apresenta as percentagens típicas para estimar o capital fixo investido baseado no custo de compra total dos equipamentos obtido no item 4.2. Pela Tabela 25 observa-se que 33% dos custos diretos são relacionados a equipamentos e 29% dos custos indiretos são relacionados a contingências.

Assim, o investimento de capital fixo e capital de giro, baseado no custo total de compra dos equipamentos foi de US\$ 7,575 milhões e US\$ 1,327 milhões.

4.4. Matérias-prima, insumos e mão-de-obra

As matérias-prima utilizadas no processo de produção de DMF foram água, ácido clorídrico, hidróxido de sódio, 1-butanol, cloreto de sódio e frutose.

A mão-de-obra necessária para a operação da planta de hidrólise é de três operários (padrão para processos contínuos) com 33 US\$/hora. Assim, o custo com mão-de-obra é de US\$/ano 0,885 milhões. A Tabela 26 mostra os custos de matéria-prima, preços, quantidade anual utilizada e o custo anual da matéria-prima requerida. Pela Tabela 26 observa-se que 62% dos custos dos insumos são relacionados à frutose.

4.5. Utilidades

As utilidades da planta de produção de DMF são água de resfriamento e água de processo. A Tabela 27 fornece um resumo das utilidades usadas.

Tabela 25 - Percentagens típicas para estimar o capital fixo investido baseado no custo de compra total dos equipamentos

	Fração do equipamento entregue			% escolhida (B)	Valor calculado (milhões US\$)
	Planta processamento sólido (A)	Planta processamento sólido-fluido (B)	Planta processamento fluido (C)		
Custos diretos					
Equipamento comprado					1,609
Equipamento entregue	0,10	0,10	0,10	0,10	0,1604 (33%)
Instalação equipamentos	0,45	0,39	0,47	0,39	0,6903 (13%)
Instrumentação e controle	0,18	0,26	0,36	0,26	0,460 (8,6%)
Tubulação (instalada)	0,16	0,31	0,68	0,31	0,548 (11%)
Instalações elétricas	0,10	0,10	0,11	0,10	0,177 (3,3%)
Construção civil	0,25	0,29	0,18	0,29	0,513 (9,6%)
Pátio e jardinagem	0,15	0,12	0,10	0,12	0,212 (4%)
Instalações dos serviços	0,40	0,55	0,70	0,55	0,973 (18,2%)
Totais custos diretos					5,345
Custos indiretos					
Engenharia e supervisão	0,33	0,32	0,33	0,32	0,566 (25%)
Despesas de construção	0,39	0,34	0,41	0,34	0,602 (27%)
Pagamentos com empreiteiras	0,04	0,04	0,04	0,04	0,071 (3%)
Taxa contrato	0,17	0,19	0,22	0,19	0,336 (15%)
Contingências	0,35	0,37	0,44	0,37	0,655 (29%)
Totais custos indiretos					2,23
Capital fixo investido					7,575
Capital giro	0,70	0,75	0,89	0,75	1,327
Investimento capital total					8,903

Tabela 26 - Preço e quantidades anuais de matérias-prima, produtos

Material	Classificação	Preço (US\$/kg)	Quantidade anual (milhões kg/ano)	Valor anual (milhões US\$/ano)
DMF	Produto	variável	2,217	0,88
Frutose	Matéria-prima	0,78 (variável)	2,484	1,94(62%)
Cloreto de sódio	Insumo	0,015	0,05	0,0007(0,02%)
Ácido clorídrico	Insumo	0,295	0,745	0,22(7,7%)
1-butanol	Insumo	1,72	0,431	0,7906(23%)
Água	Insumo	0,08	16,312	1,30(2,6%)
NaOH	Insumo	0,10	25	2,5(2,7%)
Hidrogênio	Insumo	10	0,13834	1,3834(1,4%)

Tabela 27 - Utilidades da planta de hidrólise ácida para a concentração de sólidos de 15%

Utilidade	Custo (US\$/m ³)	Quantidade anual requerida (milhões m ³ /ano)	Custo anual utilidade (milhões US\$/ano)
Água de resfriamento	0,17	1,6	0,557

Para o cálculo da água de resfriamento, utilizou-se a equação 29, a seguir.

$$Q = \dot{m} C_p \Delta T \quad (29)$$

Para Q = kW, Cp = 4,18 J/g°C e ΔT de 10°C (considerando que a água está disponível a 20°C e sai a 30°C), calculou-se a quantidade de água de resfriamento.

4.6. Custo anual total do produto

A Tabela 28 mostra os dados requeridos para calcular o custo total do produto (CTP), como o investimento de capital fixo, calculado no item 4.3, quantidades anuais de utilidades, matéria-prima e mão-de-obra, calculados nos itens 4.4 e 4.5, respectivamente. Pela Tabela 28 observa-se que 64% dos custos variáveis são relacionados à matéria-prima. Os itens restantes são fornecidos com os valores especificados.

Tabela 28 - Determinação do custo anual total do produto para a concentração de sólidos de 15%

Item (A)	Fator (B)	Base (C)	Custo base (milhões US\$/ano) (D)	Custo (milhões US\$/ano) (E)
1. Matéria-prima				4,204(64%)
2. Mão-de-obra (M)				0,885(14%)
3. Supervisão	0,15	de (2)	0,885	0,133(2%)
4. Utilidades				0,55(8,5%)
5. Manutenção e reparos (MR)	0,06	de FCI	1,407	0,46(7,1%)
6. Fornecedores	0,15	de (5)	0,084	0,07(1,1%)
7. Laboratório	0,15	de (2)	0,885	0,133(2%)
8. Royalties	0,01	de c _o	3,090	0,08(1,3%)
9. Catalisadores e solventes	0			2,5
Custos variáveis				6,536
10. Taxas (propriedades)	0,02	de FCI	1,407	0,156
11. Financiamento (juros)	0	de FCI	1,407	0
12. Seguro	0,01	de FCI	1,407	0,014
13. Aluguel	0		1,407	0,078
14. Depreciação		Calculado separadamente		
Custos fixos				0,233
15. Despesas gerais planta geral	0,6		1,102	0,891
16. Despesas gerais planta				0,661
17. Custo manufatura				7,660
18. Administração	0,2	de (2), (5)	1,102	0,297
19. Distribuição e vendas	0,05	de c _o	3,090	0,437
20. Pesquisa e desenvolvimento	0,04	de c _o	3,090	0,350
Despesas gerais				0,469
Custo total anual do produto sem depreciação = c _o				8,744

Assim, o custo do produto total foi determinado a partir da Tabela 28, segundo a equação:

$$ANUAL(CTP) = \frac{(A1) + (A2) + (A3) + (A4) + (A5) + (A6) + (A7) + (A8) + (A10) + (A11) + (A12) + (A13) + (A14) + (A15) + (A18)}{1 - B8 - B9 - B19 - B20}$$

$$ANUAL(CTP) = US\$ / ano 8,744 \text{ milhões} \quad (30)$$

A produção de DMF é de 2,217 milhões de kg/ano (92% recuperado). Assim, o custo de DMF é de US\$/kg 3,94.

4.7. Estudo da viabilidade técnica-econômica

O estudo para análise da viabilidade técnica-econômica consiste na montagem de um fluxo de caixa considerando os recursos necessários para a implantação e operação da planta de produção de DMF (despesas) e os recursos disponíveis para o pagamento destes custos (receitas).

O fluxo de caixa para é apresentado nos subitens a seguir. Percebe-se que o fluxo de caixa nos instantes (anos) -2, -1 e 0 corresponde ao investimento inicial, e, por ser uma saída, possui valor negativo.

4.7.1. Descrição dos termos usados na análise econômica

Para estabelecer o fluxo de caixa (receitas – custos), o investimento de capital total fixo, custos operacionais variáveis e fixos foram determinados nos itens 4.3, 4.4, 4.5, respectivamente. Algumas considerações foram tomadas, por necessidade de simplificar a análise econômica.

A taxa de imposto de renda, vida útil da planta, duração de construção e “start-up” entre outros parâmetros são mostrados na Tabela 29. Para essa análise esses parâmetros foram baseados em Peters et al. (2003). Com os dados disponíveis, foi possível elaborar um cronograma financeiro anual, das despesas e receitas da planta de produção de DMF, por todo o período de implantação e operação.

Tabela 29 - Parâmetros econômicos utilizados na análise econômica

Taxa inflação TPC, fração/ano	0,02
Taxa de imposto de renda	0,35
Taxa de desconto anual-composta, fração/ano	0,15
Vida útil	10 anos
Tempo de construção	3 anos
Taxa de inflação da construção	0,02

4.7.1.1. Anualização do capital fixo investido

Com base no capital fixo investido calculado no item 4.3, calculou-se o custo anual necessário, referente às despesas com a implantação. Assim, 15% do investimento fixo é gasto no ano que começa a estimativa (fim do ano -2), 35% no segundo ano (fim do ano -1), e 50% no terceiro ano (fim do ano 0). As quantidades são inflacionadas no começo de todos os anos depois da estimativa, pela taxa de inflação da construção. Supõe-se que todo o capital de giro está gasto no tempo 0. Os cálculos são mostrados abaixo.

Desta forma, o cálculo do custo anualizado, referente às despesas com a implantação no 1º período é:

- Capital fixo investido = -US\$ 7,575 milhões
- 15% do investimento é gasto no ano (-3)
- Taxa de inflação da construção: 0,02
- Valor anualizado para o ano 2 = $-7,575 \times 0,15 \times (1+0,02)^0 = -US\$ 1,14$ milhões

Dessa forma, para o 2º período:

- Capital fixo investido = -US\$ 7,575 milhões
- 35% do investimento é gasto no ano (-2)
- Taxa de inflação da construção: 0,02
- Valor anualizado para o ano 2 = $-7,575 \times 0,35 \times (1+0,02)^1 = -US\$ 2,70$ milhões

Dessa forma, para o 3º período:

- Capital fixo investido = -US\$ 7,575 milhões
- 50% do investimento é gasto no ano (-1)
- Taxa de inflação da construção: 0,02
- Valor anualizado para o ano 2 = $-7,575 \times 0,50 \times (1+0,02)^2 = -\text{US\$ } 3,94$ milhões

Os resultados são mostrados nas Tabelas 31 e 32.

4.7.1.2. Custo do “start-up”

O cálculo do custo do “start-up” foi estimado como 10% da soma dos custos anualizados no item 5.7.1.1. Assim, o custo do “start-up”, que é feito no primeiro ano (ano 1) é:

$$\text{Custo “start-up”} = 0,1 \times (-0,21 - 0,49 - 0,71) = -\text{US\$ } 0,14 \text{ milhões}$$

O custo do “start-up” é mostrado nas Tabelas 31 e 32.

4.7.1.3. Taxa de operação (fração da capacidade)

Neste trabalho, considerou-se que a planta de produção de DMF opera com 50% da capacidade no primeiro ano (ano 1), 90% da capacidade no segundo ano (ano 2), e a partir do terceiro ano (ano 3) até o décimo ano (ano 10) ela opera com sua capacidade total. As frações de capacidade são mostradas nas Tabelas 31 e 32.

4.7.1.4. Receitas (venda dos produtos)

Os recursos disponíveis para o pagamento dos custos são provenientes das vendas de DMF. As receitas com a venda de DMF são de US\$ 2,19 milhões para fração mássica de sólidos de 15%. As quantidades não são inflacionadas.

Desta forma, o cálculo das receitas, referente às vendas de DMF no 1º é:

- Vendas de DMF = US\$ 13,3 milhões
- Fração da capacidade = 0,5
- Ano = 1
- Receitas = $13,3 \times 0,5 \times (1+0,02)^{1+2} = \text{US\$ } 7$ milhões

Dessa forma, para o segundo ano (ano 2):

- Vendas de DMF= US\$ 13,3 milhões
- Fração da capacidade = 0,9
- Ano = 2
- Receitas = $13,3 \times 0,5 \times (1+0,02)^{2+2} = \text{US\$ } 11,97 \text{ milhões}$

Dessa forma, para o terceiro ano (ano 3):

- Vendas de DMF = US\$ 13,3 milhões
- Fração da capacidade = 1
- Ano = 3
- Receitas = $13,3 \times 1 \times (1+0,02)^{3+2} = \text{US\$ } 13,3 \text{ milhões}$

Dessa forma, para o quarto, quinto, sexto, sétimo, oitavo, nono e décimo ano o cálculo é análogo ao feito para o terceiro ano.

Os resultados são mostrados nas Tabelas 31 e 32.

4.7.1.5. Custo total anual do produto (depreciação não incluída)

O custo total anual do produto foi de US\$ 8,744 milhões. As quantidades são inflacionadas no começo de todos os anos, pela taxa de inflação do produto (TPC) que é igual 0,02.

Desta forma, o cálculo do custo do produto total anual no 1º ano para é:

- Custo total anual do produto = US\$ 8,744 milhões
- Custos variáveis = US\$ 6,536 milhões
- Fração da capacidade = 0,5
- Ano = 1
- Taxa de inflação do produto = 0,02
- Custo total anual do produto = $6,536 \times (1-0,5) - 8,744 \times (1+0,02)^{1+2} = - \text{US\$ } 5,81 \text{ milhões}$

Dessa forma, para o segundo ano (ano 2)

- Custo total anual do produto = US\$ 8,744 milhões
- Custos variáveis = US\$ 6,536 milhões
- Fração da capacidade = 0,9

- Ano = 2
- Taxa de inflação do produto = 0,02
- Custo total anual do produto = $6,536 \times (1-0,9) - 8,744 \times (1+0,02)^{2+2} = -$ US\$ 8,76 milhões

Dessa forma, para o terceiro ano (ano 3)

- Custo total anual do produto = US\$ 8,744 milhões
- Custos variáveis = US\$ 6,536 milhões
- Fração da capacidade = 1
- Ano = 3
- Taxa de inflação do produto = 0,02
- Custo total anual do produto = $6,536 \times (1-1) - 8,744 \times (1+0,02)^{3+2} = -$ US\$ 9,65 milhões

Logo, para o quarto, quinto, sexto, sétimo, oitavo, nono e décimo ano o cálculo é análogo ao feito para o terceiro ano. Os resultados são mostrados nas Tabelas 31 e 32.

4.7.1.6. Depreciação anual

O método de depreciação usado foi o “Modified Accelerated Cost Recovery System (MARCS)”. Peters et al. (2003) descrevem o método MARCS.

4.7.1.7. Lucro bruto anual

O lucro bruto anual é:

- Vendas anuais = US\$ 7 milhões
- Custo total do produto = US\$ 8,744 milhoes
- Custo do “start-up” (só no ano 1) = US\$ 5,81
- Depreciação anual = US\$ 1,56
- Lucro bruto anual = vendas anuais – anual TPC – custo “start-up” – depreciação anual
- Lucro bruto anual = $7 - 8,744 - 1,14 - 1,56 = -$ US\$1,49

Dessa forma, para o segundo ano (ano 2)

- Vendas anuais = US\$ 11,97 milhões
- Custo total do produto total = US\$ 8,76

- Depreciação anual = US\$ 2,49
- Lucro bruto anual = vendas anuais – anual TPC – depreciação anual
- Lucro bruto anual = $11,97 - 8,76 - 2,49 = \text{US\$ } 0,72$

Dessa forma, para o terceiro ano (ano 3)

- Vendas anuais = US\$ 13,30 milhões
- Custo total do produto total = US\$ -9,65
- Depreciação anual = US\$ 0,192
- Lucro bruto anual = vendas anuais – anual TPC – depreciação anual
- Lucro bruto anual = $13,3 - 9,65 - 0,192 = \text{US\$ } 2,15$

Logo, para o quarto, quinto, sexto, sétimo, oitavo, nono e décimo ano o cálculo é análogo ao feito para o terceiro ano.

Os resultados são mostrados nas Tabelas 31 e 32.

4.7.1.8. Lucro líquido anual

O lucro líquido anual no primeiro ano (ano 1) é:

- Lucro bruto anual = -US\$ 1,49
- Imposto de renda = 0,35

Como o lucro bruto anual é negativo, então não é possível incidir o imposto de renda.

Dessa forma, do segundo ano (ano 2) ao décimo ano (ano 10) observa-se que o lucro bruto anual é positivo. Os resultados são apresentados nas tabelas

Assim, para verificar a viabilidade econômica da planta de DMF as seguintes medidas de rentabilidade foram calculadas:

- retorno do investimento (%/ano)
- período de pagamento (anos)
- retorno líquido (milhões US\$)

O retorno do investimento, o período de pagamento e retorno líquido são medidas comumente usadas como uma avaliação rápida da rentabilidade. Essas medidas não consideram o valor do dinheiro no tempo.

As equações para o cálculo do retorno do investimento, período de pagamento e retorno líquido são representadas pelas equações 31, 32 e 33, respectivamente.

$$\text{retorno do investimento} = \frac{\text{lucro líquido anual}}{(\text{vida útil da planta}) \times (\text{investimento capital total})} \quad (31)$$

$$\text{período de pagamento} = \frac{(\text{capital fixo investido}) \times (\text{vida útil da planta})}{\text{fluxo de caixa operacional}} \quad (32)$$

$$\text{retorno líquido} = \frac{\text{lucro líquido anual}}{\text{vida útil da planta}} - (\text{investimento capital total}) \times (\text{taxa de desconto anual}) \quad (33)$$

Os resultados obtidos a partir das Tabelas 31 e 32 para os casos 1 e 2, respectivamente, são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Medidas de rentabilidade para o estudo de caso sem dobrar a vazão (primeiro caso)

Medidas rentabilidade	Primeiro caso
Retorno do investimento, %/ano	15,3
Período de pagamento, anos	3,6
Retorno líquido, milhões	0,02

Pelas medidas de rentabilidade mostradas na Tabela 30, a planta de DMF é viável economicamente, pois o padrão dessas medidas, ou seja, o mínimo estabelecido pelo mercado financeiro é de 15% para o retorno de investimento, 3,6 anos para o período de pagamento e 0 para o retorno líquido (PETERS et al., 2003).

Portanto, o preço de venda de DMF de 6,15 U\$/kg e uma produção anual de 2,217 milhões de kg a planta torna-se viável como mostrado na Tabela 30. No entanto, esse preço é um

pouco elevado em relação ao etanol da cana-de-açúcar (0,27 U\$/kg), o etanol de beterraba na Europa (0,98 U\$/kg), o etanol do milho (0,35 U\$/kg).

4.8. Análise de sensibilidade paramétrica

A análise de sensibilidade da planta procura mostrar os impactos no preço e no custo do produto. Para isso as variáveis que foram mudadas foram o preço da frutose e a conversão da reação de frutose a HMF. A conversão da reação de HMF a DMF não foi alterada, uma vez que essa foi assumida ser 100%. Porém, se dobrarmos a vazão das matérias-primas, das utilidades e de DMF, os valores são recalculados. Assim, a análise econômica é feita novamente.

Como a vazão de alimentação das matérias-primas dobra, água de resfriamento, de DMF também dobram. No entanto, o custo total dos equipamentos não dobra, segundo a equação (34).

$$\frac{\text{Custo planta (dobrada)}}{\text{custo planta}} = \left[\frac{\text{fator A}}{\text{fator B}} \right]^n \Rightarrow \text{custo planta (dobrada)} = \text{custo planta} [2]^{0,6} \quad (34)$$

$$\text{custo planta (dobrada)} = \text{custo planta} \times 1,5$$

O valor de n para vários equipamentos é em torno de 0,6 o que é conhecido como **regra seis décimos**. Ou seja, o custo total dos equipamentos aumenta por um fator de 1,5 para uma planta dobrada. Como a conversão foi alterada no reator de conversão (CRV-100) as cargas térmicas dos trocadores bem como as potências das bombas não tiveram um aumento significativo. Assim, o custo dos equipamentos não teve alteração significativa com o aumento da conversão no reator CRV-100 uma vez que essa última não alterou de forma significativa os parâmetros para a estimativa de custo dos principais equipamentos do processo.

Logo, o capital fixo investido, o custo do “start-up”, a taxa de operação anual e os fatores de depreciação não mudam. As receitas, custo total anual do produto, o lucro bruto anual, o lucro líquido anual e o fluxo de caixa operacional são recalculados seguindo os mesmos procedimentos dos itens 4.7.1.4, 4.7.1.5, 4.7.1.7, 4.7.1.8 e 4.7.1.9, respectivamente. Logo, os resultados do fluxo de caixa para o caso 1 (N= 12) e caso 2 (N = 30), são apresentados nas Tabelas 31 e 32.

Tabela 31 - Fluxo de caixa para N = 12

ano	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
terra, 10 ⁶ \$		0,00	0,00	0,00										0,00
investimento capital fixo, 10 ⁶ \$		-1,70	-4,06	-5,91										
Capital de giro, 10 ⁶ \$ (see notes)				-2,05										2,05
Investimento capital total, 10 ⁶ \$		-1,70	-4,06	-7,96										
investimento anual, 10 ⁶ \$					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Start-up cost, 10 ⁶ \$					-1,17									
taxa operacional/fração capac.					0,50	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
vendas anuais, 10 ⁶ \$					11	19,95	22,17	22,17	22,17	22,17	22,17	22,17	22,17	22,17
custo total anual produto, 10 ⁶ \$					-9,40	-14,62	-16,20	-16,52	-16,85	-17,19	-17,53	-17,88	-18,24	-18,60
fator depreciação anual, 1/ano					0,20	0,320	0,192	0,115	0,115	0,058				
depreciação anual, 10 ⁶ \$/ano					2,33	3,73	2,24	1,34	1,34	0,67				
lucro bruto anual, 10 ⁶ \$					-1,82	1,60	3,73	4,31	3,98	4,31	4,64	4,29	3,93	3,57
lucro líquido anual, 10 ⁶ \$					-1,82	1,04	2,43	2,80	2,58	2,80	3,02	2,79	2,55	2,32
fluxo caixa operacional anual, 10 ⁶ \$					0,52	4,77	4,67	4,14	3,93	3,47	3,02	2,79	2,55	2,32
fluxo de caixa total anual, 10 ⁶ \$	0,00	-1,70	-4,06	-7,96	0,52	4,77	4,67	4,14	3,93	3,47	3,02	2,79	2,55	2,32

Tabela 32 - Fluxo de caixa para N = 30

ano	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
terra, 10 ⁶ \$ (see notes)		0,00	0,00	0,00										0,00
investimento capital fixo, 10 ⁶ \$		-3,30	-7,84	-11,43										
Capital de giro, 10 ⁶ \$ (see notes)				-3,95										3,95
investimento capital total, 10 ⁶ \$		-3,30	-7,84	-15,38										
investimento anual, 10 ⁶ \$					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Start-up cost, 10 ⁶ \$					-2,26									
taxa operacional/fração capac.					0,50	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
vendas anuais, 10 ⁶ \$					27	47,89	53,21	53,21	53,21	53,21	53,21	53,21	53,21	53,21
custo total anual produto, 10 ⁶ \$					-23,12	-37,28	-41,52	-42,35	-43,20	-44,06	-44,95	-45,84	-46,76	-47,70
fator depreciação anual, 1/ano					0,20	0,320	0,192	0,115	0,115	0,058				
depreciação anual, 10 ⁶ \$/ano					4,51	7,22	4,33	2,60	2,60	1,30				
lucro bruto anual, 10 ⁶ \$					-3,28	3,38	7,35	8,25	7,41	7,84	8,26	7,36	6,45	5,51
lucro líquido anual, 10 ⁶ \$					-3,28	2,20	4,78	5,37	4,81	5,10	5,37	4,79	4,19	3,58
fluxo caixa operacional anual, 10 ⁶ \$					1,23	9,42	9,11	7,97	7,41	6,40	5,37	4,79	4,19	3,58
fluxo de caixa total anual, 10 ⁶ \$	0,00	-3,30	-7,84	-15,38	1,23	9,42	9,11	7,97	7,41	6,40	5,37	4,79	4,19	3,58

Tabela 33 - Medidas de rentabilidade para o estudo de caso sem dobrar a vazão (primeiro caso)

Medidas rentabilidade	Primeiro caso
Retorno do investimento, %, ano	13,9
Período de pagamento, anos	3,8
Retorno líquido, milhões	-0,29

Observa-se pelas Tabelas 34, 35 e 36 que o preço de venda e o custo de produção de DMF diminuem bastante, através do aumento da conversão de frutose a HMF e da diminuição do preço da frutose, o que viabiliza sua produção para ser usado como biocombustível. Esse método de dobrar as quantidades de matérias-primas, utilidades e outros componentes foi feito para N=12, N=30 e N=70. Para esse último fator de escala foi encontrado um valor de venda de DMF igual a 2,55 US\$/kg. Um preço razoável para um biocombustível na sua fase de desenvolvimento. Assim, nessas condições a planta de produção de DMF seria viável economicamente. O reciclo de butanol é outra variável que afeta a lucratividade da planta, uma vez que seu preço é o mais elevado em relação às outras matérias-primas usadas no processo de produção de DMF. Assim, na planta reciclou-se o 1-butanol recuperado da T-102. O preço e o custo de DMF para os fatores de escala N = 1 (planta padrão utilizada na simulação), N=12 e N=30 são apresentados nas Tabelas 34, 35 e 36, respectivamente. Foram estabelecidas medidas de rentabilidade mínimas requeridas pelo mercado de acordo com a Tabela 30 para o cálculo do preço de venda e custo de DMF.

Tabela 34 - Preço de venda de DMF/custo (US\$/kg) de DMF para várias conversões no reator CRV-100 e vários preços de frutose (planta padrão utilizada na simulação)

	Conversão (75%)	Conversão (80%)	Conversão (85%)
Preço frutose (0,78 US\$/kg)	6/3,94	5,9/3,83	5,8/3,75
Preço frutose (0,50 US\$/kg)	5,7/3,59	5,6/3,49	5,4/3,42
Preço frutose (0,10 US\$/kg)	5,2/3,10	5/3,00	4,9/2,94

Tabela 35 - Preço de venda de DMF/custo (US\$/kg) de DMF para várias conversões no reator CRV-100 e vários preços de frutose (fator de escala de 12)

	Conversão (75%)	Conversão (80%)	Conversão (85%)
Preço frutose (0,78 US\$/kg)	3,70/2,68	3,6/2,59	3,52/2,54
Preço frutose (0,50 US\$/kg)	3,3/2,33	3,2/2,26	3,13/2,22
Preço frutose (0,10 US\$/kg)	2,7/1,83	2,63/1,78	2,58/1,74

Tabela 36 - Preço de venda de DMF/custo (US\$/kg) de DMF para várias conversões no reator CRV-100 e vários preços de frutose (fator de escala de 30)

	Conversão (75%)	Conversão (80%)	Conversão (85%)
Preço frutose (0,78 US\$/kg)	2,68/1,95	2,6/1,89	2,55/1,85
Preço frutose (0,50 US\$/kg)	2,27/1,60	2,2/1,56	2,15/1,52
Preço frutose (0,10 US\$/kg)	1,68/1,10	1,63/1,07	1,6/1,05

5. CONCLUSÃO

Atualmente, nessa constante busca de tecnologias que viabilizem econômica e sustentavelmente biocombustíveis, Leshkov et al. (2007) trazem um processo para a produção de DMF a partir da glicose ou da frutose. A partir do diagrama esquemático em Leshkov et al. (2007) foi desenvolvido o diagrama de fluxo de processos (PFD) no simulador de processos comercial UNISImTM. Para isso foi feito um estudo termodinâmico do processo, a fim de determinar qual modelo de equilíbrio de fases seria adequado para representar o sistema. No sistema estudado tem-se o cloreto de sódio que afeta o equilíbrio de fases. Nesse trabalho, considerou o sal como molécula simples, não dissociada, ao invés de íons carregados distribuídos na solução. Isso possibilitou o uso do modelo UNIQUAC. O próximo passo foi estimar os parâmetros de interação binários do modelo escolhido a partir dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido encontrados na literatura. Com esses parâmetros simulou-se o processo de produção de DMF. O simulador predisse duas fases líquidas após o reator CRV-102. Foi desenvolvido um processo de separação da água do butanol e de butanol do DMF. Em relação à análise econômica, a aplicação prática demonstrada nos subitens 4.7.1.1, 4.7.1.2, 4.7.1.3, 4.7.1.4, 4.7.1.5, 4.7.1.6, 4.7.1.7, 4.7.1.8 e 4.7.1.9, ilustram formas práticas e rápidas para estimar custos, aplicando recursos da matemática financeira para aproximá-los dos valores reais necessários. Assim, uma condição operacional conservadora do processo de produção de DMF após a avaliação econômica foi: 155 milhões de kg de DMF anualmente. O investimento de capital fixo estimado foi de US\$ 96 milhões e de equipamento foi de US\$ 20,6 milhões. Nessa condição o preço de venda de DMF sai a 2,6 US\$/kg e o custo a 1,89 US\$/kg. A melhoria nas condições reacionais, no processo de separação, na integração energética da planta são algumas alternativas que podem ser exploradas, a fim de tornar o processo viável economicamente.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

- Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor para os componentes envolvidos no processo estudado.
- Integração energética da planta de produção de DMF a partir da frutose.
- Estudo da cinética de transformação de frutose a HMF e de HMF a DMF.

- Avaliar o processo a partir de xarope invertido de sacarose.
- Melhorar a conversão de frutose a HMF; na produção de etanol 91% dos açúcares redutores totais são convertidos.
- Otimizar a recuperação/reciclo de solvente.
- Otimizar a destilação (ou revisar as operações unitárias) para a separação do DMF do butanol (92%).
- Otimizar o reciclo de água.
- Testar outro solvente, o butanol é muito caro; poderia utilizar um hidrocarboneto (ciclo-hexano, hexano) ou o 2 etil-hexanol, entre outros.
- Validação da simulação com os dados experimentais da literatura, depois que a licença para a extensão que fornece diagramas de equilíbrio for adquirida para o software UNISImTM.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABED, Y.; GABAS, N.; DELIA, M.L.; BOUNAHMIDI, T. **Fluid Phase Equilib.**, v. 73, p. 175, 1992.
- ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE J.**, v. 21, p. 116-128, 1975.
- AZNAR, M. **Equilíbrio líquido-vapor de sistemas com eletrólitos via contribuição de grupo**. 1996. 124 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- BHOSALE, S.H.; RAO, M.B.; DESHPANDE, V.V. Molecular and industrial aspects of glucose isomerase. **Microb. Rev.**, v. 60, n. 2, p. 280-300, June 1996.
- BUCK, A.W. High fructose corn syrup. In: NABORS, L.; O'BRIEN, A. (Eds.). **Alternative sweeteners**. New York: Marcel Dekker, 2001. p. 391.
- BURKERT, C.A.V. **Separação de glucose, frutose, oligossacarídeos e dextrana utilizando zeólitas**. 2003. 159 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- CATTÉ, M.; DUSSAP, C.G.; ACHARD, C.; GROS, J.B. Excess properties and solid-liquid equilibria for aqueous solutions of sugars using a UNIQUAC model. **Fluid Phase Equilib.**, v. 96, p. 33-50, 1994.
- CEZÁRIO, G.L.; FILHO, R.; MARIANO, A.P. Projeto e avaliação energética do sistema de destilação de uma planta de fermentação extrativa para a produção de biobutanol. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICAMP, 17, 2009, Campinas. **Anais...** Campinas: UNICAMP, 2009.
- CHEN, C.C.; BOSTON, J.F.; EVANS, L.B. Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. **AIChE J.**, v. 28, p. 588-596, 1982.
- CHEN, C.C.; EVANS, L.B. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. **AIChE J.**, v. 32, p. 444-454, 1986.
- CHUANG, L.; TOLEDO, R.T. Predicting the water activity of multicomponent systems from water sorption isotherms of individual components. **J. Food Sci.**, v. 41, p. 922, 1976.
- COULON, D.; GIRARDIN, M.; ENGASSER, J.M.; GHOUL, M. Investigation of key parameters of fructose oleate enzymatic synthesis catalysed by an immobilized lipase. **Ind. Crops Prod.**, v. 6, p. 375, 1997.

DEBYE, P.; HUCKEL, E. Zur theorie der elektrolyte. **Phys. Z.**, v. 24, p. 185-206, 1923.

DEHN, W.M. Comparative solubilities in water, in pyridine and in aqueous pyridine. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 39, p. 1399, 1917.

DOUGLAS, J.M. **Conceptual design of chemical processes**. New York: McGraw-Hill, 1998. 601 p.

FERREIRA, O.; BRIGNOLE, E.A.; MACEDO, E.A. Phase equilibria in sugar solutions using the A-UNIFAC model. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 6212-6222, 2003.

FESTEL, G.W. Biofuels - economic aspects. **Chem. Eng. Tech.**, v. 31, n. 5, p. 715-720, May 2008.

FOWLER, R.H.; GUGGENHEIM, E.A. **Statistical thermodynamics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1949.

FREDENSLUND, A.A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-liquid using UNIFAC**. Amsterdam: Elsevier, 1977.

FROHLING, G.; LUDZAY, J. Forschungber. **Dtsch. Wiss. Ges. Erdoel, Erdgas, Kohle**, v. 583, 2002.

HANOVER, L.M. In: SCHENCK, F.W.; HEBEDA, R.E. (Eds.). **Starch hydrolysis products**. New York: VCH Publishers, 1992.

HARMSSEN, G.J. Industrial best practices of conceptual process design. **Chem. Eng. Proc.**, v. 43, p. 677-681, 2004.

JACKSON, R.F.; SILSBEE, C.G.; PROFITT, M.J. A method for manufacture of levulose. **Ind. Eng. Chem.**, v. 16, p. 1250, 1924.

KAJIWARA, K.; FRANKS, F. Solubilities in the ternary system alkali metal halide-glucose-water. **J. Sol. Chem.**, v. 33, n. 2, p. 157-167, February 2004.

KAZI, F.K.; PATEL, A.D.; SERRANO-RUIZ, J.C.; DUMESIC, J.A.; ANEX, R.P. Techno-economic analysis of Dimethylfuran (DMF) and Hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes. **Chemical Engineering Journal**, 2010.

LARSEN, B.L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.A. A modified group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 26, p. 2274-2286, 1987.

LE MAGUER, M. Physical chemistry of foods. In: SCHWARTZBERG, H.G.; HARTEL, R.W. (Eds.). **Thermodynamics and vapor-liquid equilibria**. New York: Marcel Dekker, 1992. p. 1.

LERICI, C.R.; PIVA, M.; ROSA, M.D. Water activity and freezing point depression of aqueous solutions and liquid foods. **J. Food Sci.**, v. 48, p. 1667, 1983.

LESHKOV, Y.R.; BARRETT, C.J.; LIU, Z.Y.; DUMESIC, J.A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. **Nature**, v. 447, p. 982-986, June 2007.

LI, Z.; TANG, Y.; LIU, Y.; LI, Y. Salting effect in partilly miscible systems of n-butanol- water and butanone-water. 1. Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data. **Fluid Phase Equilib.**, v. 103, p. 143-153, 1995.

MACEDO, E.A. Solubility of amino acids, sugars, and proteins. **P. Appl. Chem.**, v. 77, n. 3, p. 559-568, 2005.

MACEDO, E.A.; PERES, A.M. Phase equilibria of D-glucose and sucrose in mixed solvent mixtures: comparison of UNIQUAC - based models. **Carb. Res.**, v. 303, p. 135-151, 1997.

MACEDO, E.A.; PERES, A.M. Thermodynamics properties of sugars in aqueous solutions: correlation and prediction using a modified UNIQUAC model. **Fluid Phase Equilib.**, v. 123, p. 71-95, 1996.

MACEDO, I.C.; NOGUEIRA, L.A.H. Avaliação da expansão da produção de etanol no Brasil. **Cadernos do Núcleo de Assuntos Estratégicos**, seção 2, p. 141, 2005.

MARINHO, R.L.A. **Equilíbrio líquido-líquido na presença de eletrólitos**. 1991. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA.

MARINHO, R.L.A.; D'ÁVILA, S.G. Equilíbrio líquido-líquido dos sistemas caprolactama-benzeno-água e caprolactama-benzeno-água-sulfato de amônia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 9, 1992. **Anais...** 1992. v. 3, p. 511-520.

MOCK, B.; EVANS, L.B.; CHEN, C.C. Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems. **AIChE J.**, v. 32, p. 1655-1664, 1986.

MONTAÑES, F.; OLANO, A.; IBÁÑEZ, E.; FORNARI, T. Modeling solubilities of sugars in alcohols based on original experimental data. **AIChE J.**, v. 53, p. 2411-2418, 2007.

MOYE, C.J. Nonaqueous solvents for carbohydrates. **Carb. Chem.**, v. 27, p. 85, 1952.

MULLIN, J.W. **Crystallization**. 2.ed. Butterworths, London, 1972.

NEIDLEMAN, S.L.; AMON JR., D.W.F.; GEIGERT, C.J. **Process for the production of fructose**. Berkeley, CA: Cetus Corporation, 1981.

OSBERGER, T.F. Crystalline fructose. In: NABORS, L.O.; GELARDI, R.C. **Alternative sweeteners**. New York: Marcel Dekker, 1991. p. 219-246.

OUARNE, F.; ALAIN, G.; LAPOUJADE, P. **Method and equipment for producing fruit sugar syrups having high fructose content**. Institut National Sciences Appliquées e Nutritis, 2008.

PERES, A.M. **Equilíbrio sólido-líquido em misturas contendo açúcares**. 1998. Tese (Doutorado) – Universidade do Porto, Porto, Portugal.

PESSOA, F.L.P. **Equilíbrio de fases em misturas reativas**. 1992. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

PESSOA, F.L.P.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, AA. Calculation of vapor-liquid equilibria in water/sulfuric acid/sulphate salt systems using a revised extended UNIQUAC equation. In: EQUIFASE, 3, 1992, Oaxaca. **Proceedings...** Oaxaca, 1992. p. 345-354.

PETERS, M.S.; TIMMERHAUS, K.D.; WEST, R.E.W. **Plant design and economics for chemical engineers**. 5.ed. New York: McGraw-Hill, 2003. 988 p.

PINHO, S.P.; MACEDO, E.A. Representation of salt solubility in mixed solvents: a comparison of thermodynamic models. **Fluid Phase Equilib.**, v. 116, n. 1/2, p. 209-216, 1996.

PITZER, K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equation. **J. Phys. Chem.**, v. 77, p. 268-277, 1973.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 2.ed. New York: Prentice-Hall, 1986.

QURESHI, N.; HUGHES, S.; MADDON, I.S.; COTTA, M.A. Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption. **Bioproc. Biosys. Eng.**, v. 27, p. 215-222, 2005.

REBER, L.A.; McNABB, W.M.; LUCASSE, W.W. The effect of salts on the mutual miscibility of normal butyl alcohol and water. **J. Phys. Chem.**, v. 46, n. 500, p. 500-515, 1942.

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

RUEGG, M.; BLANC, B. The water activity of honey and real sugar solutions. **Lebensm.-Wiss.-Technology**, v. 14, p. 1, 1981.

SALEH, A.M.; EBIAN, A.R.; ETMAN, M.A. Solubilization of water by hydrotropic salts. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 75, n. 7, p. 644-647, July 1986.

SANTIS, R.; MARRELLI, L.; MUSCETTA, P.N. Influence of temperature on the liquid-liquid equilibrium of the water-n butyl alcohol-sodium chloride system. **J. Chem. Eng. Data**, v. 21, n. 3, p. 324-327, 1976b.

SANTIS, R.; MARRELLI, L.; MUSCETTA, P.N. Liquid-liquid equilibria in water-aliphatic alcohol systems in the presence of sodium chloride. **Chem. Eng. J.**, v. 11, p. 207-214, 1976a.

SCHAUB, G.; VETTER, A. Biofuels for automobiles: an overview. **Chem. Eng. Tech.**, v. 31, n. 5, p. 721-729, May 2008.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 5.ed. São Paulo: LTC, 2000.

STEPHEN, H.; STEPHEN, T. **Solubilities of inorganic and organic compounds**. New York: Macmillan, 1963. v. 1.

THOMSEN, K.; ILIUTA, M.C.; RASMUSSEN, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. **Chem. Eng. Sci.**, v. 59, p. 3631-3647, 2004.

TURTON, R.; BAILIE, R.C.; WHITING, W.B.; SHAUWITZ, J.A. **Analysis, synthesis, and design of chemical processes**. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

VASÁTKO, J.; SMELÍK, A. Solubility of anhydrous β -D – fructose in water. **Chemiké Zvesti**, v. 21, p. 736-738, 1967.

VUILLEMIER, S. Prospects for HFS and high intensity sweeteners. **Int. Sug. J.**, v. 99, n. 1186, p. 512-514, 1997.

WHITE, J.S.; OSBERGER, T.F. Crystalline fructose. In: NABORS, L.; O'BRIEN, A. (Eds.). **Alternative sweeteners**. New York: Marcel Dekker, 2001. p. 367.

YOUNG, F.E. D-glucose-water phase diagram. **J. Phys. Chem.**, v. 61, p. 616, 1957.

YOUNG, F.E.; JONES, F.T. Sucrose hydrates. The sucrose - water phase diagram. **J. Phys. Chem.**, v. 53, p. 1334, 1949.

YOUNG, F.E.; JONES, F.T.; LEWIS, H.J. D-fructose-water phase diagram. **J. Phys. Chem.**, v. 53, p. 1093, 1952.

ZHONG, S.; DANIEL, R.; XU, H.; ZHANG, J.; TURNER, D.; WYSZYNSKI, M.L.; RICHARDS, P. Combustion and emissions of 2,5 dimethylfuran in a direct-injection spark-ignition engine. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2891-2899, 2010.