



# ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ETANOL SUPER- CRÍTICO

André Felipe Ferreira de Souza

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.

**Julho de 2010**

# ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ETANOL SUPERCRÍTICO

*André Felipe Ferreira de Souza*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Prof. Carlos Augusto Guimarães  
Perlingeiro, D. Sc.

---

Reinaldo Coelho Mirre, M. Sc.

---

Alcides Ricardo Gomes de Oliveira, M Sc.

Orientado por:

---

Prof. Fernando Luiz Pellegrini  
Pessoa, D. Sc.

---

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2010

Ferreira de Souza, André Felipe.

Estudo do Processo de Produção de Biodiesel a Partir de Etanol Supercrítico, /André Felipe Ferreira de Souza. Rio de Janeiro: UFRJ, EQ, 2010.

xii,120 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010.

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Pedro Wagner de Carvalho Falcão.

1. Produção de Biodiesel. 2. Alcoólise Supercrítica. 3. Simulação de Processos. 4. Análise Econômica. 5. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 6. Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc. e Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc. I. Título.

*“Eu tenho uma porção de coisas grandes para conquistar e eu não posso ficar aí parado”*  
(Raul Seixas).

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Cláudio Cardoso de Souza e Rejane Ferreira de Souza, que foram o começo e garantem a finalidade de tudo em minha vida.

Aos amigos companheiros de Engenharia Química, e orientadores nas horas vagas, Mateus Soares, Vitor Lopes, Igor Ribeiro, Aldir Costa e Cauê Costa.

Expresso aqui também minha gratidão pela orientação e paciência de Pedro Falcão e Fernando Pellegrini e também a todos integrantes do GIPQ que de uma forma ou de outra contribuíram para o meu enriquecimento científico e social.

Não posso deixar de agradecer a presença e disponibilidade de Reinaldo Mirre, Alcides Ricardo e Prof. Carlos Augusto Perlingeiro, integrantes da banca examinadora.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ETANOL SUPERCRÍTICO**

André Felipe Ferreira de Souza

Julho, 2010

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.

Um dos principais obstáculos a plena inserção do biodiesel na matriz energética mundial se deve ao elevado custo do óleo vegetal virgem utilizado como matéria-prima. Processos mais flexíveis em relação ao tipo de matéria-prima empregada e que apresentam maior simplicidade do ponto de vista do processo industrial são vistos como alternativas promissoras ao processo convencional de produção de biodiesel, no sentido de reduzir seus custos de produção.

Neste trabalho foi realizada uma avaliação técnico-econômica preliminar do processo não catalítico de transesterificação de óleo de girassol em etanol supercrítico, de modo a averiguar sua viabilidade em escala industrial. Através da simulação do fluxograma de processo proposto conclui-se que tal processo é tecnicamente viável e capaz de produzir biodiesel e glicerina com elevado grau de pureza (99,2% e 99,7% em massa, respectivamente). Por outro lado, a análise econômica preliminar baseada no critério *Venture Profit* revelou que devido ao elevado custo do óleo de girassol virgem o processo *a priori* é inviável economicamente.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 – O desafio da redução do custo na produção de biodiesel .....	3
1.2 – Objetivos .....	5
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
2.1 – Origem e importância da utilização de biocombustíveis .....	7
2.2 – Evolução dos Biocombustíveis (Cenário Nacional) .....	9
2.2.1 – Etanol .....	10
2.2.2 – Biodiesel.....	14
2.3 – Concepção Técnica .....	16
2.4 – Matérias-primas para a produção de Biodiesel.....	21
2.4.1 – Triglicerídeos .....	21
2.4.2 – Álcool.....	26
2.5 – Tecnologias de produção de biodiesel .....	30
2.5.1 – Revisão Bibliográfica: Alcoólise Básica Homogênea .....	31
2.5.2 – Alcoólise Supercrítica .....	34
2.5.2.1 – Fluidos Supercríticos.....	34
2.5.2.2 – Revisão Bibliográfica: Alcoólise Supercrítica .....	35
CAPÍTULO 3 METODOLOGIA.....	39
3.1 – Análise cinética da transesterificação .....	39
3.2 – Simulação e Dimensionamento do Processo .....	46
3.2.1 – Definição dos Componentes.....	47
3.2.2 – Definição do Modelo Termodinâmico .....	51
3.3 – Análise Econômica .....	52

3.3.1 – Custo do Processo .....	54
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1 – Análise cinética da transesterificação .....	58
4.2 – Simulação do Processo .....	63
4.2.1 – Definição dos Componentes.....	63
4.2.2 – Modelos Termodinâmicos.....	64
4.2.3 – Capacidade da Planta .....	65
4.3 – Descrição do fluxograma de processo .....	65
4.3.1 – Etanólise .....	65
4.3.2 – Recuperação do Etanol.....	68
4.3.3 – Purificação de Biodiesel.....	69
4.3.4 – Comentários .....	70
4.4 – Dimensionamento dos equipamentos .....	71
4.4.1 – Reator .....	71
4.4.2 – Trocadores de Calor e Bombas .....	75
4.4.3 – Decantador e Colunas de Destilação.....	77
4.5 – Avaliação Econômica .....	77
4.5.1 – Custo dos Principais Equipamentos de Processo .....	78
4.5.2 – Custos de Produção, Receita e Análise de Lucro.....	81
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	87
CAPÍTULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	89
ANEXO I MEMÓRIA DE CÁLCULO: AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS AO MODELO CINÉTICO PROPOSTO.....	94
ANEXO II MEMÓRIA DE CÁLCULO: DIMENSIONAMENTO DOS REATORES.....	101



ANEXO III EQUAÇÕES DE CUSTO DE EQUIPAMENTOS e PREMISSAS PARA OS CÁLCULOS .....	105
ANEXO IV MEMÓRIA DE CÁLCULO: ANÁLISE ECONÔMICA .....	113
ANEXO V PREÇO PARA INSUMOS E PRODUTOS DO PROCESSO .....	118

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Dados históricos e Projeção da concentração de CO <sub>2</sub> na atmosfera global. Fonte: Scientific American (2006) .....	8
<b>Figura 2</b> – Razão entre oferta e demanda de energia para etanol produzido a partir de diversas matérias-primas. (Adaptado de <a href="http://www.eq.ufrj.br">http://www.eq.ufrj.br</a> ) .....	11
<b>Figura 3</b> – Evolução da produção interna de etanol no período de 1999 a 2008 <sup>2</sup> .....	12
<b>Figura 4</b> – Infraestrutura da produção de etanol no Brasil. (Adaptado: <a href="http://www.eq.ufrj.br">http://www.eq.ufrj.br</a> ) .....	13
<b>Figura 5</b> – Cartograma da Infraestrutura da produção de etanol no Brasil. (Adaptado) <sup>1</sup> .....	16
<b>Figura 6</b> – Estrutura química de Triglicerídeos e Ácidos e Graxos .....	17
<b>Figura 7</b> – Reação de transesterificação de triglicerídeo e álcool para formação de Biodiesel e Glicerol .....	20
<b>Figura 8</b> – Reação de esterificação de ácidos graxos livres e álcool para formação de Biodiesel .....	20
<b>Figura 9</b> – Potencialidade brasileira para produção de óleos vegetais. (Adaptado: <a href="http://www.biodieselbr.com">http://www.biodieselbr.com</a> ) .....	23
<b>Figura 10</b> – Área e produção de girassol em 2003 e o potencial brasileiro para essa cultura. (Adaptado) <sup>4</sup> .....	26
<b>Figura 11</b> – Importação brasileira de metanol ao longo da 1 <sup>o</sup> década do século XXI <sup>5</sup> .....	28
<b>Figura 12</b> – Importação brasileira de etanol ao longo da 1 <sup>o</sup> década do século XXI <sup>5</sup> .....	29
<b>Figura 13</b> – Reação paralela de saponificação de ácidos graxos livres.....	32
<b>Figura 14</b> – Reação paralela de hidrólise de triglicerídeos.....	32
<b>Figura 15</b> – Reações envolvidas na alcoólise supercrítica. ....	36
<b>Figura 16</b> – Reação de transesterificação em 3 etapas. ....	40
<b>Figura 17</b> – Valor de conversão estimado pelo modelo cinético desenvolvido <i>versus</i> o valor experimental. Minimize “Quasi-Newton” (Δ). Genfit “Levenberg Marquardt” (◇). ....	61

<b>Figura 18</b> – Modelos cinéticos de conversão. ....	62
<b>Figura 19</b> – Processo de Etanólise Supercrítica. ....	66
<b>Figura 20</b> – Conversão em função do volume do reator. ....	74
<b>Figura 21</b> – Contribuição dos custos dos principais equipamentos no investimento total com <i>ISBL</i> . ....	80
<b>Figura 22</b> – Contribuição dos diversos investimentos em relação ao capital total de investimento. ....	80
<b>Figura 23</b> – Custos de produção e receita do processo de produção de biodiesel.....	83
<b>Figura 24</b> – Preço mínimo necessário de venda do biodiesel para a viabilidade do processo.	84
<b>Figura 25</b> – Comportamento Econômico para os Cenários I, II, III e IV.....	85

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Composição mássica média do Óleo de Soja cru. ....	16
<b>Tabela 2</b> – Cadeias de Ácidos Graxos comumente encontradas na composição de óleo vegetais e gorduras .....	18
<b>Tabela 3</b> – Principais matérias-primas para a produção de biodiesel.....	21
<b>Tabela 4</b> – Valores médios do teor de óleo em diversas oleaginosas. (Adaptado) <sup>4</sup> .....	25
<b>Tabela 5</b> – Vantagens do emprego do etanol como matéria-prima para a produção de biodiesel.....	29
<b>Tabela 6</b> – Composição do óleo de girassol e do Biodiesel .....	48
<b>Tabela 7</b> – Propriedades físico-químicas dos triglicerídeos presentes no óleo de girassol e propriedades do pseudocomponente do óleo de girassol.....	49
<b>Tabela 8</b> – Propriedades físico-químicas dos ésteres etílicos presentes na composição do biodiesel e as propriedades do pseudocomponente formado.....	50
<b>Tabela 9</b> – Estrutura UNIFAC dos pseudocomponentes gerados para o óleo de girassol e o biodiesel.....	50
<b>Tabela 10</b> – Principais equações utilizadas na avaliação econômica do processo. ....	57
<b>Tabela 11</b> – Dados de conversão de óleo de girassol em etanol supercrítico.....	58
<b>Tabela 12</b> – Propriedades termodinâmicas e estimativa para a concentração de óleo inicial. ....	59
<b>Tabela 13</b> – Resultados da estimação de parâmetros do modelo empírico proposto para a velocidade de reação na transesterificação de óleo de girassol em etanol supercrítico. ....	60
<b>Tabela 14</b> – Matriz dos parâmetros de interação binária ( $A_{ij}$ ) para modelo de atividade. Método UNIFAC-VL. ....	64
<b>Tabela 15</b> – Condições operacionais do reator de etanolise (RE-131).....	67
<b>Tabela 16</b> – Condições operacionais coluna de destilação para recuperação de etanol (TD-141).....	68
<b>Tabela 17</b> – Condições operacionais da coluna de destilação para purificação de biodiesel. ....	70

<b>Tabela 18</b> – Dimensionamento do reator CSTR.....	73
<b>Tabela 19</b> – Dimensionamento do reator PFR.....	74
<b>Tabela 20</b> – Dimensionamento dos trocadores de calor do processo. ....	76
<b>Tabela 21</b> – Dimensionamento das bombas do processo. ....	76
<b>Tabela 22</b> – Dimensionamento dos trocadores de calor do processo. ....	77
<b>Tabela 23</b> – Custo dos principais equipamentos e custo total com ISBL.....	79
<b>Tabela 24</b> – Custo total de produção e análise econômica. ....	82

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

Atualmente a busca por combustíveis alternativos é impulsionada por um cenário mundial caracterizado por incerteza e incredibilidade quanto à atual matriz energética. A instabilidade diplomática dos grandes produtores de petróleo do Oriente Médio, o fato das reservas de combustíveis fósseis serem finitas e não renováveis e a crescente dependência e consequente elevação da demanda por combustíveis são alguns dos fatores que motivam o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes de energia alternativas e renováveis. Além disso, a preocupação com o meio ambiente é cada vez mais patente, principalmente no que diz respeito ao impacto ambiental causado pela crescente taxa de emissão de gases na atmosfera. Através do Protocolo de Kyoto, assinado em 1997, criou-se um tratado internacional com compromissos mais rígidos para a redução da emissão antropogênica dos gases que provocam o efeito-estufa, considerado como causa do aquecimento global.

A queima de combustíveis fósseis nos automóveis representa uma das principais causas da emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), considerado o principal componente causador do efeito estufa para a atmosfera. Adicionalmente, cerca de 80% da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural, e mais de 60% de todo petróleo produzido no mundo é destinado ao crescente número de meios de transporte (Kris De Decker, 2010). Esses fatos quantificam de forma superficial a magnitude da dependência da economia mundial em relação aos combustíveis fósseis e ressaltam o nocivo potencial, em relação ao meio-ambiente, de uma frota atrelada ao uso destes combustíveis.

Tendo em vista este cenário atual, é inquestionável a relevância de iniciativas em prol do desenvolvimento de tecnologias e estratégias que possam contribuir para a solução dessa problemática. Este fato tem levado pesquisadores, industriais e governantes a buscarem novos combustíveis que possam se adequar às necessidades da sociedade atual. Neste contexto, os combustíveis produzidos a partir de matérias-primas renováveis se enquadram como potenci-

ais candidatas para o atendimento deste propósito. Os assim denominados biocombustíveis podem ser obtidos através da biomassa e apresentam diversas vantagens em relação ao uso dos combustíveis originários de fontes fósseis. Os biocombustíveis são renováveis e, portanto, a priori, não estão sujeitos à escassez. Além disso, a avaliação do seu ciclo de produção (desde a obtenção da matéria-prima até a sua utilização nos automóveis) aponta para uma sensível redução da emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. Esta vantagem está vinculada ao fato de que nesse ciclo há um balanço favorável de CO<sub>2</sub>, uma vez que durante o crescimento da biomassa o CO<sub>2</sub> é consumido através do processo de fotossíntese.

O Brasil apresenta-se como um país pioneiro na utilização de biocombustíveis. Desde 1970 o país utiliza combustíveis produzidos a partir de matéria-prima renovável, como é o caso do etanol. Atualmente o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol. Além disso, a procura de etanol pelo mercado internacional fez com que o Brasil se tornasse um dos grandes exportadores deste combustível. Entretanto, apesar das grandes vantagens em relação à utilização do etanol como combustível, é outro biocombustível que vem sendo alvo de grande interesse atualmente: o biodiesel.

O biodiesel é um biocombustível obtido através de óleos vegetais ou gordura animal. De fato, qualquer fonte de triglicerídeos pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de biodiesel. Neste sentido, o processo de obtenção de biodiesel se caracteriza por uma grande flexibilidade em relação ao tipo de matéria-prima empregada. Além do mais, devido à sua grande adaptabilidade aos motores diesel e à similaridade encontrada em relação às propriedades físico-químicas do diesel de petróleo (WARABI *et al.*, 2004), o biodiesel possui um grande potencial técnico para a substituição dos combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão.

Além de ser originário de fontes renováveis e ser menos nocivo ao meio ambiente no que tange à emissão de CO<sub>2</sub> para atmosfera, o biodiesel apresenta-se como uma alternativa promissora e com capacidade de gerar benefícios sociais e econômicos.

No Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi criado em 2004 com o objetivo de implementar o biodiesel na matriz energética nacional de forma sustentável e com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, através do cultivo de oleaginosas no setor primário.

Entretanto, apesar do perfil promissor do biodiesel o elevado custo de produção é ainda o principal obstáculo para a sua plena comercialização. O custo de produção do biodiesel está fortemente atrelado com os custos da matéria-prima empregada e a rota tecnológica utilizada. ZHANG *et al.* (2003) constataram que o valor do biodiesel pode ultrapassar US\$ 0,5/L, o que o torna economicamente desfavorável quando comparado com o valor do diesel mineral, que custa em torno de US\$ 0,35/L. Diversos autores são unânimes em relatar que o elevado custo de produção deve-se ao valor do óleo vegetal virgem. Esse custo representa uma parcela significativa do custo total de produção, podendo representar uma parcela de cerca de 80% (INTRATEC CONSULTING, 2006).

Dado este aspecto inconveniente em relação ao biodiesel, a busca de soluções de engenharia que visem reduzir o alto custo de produção de biodiesel se torna imprescindível para a plena inserção deste combustível na matriz energética mundial. Tais soluções devem estar baseadas em investigações técnico-econômicas de diversos cenários de produção nos quais a matéria-prima, a rota tecnológica e o potencial de agregação de valor aos subprodutos são variáveis que devem ser criteriosamente avaliadas na busca de um processo de produção de biodiesel ótimo no que se refere ao custo total de produção.

### **1.1 – O desafio da redução do custo na produção de biodiesel**

A alcoólise básica homogênea é o foco das principais pesquisas relacionadas ao biodiesel e é também a principal rota comercial de produção de biodiesel atual. Esse processo consiste numa reação de transesterificação na qual os triglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta para produção de biodiesel e glicerol em meio básico. Entretanto, esse processo vai de encontro às principais propostas de solução na redução de custo para a produção de biodiesel.

As soluções propostas que se concentram na minimização do custo da matéria-prima e dos gastos energéticos envolvidos no processo de produção de biodiesel têm sido vistas como alternativas promissoras para a redução do custo total de produção de biodiesel.



Neste sentido, a utilização de óleo residual de cozinha em substituição ao óleo vegetal virgem é uma alternativa eficaz na redução dos custos com matéria-prima, uma vez que o custo do óleo residual é cerca da metade do preço vegetal virgem (SUPPLE *et al.*, 1999).

Entretanto a tecnologia comercial atual não é capaz de processar facilmente esse tipo de matéria-prima, uma vez que o processo é sensível à presença de impurezas, tais como ácidos graxos livres e água presentes no óleo residual de cozinha. Para se ter uma idéia, o óleo residual possui em média uma umidade superior a 3% p/p e um teor de ácidos graxos livres de mais de 6% p/p (PINNARAT e SAVAGE, 2010). A presença de impurezas no processo de alcoólise básica leva geralmente a uma redução na conversão do óleo vegetal e acarreta dificuldades no processo separação do biodiesel e dos subprodutos devido às reações indesejáveis de saponificação. Além desta limitação, este processo apresenta outras desvantagens, tais como a necessidade de processos adicionais de neutralização e de separação do catalisador, o que leva também a dificuldades na recuperação da glicerina e a um dispendioso consumo energético, devido à presença de um sistema reacional bifásico entre o óleo e o álcool.

Diversos esforços têm sido realizados por parte da comunidade científica na busca de uma proposta que possa contornar este problema. Outras rotas catalíticas vêm sendo investigadas como possível alternativa para a produção de biodiesel, entretanto, apesar de promissoras, apresentam alguns inconvenientes que as tornam desencorajadoras. O processo de catálise heterogênea poderia solucionar o problema de separação do catalisador e recuperação da glicerina, entretanto esse processo é também sensível à umidade e à presença de ácidos graxos livres, requerendo ainda uma matéria-prima devidamente purificada. Por outro lado, o processo de transesterificação enzimática é mais tolerável a impurezas e ainda caracteriza-se pela simplicidade nas etapas de separação pós-reacionais, todavia, possui um elevado custo de implementação devido ao elevado custo da enzima. Tais limitações dos processos de transesterificação por via catalítica têm levado os pesquisadores à investigação e ao desenvolvimento de rotas tecnológicas nos quais não haja a necessidade de catalisadores, denominados processos de síntese de biodiesel não catalíticos.

As reações de transesterificação que utilizam álcool em estado supercrítico dispensam a necessidade de catalisador e podem alcançar elevadas conversões em curtos intervalos de tempo (MADRAS *et al.*, 2004). Fluidos supercríticos são fluidos que estão acima da sua temperatura e pressão crítica e possuem propriedades físico-químicas intermediárias entre líqui-

dos e gases. Tais fluidos possuem difusividade semelhante àquela dos gases e viscosidade semelhante a dos líquidos. Talvez a principal vantagem da transesterificação em álcool supercrítico seja o fato da mistura óleo e álcool formarem uma mistura praticamente homogênea, o que reduz drasticamente a resistência à transferência de massa no meio reacional, possibilitando uma significativa melhora na conversão de óleo em biodiesel (RATHORE e MADRAS, 2007).

Adicionalmente, o processo de transesterificação supercrítica é menos sensível à presença de impurezas na matéria-prima e, já que não há necessidade de catalisador, este processo caracteriza-se por sua simplicidade e superioridade em relação ao processo convencional de transesterificação catalítica em termos de redução de custo e de quantidade de etapas de separação. Pesquisadores como RATHORE e MADRAS (2007) e MADRAS e colaboradores (2004) estudaram experimentalmente a síntese de biodiesel via etanólise supercrítica de óleos vegetais comestíveis e não comestíveis e reportaram conversões acima de 90% em bateladas de cerca de 50 minutos. Tais estudos contemplaram modelagem da cinética considerando reações globais de primeira ordem, porém não há registros na literatura aberta sobre simulação do processo de etanólise com álcool supercrítico incluindo as etapas de separação pós-reacionais, nem tampouco sobre avaliação dos custos dos equipamentos principais segundo um projeto conceitual de processo.

## **1.2 – Objetivos**

Em vista dos desafios apresentados em relação à inserção do biodiesel como um combustível alternativo ao diesel mineral, torna-se necessário recorrer a uma análise da viabilidade técnico-econômica de uma planta de biodiesel. Sendo assim, os objetivos do presente estudo foram:

- Investigar a cinética de transesterificação do óleo de girassol em etanol supercrítico e propor um modelo empírico para a velocidade de reação;
- Propor um fluxograma de processo conceitual para a produção de biodiesel em escala industrial a partir de óleo de girassol em etanol supercrítico;

- Realizar a simulação computacional do processo no ambiente *UniSim<sup>®</sup> Design Suite R.370.1*;
- Realizar o dimensionamento dos equipamentos através das ferramentas do próprio simulador de processos e baseado em fundamentos teóricos e regras heurísticas de síntese de processos;
- Realizar o levantamento de dados de custo de equipamentos de processo;
- Realizar uma avaliação técnico-econômica do processo proposto.

## **CAPÍTULO 2**

### **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **2.1 – Origem e importância da utilização de biocombustíveis**

Contrariando o senso comum, a utilização de biocombustíveis não é um advento do século XXI. O primeiro relato do uso de óleos vegetais como combustível líquido em motores de combustão interna data de 1900, quando Rudolf Diesel utilizou óleo de amendoim em sua invenção (DEMIRBAS, 2002). Entretanto devido à elevada disponibilidade de petróleo e ao seu baixo custo, o diesel mineral tornou-se o principal combustível para utilização em motores de combustão interna (POUSA *et al.*, 2007).

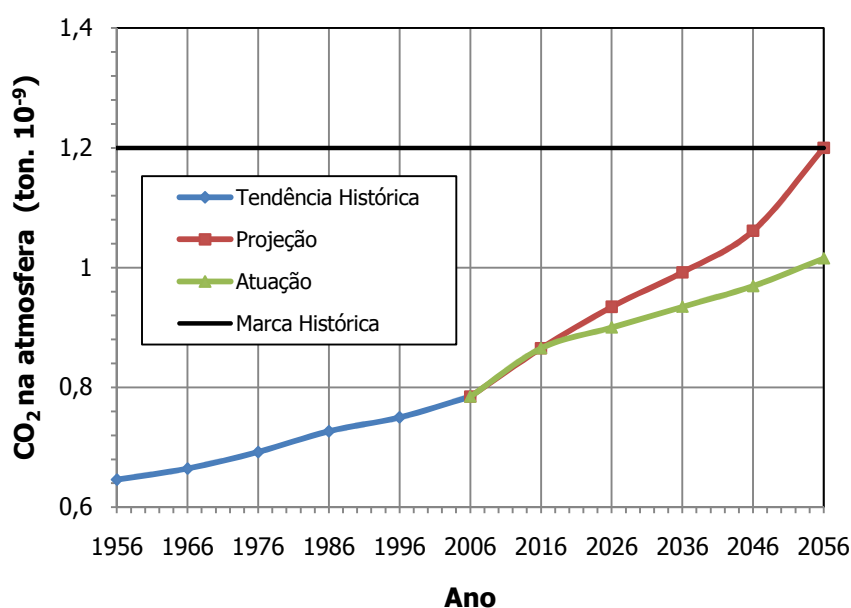
Contudo ao longo do século XX a escassez de recursos em épocas emergenciais da história, como durante a 1ª e 2ª Guerras Mundiais fez com que óleos vegetais fossem novamente vistos como alternativas de combustível para a utilização em veículos pesados de guerra. Além disso, na década de 70 o mundo conheceu a primeira grande crise mundial de petróleo e este fato, aliado à preocupação com o declínio dos recursos mundiais não renováveis e o surgimento de uma mais vigorosa consciência ambiental, impulsionaram a busca por fontes de combustíveis alternativos e renováveis (SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

Esta preocupação pela procura de soluções urgentes para toda a problemática relacionada à utilização de combustíveis fósseis passou a vigorar de forma mais intensa a partir dos anos 90 devido à consolidação do conceito de desenvolvimento sustentável.

Segundo publicações da Revista Scientific American (2006), o limite ao uso do petróleo não se dará de fato pelo seu esgotamento, mas sim pela redução da capacidade ambiental do planeta de absorver os gases oriundos da sua combustão. Portanto, dentre os diversos fatores que motivam atitudes de forma a alterar a matriz energética no mundo, a mudança climática é aquela que apresenta maior criticidade. A elevação da demanda de combustíveis fósseis e

a preocupação com a oferta desses combustíveis podem ser passadas a um segundo plano quando comparadas às conseqüências nocivas do efeito estufa e do aquecimento global.

Projeções da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera apontam para um cenário global alarmante do ponto de vista ambiental. O valor de concentração de 560 ppm de CO<sub>2</sub> na atmosfera é considerado por muitos autores como sendo um valor crítico que o planeta pode suportar e corresponde ao dobro do nível pré-industrial. As projeções indicam que se o atual crescimento da taxa de emissão de dióxido de carbono na atmosfera for mantido, no ano de 2056 a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera poderá ultrapassar a marca histórica de 560 ppm, o que seria altamente alarmante. A Figura 1 ilustra a evolução da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera até 2056 e apresenta uma projeção caso houvesse uma atuação de forma a manter as taxas de emissão nos níveis atuais, que são da ordem de 7.10<sup>6</sup> ton. de CO<sub>2</sub> anuais.



**Figura 1** – Dados históricos e Projeção da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera global.  
Fonte: Scientific American (2006)

Sendo assim, cabe ressaltar a urgente necessidade da formulação de uma política energética para o setor de transporte que promova sua maior eficiência e reduza a dependência em relação ao petróleo e a crescente taxa de emissão de poluentes atmosféricos.

Esforços contínuos em busca de soluções para os problemas da confiabilidade no suprimento de energia e dos impactos ambientais causados pelo setor de transporte levaram, através de atividades de pesquisa intensiva, ao desenvolvimento dos chamados combustíveis alternativos. Os biocombustíveis líquidos, produzidos a partir da biomassa, podem ser utilizados como combustíveis numa ampla variedade de veículos de transporte e oferecem potencial para o desenvolvimento no sentido de uma mobilidade sustentável com o envolvimento dos setores agrícola, energético e automotivo (KONDILI e KALDELLIS, 2007).

## **2.2 – Evolução dos Biocombustíveis (Cenário Nacional)**

Os biocombustíveis podem ser originários de diversas fontes, como plantas oleaginosas, biomassa, cana-de-açúcar e demais matérias orgânicas. Dentre os biocombustíveis mais conhecidos encontram-se o etanol e o biodiesel. O etanol é proveniente da fermentação da cana-de-açúcar e o biodiesel, por sua vez, é proveniente de óleos vegetais.

Atualmente propostas de vanguarda vêm contribuindo para geração de energia através da utilização de biomassa. A gaseificação da biomassa pode levar à formação de uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono mais energia na forma de calor, que pode ser aproveitada como trabalho. Por outro lado novas pesquisas apontam para a utilização de um processo conhecido por Fischer-Tropsch para conversão dos compostos oriundos da gaseificação da biomassa em hidrocarbonetos de cadeia longa, como gasolina, diesel, etc. É importante observar que através dessa tecnologia cria-se um novo conceito, o de Biorefinaria, na qual a produção dos derivados de petróleo poderia ser realizada através de biomassa e não mais através do petróleo. Recentemente uma patente<sup>1</sup> brasileira depositada em 2005 descreve sobre a criação de um processo para a conversão da hemicelulose (presente no bagaço da cana-de-açúcar) em etanol.

Além destas, inúmeras alternativas têm sido propostas, como a integração de processos que utilizam biomassa para geração de combustíveis ou energia, como por exemplo, o acoplamento de um processo de produção de biodiesel no qual parte da energia utilizada no pro-

---

<sup>1</sup> Hemicellulose conversion to ethanol: Brazilian Patent: Petrobras/ UFRJ nº PI0505299-8.

cesso é oriunda da gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar proveniente do processo de produção de etanol que, por sua vez, pode ser utilizado com matéria-prima para a produção de biodiesel. Estes tipos de processos acoplados representam uma das diversas alternativas dos esforços realizados na integração de processos, de modo a aperfeiçoar de maneira técnica, econômica e ambiental a produção de biocombustíveis e a geração de energia através da biomassa.

Entretanto, estas são opções de vanguarda e só há pouco tempo algumas unidades têm migrado da bancada dos laboratórios para a comercialização e escala industrial. De fato, a história dos biocombustíveis teve sua expansão ao longo do século XX.

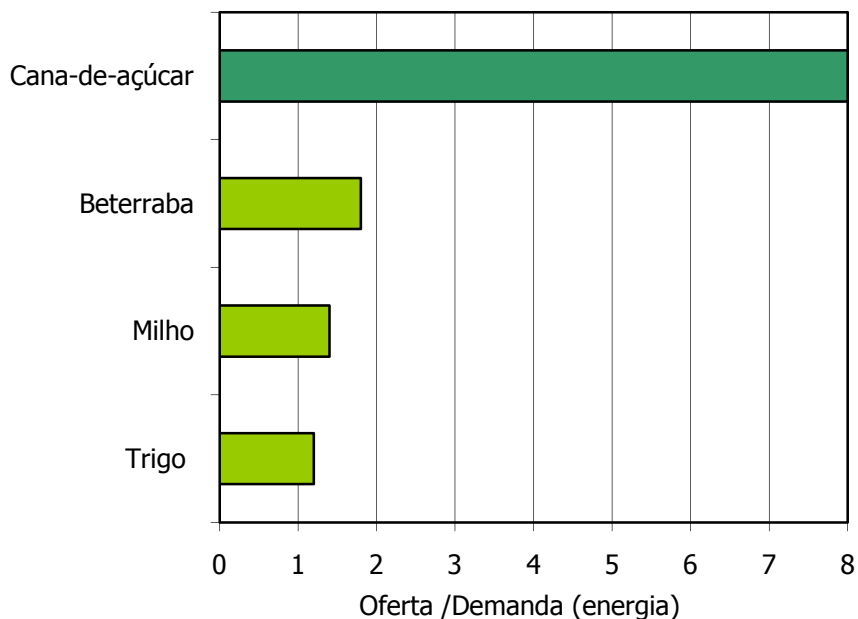
### **2.2.1 – Etanol**

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol, e desde os anos 80 tem uma substancial parcela de sua frota de veículos movidos a álcool. A história do etanol no Brasil remonta a 1925 quando se iniciaram os primeiros experimentos com misturas de etanol na gasolina. Em 1973 os efeitos imediatos da alta do petróleo refletiram em desequilíbrios comerciais e financeiros nas economias periféricas importadoras de petróleo, inclusive o Brasil. A primeira crise do petróleo, como ficou conhecida mais tarde, acarretou a elevação dos preços do petróleo. No Brasil, o petróleo passou a ter um peso significativo no total das importações, tendo sido necessário a busca por novas formas de energia que o substituíssem.

Em 1975 foi criado o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) como uma alternativa de combustível que substituísse aqueles derivados do petróleo. Neste sentido, o governo brasileiro forneceu subsídios para a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e foi com o incentivo a fabricação de veículos movidos à álcool e a sua disseminação que o consumo de etanol expandiu-se bastante nos últimos anos no Brasil. Em 1993 foi mandatório que toda a gasolina consumida em território nacional tivesse em sua formulação 25% de etanol.

Dez anos mais tarde se deu o início do uso dos automóveis com tecnologia *Flex*, que podem alternar entre o uso de gasolina e etanol como combustível. Já em 2006 o Brasil possuía uma produção de cerca de 2,5 milhões de automóveis *Flex* por ano e cerca de 80% dos novos veículos produzidos já possuíam esta nova tecnologia.

Atualmente houve uma evolução na produção de etanol no Brasil devido ao aumento da demanda desse combustível no mundo e principalmente nos EUA. Nos Estados Unidos, a produção do etanol é realizada a partir do milho e os produtores de álcool se beneficiam de um subsídio anual de cerca de US\$ 2 bilhões. Entretanto, o etanol proveniente do milho apresenta uma menor eficiência energética do que aquele obtido através da cana-de-açúcar, uma vez que há um gasto energético considerável no cultivo do milho e posterior processamento e refino do etanol (SIMÕES, 2006). A Figura 2 ilustra a potencialidade da utilização da cana-de-açúcar frente a outras fontes de carboidratos utilizadas para a produção de etanol. O que se percebe é que, no que tange ao balanço energético do processo produtivo de etanol, a utilização da cana-de-açúcar como matéria-prima é a opção mais vantajosa.

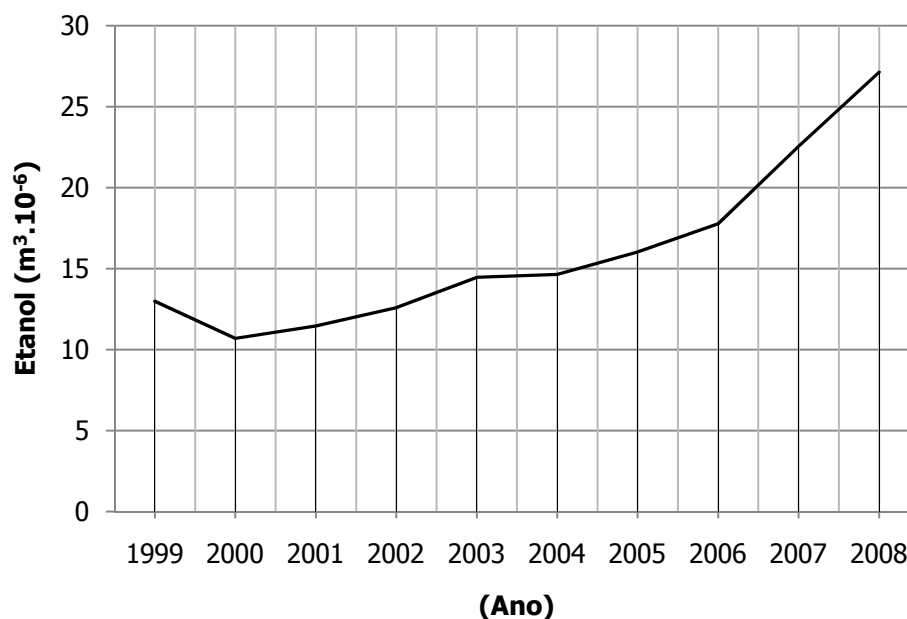


**Figura 2** – Razão entre oferta e demanda de energia para etanol produzido a partir de diversas matérias-primas.  
(Adaptado de <http://www.eq.ufrj.br>)

Com todo o cenário atual, o mercado interno e externo de etanol cresceu surpreendentemente nos últimos anos e essa demanda por etanol fez com que a produção brasileira de etanol alcançasse 16 milhões de m<sup>3</sup> em 2006.



Informações mais recentes divulgadas<sup>2</sup> pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) revelam que a produção anual de etanol atingiu um volume aproximado de 27,1 milhões de m<sup>3</sup> em 2008, o que representou um aumento de produção de 20,3% em relação ao ano base de 2007. A Figura 3 representa a ascensão da produção de álcool etílico no Brasil.

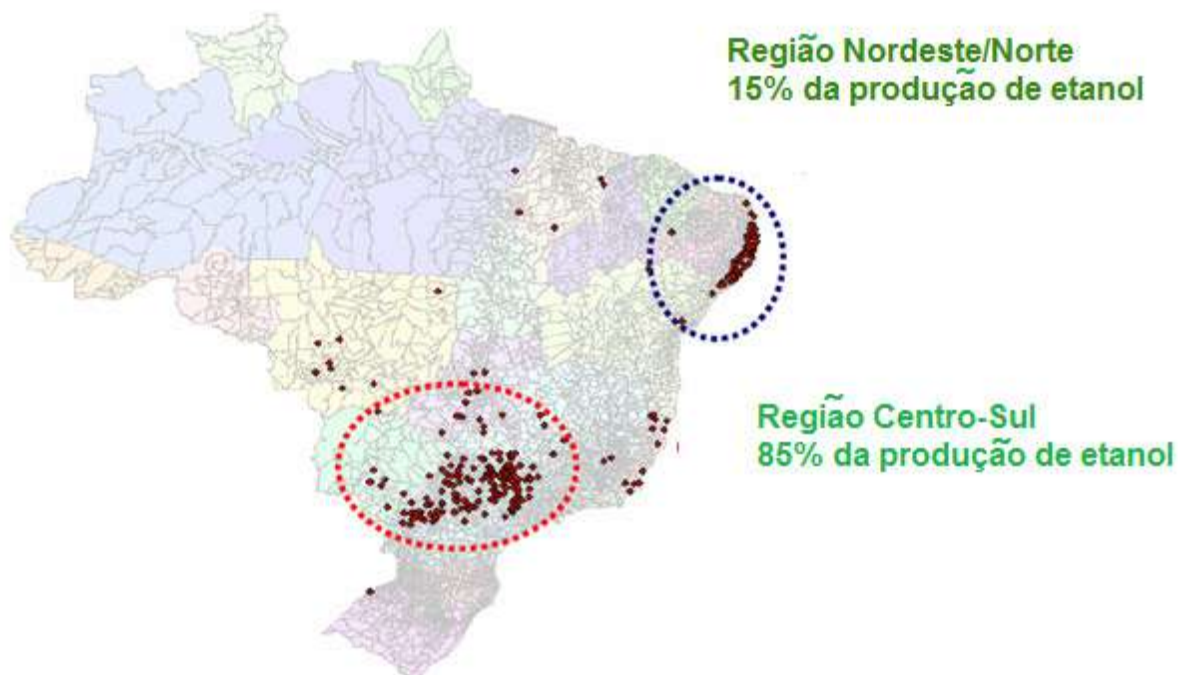


**Figura 3** – Evolução da produção interna de etanol no período de 1999 a 2008<sup>2</sup>.

A região centro-sul do país concentra cerca de 85% da produção nacional de álcool etílico. A distribuição geográfica nacional da produção de etanol pode ser representada pela disposição espacial das usinas produtoras no território nacional, como demonstrado na Figura 4.

---

<sup>2</sup> Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP. Rio de Janeiro, 2009. Disponível em <http://www.anp.gov.br>



**Figura 4** – Infraestrutura da produção de etanol no Brasil.  
(Adaptado: <http://www.eq.ufjf.br>)

Cerca de 20% do total de etanol produzido no país em 2008 foi destinado à exportação, o que representou um aumento de 45% em relação ao ano de 2007, isto indica a forte tendência de permanência do Brasil no mercado internacional de etanol. As exportações internacionais de álcool etílico em 2008 tiveram como principal região de destino a América do Norte, que absorveu 34,7% do total exportado (sendo 96% destinado aos EUA) seguido pelo continente europeu, concentrando 29,3%, e por fim as Américas Central e do Sul, responsáveis pela compra de 22,6% do álcool etílico exportado pelo Brasil (ANP).

Todo esse panorama leva a uma constatação sobre as vantagens sócio-econômicas do Brasil em relação à comercialização de etanol. Entretanto, dentre os possíveis candidatos a combustível obtido através da biomassa e potencialmente viáveis para a substituição dos combustíveis fósseis, aquele que tem se mostrado como a alternativa mais atrativa para a substituição do emprego do diesel mineral em motores de ignição por compressão é o biodiesel.

## 2.2.2 – Biodiesel

Em detrimento do histórico brasileiro em relação à produção de etanol, a produção de biodiesel no Brasil é um fato recente. Novas regulamentações e leis de incentivo à produção de biodiesel no país têm sido desenvolvidas recentemente.

Durante quase meio século, o Brasil desenvolveu pesquisas sobre biodiesel, promoveu iniciativas para usos em testes e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção de combustível, em 1980. Entretanto, só a partir de 2004 o Governo Federal organizou a cadeia produtiva, definiu as linhas de financiamento, estruturou a base tecnológica e editou o marco regulatório desse novo combustível.

Em 2004 foi implantado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) com objetivo de estabelecer as condições legais para a introdução do biodiesel na Matriz Energética de combustíveis líquidos. Além disso, o PNPB teve como objetivo a implementação da produção e uso de biodiesel de forma sustentável, técnica e economicamente, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. As principais diretrizes estabelecidas pelo programa constituem:

- A implementação de um programa sustentável, promovendo inclusão social;
- O compromisso com a garantia de preços competitivos, qualidade e suprimento;
- A produção de biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas, priorizando a biodiversidade do território nacional.

O programa estabeleceu a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel mineral comercializado em qualquer parte do território nacional. Inicialmente estabeleceu-se que até o ano de 2008 o diesel mineral deveria conter em sua formulação uma fração mínima de 2% de biodiesel (combustível assim denominado B2). Posteriormente, o teor de biodiesel na formulação do diesel deveria ser elevado de forma gradativa. Passados 6 anos desde a criação do PNPB, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil desde 2010 já contém 5% de biodiesel em sua composição é então denominado B5.

Além das vantagens econômicas e ambientais, a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira visa promover benefícios sociais de fundamental importância, sobretudo em se considerando a possibilidade de conciliar sinergicamente todas essas vantagens.

Devido à elevada versatilidade de matéria-prima para a produção de biodiesel aliada à vasta extensão territorial e biodiversidade do Brasil, a cadeia produtiva do biodiesel tem grande potencial de geração de empregos, promovendo, dessa forma, a inclusão social, especialmente quando se considera o amplo potencial produtivo da agricultura familiar e do agronegócio.

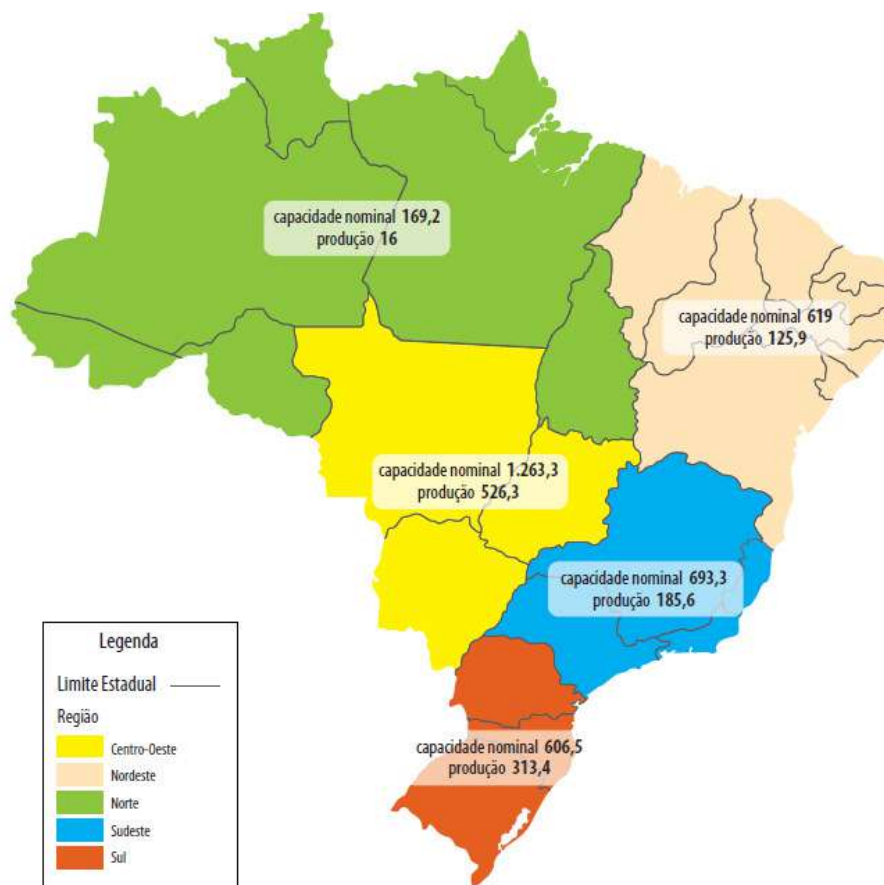
Para se ter uma idéia estimou-se que fossem necessários cerca de 1,5 milhões de hectares de área plantada para atender a demanda de matéria-prima oleaginosa indispensável para atender a demanda devida a adição de 2% de biodiesel à formulação do diesel de petróleo. Este número equivale a 1% dos 150 milhões de hectares plantados disponíveis para a agricultura no Brasil, não incluindo regiões ocupadas por pastagens e florestas (PNPB).

Informações recentes divulgadas<sup>2</sup> pela ANP revelam que a produção anual de biodiesel no ano de 2008 atingiu um volume de 3,3 milhões de m<sup>3</sup>. Entretanto, a produção efetiva do Brasil foi de cerca de 1,2 milhões de m<sup>3</sup>, o que corresponde a 35% da capacidade de produção.

A região Centro-Oeste é a que apresenta maior capacidade instalada de produção de biodiesel. A Figura 5 ilustra a capacidade nominal e a produção de biodiesel (mil m<sup>3</sup>/ano) por região em 2008. Segundo informações mais recentes do Boletim Mensal de Biodiesel<sup>3</sup> da ANP, atualmente existem 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas para a operação no país, correspondendo a uma capacidade de produção de aproximadamente 5 milhões de m<sup>3</sup> anuais.

---

<sup>3</sup> Boletim Mensal de Biodiesel, ANP, Rio de Janeiro Maio de 2010. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>.



**Figura 5** – Cartograma da Infraestrutura da produção de etanol no Brasil. (Adaptado)<sup>1</sup>

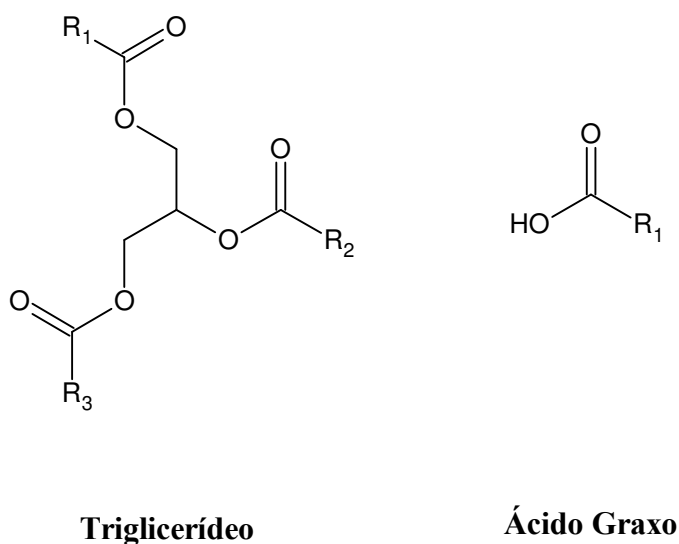
### 2.3 – Concepção Técnica

A matéria-prima para a produção de biodiesel, seja o óleo vegetal ou a gordura animal, é composta basicamente por moléculas de triglicerídeos. A Tabela 1 ilustra, por exemplo, a composição média do óleo de soja cru.

**Tabela 1** – Composição mássica média do Óleo de

Soja cru.	
Componentes	Composição (%)
Triglicerídeos	95 a 97
Fosfatídeos	1,5 a 2,5
Ácidos Graxos Livres	0,3 a 0,7

Apenas os triglicerídeos, e em alguns casos (a depender da rota tecnológica utilizada), os ácidos graxos livres, contribuem para a formação do biodiesel. A fórmula estrutural destas duas moléculas está ilustrada na Figura 6.



**Figura 6** – Estrutura química de Triglicerídeos e Ácidos e Graxos

Os diversos radicais ( $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ ) representam cadeias longas de hidrocarbonetos contendo em média de 16 a 18 átomos de carbono. Dentre os principais tipos de óleos vegetais e gorduras utilizados para a produção de biodiesel encontram-se majoritariamente seis tipos distintos de cadeias de ácidos graxos. Além da nomenclatura convencional, tais ácidos graxos recebem uma designação composta de dois números, o primeiro corresponde ao número de carbonos presentes na cadeia (incluindo o carbono da carboxila no qual a cadeia está ligada) e

o segundo corresponde ao número de insaturações que ocorre em cada cadeia, como ilustrado na Tabela 2.

**Tabela 2** – Cadeias de Ácidos Graxos comumente encontradas na composição de óleo vegetais e gorduras

<b>Ácido Graxo</b>	<b>Nomenclatura</b>
Palmitico	C16:0
Estearico	C18:0
Oléico	C18:1
Linoléico	C18:2
Linolênico	C18:3
Ricínoléico	C18:3,OH

Desta forma cada tipo de óleo vegetal ou gordura animal caracteriza-se pelo teor de dos diversos ácidos graxos presentes em sua composição.

A utilização direta de óleo vegetal ou misturas de óleo em motores diesel foi considerada insatisfatória e se mostrou impraticável ao longo do tempo. O principal problema relacionado ao uso de óleos vegetais em motores a diesel se deve à sua alta viscosidade, o que compromete a eficácia na compressão dos motores por ignição, levando ainda à formação de goma devido ao teor dos ácidos graxos livres presente em sua composição.

De fato, os óleos vegetais são extremamente viscosos quando comparados com o diesel mineral. A viscosidade do óleo vegetal pode ser de 10 a 20 vezes maior do que a do diesel, o óleo de mamona chega a possuir uma viscosidade 100 vezes maior do que o diesel mineral (D2) (DEMIRBAS, 2002).

Devido a esta desvantagem, o uso direto de óleo vegetal como combustível se tornou limitado. Diversas técnicas foram desenvolvidas com o objetivo de reduzir a elevada viscosidade dos óleos vegetais e propiciar a sua utilização de forma eficaz nos motores diesel. Dentre as principais técnicas se encontram:

- Diluição;
- Micro-emulsificação;
- Pirólise;
- Transesterificação.

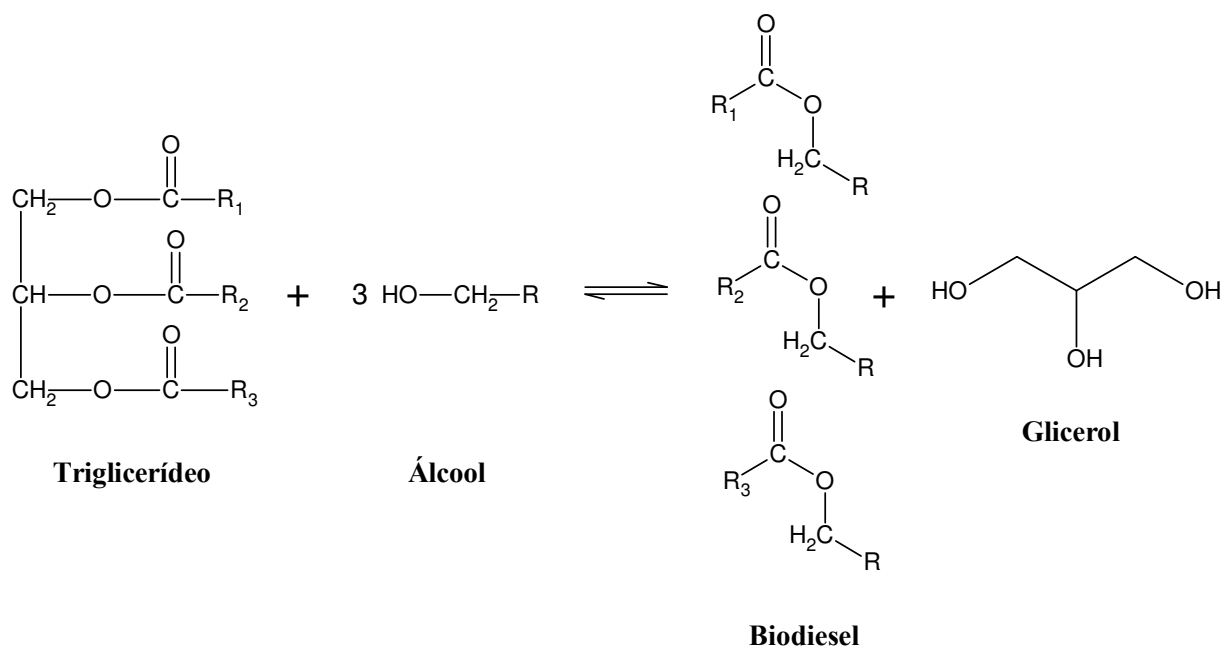
Dentre tais tecnologias, a conversão química do óleo através da transesterificação tem se mostrado como a solução mais promissora para solucionar o problema da elevada viscosidade dos óleos (DERMIRBAS, 2002).

De fato, a técnica de transesterificação é a mais utilizada, uma vez que através dela as propriedades do combustível obtido são similares às do diesel mineral. Na verdade esta técnica é aplicada no processo que conduz a formação do biodiesel (RATHORE e MADRAS, 2007).

A transesterificação não é um processo recente. Os cientistas E. Duffy e J. Patrick já o haviam conduzido em 1853. Além disso, há relatos de que óleos vegetais obtidos a partir de transesterificação tenham sido utilizados em veículos na África do Sul antes da Segunda Guerra Mundial. Estes fatos apontam para a tese de que tais combustíveis já apresentavam relevância econômica e industrial muito antes do surgimento dos conceitos de tecnologia e desenvolvimento sustentável e que por algum motivo ao longo do século XX deixaram de ser utilizados, seja pela farta abundância de óleo e carvão ou pelo desenvolvimento tecnológico para a produção e exploração de combustíveis fósseis.

A técnica de transesterificação consiste em si na reação das moléculas de triglicerídeos presentes no óleo com moléculas de álcool de cadeia curta em um número consecutivo e reversível de etapas, com a resultante formação de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. Essa reação pode ser exemplificada pela Figura 7.

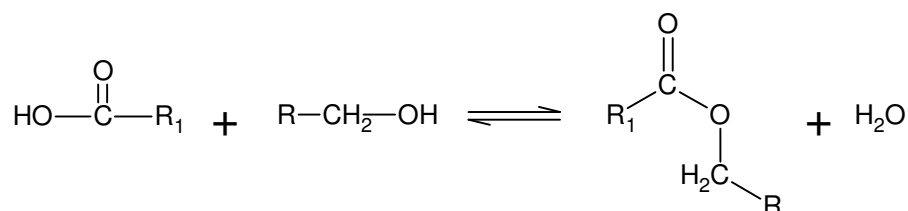




**Figura 7** – Reação de transesterificação de triglicerídeo e álcool para formação de Biodiesel e Glicerol

Conceitualmente, a reação de transesterificação ocorre em três etapas. Na primeira a molécula de triglicerídeo reage com uma molécula de álcool para formar um diglicerídeo, este por sua vez, reage com outra molécula de álcool dando origem a um monoglicerídeo que finalmente reage com mais uma molécula de álcool para formar biodiesel e glicerol.

Além dos triglicerídeos, os ácidos graxos livres presentes na composição dos óleos vegetais podem ser convertidos em biodiesel na presença de álcool através de um processo muito similar a transesterificação, que é a reação de esterificação, representada pela Figura 8.



**Figura 8** – Reação de esterificação de ácidos graxos livres e álcool para formação de Biodiesel.

Devido à vasta extensão e diversidade do território brasileiro, diversas fontes de ácidos graxos podem ser utilizadas como matéria-prima para a produção de biodiesel, principalmente no que tange aos óleos vegetais. Além disso, o Brasil possui uma indústria de etanol já estruturada, o que permitiria o seu emprego como insumo para a produção de biodiesel.

## **2.4 – Matérias-primas para a produção de Biodiesel**

As duas principais matérias-primas para produção de biodiesel são as fontes de triglicerídeos e os alcoóis.

### **2.4.1 – Triglicerídeos**

Os óleos vegetais e as gorduras animais representam a maior fonte de triglicerídeos. Os insumos de origem vegetal estendem-se desde os óleos vegetais tradicionais, como soja, algodão e girassol, aos exóticos como óleos de andiroba, pinhão e macaúba. Por outro lado, os insumos de origem animal são produzidos de abates de bovinos, suínos e aves.

Segundo DEMIRBAS (2002), há mais de 350 tipos de grãos dos quais se podem extrair o óleo vegetal. As principais matérias-primas para a produção de biodiesel encontram-se listadas na Tabela 3.

**Tabela 3 – Principais matérias-primas para a produção de biodiesel**

---

#### **Origem Vegetal**

Clássicas: Girassol, Soja, Mamona, Dendê (Palma), Algodão, Colza (Canola), Amendoim e Milho;

Exóticas: Macaúba, Babaçu, Coco, Pinhão Manso (Jatropha), Andiroba, Moringa, Pequi;

#### **Origem Animal**

Sebo de boi, Banha de porco e Gordura de Frango.

---

Devido à sua ampla biodiversidade, ao clima diversificado e às condições do solo, o Brasil oferece ampla disponibilidade e variedade de grãos. Entretanto, o desenvolvimento tecnológico para cada cultura é muito variável. Portanto, podem-se citar como principais oleaginosas com domínio tecnológico, o amendoim, o algodão, a mamona, a soja, o girassol, o gergelim, a canola e o dendê. Por outro lado, dentre aquelas com baixo domínio tecnológico ou com extração extrativista encontram-se o pinhão manso, a macaúba o babaçu e oiticica e outras<sup>4</sup>.

O Brasil é hoje um dos maiores produtores de soja no mundo, e tem uma indústria de processamento de soja bem desenvolvida, portanto, essa matéria-prima ocupa uma posição de destaque no desenvolvimento de combustíveis feitos a partir de óleos vegetais. Entretanto, com intuito de promover a inclusão social e o desenvolvimento das regiões mais desabastadas do país, o PNPB incentiva a utilização oleaginosas que são mais favoráveis ao cultivo nas regiões Norte e Nordeste do Brasil.

Neste sentido, o potencial brasileiro para a produção de biocombustíveis se expande para o Nordeste, onde é possível cultivar mamona, amendoim, babaçu, entre outras oleaginosas. Segundo informações da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) o nordeste possui uma área de 4,5 milhões de hectares apta para a produção de mamona. A mamona é uma oleaginosa com alto teor de óleo, adaptada às condições vigentes naquela região e para cujo cultivo já se detém conhecimentos agrônômicos suficientes. De fato, a cultura da mamona se adapta muito bem às terras do semi-árido, promovendo uma agricultura sustentável numa das regiões mais pobres do Brasil (POUSA *et al.*, 2007).

Já na região Norte, o dendê se afigura como uma boa opção devido à disponibilidade de vasta extensão de área apta para o seu plantio. Por outro lado, a soja, o algodão, o girassol e a canola despontam como as principais alternativas para o Centro-Oeste, o Sudeste e o Sul do Brasil.

A potencialidade agrícola de cada cultura pode então ser classificada por região. O cartograma representado pela Figura 9 aponta a potencialidade do Brasil para produção e consumo de óleos vegetais nas suas diversas regiões.

---

<sup>4</sup> Fonte: O Futuro da Indústria: Biodiesel. Coletânea de Artigos. Brasília, 2006. Disponível em: Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, <http://www.mdic.gov.br>.



**Figura 9** – Potencialidade brasileira para produção de óleos vegetais.  
(Adaptado: <http://www.biodieselbr.com>)

A região Norte se destaca pelas culturas de dendê, babaçu e soja; o Nordeste pelas culturas de Mamona, Babaçu, Dendê, Algodão, Pinhão e Coco; o Centro-oeste pela Soja, Algodão, Girassol e Mamona; já o Sudeste possui maior aptidão agrícola para as culturas de Soja, Mamona, Pinhão, Algodão e Girassol e finalmente o Sul se destaca pelas culturas de Canola, Soja, Girassol e Algodão.

Apesar de todo esse potencial brasileiro, a escolha do óleo vegetal para a produção de biodiesel deve ser realizada de maneira criteriosa visto que este representa um dos obstáculos ao processo de produção devido ao seu elevado custo. Portanto, a eleição desta matéria-prima deve estar baseada em uma série de fatores técnicos, econômicos, sociais e ambientais, devendo-se ainda respeitar a vocação agrícola de cada micro-clima ou região territorial. Os principais fatores que influenciam a escolha da oleaginosa a ser empregada na produção de biodiesel encontram-se classificados em seqüência.

### **Fatores Técnicos**

- Influência de variações sazonais e das propriedades do solo no desenvolvimento da cultura;
- Complexidade do processo de extração do óleo vegetal;
- Teor de óleo no grão e composição do óleo obtido em termos de triglicerídeos, acidez e umidade;
- Complexidade do processo de conversão do óleo vegetal em biodiesel (rendimento e dificuldade de separação), influenciando diretamente na viabilidade técnica desse processo.

### **Fatores Econômicos**

- Produtividade agrícola da oleaginosa;
- Custos de produção da cultura;
- Rendimento do processo de extração;
- Custos do processo de conversão do óleo vegetal em biodiesel.

### **Fatores Sociais**

- Favorecimento à inclusão social;
- Geração de emprego e renda;
- Desenvolvimento do setor primário.

### **Fatores Ambientais**

- Grau de mecanização no cultivo da oleaginosa;
- Esgotamento do solo;
- Demanda hídrica da cultura.

Dentre as culturas oleaginosas no Brasil a do girassol (*Helianthus annuus L.*) é a que mais cresceu mundialmente nos últimos anos, tanto em área plantada como em produção, sendo

classificado como uma das grandes fontes de matéria-prima para a indústria de óleo comestível do mundo (SOUZA *et al.*, 2005).

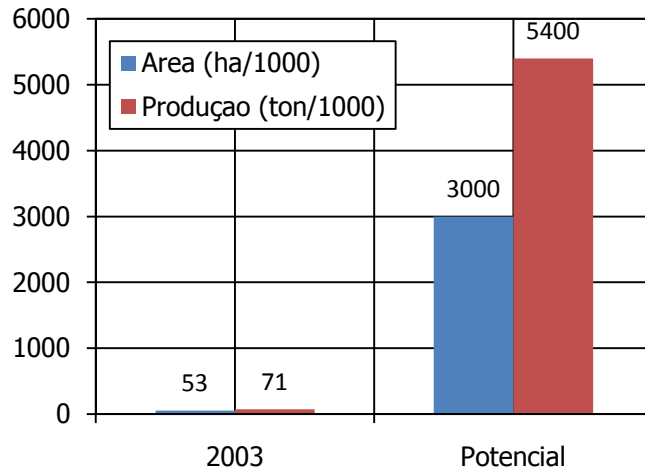
O girassol é uma cultura de ampla capacidade de adaptação às diversas condições de latitude, longitude e foto-período. O girassol nos últimos anos vem se apresentando como opção de rotação e sucessão de culturas nas regiões produtoras de grãos do Brasil. A melhor tolerância à seca do que o milho ou o sorgo, o baixo número de incidência de pragas e doenças, além dos benefícios que o girassol proporciona às culturas subseqüentes são alguns dos fatores que vêm incentivando a produção de girassol no Brasil.

Além destas vantagens, a cultura de girassol é caracterizada por um elevado teor de óleo, possuindo, portanto, um alto rendimento no processo de extração. Um quadro comparativo do teor de óleo em diversas culturas é apresentado na Tabela 4.

**Tabela 4** – Valores médios do teor de óleo em diversas oleaginosas. (Adaptado)<sup>4</sup>

<b>Cultura</b>	<b>Teor de óleo (% mássica)</b>
Babaçu	6
Algodão	15
Soja	18
Canola	38
Gergelim	39
Amendoim	40
Girassol	42

Ainda segundo pesquisadores (PERES e BELTRAO, 2005)<sup>4</sup> da Embrapa, embora a produção atual de girassol no Brasil seja inexpressiva, se a cultura do girassol for cultivada em 20% da área de soja, como segunda cultura, o Brasil poderá se tornar o maior produtor mundial de girassol, o que demonstra o grande potencial para o seu cultivo. A Figura 10 ilustra todo o potencial de produção de girassol no Brasil frente à produção do ano de 2003.



**Figura 10** – Área e produção de girassol em 2003 e o potencial brasileiro para essa cultura. (Adaptado)<sup>4</sup>

Por apresentar um teor de óleo vegetal da ordem de 40 a 54%, boas características agronômicas e ampla adaptação territorial, o girassol pode ser considerado uma matéria-prima interessante à produção de biodiesel. O elevado teor de óleo permite que a obtenção do óleo bruto de girassol seja realizada por simples extração mecânica, com a subsequente obtenção de uma torta (farelo) de excelente valor nutricional, o qual se pode agregar valor.

## 2.4.2 – Álcool

O tipo de álcool utilizado para a produção de biodiesel possui grande influência no processo de produção industrial. O rendimento da transesterificação, as condições reacionais e as condições de separação serão distintas a depender das propriedades físico-químicas de cada tipo de álcool empregado no processo. Este fato levou à definição de diferentes rotas tecnológicas para a produção de biodiesel, a metílica e a etílica, no caso do emprego dos principais alcoóis, o metanol e o etanol, respectivamente.

Além de sua influência sobre as condições do processo, o tipo de álcool possui uma íntima relação com as propriedades finais do biodiesel obtido. No biodiesel, além de boas propriedades relacionadas à combustão, é necessário também que o combustível possua boas

propriedades de escoamento a frio. As propriedades de escoamento estão correlacionadas à composição de ácidos graxos nos óleos vegetais, sendo assim, um biodiesel com elevado conteúdo de ácidos graxos saturados, como aqueles obtidos através do óleo de palma e do óleo de coco, possuem fracas propriedades de escoamento a frio. Por outro lado, um biodiesel obtido a partir de óleos vegetais com maior teor de ácidos graxos insaturados possui melhores propriedades de escoamento a baixas temperaturas. Entretanto, a presença de compostos insaturados, principalmente os poliinsaturados, pode ocasionar problemas de combustão. Desta forma, tanto as propriedades de escoamento a frio como as propriedade de combustão devem ser avaliadas com o intuito de sintetizar biodiesel com propriedades intermediárias que leve ao melhor desempenho. Uma maneira de aperfeiçoar tais propriedades é através da síntese de biodiesel a partir de alcoóis de cadeias longas, como propanol e butanol (WARABI *et al.*, 2004a).

Sem dúvida, a rota metanólica é a mais consagrada em todo o mundo. O metanol é escolhido, pois as propriedades do éster metílico obtido são muito similares àquelas do diesel derivado do petróleo (SONG *et al.*, 2008). Entretanto, a utilização de metanol leva à produção de um biodiesel não “completamente” renovável, uma vez que o metanol é principalmente originário de fontes fósseis, especificamente petróleo e gás natural (ISYAMA e SAKA, 2008). Esta limitação pode ser contornada pela utilização de alcoóis que não são provenientes da cadeia produtiva do petróleo, como o etanol, que pode ser obtido a partir da biomassa.

No Brasil, as vantagens da seleção da rota etílica para a produção de biodiesel se tornam ainda mais evidentes, pois estão relacionadas à alta disponibilidade de etanol e à estruturação da cadeia de suprimento e da infra-estrutura de oferta deste insumo. De fato, a produção de álcool etílico no Brasil está consolidada e o país é um dos maiores produtores mundiais de etanol.

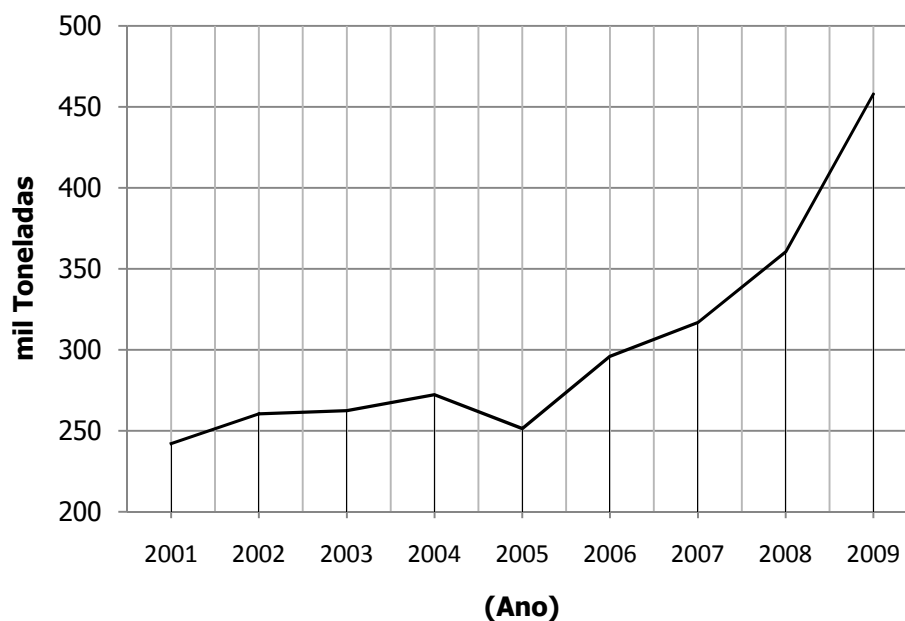
Do ponto de vista nacional, a produção de metanol é incipiente e não atende, portanto, a demanda nacional. Em 2009 foram importados cerca de 460 mil toneladas de metanol<sup>5</sup>. A evolução da quantidade de metanol importado ao longo da primeira década do século XXI indica uma dependência do mercado internacional em relação a este produto e conseqüentemente uma desvantagem da rota metílica para a produção de biodiesel no país. O gráfico a-

---

<sup>5</sup> Fonte: Portal AliceWeb. Disponível em <http://www.aliceweb.gov.br>.

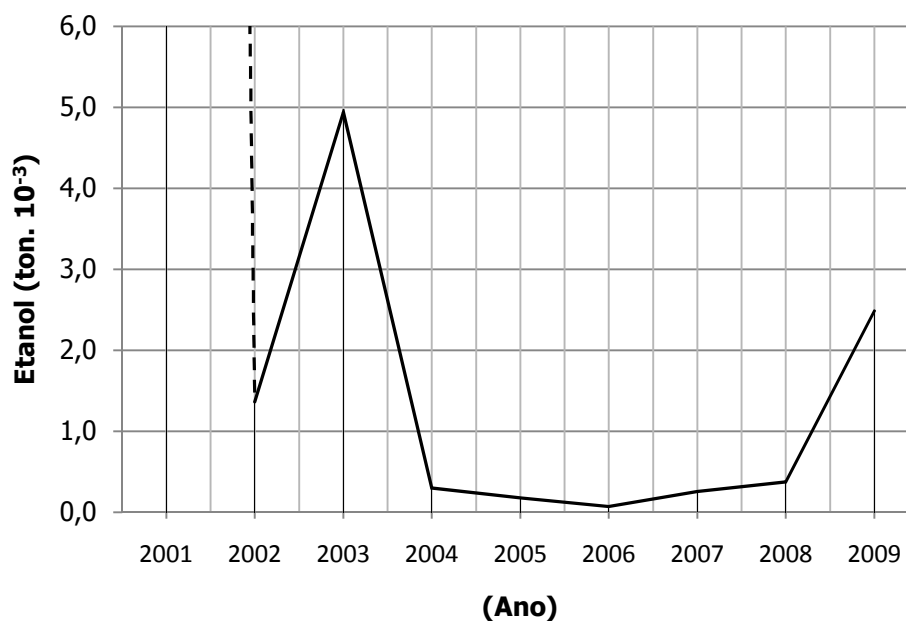


presentado na Figura 11 ilustra o volume de importação de metanol no mercado nacional ao longo da primeira década do século XXI.



**Figura 11** – Importação brasileira de metanol ao longo da 1ª década do século XXI<sup>5</sup>.

Por outro lado, a balança comercial brasileira em relação ao etanol é bem mais favorável. No ano de 2001 registrou-se um grande pico de importação de etanol da ordem de 90 mil toneladas de etanol, entretanto, ao longo dessa década a importação de etanol no Brasil foi reduzida drasticamente. A Figura 12 ilustra a dinâmica das importações de etanol no Brasil. Tal comportamento do mercado internacional em relação ao etanol constata que a utilização do etanol para a produção de biodiesel no Brasil apresenta a vantagem da não dependência do mercado externo.



**Figura 12** – Importação brasileira de etanol ao longo da 1ª década do século XXI<sup>5</sup>.

Ainda outros aspectos incentivam à utilização do etanol como matéria-prima para a produção de biodiesel. As vantagens do emprego do etanol em relação ao metanol estão sumarizadas na Tabela 5.

**Tabela 5** – Vantagens do emprego do etanol como matéria-prima para a produção de biodiesel

**Vantagens**

- O etanol pode ser obtido a partir da biomassa;
- A produção de etanol no Brasil é consolidada;
- O Brasil possui uma balança comercial mais favorável em relação ao etanol e uma dependência externa em relação ao metanol;
- O biodiesel obtido a partir do etanol possui maior índice de cetano e lubrificidade;
- O uso do etanol pode gerar renda e emprego no setor agrícola;
- O etanol é um produto menos perigoso do que o metanol em termos de inflamabilidade e toxicidade.

Muito embora o etanol apresente diversas características favoráveis à produção de biodiesel, o processo de produção via rota etílica ainda se encontra em estágio de evolução e há relativamente poucas pesquisas atualmente de modo a convencer os produtores comerciais de biodiesel a apostarem no emprego do etanol para a produção de biodiesel. Este fato justifica o fomento em pesquisas que comprovem a superioridade técnica e econômica e ambiental do emprego do etanol.

## **2.5– Tecnologias de produção de biodiesel**

Embora a conversão de triglicerídeos em biodiesel sempre se dê na presença de um álcool e leve à consequente formação de glicerina, são diversos os processos pelos quais o biodiesel pode ser produzido. Esses processos compõem o que se costuma denominar de rotas tecnológicas de produção. Algumas dessas rotas já se encontram em um grau avançado de desenvolvimento e, portanto, já são comercializadas industrialmente, de forma economicamente viável. Por outro lado existem outros processos que ainda se encontram nas fases iniciais de avaliação e pesquisa. Tais tecnologias geralmente estão sujeitas a melhoras contínuas, de forma a incentivar sua ampliação de escala e convencer os produtores comerciais de sua viabilidade técnica e das suas vantagens em relação às rotas usuais. Dentre as principais rotas de produção de biodiesel encontram-se as seguintes tecnologias:

- Transesterificação em meio alcalino (Alcoólise básica homogênea);
- Transesterificação em meio ácido (Alcoólise ácida homogênea);
- Alcoólise básica heterogênea;
- Transesterificação enzimática;
- Transesterificação *in situ*;
- Transesterificação em fluidos supercríticos.

A tecnologia empregada predominantemente para a produção de biodiesel é a transesterificação através da alcoólise básica homogênea. Diversos estudos têm sido realizados ul-

mamente na Europa, EUA e Japão utilizando-se estes métodos. Tais pesquisas permitiram uma ampla compreensão e levaram à otimização dos processos de catálise básica homogênea.

### **2.5.1– Revisão Bibliográfica: Alcoólise Básica Homogênea**

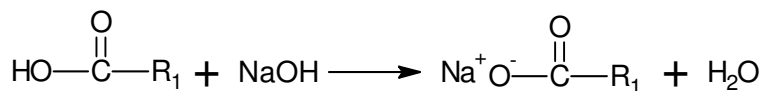
Em relação às condições operacionais para a condução da reação de transesterificação, FREEDMAN *et al.* (1984) recomendou que a temperatura do processo de alcoólise básica deveria estar próxima à temperatura de ebulição do álcool, além disso, sugeriu que a razão molar ideal entre o álcool e o óleo de soja deveria ser de 6:1 (duas vezes maior que o valor estequiométrico). A cinética deste sistema foi mais bem estudada posteriormente (FREEDMAN *et al.*, 1986), e os efeitos do tipo de álcool, da razão molar álcool-óleo, tipo e quantidade de catalisador e temperatura de reação foram analisados frente à cinética de reação e a conversão de óleo.

Os diversos trabalhos publicados levaram a conclusões acerca da cinética e hoje se sabe que conversões elevadas na reação de alcoólise básica podem ser obtidas em intervalos de tempo de 1 às 8h, de fato, conversões de 90 a 98% de óleo foram obtidas em 90 minutos de reação. Inicialmente a reação é lenta devido à natureza bifásica do sistema álcool/óleo e ao longo da reação devido aos problemas de polaridade existente na mistura pós-reacional, com intuito de acelerar a velocidade de reação, a utilização de co-solventes se apresenta como uma boa opção (BOOCOCK *et al.*, 1998). Recentemente, STAMENKOVIC *et al.* (2008), demonstrou que a cinética da alcoólise básica é controlada pela resistência à transferência de massa durante o período inicial da reação.

Em relação às etapas pós-reacionais, KARAOSMANOGLU *et al.* (1996) sugere que o processo de lavagem com água aquecida, para a separação das fases da mistura pós-reacional, conduz a um biodiesel de elevada pureza (99%) e com elevado rendimento (86%).

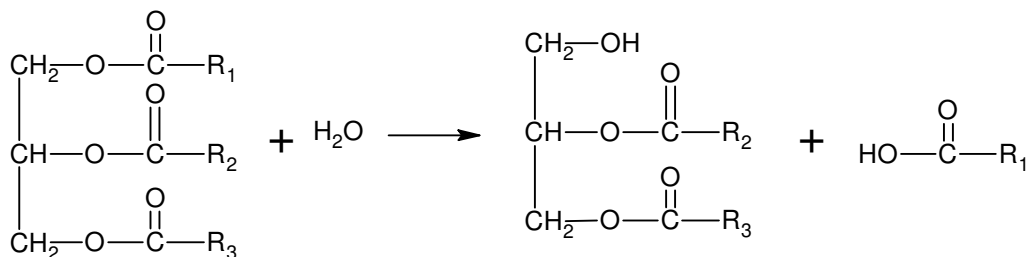
Embora o processo de esterificação básica se apresente em um estágio evoluído de pesquisa e comercialização, algumas limitações têm contribuído para a investigação de outras tecnologias para a produção de biodiesel.

A utilização de óleos residuais como matéria-prima é vista como uma alternativa para a redução de custo do processo de obtenção de biodiesel, já que cerca de 80 a 90% do custo total deste processo se deve ao elevado valor do óleo virgem. Entretanto, os óleos residuais possuem um teor de ácidos graxos livres (6% em massa) e de umidade (3% em massa) relativamente elevados (PINNARAT e SAVAGE, 2010). Este fato provavelmente é uma limitação ao uso do processo de alcoólise básica a partir de matéria-prima residual, uma vez que este processo é sensível à presença de ácidos graxos e de umidade. Segundo FREEDMAN *et al.* (1984), os teores de ácido graxo livre e água, presentes no óleo utilizado para a produção de biodiesel através de catálise básica, devem estar abaixo de 0,5% e 0,05% (em massa), respectivamente de modo a evitar problemas operacionais e a garantir a obtenção de um Biodiesel que se enquadre nas especificações normatizadas. De fato, a presença de ácidos graxos livres em meio básico conduz a reações paralelas de saponificação (Figura 13). Os principais problemas relacionados a esta reação indesejada estão ligados à redução da atividade catalítica devido ao consumo do catalisador, e posterior dificuldades nos processos de separação e purificação, devido à formação de sabão e espuma.



**Figura 13** – Reação paralela de saponificação de ácidos graxos livres.

Por outro lado, a presença de água no sistema reacional, especialmente a elevadas temperaturas, pode levar a reações de hidrólise do triglicerídeo (Figura 14).



**Figura 14** – Reação paralela de hidrólise de triglicerídeos.

O inconveniente desta reação paralela é o consumo da matéria-prima para a formação de ácidos graxos livres que, por sua vez, só intensificam o processo de saponificação.

Além destas limitações, a existência da natureza bifásica formada pelo sistema álcool/óleo e a necessidade de recuperação do catalisador têm sido apontadas por diversos autores (SAKA e KUSDIANA, 2001a; DEMIRBAS, 2008; GUI *et al.*, 2009; MADRAS, 2010 e PINNARAT e SAVAGE, 2010) como sendo outros pontos fracos da alcoólise básica homogênea. A presença de duas fases entre o sistema reacional álcool/óleo desfavorece a cinética da reação de transesterificação devido à resistência à transferência de massa, o que acarreta uma, relativamente, baixa velocidade de reação e leva à necessidade de um gasto energético adicional devido à necessidade de promover uma mistura eficaz através de agitação vigorosa.

Por outro lado GLISIC e SKALA (2009) apontam que as etapas de neutralização do catalisador e de separação da mistura bifásica presente na saída do reator, através de lavagem com água, levam à formação de resíduos, e sua remoção e tratamento são onerosos energeticamente, o que os autores caracterizam como sendo uma das principais desvantagens do processo de alcoólise básica homogênea.

Devido às limitações da transesterificação em relação à utilização de matérias-primas residuais, ao elevado gasto energético envolvido e à complexidade das etapas de processo pós-reacionais, diversos esforços têm sido realizados por parte da comunidade científica na busca de uma tecnologia alternativa que possa contornar estes problemas e conduzir a um processo de produção de biodiesel mais flexível e que apresente superioridade técnico-econômica. Neste sentido, processos mais simples que dispensem o uso de catalisadores e que sejam pouco sensíveis à presença de ácidos graxos e umidade na matéria-prima são de grande interesse de um ponto de vista prático. No início deste século foi reportada a possibilidade de obtenção de biodiesel a partir de óleo vegetal na presença de fluidos em estado supercrítico sem a necessidade de catalisador (SAKA e KUSDIANA, 2001a). O que se convencionou denominar de processo de alcoólise supercrítica tem se mostrado uma alternativa viável para a substituição (ao menos parcial) do processo de alcoólise básica homogênea.

## **2.5.2 – Alcoólise Supercrítica**

A conversão de óleos vegetais em ésteres alquílicos através de alcoóis supercríticos apresenta uma oportunidade promissora de um novo processo para a produção de biodiesel. Em relação ao processo convencional, a alcoólise supercrítica é menos sensível à presença de ácidos graxos livres e umidade no óleo vegetal. De fato, os ácidos graxos são convertidos a ésteres alquílicos através de reações de esterificação durante tratamento supercrítico com álcool e, portanto, geram mais biodiesel no lugar de produtos de saponificação, levando a um maior rendimento da reação. Além disso, o número de etapas de separação e purificação deste processo é menos complexo do que aquele referente à alcoólise básica homogênea, uma vez que não se fazem necessários a recuperação de catalisador nem a separação dos produtos de saponificação. Por fim, a natureza supercrítica do álcool permite a formação de uma mistura monofásica entre o óleo e o álcool, o que elimina a resistência à transferência de massa, proporcionando ainda uma elevada velocidade reacional.

### **2.5.2.1– Fluidos Supercríticos**

Embora os fluidos supercríticos venham sendo utilizados em diversas aplicações industriais ao longo dos últimos 60 anos, foi só a partir do início da década de 70 que suas particulares propriedades termofísicas começaram a ser entendidas, através dos trabalhos de WIDOM (1965), KADANOFF (1966) e WILSON (1971). Entretanto, se forem consideradas agora o fenômeno de relaxação dinâmica apresentado por estes fluidos, as principais descobertas são ainda mais recentes e datam de 15 anos atrás, com uma gama de questionamento ainda em aberto (CARLÈS, 2010).

De acordo com a regra das fases de Gibbs, um fluido puro em equilíbrio termodinâmico pode ser observado na forma de três diferentes fases e seu estado intensivo é completamente definido por apenas duas variáveis de estado independentes. Sendo assim, o conjunto de possíveis estados de equilíbrio de um fluido puro pode ser representado por uma superfície em um plano tridimensional de variáveis de estado. Os três estados da matéria são limitados por curvas de coexistência na qual mais de uma fase coexiste em equilíbrio com a outra. Em

relação ao equilíbrio líquido-vapor, tal curva não é ilimitada e apresenta na verdade um ponto máximo. A partir deste fato é possível constatar a possibilidade de uma transição contínua entre a fase líquida e a fase vapor e, portanto, ambas as fases não devem ser consideradas como dois estados distintos e sim como uma única fase contínua neste ponto.

De fato, a primeira observação desta transição contínua foi realizada por Baron Cagniard de la Tour e somente após os trabalhos realizados por Andrews e van der Waals que o primeiro modelo teórico foi elaborado para explicar tal transição de modo satisfatório. O ponto máximo da curva de coexistência entre vapor e líquido é denominado ponto crítico e os fluidos que se apresentam acima de seu ponto crítico são conhecidos como fluidos supercríticos. Fluidos no domínio supercrítico apresentam propriedades peculiares, algumas similares a de líquidos e outras similares a de gases (CARLES, 2010).

Segundo SAKA e KUSDIANA (2001a) as limitações do processo convencional de produção no que tange à cinética da transesterificação (resistência à transferência de massa e problemas de polaridade) podem ser solucionadas através da utilização de fluidos supercríticos. Segundo estes autores, a constante dielétrica do álcool é reduzida quando o estado supercrítico é alcançado, o que leva a uma elevação da solubilidade entre o óleo e o álcool, formando de tal forma um sistema monofásico.

### **2.5.2.2– Revisão Bibliográfica: Alcoólise Supercrítica**

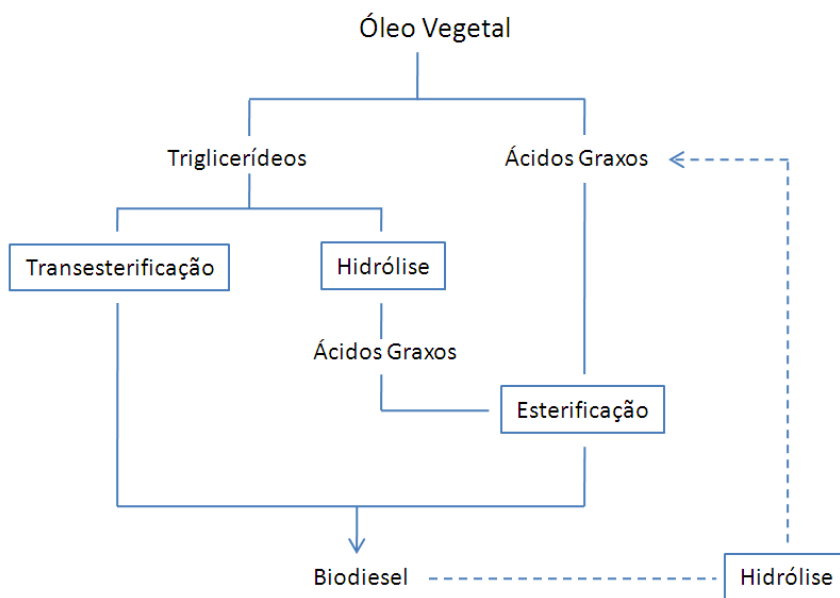
SAKA e KUSDIANA (2001a) assumiram o pioneirismo no desenvolvimento do processo de produção de biodiesel não catalítico, através do emprego de metanol supercrítico. Demonstrou-se ser possível obter um elevado rendimento em biodiesel em um curto intervalo de tempo (240s). O rendimento desta reação é significativamente influenciado pela temperatura, pressão e razão molar álcool-óleo do sistema. O tratamento supercrítico a 350°C e 43MPa, com razão molar metanol-óleo de 42:1, foi recomendado como a condição ótima para a transesterificação de óleo de canola em metanol supercrítico.

A velocidade de reação do processo de síntese de biodiesel em condições supercríticas é cerca de 85 vezes superior a velocidade de reação em estado subcrítico. O fato de o processo supercrítico apresentar uma rápida cinética foi atribuído à mudança do caráter hidrofílico do



álcool para um caráter hidrofóbico quando em estado supercrítico, o que favorece a solvatação dos triglicerídeos (não polar) e conseqüente formação de uma mistura reacional de natureza monofásica (SAKA e KUSDIANA, 2001b).

O teor de ácidos graxos livres e de umidade no óleo residual de cozinha é um fator limitante para o emprego deste tipo de matéria-prima no processo convencional de produção de biodiesel. Por outro lado no processamento supercrítico o aumento do teor de ácidos graxos livres na matéria-prima resulta em um superficial aumento no rendimento da reação, pois de fato uma das grandes vantagens do método supercrítico é a esterificação simultânea dos ácidos graxos, levando à formação de biodiesel. Entretanto, os resultados apresentados na literatura apontam para a existência de um efeito concorrente em relação à presença de água na matéria-prima. Por um lado, a presença de água favorece a hidrólise dos triglicerídeos a ácidos graxos, o que aumenta a conversão a biodiesel, por outro lado, o aumento da concentração de biodiesel ao longo da reação favorece a sua hidrólise a ácidos graxos (SAKA e KUSDIANA, 2004). Portanto no processamento supercrítico de óleos vegetais, 3 tipos distintos de reação podem estar envolvidas de acordo com a Figura 15.



**Figura 15** – Reações envolvidas na alcoólise supercrítica.

Uma vez que a cinética da reação de hidrólise é mais rápida do que a reação de transesterificação (WARABI *et al.*, 2004b), e por outro lado a esterificação é mais veloz do que a transesterificação, SAKA e KUSDIANA (2004) propuseram um processo de conversão não catalítico em duas etapas, no qual a primeira etapa consiste na hidrólise dos triglicerídeos em água subcrítica e a segunda corresponde a esterificação dos ácidos graxos formados em álcool supercrítico.

A compreensão do processo de alcoólise supercrítica deve estar fundamentada nos efeitos das relações de pressão e temperatura em relação às propriedades físico-químicas dos reagentes presentes na mistura reacional. A transição do álcool para a região supercrítica acarreta uma variação significativa em suas propriedades, tanto a densidade específica quanto a viscosidade sofrem uma redução em seu valor, além disso, o número de ligações de hidrogênio diminui significativamente. Este fato sugere uma alteração na estrutura molecular do álcool, que em condições supercríticas se apresenta como pequenos aglomerados de monômeros devido à ausência de ligações de hidrogênio.

SAKA e KUSDIANA (2004) propuseram um mecanismo cinético para a transesterificação não catalítica baseado no fato de que na forma de um monômero livre o álcool se comporta como um ácido, e pode portanto, atacar o carbono carboxílico do triglicerídeo para formar um diglicerídeo. GLISIC *et al.* (2007) demonstrou a partir da equação de estado RK-Aspen e da extrapolação dos parâmetros de interação binária do par álcool-óleo que há uma forte dependência entre a distribuição de fases do sistema reacional e a cinética não catalítica de síntese de biodiesel. Verificou-se que altas taxas de velocidade são esperadas quando o sistema reacional (álcool-óleo) se apresenta todo na fase vapor, e as condições de temperatura são tais que o álcool apresenta uma baixa densidade, o que caracteriza uma estrutura predominantemente composta de pequenos agregados com poucas ligações de hidrogênio. Esta estrutura específica provavelmente é responsável pela diferença no mecanismo de reação não catalítica quando comparado com aquele existente em condições tais que o álcool se apresenta como um grande agregado de moléculas e, portanto, com elevada densidade.

Uma gama de óleos vegetais foi investigada para a produção de biodiesel através da alcoólise supercrítica. DEMIRBAS (2002; 2008 e 2009) sintetizou biodiesel a partir óleo de algodão, avelã, papoula, canola, cártamo, girassol e linhaça. Similarmente MADRAS *et al.* (2004), VARMA e MADRAS (2007), RATHORE e MADRAS (2007) e VARMA *et al.*

(2010), obtiveram biodiesel a partir de alcoóis supercríticos utilizando diversos óleos, comestíveis e não comestíveis, como óleo de amendoim, palma, pongam (*P. pinnata*), mamona, girassol, mostarda, sésamo e óleo de *J. curcas*. Majoritariamente, os trabalhos publicados utilizam o metanol em detrimento do etanol como agente da alcoólise.

A disponibilidade de informações relacionadas à cinética da alcoólise supercrítica de diversos tipos de óleo vegetal levou à conclusão preliminar de que a taxa de velocidade reacional é maior para os triglicerídeos de ácidos graxos saturados quando comparada aos triglicerídeos de ácidos graxos insaturados (VARMA *et al.*, 2010). Além deste fato, tem sido observada uma maior conversão de triglicerídeos utilizando-se etanol em detrimento de metanol. MADRAS *et al.* (2004) justifica esta observação através da influência da solubilidade do óleo vegetal no álcool. O parâmetro de solubilidade do etanol em condições supercríticas é mais próximo ao parâmetro de solubilidade do óleo vegetal, o que favorece a formação de um sistema monofásico e conseqüentemente garante maiores conversões, comparadas àquelas obtidas utilizando-se metanol.

Embora tenha havido um aumento nas pesquisas relacionadas à alcoólise supercrítica e os resultados obtidos se apresentem promissores, o número de informações disponíveis acerca deste sistema ainda é incipiente para convencer da sua viabilidade técnica e econômica. A escassez de informações se encontra principalmente relacionada à inexistência de dados termodinâmicos de equilíbrio líquido-vapor em condições supercríticas e ao mecanismo cinético envolvido na transesterificação não catalítica.

## **CAPÍTULO 3**

### **METODOLOGIA**

Este estudo não contemplou experimentos. Portanto, a metodologia aqui descrita diz respeito apenas ao uso de ferramentas computacionais (*MathCad*<sup>®</sup> V.14, *UniSim*<sup>®</sup> Design Suite R370.1e *Planilhas Excel*) para o ajuste dos parâmetros cinéticos da reação global de biodiesel, obtenção do perfil de concentrações na reação em batelada e da composição da saída do reator, simulação do processo e cálculos em geral.

Os dados experimentais da cinética da alcoólise do óleo de girassol com etanol (etanólise) supercrítico foram coletados da literatura (MADRAS *et al.*, 2004) e correspondem a uma única condição operacional (300°C, 200 bar e razão molar álcool/óleo de 40:1).

Primeiramente foi analisada a cinética da reação. Nas etapas seguintes foram realizadas a simulação e o dimensionamento dos principais equipamentos assim como a análise econômica do processo. Estas etapas estão descritas a seguir.

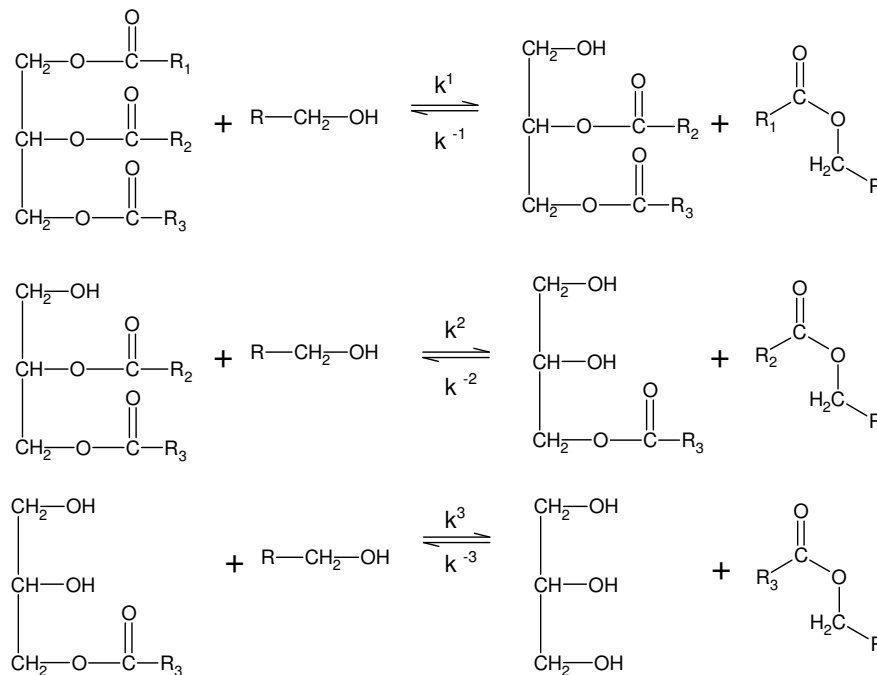
#### **3.1 – Análise cinética da transesterificação**

O estudo da cinética de uma reação é primordial para a avaliação da viabilidade técnica de um processo. Uma determinada rota tecnológica de produção de biodiesel só evoluirá das bancadas de laboratório para a comercialização industrial se a conversão de triglicerídeos em biodiesel for significativa e, além disso, se essa conversão ocorrer em um curto intervalo de tempo.

De um ponto de vista de engenharia, a investigação da cinética de uma reação possui funções bem definidas (PERRY, 1997):

- Proporcionar o melhor entendimento do mecanismo cinético da reação;
- Conduzir à obtenção de dados experimentais de velocidade de reação;
- Permitir a estimação de parâmetros de equações fenomenológicas ou empíricas através da correlação dos dados experimentais;
- Realizar simulação e dimensionamento de reatores;
- Obter as condições operacionais ótimas em termos de conversão e qualidade do produto;
- Definir métodos de controle e a necessidade de inclusão de equipamentos adicionais ao processo.

A cinética da reação de transesterificação pode ser dividida em três etapas envolvendo a formação de diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerina, conforme a equação química representada pela Figura 16.



**Figura 16** – Reação de transesterificação em 3 etapas.

Através deste modelo há um total de 6 velocidades específicas relacionadas à reação global. Entretanto, como os produtos finais obtidos através da reação global no processo de transesterificação são ésteres alquílicos e glicerina, um modelo matemático simplificado para a expressão da taxa de reação pode ser definido ignorando as reações intermediárias de diglicerídeos e monoglicerídeos. Portanto, as três etapas de reação podem ser simplificadas em uma única etapa, de acordo com a equação química representada pela Figura 7.

Considerando-se então tal modelo e desprezando-se a influência da reação reversa, a expressão da taxa de reação pode ser dada pela lei de ação de massas, de acordo com a Eq. 1.

$$-r_{TG} = k \cdot f([TG], [Al]) \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

$-r_{TG}$  - representa a velocidade de reação de triglicerídeos ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ );

$k$  - representa a velocidade específica de reação;

$[TG]$  - representa a concentração de triglicerídeos ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ );

$[Al]$  - representa a concentração de álcool ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Uma vez que foi demonstrado ser necessária uma elevada razão molar álcool/ óleo, da ordem de 40:1, para se realizar a transesterificação na presença de álcool em estado supercrítico, a dependência da concentração do álcool em relação à velocidade de reação pode ser desprezada, já que essa concentração se mantém praticamente inalterada ao longo do curso da reação (SAKA e KUSDIANA, 2001b). Além desta premissa diversos autores consideraram uma dependência funcional do tipo lei de potências para a função envolvendo as concentrações dos reagentes e admitiram ainda que os expoentes fossem coincidentes com o coeficiente estequiométrico da reação global de transesterificação (FREEDMAN *et al.*, 1984; SAKA e KUSDIANA, 2001b e MADRAS *et al.*, 2004). A expressão da velocidade de reação considerando-se tais premissas pode ser escrita como a seguir:

$$-r_{TG} = k. [TG] \quad \text{Eq. 2}$$

Muitos pesquisadores já sintetizaram biodiesel em álcool supercrítico a condições operacionais diversas e utilizando variados tipos de óleo vegetal e principalmente com emprego de metanol e etanol. Muitos dos resultados expostos relatam juntamente com os dados experimentais de conversão um respectivo estudo da cinética da alcoólise supercrítica considerando o modelo de velocidade reacional dado pela Eq. 2. Sendo assim, uma variedade de dados experimentais de velocidade específica de reação para alcoólise supercrítica está disponível atualmente em diversas condições operacionais (temperatura, pressão e razão molar álcool/óleo) e em uma diversidade de óleos vegetais e alcoóis. Este fato representa a evolução das pesquisas para a produção de biodiesel a partir de fluidos supercríticos e revelam um quadro comparativo para a eleição das condições ótimas para a condução deste processo.

Apesar de a consideração de uma cinética de primeira ordem para o modelo de velocidade reacional ser adequado para efeitos de comparação e análise qualitativa da vantagem do emprego de diversas combinações óleo-álcool em termos de velocidade de reação, a premissa de um modelo de primeira ordem pode ser impreciso quando se tem o objetivo de realizar simulação e dimensionamento de reatores de alcoólise supercrítica. Portanto, dado este contexto, no presente trabalho procurou-se representar a expressão da velocidade de reação através de um modelo empírico que pudesse representar de forma mais fiel os dados experimentais da cinética de transesterificação supercrítica. Tal modelo, portanto, possui dois parâmetros: a velocidade específica de reação ( $k$ ) e a ordem da reação ( $n$ ), e é representado pela Eq. 3.

$$-r_{TG} = k. [TG]^n \quad \text{Eq. 3}$$

De fato, a consideração de um modelo de primeira ordem em relação à concentração de triglicerídeos implica indiretamente que o mecanismo de reação é representado fielmente pela equação estequiométrica, o que de fato ainda é um questionamento.

Portanto, neste trabalho investigou-se a cinética da transesterificação do óleo de girasol com etanol supercrítico a partir dos dados de conversão disponibilizados na literatura (MADRAS *et al.*, 2004). Tal análise se limitou a uma única condição operacional (300°C, 200bar e razão molar álcool/óleo de 40:1), a qual foi utilizada posteriormente para simulação e dimensionamento do reator de etanólise.

O procedimento utilizado para a obtenção dos parâmetros cinéticos foi baseado no ajuste dos dados experimentais de conversão e tempo reacional através da otimização de uma função objetivo. Tal função objetivo (Eq. 4) consistiu na soma dos quadrados dos desvios absolutos entre os valores de conversão preditos pelo modelo empírico e aqueles obtidos experimentalmente.

$$Fobj(k, n) = \sum_i (X_{TG}(k, n) - X_{TG}^{exp})^2 \quad \text{Eq. 4}$$

Desta forma, se faz necessário obter uma equação explícita da conversão de triglicerídeos em termos dos parâmetros  $k$  e  $n$ . Tal expressão é proveniente do balanço de massa do reator batelada e da substituição que pode ser representado pela Eq. 5.

$$-\frac{d[TG]}{dt} = -r_{TG} = k \cdot [TG]^n \quad \text{Eq. 5}$$

Essa equação pode ser escrita em termos da conversão em relação ao triglicerídeo, donde se obtêm:

$$\frac{dX_{TG}}{dt} = k \cdot [TG]_0^{n-1} \cdot (1 - X_{TG})^n \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

$X_{TG}$  - representa a conversão de triglicerídeos em biodiesel;

$[TG]_0$  - representa a concentração inicial de triglicerídeos no reator batelada.



A integração da Eq. 6 em relação ao intervalo de tempo em que ocorre a reação leva à Eq. 7:

$$\int_{X_{TG_0}}^{X_{TG}} \frac{1}{(1 - X_{TG})^n} \cdot dX_{TG} = k \cdot [TG]_0^{n-1} \cdot \int_0^t dt \quad \text{Eq. 7}$$

Explicitando-se em termos da conversão de triglicerídeos obtém-se um modelo a 2 parâmetros ( $k$  e  $n$ ), de acordo com a Eq. 8.

$$X_{TG}(k, n) = 1 - \left[ \frac{1}{1 + (n - 1) \cdot k \cdot t \cdot [TG]_0^{n-1}} \right]^{\left(\frac{1}{n-1}\right)} \quad \text{Eq. 8}$$

O valor da concentração inicial de triglicerídeos foi calculado a partir das condições operacionais reportadas por MADRAS *et al.* (2004) e utilizando-se a equação de estado cúbica *Peng-Robison-Stryjek-Vera (PRSV)* (STRYJEK e VERA, 1986) para determinar a densidade do etanol no início da reação. A equação de estado *PRSV*, para componente puro, é dada pelo conjunto de equações a seguir:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2 \cdot b \cdot v - b^2} \quad \text{Eq. 9}$$

Com:

$$a = \left( 0.457235 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \right) \cdot \alpha \quad \text{Eq. 10}$$

$$b = 0.077796 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde o parâmetro  $\alpha$  é dado pela Eq. 12.

$$\alpha = [1 + k \cdot (1 - T_R^{0.5})]^2 \quad \text{Eq. 12}$$

E finalmente:

$$k = k_0 + k_1 \cdot (1 + T_R^{0.5}) \cdot (0.7 - T_R) \quad \text{Eq. 13}$$

$$k_0 = 0.378893 + 1.4897153 \cdot \omega - 0.17131848 \cdot \omega^2 + 0.0196554 \cdot \omega^3 \quad \text{Eq. 14}$$

O valor do parâmetro  $k_1$  foi obtido convenientemente da literatura (STRYJEK e VERA, 1986). O procedimento para a minimização da função objetivo foi realizado no ambiente computacional *MathCad*<sup>®</sup> *V.14* utilizando-se os distintos métodos de otimização já implementados no *software*:

- Levenberg-Marquardt;
- Quasi-Newton;
- Gradiente Conjugado.

O critério para escolha do melhor ajuste dos parâmetros do modelo foi dado então com base no desvio quadrático médio (DQM) dos valores de conversão calculados a partir do modelo e aqueles obtidos experimentalmente. A função DQM foi calculada a partir do valor da função objetivo (Eq. 4), já escrita em termos dos parâmetros otimizados, conforme a Eq. 15.

$$DQM = \frac{\sum_{i=1}^j (X_{TG}(k_{ot}, n_{ot}) - X_{TG}^{exp})^2}{(j - 1) - \rho} \quad \text{Eq. 15}$$

Onde:

$j$  - representa o número de pontos experimentais utilizados para a regressão dos dados;

$\rho$  - representa a quantidade de parâmetros presentes no modelo empírico.

### 3.2 – Simulação e Dimensionamento do Processo

O fluxograma proposto para o processo de produção de biodiesel através da etanólise do óleo de girassol em etanol supercrítico foi simulado no ambiente *UniSim<sup>®</sup> Design Suite R370.1* em estado estacionário. O propósito desta simulação foi possibilitar a análise do processo, o que consiste basicamente na solução das equações de balanço de massa e energia acopladas com as equações de equilíbrio de fase, de transporte e de cinética.

O objetivo macroscópico da análise do fluxograma de processo é possibilitar a previsão e a avaliação do comportamento técnico e econômico do processo. A previsão técnica permite estimar, partir de um conjunto definido de especificações técnicas, o comportamento do processo em relação à dimensão dos principais equipamentos, ao consumo de insumos e utilidades e às condições operacionais de cada corrente de processo. Já a análise técnica consiste em verificar se o comportamento previsto atende às especificações operacionais e ambientais, assim como aos limites de segurança e qualidade exigidos. A previsão do comportamento econômico visa antecipar a lucratividade do projeto utilizando um modelo econômico baseado nas condições operacionais dos equipamentos e correntes de processo e suas dimensões (PERLINGEIRO, 2005).

As equações fundamentais de engenharia utilizadas para a avaliação técnica do processo estão baseadas nas propriedades físico-químicas e nas propriedades de transporte dos componentes envolvidos no processo. Portanto, o conhecimento de tais propriedades e sua precisão são fundamentais para que a simulação do processo seja a mais realista possível.

Os pacotes computacionais de simulação de processos existentes disponibilizam geralmente um banco de dados com informações a respeito das propriedades de milhares de substâncias. O ambiente de simulação *UniSim<sup>®</sup> Design Suite R370.1* possui uma vasta biblioteca de substâncias com suas propriedades físico-químicas. Entretanto, diversos compostos, como os óleos vegetais e os ésteres etílicos de ácidos graxos, não estão presentes. Dada a importância de tais componentes no processo de produção de biodiesel, suas definições são primordiais para a condução coerente da simulação.

### 3.2.1 – Definição dos Componentes

Todas as propriedades macroscópicas de um composto estão relacionadas com a estrutura molecular e as ligações entre os átomos presentes nas moléculas de uma substância, o que de fato determina a intensidade e a predominância das interações intermoleculares. Este conceito sugere que as propriedades macroscópicas possam ser então calculadas a partir da contribuição de determinados grupos moleculares (PRAUSNITZ *et al.*, 2001).

De fato, diversos métodos de estimação de propriedade físico-químicas baseados em contribuição de grupo são conhecidos atualmente. O conjunto de tais métodos origina uma ferramenta muito útil para estimação de propriedades e vem sendo largamente utilizada nos simuladores de processo.

Neste trabalho, os componentes não existentes na biblioteca do *software* foram definidos através da ferramenta *HypoManager*. A utilização desta ferramenta requer o fornecimento de um mínimo de informações básicas sobre as substâncias a serem definidas, de modo que as demais propriedades possam ser estimadas através de um método de contribuição de grupo adequado. Dentre as informações que devem se fornecidas estão:

- Os grupos moleculares presentes na estrutura química (Grupos UNIFAC);
- A massa molecular ( $MW$ );
- A temperatura normal de ebulição ( $T_b$ );
- A densidade ( $\rho$ );
- O fator acêntrico ( $\omega$ );
- As constantes críticas ( $T_c$  e  $P_c$ ).

A única informação que deve ser fornecida mandatoriamente são os Grupos UNIFAC, as demais propriedades podem ser estimadas através do próprio *software*. Entretanto, a confiabilidade da estimação das demais propriedades está relacionada ao fornecimento adequado das informações iniciais e conseqüentemente tanto melhor será a estimação das demais pro-

priedades, quanto mais adequado for o fornecimento destas informações iniciais, isto é, mais dados forem fornecidos e com maior precisão.

A definição do óleo vegetal de girassol no ambiente de simulação, assim como do biodiesel, é de fundamental importância, pois ambos os componentes são cruciais para o processo e estão diretamente envolvidos em operações unitárias que requerem dados de equilíbrio termodinâmico. Deste modo, procurou-se fornecer o maior número de informações possíveis no ambiente de simulação de modo a permitir uma estimativa de propriedades correspondentes o mais fiel possível a realidade. Neste trabalho, as informações básicas fornecidas à ferramenta *HypoManager* foram a estrutura UNIFAC, a temperatura crítica, a pressão crítica, o fator acêntrico e o peso molecular.

Entretanto, o óleo vegetal não é um componente único e sim uma mistura formada majoritariamente de diversos triglicerídeos e ácidos graxos livres. A inserção de todos os componentes presentes no óleo vegetal na simulação tornaria a análise complexa e dispendiosa. Neste sentido, algumas premissas básicas foram adotadas:

- O óleo vegetal constituído somente por triglicerídeos;
- A composição média do óleo vegetal e do biodiesel é dada conforme os dados da Tabela 6.

**Tabela 6** – Composição do óleo de girassol e do Biodiesel

<b>Óleo de Girassol</b>		<b>Biodiesel</b>	
<b>Triglicerídeo</b>	<b>Fração molar</b>	<b>Ésteres Etilícos</b>	<b>Fração molar</b>
Trilinoleína	0,64	Linoleato de Etila	0,64
Trioleína	0,25	Oleato de Etila	0,25
Tripalmitina	0,07	Palmitato de Etila	0,07
Triestearina	0,04	Estearato de Etila	0,04

Neste trabalho, o óleo vegetal foi representado como um pseudocomponente. Com isso, buscou-se um único componente que pudesse representar todas as propriedades da mistura

dos triglicerídeos presentes no óleo vegetal. As informações mínimas que devem ser fornecidas a ferramenta *HypoManager* para estimação das propriedades físico-químicas do pseudocomponente foram calculadas a partir da ponderação das propriedades individuais de cada triglicerídeo contido no óleo de girassol em relação a sua composição. As propriedades individuais de cada triglicerídeo, bem como os valores calculados para o pseudocomponente, estão apresentadas na Tabela 7.

**Tabela 7** – Propriedades físico-químicas dos triglicerídeos presentes no óleo de girassol e propriedades do pseudocomponente do óleo de girassol.

<b>Triglicerídeo</b>	<b>T<sub>C</sub> (K)</b>	<b>P<sub>C</sub> (bar)</b>	<b>ω</b>	<b>MW</b>
Trilinoleína	947,4389	3,3912	1,9231	879,38
Trioleína	946,3130	3,3363	1,9232	885,00
Tripalmitina	923,3683	3,6687	1,8766	807,33
Triestearina	945,1862	3,2836	1,9230	891,49
Óleo de Girassol	945,3823	3,3926	1,9199	876,23

A definição do biodiesel no ambiente de simulação foi similar àquela utilizada para definir o óleo de girassol, isto é, o biodiesel também foi considerado como um pseudocomponente, portanto, a mesma metodologia foi empregada para o cálculo das pseudopropriedades, que foram então fornecidas ao simulador, porém baseando-se agora na composição e nas propriedades individuais de cada éster etílico presente no biodiesel. A Tabela 8 ilustra as propriedades físico-químicas dos ésteres etílicos, bem como as propriedades do pseudocomponente criado.

**Tabela 8** – Propriedades físico-químicas dos ésteres etílicos presentes na composição do biodiesel e as propriedades do pseudocomponente formado.

Éster Etílico	T <sub>C</sub> (K)	P <sub>C</sub> (bar)	ω	MW
Linoleato de Etila	752,7517	10,8795	0,9873	308,50
Oleato de Etila	751,6552	10,6916	0,9982	310,51
Palmitato de Etila	729,2843	11,7981	0,9315	284,48
Estearato de Etila	750,5521	10,5093	1,009	312,53
Biodiesel	750,7468	10,8820	0,9870	307,4817

As estruturas UNIFAC dos pseudocomponentes, tanto do óleo de girassol como do biodiesel, foram determinadas a partir da ponderação molar dos grupos moleculares presentes nos triglicerídeos e éteres que compõem o óleo de girassol e o biodiesel, respectivamente. O resultado dessa ponderação está resumido na Tabela 9.

**Tabela 9** – Estrutura UNIFAC dos pseudocomponentes gerados para o óleo de girassol e o biodiesel.

Grupo UNIFAC	Quantidade	
	O. de Girassol	Biodiesel
CH	1	0
CH <sub>2</sub>	37	13
CH <sub>3</sub>	3	2
C=C	5	2
H <sub>2</sub> CCOO	3	1

A metodologia apresentada neste trabalho, no que se refere à representação do óleo vegetal e do biodiesel no ambiente de simulação, difere do procedimento adotado por ZHANG *et al.* (2003), van KASTEREN e NISWORO (2007), WEST *et al.* (2008) e GLISIC e SKALA (2009), uma vez que nestas publicações buscou-se representar o óleo vegetal a partir do triglicerídeo mais abundante na mistura e o biodiesel como o respectivo éster formado

pela transesterificação deste triglicerídeo, não se levando em conta, portanto, a influência dos demais triglicerídeos que compõem o óleo vegetal.

Além da definição dos componentes é necessário que um modelo termodinâmico adequado seja definido, de modo que o comportamento termodinâmico destes componentes e suas interações sejam bem descritos.

### **3.2.2 – Definição do Modelo Termodinâmico**

A definição adequada do modelo termodinâmico durante o processo de simulação é absolutamente necessário como um ponto de partida para uma simulação mais acurada. O processo de alcoólise supercrítica é realizado a alta pressão e temperatura, portanto torna-se necessário definir um modelo termodinâmico adequado a essas condições de operação. Em trabalhos revistos na literatura que tratam da modelagem da síntese de biodiesel em condições supercríticas, os seus autores não levaram em conta as condições extremas de temperatura e pressão nas quais o processo é realizado e assumiram um modelo termodinâmico de soluções (van KASTEREN e NISWORO, 2007 e WEST *et al.*, 2008). Conseqüentemente, premissas e parâmetros assumidos nessas simulações podem contribuir também como fonte de especulação e erros.

Nos trabalhos publicados por KASTEREN e NISWORO (2007) foi utilizado o modelo UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) para descrever o comportamento termodinâmico dos compostos, enquanto que nos trabalhos realizados por WEST *et al.* (2008) foi utilizado o modelo termodinâmico NRTL (*Non-Random Two Liquid*). Para realizar a estimação dos parâmetros binários de interação utilizou-se o método de contribuição de grupo UNIFAC nos dois trabalhos. Entretanto, os modelos termodinâmicos definidos nestes trabalhos são inadequados para análises em condições supercríticas.

Com o intuito de propor uma simulação o mais fiel possível ao desempenho real, no presente trabalho o comportamento termodinâmico do sistema quando submetido a altas pressões e temperaturas foram correlacionados utilizando-se a equação de estado Redlich Kwong (RK), presente no *UniSim<sup>®</sup> Design Suite R370.1*. Por outro lado, nas seções do processo de etanolise supercrítica, que são operadas a baixa pressão, empregou-se o modelo UNIQUAC



devido à presença de compostos polares e associativos como etanol e glicerol. Além disso, os parâmetros de interação binária foram estimados pelo próprio simulador utilizando-se os modelos UNIFAC-LL e UNIFAC-VL.

### **3.3 – Análise Econômica**

O desempenho econômico de um processo em fase de projeto pode ser avaliado através de critérios expressos por funções do tipo lucro, que em sua forma mais simples representam a diferença entre a receita de produção e os custos de produção.

Uma análise preliminar consiste na avaliação da função margem bruta, definida como a diferença entre a receita e o custo total com matéria-prima. Como se trata de uma avaliação preliminar é possível obter um panorama da viabilidade econômica do processo através de informações bastante simples. Se a margem bruta não for positiva fatalmente o processo será inviável economicamente.

No entanto, para se avaliar economicamente o processo de forma mais criteriosa é necessário levar em conta o capital inicial destinado ao investimento do empreendimento. O capital inicial de investimento corresponde ao total de recursos empatados e arriscados no empreendimento de modo a implementá-lo e dar início à operação do processo. Esse custo deve ser contabilizado e ressarcido ao longo da vida útil da planta de processo. Além disso, o capital inicial investido na implementação do processo poderia ser aplicado em outro investimento alternativo, portanto, é necessário prever a vantagem do investimento em um processo industrial levando em conta seu risco em detrimento de outro investimento financeiro de menor risco.

Há diversos critérios de avaliação econômica descritos na literatura especializada (SEIDER *et al.*, 2003 e TURTON *et al.*, 2003), esses métodos são conhecidos como métodos de medidas de lucro ou critérios de avaliação econômica. Dentre os mais conhecidos estão:

- Medida de retorno de investimento (ROI);
- Medida de período de retorno (*Payback Period*);

- Medida do lucro do empreendimento (*Venture Profit*).

Neste trabalho optou-se pelo o critério *Venture Profit*. Este critério é na verdade a medida de um lucro relativo que objetiva estimar a vantagem de investir em um processo industrial, sujeito a um risco comercial, em detrimento de um investimento alternativo que oferece uma taxa de retorno garantida com risco zero (PERLINGEIRO, 2005). Esta medida, em sua forma mais simplificada, pode ser representada pela Eq. 16.

$$LE = (1 - t) \cdot LB - i_{min} \cdot C_{TCI} \quad \text{Eq. 16}$$

Na qual:

$$LB = R - C_{TP} \quad \text{Eq. 17}$$

Onde:

$LE$  - representa a medida do lucro do empreendimento (*Venture Profit*);

$LB$  - representa a medida do lucro bruto, que consiste na diferença entre a receita ( $R$ ) e o custo total de produção ( $C_{TP}$ );

$t$  - representa a taxa anual de imposto sobre o lucro bruto;

$C_{TCI}$  - representa o custo do capital total investido no empreendimento;

$i_{min}$  - representa a taxa mínima de retorno sobre o  $C_{TCI}$  de um investimento alternativo contabilizando-se o risco.

Este critério é função basicamente da receita obtida através da venda dos produtos do processo, dos custos totais de produção e do capital inicial total investido no processo. Portanto, é necessário definir uma forma de se calcular estes valores. A metodologia utilizada neste trabalho corresponde àquela reportada em PERLINGEIRO (2005) e é detalhada nos próximos itens.

### 3.3.1 – Custo do Processo

Os custos básicos envolvidos na criação de um processo industrial são o custo do capital total investido ( $C_{CTI}$ ) e o custo total de produção ( $C_{TP}$ ).

#### Custos do capital total investido ( $C_{CTI}$ )

O  $C_{CTI}$  corresponde a um gasto único na vida útil do empreendimento para o projeto, a construção e a partida da planta, é de fato o investimento total que leva em conta o custo de todos os recursos iniciais necessários para o empreendimento. No presente trabalho foi admitida a definição reportada por PERLINGEIRO (2005) onde o custo total de investimento pode ser escrito como a contribuição de quatro parcelas distintas: o investimento direto e o indireto, o investimento de capital de giro e o investimento necessário para a partida da planta (Eq. 18).

$$C_{CTI} = I_{direto} + I_{indireto} + I_{giro} + I_{partida} \quad \text{Eq. 18}$$

O investimento direto compreende os gastos com a compra e a instalação das unidades de processo, tanto no interior do limite de bateria (ISBL) quanto fora do limite de bateria (OSBL). O investimento indireto diz respeito a gastos com terreno, *royalties* e gasto de contingência. A soma do investimento direto e do investimento indireto compõe o que se denomina investimento fixo ( $I_{fixo}$ ). O capital de giro por sua vez é o recurso necessário para a manutenção da empresa em funcionamento durante interrupções ocasionais de produção, e finalmente, o investimento relacionado à partida da planta busca levar em conta gastos como a contratação de pessoal especializado para esta operação e custos devido à produção ineficiente do processo durante esta fase inicial. Segundo PERLINGEIRO (2005), o custo do capital total investido pode ser dado em função dos investimentos em ISBL a partir de um desenvolvimento baseado em considerações plausíveis. Portanto, o investimento total do processo pode ser estimado de acordo com a Eq. 19.

$$C_{CTI} = 2,34 \cdot I_{ISBL} \quad \text{Eq. 19}$$

O investimento em ISBL corresponde aquele realizado na compra dos equipamentos de processo (bombas, permutadores, torres de separação, reatores etc.). O seu valor pode ser obtido através dos custos de compra destas unidades de processo (*f.o.b*)<sup>6</sup>. Adicionalmente ao custo dos equipamentos há o custo de instalação (estruturas, isolamento, pintura, tubulação, equipamento elétrico, pessoal para mão-de-obra etc.) e o custo de transferência de região, que busca contabilizar gastos com a importação de equipamentos. Para levar em consideração todos esses fatores, o Método do Fator de Lang foi utilizado neste trabalho. De acordo com este método, o  $I_{ISBL}$  pode ser estimado a partir do somatório do preço de compra dos equipamentos *f.o.b* ( $C_C$ ), atualizado para o ano vigente através de índices de custo, multiplicado por dois fatores empíricos: o fator de Lang ( $f_L$ ) e o fator de transferência de região ( $f_T$ ), que levam em conta os custos de instalação e os custos de importação, respectivamente (Eq. 20).

$$I_{ISBL} = f_T \cdot f_L \cdot \sum_i \left( \frac{I_i}{I_{bi}} \right) C_{Ci} \quad \text{Eq. 20}$$

Onde  $I_i$  representa o índice de custo no ano presente e  $I_{bi}$  representa o índice de custo no ano-base no qual o custo do equipamento foi calculado. Esses valores são reportados mensalmente pela revista *Chemical Engineering*.

A partir da Eq. 19 e da Eq. 20 tem-se a Eq. 21, que relaciona o custo do capital total investido ( $C_{CTI}$ ).

---

<sup>6</sup> Do inglês *Free on Board*, o que significa que o custo não leva em conta o custo de transferência ou envio do equipamento para a localidade da planta, nem qualquer taxa de imposto.

$$C_{CTI} = 2,34 \cdot f_T \cdot f_L \cdot \sum_i \left( \frac{I_i}{I_{bi}} \right) C_{Ci} \quad \text{Eq. 21}$$

### **Custo total de produção ( $C_{TP}$ )**

O  $C_{TP}$  está relacionado a todos os custos referentes à produção (manufatura do produto). Sendo assim, incorrem neste custo os custos com matéria-prima, utilidades, manutenção, suprimentos operacionais, mão-de-obra operacional e de supervisão, administração, utilização de laboratórios entre outros. A partir de algumas considerações propostas em PERLINGEIRO (2005), o custo total de produção pode ser escrito em função apenas dos custos com matéria-prima e utilidades, do investimento fixo ( $I_{fixo}$ ) e da receita ( $R$ ), de acordo com a Eq. 22.

$$C_{TP} = 1,37 \cdot (C_{mp} + C_{uti}) + 0,104 \cdot I_{fixo} + 0,034 \cdot R \quad \text{Eq. 22}$$

Para calcular o  $I_{fixo}$  considerou-se que os custos com o investimento em instalações do tipo OSBL representam cerca de 45% do investimento total de instalações do tipo ISBL. Portanto:

$$I_{fixo} = I_{ISBL} + I_{OSBL} = 1,45 \cdot I_{ISBL} \quad \text{Eq. 23}$$

Em resumo, as ferramentas utilizadas para a avaliação econômica do processo estão baseadas no critério *Venture Profit* e as estimativas dos custos de capital total investido e do custo total de produção, necessárias para os cálculos do lucro do empreendimento, estão resumida na Tabela 10.

**Tabela 10** – Principais equações utilizadas na avaliação econômica do processo.

---

Critério de avaliação ( <i>Venture Profit</i> )	$LE = (1 - t) \cdot (R - C_{TP}) - i_{min} \cdot C_{TCI}$
Custo total de produção	$C_{TP} = 1,37 \cdot (C_{mp} + C_{uti}) + 0,104 \cdot I_{fixo} + 0,034 \cdot R$
Custo do capital total investido	$C_{CTI} = 2,34 \cdot f_T \cdot f_L \cdot \sum_i \left( \frac{I_i}{I_{bi}} \right) C_{Ci}$

---

As demais considerações e premissas assumidas para a realização da avaliação econômica (Receita, custo com matéria-prima e utilidades, fator de Lang e fator de Transferência, índices de custo e custos dos principais equipamentos) são apresentadas posteriormente no corpo deste trabalho, juntamente com os resultados obtidos.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 – Análise cinética da transesterificação

Os dados cinéticos da conversão de óleo de girassol em etanol supercrítico provenientes dos trabalhos publicados na literatura por MADRAS *et al.* (2004) estão apresentados na Tabela 11 e se restringem às seguintes condições operacionais:

- Reator do tipo batelada;
- Temperatura reacional: 300°C;
- Pressão reacional: 200 bar;
- Razão molar álcool/óleo: 40:1.

**Tabela 11** – Dados de conversão de óleo de girassol em etanol supercrítico.

Tempo de reação	Conversão
$t_0 = 0 \text{ min}$	$X_0 = 0$
$t_1 = 10 \text{ min}$	$X_1 = 0,825$
$t_2 = 20 \text{ min}$	$X_2 = 0,837$
$t_3 = 30 \text{ min}$	$X_3 = 0,887$
$t_4 = 40 \text{ min}$	$X_4 = 0,933$

O modelo proposto neste trabalho para a cinética de transesterificação do óleo vegetal em etanol supercrítico depende da concentração inicial do óleo ( $[TG]_0$ ) na mistura reacional de acordo com a Eq. 8.

$$X_{TG}(k, n) = 1 - \left[ \frac{1}{1 + (n - 1). k. t. [TG]_0^{n-1}} \right]^{\left(\frac{1}{n-1}\right)} \quad \text{Eq. 8}$$

Entretanto, esta informação não está disponibilizada na literatura explicitamente. MADRAS *et al.* (2004) reporta que as quantidades iniciais de óleo e álcool foram calculadas através da equação de estado *Peng-Robinson* de tal forma que a mistura reacional inicial atingisse uma pressão de 200 bar quando a temperatura desejada (300°C) fosse atingida.

Deste modo, no presente trabalho a estimativa da concentração de óleo inicial no reator foi realizada através da estimativa da densidade da mistura reacional ( $\rho_{mis.}$ ) calculada a partir da equação de estado *PRSV*. Como a fração molar de etanol na mistura corresponde a aproximadamente 97,6 % (40:1) considerou-se para efeitos de simplificação que a densidade da mistura nas condições de 200bar e 300°C poderia ser representada pela densidade do etanol nessas condições, e a partir da fração molar do óleo e o volume do reator utilizados por MADRAS *et al.* (2004), foi possível estimar a concentração inicial de óleo. Os resultados desta estimativa estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12** – Propriedades termodinâmicas e estimativa para a concentração de óleo inicial.

Propriedades Termodinâmicas do etanol	Estimativas
$T_c = 513,92 \text{ K}$	$\rho_{mis.} = 7442 \text{ mol. m}^{-3}$
$P_c = 61,48 \text{ bar}$	$n_{et.} = 0.06 \text{ mol}$
$\omega = 0.64439$	$n_{oleo} = 0.0015 \text{ mol}$
$k_1 = -0.03374$	$[TG]_0 = 186 \text{ mol. m}^{-3}$



Onde:

$n_{et}$  - representa o número de moles de etanol presentes inicialmente no sistema reacional;

$n_{\acute{o}leo}$  - representa o número de moles de óleo vegetal presentes inicialmente no sistema reacional.

Como palpite (estimativa) inicial para ajuste dos parâmetros do modelo empírico proposto utilizou-se as informações já convencionais na literatura que assume uma cinética de 1ª ordem e uma velocidade específica da ordem de  $1.10^{-3}$  ( $s^{-1}$ ) para cinéticas de transesterificação de óleos vegetais em álcool supercrítico (VARMA *et al.*, 2010).

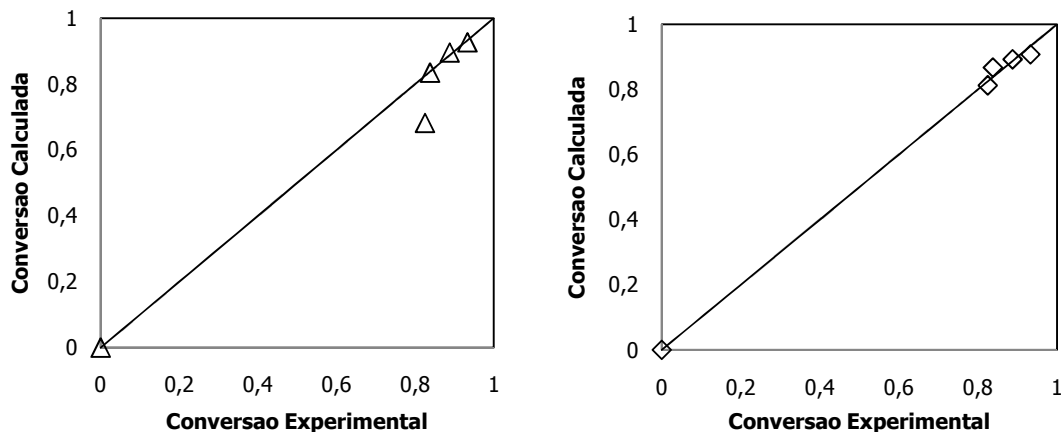
A estimação de parâmetros foi realizada através de três ferramentas de otimização distintas suportadas pelo *software MathCad*, cada uma delas possuindo mais de um método matemático de otimização. Um total de seis resultados foi obtido para o conjunto de parâmetros do modelo que se desejou estimar. Como critério de escolha do resultado mais satisfatório utilizou-se a função DQM (Desvio Quadrático Médio)

Portanto, os melhores valores estimados foram aqueles que geraram o menor valor para a função DQM. Estes resultados estão destacados na Tabela 13.

**Tabela 13** – Resultados da estimação de parâmetros do modelo empírico proposto para a velocidade de reação na transesterificação de óleo de girassol em etanol supercrítico.

Função	Método de otimização	Parâmetros do modelo		
		$n$	$k [(mol.m^3)^{1-n}.min^{-1}]$	DQM
<i>Minner</i>	Levenberg-Marquardt	1,64	$5,97.10^{-3}$	$10^{-2}$
<i>Minner</i>	Gradiente Conjugado	1,42	$14,0.10^{-3}$	$1,6.10^{-2}$
<i>Minner</i>	Quasi-Newton	1,22	$33,0.10^{-3}$	$2,4.10^{-2}$
<i>Minimize</i>	Gradiente Conjugado	1,58	$7,52.10^{-3}$	$1,2.10^{-2}$
<i>Minimize</i>	Quasi-Newton	1,64	$5,97.10^{-3}$	$10^{-2}$
<i>Genfit</i>	Levenberg-Marquardt	2,93	$5,36.10^{-5}$	$8,6.10^{-4}$

A partir dos melhores resultados obtidos foram plotados os valores de conversão calculados *versus* os valores experimentais.



**Figura 17** – Valor de conversão estimado pelo modelo cinético desenvolvido *versus* o valor experimental. Minimizar “Quasi-Newton” (Δ). Genfit “Levenberg Marquardt” (◊).

Com base na análise gráfica e nos valores de desvio quadrático médio, o melhor ajuste proporcionou uma ordem de reação de 2,93 e uma velocidade específica de  $5,36 \cdot 10^{-5} \cdot (\text{mol}/\text{m}^3)^{-1,93} \cdot \text{min}^{-1}$ . Neste caso, o valor do desvio médio entre os valores calculados e os valores experimentais foi de 1,4%.

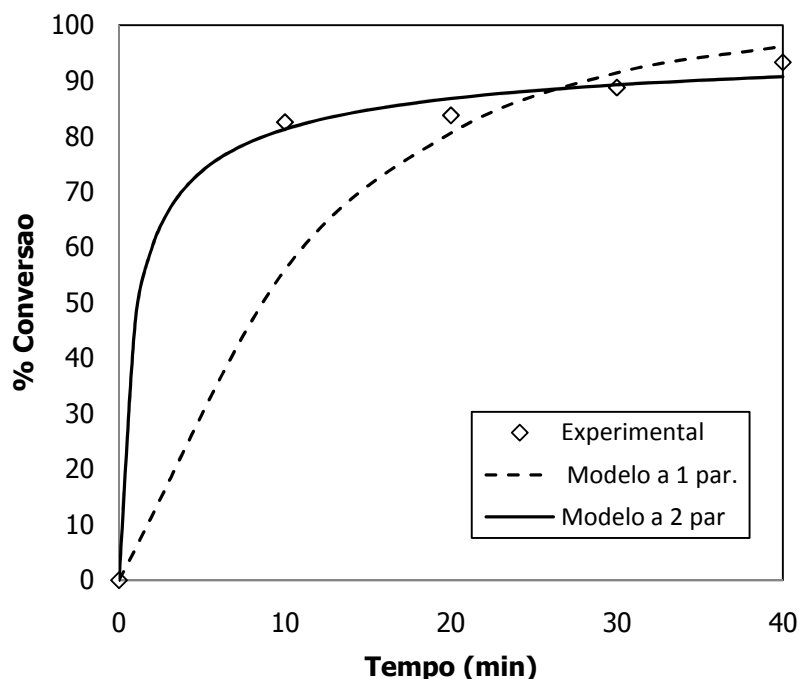
Com intuito de avaliar a consideração proposta na literatura de que a cinética desta reação se apresenta como sendo de ordem 1 em relação à concentração do óleo de girassol, foi realizada uma estimativa da velocidade específica considerando-se um modelo cinético de 1ª ordem. Para um reator batelada com uma cinética de 1ª ordem, a expressão que representa a conversão de triglicerídeos ao longo do tempo pode ser escrita de acordo com Eq. 24.

$$X_{TG}(k) = 1 - \exp(-k \cdot t) \quad \text{Eq. 24}$$

O mesmo procedimento de otimização adotado para o modelo a dois parâmetros foi utilizado para o modelo de cinética de primeira ordem e o melhor resultado obtido para este

caso proporcionou um valor de velocidade específica de  $1,37 \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ , condizente com os valores reportados na literatura (VARMA *et al.*, 2010), entretanto, o desvio quadrático médio obtido neste caso foi de  $2,4 \cdot 10^{-2}$ , o que é uma ordem de grandeza superior ao melhor valor obtido no modelo cinético a 2 parâmetros. Portanto, o modelo proposto atualmente na literatura de cinética de 1ª ordem pode ser adequado para a comparação de velocidades específicas entre processos com condições operacionais distintas, entretanto, um modelo empírico mais robusto se torna necessário para prever o comportamento cinético deste processo com maior precisão, com o objetivo de dimensionar e simular reatores químicos de forma mais confiável.

A Figura 18 ilustra o comportamento dos modelos de 1ª ordem e o modelo empírico propostos neste trabalho frente aos valores experimentais reportados na literatura.



**Figura 18** – Modelos cinéticos de conversão.

Os pontos obtidos através do modelo de primeira ordem apresentam um desvio significativo em relação aos pontos experimentais, enquanto que o modelo empírico proposto se ajusta muito bem à maioria dos pontos experimentais e possui um desvio relativo significativo apenas em relação ao segundo ponto experimental obtido após 20 min. de reação.

Todos os cálculos relativos ao ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto estão disponíveis no Anexo I deste documento.

## **4.2 – Simulação do Processo**

Para avaliar a viabilidade comercial do processo proposto para a produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de girassol em etanol supercrítico, inicialmente foi realizada uma simulação computacional no ambiente de simulação *UniSim<sup>®</sup> Design Suite R370.1*. Embora se espere uma discrepância entre os resultados obtidos pela simulação do processo e a operação real do processo, cada vez mais os pacotes computacionais de simulação provêm informações confiáveis da operação do processo devido a seus abrangentes modelos termodinâmicos, a suas vastas bibliotecas de componentes e seus avançados métodos numéricos.

O procedimento em um ambiente de simulação consiste na definição dos componentes, na definição dos modelos termodinâmicos adequados, na especificação da capacidade total da planta e na introdução dos equipamentos necessários e suas respectivas condições operacionais. Desta forma, os balanços de massa e energia foram obtidos para cada operação unitária, assim como as dimensões dos equipamentos e as propriedades de cada corrente de processo. A perda de carga entre os diversos equipamentos e tubulações, embora existam não foram consideradas neste estudo salvo quando do dimensionamento do reator tubular.

### **4.2.1 – Definição dos Componentes**

Apenas quatro substâncias estiveram presentes no processo: o óleo de girassol, o etanol, o glicerol e o biodiesel. O etanol e o glicerol estavam presentes no banco de dados do próprio *software*. Por outro lado, o óleo de girassol e o biodiesel foram especificados como pseudocomponentes através da ferramenta *HypoManager*.

## 4.2.2 – Modelos Termodinâmicos

Devido à presença de operações unitárias conduzidas a elevadas pressões foi proposto que o comportamento termodinâmico do sistema nestas seções fosse correlacionado através da equação de estado *Soave-Redlich-Kwong* (SRK). Devido ao fato do simulador não conter parâmetros de interação binária ( $k_{ij}$ ) de SRK para a mistura etanol/ óleo de girassol, portanto, estes valores foram considerados de modo a obter uma fração vaporizada da mistura reacional (acima de 95%) que representasse o estado físico de uma mistura contendo etanol supercrítico e óleo de girassol subcrítico com uma razão molar 40:1. Os valores utilizados basearam-se em informações disponíveis na literatura sobre o comportamento termodinâmico do par metanol e óleo de canola (GLISIC *et al.*, 2007 e GLISIC e SKALA, 2010).

Por outro lado, as seções do processo de etanolise supercrítica conduzidas à baixa pressão foram descritas através do modelo UNIQUAC, devido à presença de compostos polares, como o glicerol e o álcool. Os parâmetros de interação binária do modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC foram obtidos através do método UNIFAC-VL, já implementado no *software*. A Tabela 14 lista os valores dos parâmetros de interação binária para o modelo S-RK.

**Tabela 14** – Matriz dos parâmetros de interação binária ( $A_{ij}$ ) para modelo de atividade. Método UNIFAC-VL.

	Glicerol	Óleo de Girassol	Biodiesel	Etanol
Glicerol	-	239,448	223,608	-67,129
Óleo de Girassol	290,695	-	47,369	939,440
Biodiesel	310,175	-45,410	-	950,576
Etanol	162,074	-389,356	-408,271	-

### **4.2.3 – Capacidade da Planta**

A capacidade anual da planta de produção de biodiesel foi baseada nos valores de capacidade instalada em território nacional reportados pela ANP<sup>3</sup> e nos valores utilizados na literatura (ZHANG *et al.*, 2003; WEST *et al.*, 2008 e GLISIC e SKALA, 2009), de modo a possibilitar uma avaliação comparativa entre as diversas referências bibliográficas. Admitiu-se, portanto, uma capacidade de produção anual de 9.700 toneladas de biodiesel anual.

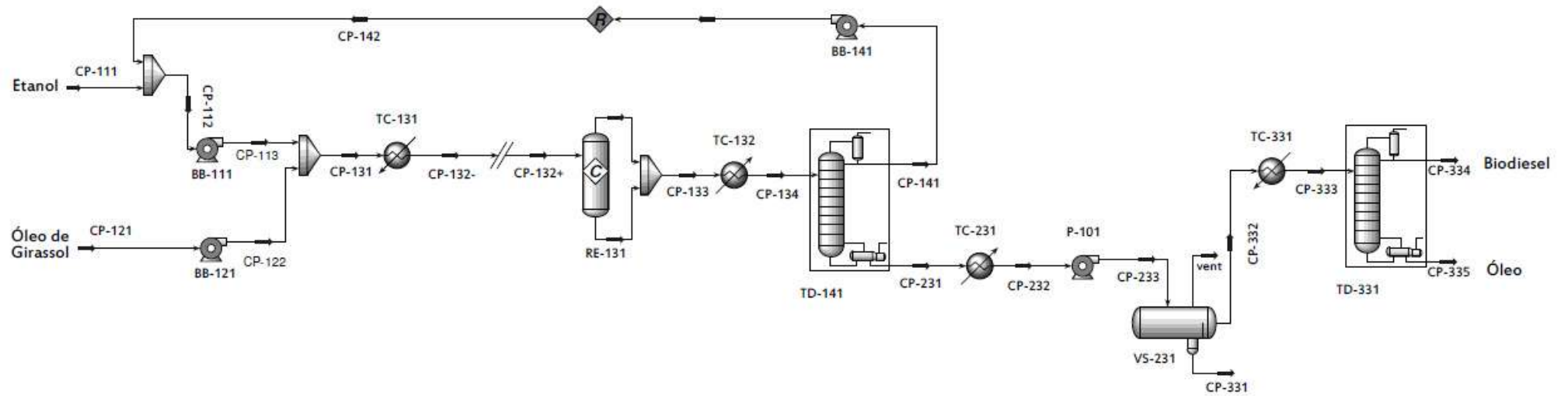
### **4.3 – Descrição do fluxograma de processo**

O fluxograma de processo proposto é constituído principalmente pelas seguintes operações básicas: um reator, para conduzir a etanólise supercrítica, uma coluna de destilação, para separação do excesso de etanol da corrente a jusante do reator, um decantador para gerar uma corrente rica em biodiesel e outra rica em glicerol, e finalmente uma coluna de destilação adicional para realizar a purificação do biodiesel. Além desses equipamentos principais, o fluxograma é composto por bombas e trocadores de calor auxiliares.

O fluxograma do processo e as condições operacionais das principais correntes estão apresentados na Figura 19.

#### **4.3.1 – Etanólise**

Embora estejam disponíveis na literatura dados relativos à cinética da alcoólise de óleo de girassol em etanol supercrítico (MADRAS *et al.*, 2004) obtidos em reator em batelada, o reator contínuo do tipo reator de conversão (operado a 300°C e 200bar) foi eleito como o melhor para descrever o processo de transesterificação do óleo de girassol no ambiente de simulação. As vazões de etanol e óleo de girassol foram ajustadas de modo que a corrente de alimentação do reator possuísse uma razão molar de etanol para óleo de 40:1 (MADRAS *et al.*, 2004).



Corrente	CP-111	CP-112	CP-113	CP-121	CP-122	CP-131	CP-132+	CP-133	CP-134	CP-141	CP-142	CP-231	CP-233	CP-331	CP-332	CP-333	CP-334	CP-335
Temperatura (°C)	25.0	40.7	50.9	25.0	43.1	49.5	300	300	80.0	41.8	41.9	209.1	20.1	20.1	20.1	100.0	308.5	402.8
Pressão (kPa)	101.3	101.3	20000.0	101.3	20000.0	20000.0	20000.0	20000.0	101.3	20.0	101.3	30.0	101.3	101.3	101.3	101.3	101.0	102.0
Fração Molar																		
Etanol	1.000	1.000	1.000	0.000	0.000	0.974	0.974	0.903	0.903	0.999	0.999	0.010	0.010	0.005	0.011	0.011	0.011	0.000
Glicerol	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.024	0.024	0.000	0.000	0.246	0.246	0.995	0.018	0.018	0.018	0.000
Óleo de Girassol	0.000	0.000	0.000	1.000	1.000	0.026	0.026	0.002	0.002	0.001	0.001	0.006	0.006	0.000	0.008	0.008	0.000	0.900
Biodiesel	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.071	0.071	0.000	0.000	0.738	0.738	0.000	0.963	0.963	0.971	0.100
Vazão Mássica (kg/h)	172.7	2536.6	2536.6	1179.7	1179.7	3716.3	3716.3	3716.3	3716.3	2352.5	2363.9	1364.0	1364.0	114.53	1249.5	1249.5	1220.0	29.5
Fração Vaporizada	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.973	0.998	0.724	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	787.61	774.32	794.42	908.60	896.27	825.56	389.0	384.0	3.27	777.23	773.31	749.29	905.10	1293.8	880.9	815.25	623.95	636.69

Figura 19 – Processo de Etanólise Supercrítica.

A alimentação de etanol puro (CP-111) é misturada com a corrente de reciclo de etanol (CP-142) e bombeada até o reator juntamente com a corrente de óleo vegetal (isto é, o pseudocomponente representando os triglicerídeos contidos no óleo) (CP-121). A mistura reacional de óleo vegetal e etanol (CP-131) é aquecida no trocador de calor TC-131 até a temperatura reacional. Uma conversão de 93% em óleo vegetal foi especificada. Valores de conversão mais conservativos, como o adotado neste trabalho, vêm se mostrando de fato como mais realísticos, uma vez que a reação reversível no processo de etanólise supercrítica passa a se pronunciar a elevadas conversões (STAMENKOVIC *et al.*, 2008) e devido à elevada temperatura na qual este processo é conduzido há uma redução no rendimento de biodiesel, devido ao surgimento de reações paralelas indesejadas (WANG e ZHU, 2007). Após a reação a corrente de produtos é resfriada e despressurizada através do trocador de calor TC-132. Todas as etapas conduzidas à elevada pressão e temperatura foram melhor descritas através da equação de estado *SRK*. Outra avaliação do desempenho real do reator foi simulado a parte, através da ferramenta *MathCad*<sup>®</sup> e utilizando-se o modelo empírico de velocidade de reação ajustado a partir dos dados de conversão presentes na literatura (MADRAS *et al.*, 2004). Estes resultados estão apresentados no item 4.4 (Dimensionamento de Equipamentos).

As condições operacionais nas quais a etanólise supercrítica foi realizada estão sumarizadas na Tabela 15.

**Tabela 15** – Condições operacionais do reator de etanólise (RE-131).

Tipo de Reator	Conversão
Temperatura (°C)	300
Pressão (kPa)	20000
Razão Molar (Álcool-óleo)	40: 1
Conversão (%)	93



### 4.3.2 – Recuperação do Etanol

A razão molar etanol para óleo (40:1), necessária para a condução da transesterificação em condições supercríticas é muito maior que o valor estequiométrico e, portanto, após a etapa de reação o excesso de metanol deve ser recuperado e encaminhado para o início do processo através de uma corrente de reciclo. Esta operação é realizada através da coluna de destilação TD-141, na qual o etanol é o produto de topo e é obtido com uma pureza de quase 100% (CP-141). A coluna TD-141 foi especificada com cinco estágios teóricos e opera com uma razão de refluxo molar de 2, o que permite uma recuperação de quase 100% do etanol proveniente na corrente CP-134. A coluna é operada sob vácuo para evitar a perda de rendimento pela degradação dos compostos mais pesados obtidos como produtos de fundo. A pressão e temperatura do condensador e do refeedor foram, respectivamente, 41.8°C e 20 kPa e 209.1°C e 30 kPa.

As condições operacionais desta operação unitária estão sumarizadas na Tabela 16.

**Tabela 16** – Condições operacionais coluna de destilação para recuperação de etanol (TD-141)

Razão de Refluxo	2
Número de estágios de equilíbrio	5
Pressão Condensador/Refeedor (kPa)	20/30
Temperatura Condensador/Refeedor (°C)	42/210
Recuperação de etanol (%)	99,9
Pureza do etanol (%)	99,9
Vazão do destilado (kg/h)	2352

### 4.3.3 – Purificação de Biodiesel

A corrente de fundo da coluna de destilação TD-141 (CP-231) é constituída basicamente de biodiesel (89% em massa) e de glicerol (8,8% em massa), entretanto possui traços de etanol não recuperado (0,2% em massa) e óleo de girassol não convertido (2% em massa). Esta corrente possui uma natureza bifásica devido à diferença de polaridade entre os seus componentes, a separação destas fases é realizada através do decantador VC-231. Após a separação são geradas duas correntes: uma rica em biodiesel (CP-332) e outra rica em glicerol (CP-331). A corrente CP-332 possui uma composição mássica de biodiesel de aproximadamente 97% e uma pequena quantidade de óleo vegetal e glicerina são separados na coluna de destilação (TD-331), na qual o biodiesel é finalmente obtido como produto destilado (CP-334).

O destilado obtido contém 99,3% em massa de biodiesel, 0,5% em massa de glicerol e 0,2% em massa de etanol. A coluna TD-331, foi especificada para operar com quinze estágios teóricos e uma razão de refluxo molar de 2, o que permite uma recuperação de quase 100% do biodiesel presente na corrente CP-333. A pressão e a temperatura no condensador e no referveador são respectivamente 309°C e 101 kPa e 403°C e 102 kPa.

A corrente CP-331 produzida no decantador VC-231 possui uma composição de 99,7% em massa de glicerol, o que dispensa a utilização de operações de purificação adicionais para obter um glicerol de grau farmacêutico (>99,5% em massa). Ainda assim, recomenda-se que a necessidade da implementação de uma coluna de destilação para a purificação de glicerina deve ser avaliada com mais detalhe em trabalhos futuros, devido às possíveis mudanças de comportamento do processo e devido a alterações das condições operacionais que por ventura possam vir a ser adotadas no processo. Portanto, a inserção de uma coluna para a purificação da glicerina pode contribuir de forma a dotar o processo de uma maior flexibilidade de condições de operações, no qual o mesmo pode ser conduzido. Nos trabalhos publicados por GLISIC e SKALA (2009), demonstrou-se ser conveniente a instalação de uma coluna de destilação adicional para obter uma glicerina de grau farmacêutico e conseqüentemente agregar valor a este subproduto.

As condições operacionais desta operação unitária estão sumarizadas na Tabela 17.

**Tabela 17** – Condições operacionais da coluna de destilação para purificação de biodiesel.

Razão de Refluxo	2
Número de estágios	15
Pressão Condensador/Refrervedor (kPa)	101/102
Temperatura Condensador/Refrervedor (°C)	309/403
Recuperação de biodiesel (%)	99,9
Pureza do biodiesel (%)	99,3
Vazão do destilado (kg/h)	1220

#### 4.3.4 – Comentários

Com base nos resultados da simulação, o processo de produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de girassol em etanol supercrítico se mostrou viável tecnicamente, uma vez que foi possível obter biodiesel com um grau de purificação (99,2% em massa) adequado e de acordo com as especificações vigentes. Além disso, obteve-se uma glicerina com elevado grau de pureza (99,7% em massa) considerado grau farmacêutico, o que favorece a viabilidade econômica do processo de produção de biodiesel como um todo.

As informações e os dados relacionados à cinética e à termodinâmica do processo, bem como as simplificações e premissas consideradas podem ser fontes potenciais de especulações e erros na simulação do processo. Entretanto, estas considerações técnicas são essenciais para o projeto preliminar da planta industrial. Neste trabalho, a escassez na literatura de dados termodinâmicos de equilíbrio líquido-vapor entre o par óleo de girassol-etanol e o correspondente par biodiesel-etanol é a principal limitação da utilização de um modelo de equação de estado para formulação termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor.

Se por um lado os modelos de solução baseados na energia de Gibbs em excesso,  $G^E$ , são dotados de métodos teóricos que permitem a estimação dos coeficientes de atividade através de métodos de contribuição de grupo, como o método UNIFAC, por outro lado sua utili-

zação é restrita a processos a baixa pressão, seja para equilíbrio líquido-líquido seja para equilíbrio líquido-vapor. Já os modelos termodinâmicos baseados em equações de estado para o cálculo dos coeficientes de fugacidade são recomendados para processos a alta pressão, mas necessitam também de parâmetros de interação binária que podem ser obtidos via dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, através de métodos de regressão.

## 4.4 – Dimensionamento dos equipamentos

A dimensão dos principais equipamentos do processo foi obtida pelo dimensionamento realizado pelo próprio simulador *HYSYS*<sup>®</sup> e através de princípios fundamentais e regras heurísticas presentes na literatura (PETER e TIMMERHAUS, 1991; TURTON *et al.*, 1998; BRANAN, 2002; e SEIDER *et al.*, 2003).

### 4.4.1 – Reator

Como o reator foi modelado como sendo do tipo conversão não é possível obter seu dimensionamento a partir do simulador. Portanto, o dimensionamento do reator foi realizado a partir de princípios fundamentais e das equações de dimensionamento de reatores com o auxílio do *MathCad*<sup>®</sup>.

Dois tipos de reatores foram testados para realizar a etanólise supercrítica: o primeiro, um reator de mistura perfeita isotérmico (*CSTR*), e o segundo um reator tubular isotérmico (*PFR*). Em ambos os reatores utilizou-se o modelo empírico para a velocidade de reação ajustado a partir dos dados experimentais de conversão, conforma a Eq. 25.

$$-r_{TG} = 5,36 \cdot 10^{-5} \cdot [TG]^{2,93} \quad \text{Eq. 25}$$

Onde:

$$[TG] - \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$k - (\text{mol}/\text{m}^3)^{-1,93} \cdot \text{min}^{-1}$$

O volume do reator CSTR foi obtido através da equação geral de balanço molar em estado estacionário. A expressão básica de dimensionamento para um reator de mistura perfeita é dada pela Eq. 26.

$$V = \frac{F_{TG}|_{entrada} \cdot X_{TG}}{-r_{TG}|_{saída}} \quad \text{Eq. 26}$$

Onde:

$V$  - é o volume do reator ( $m^3$ );

$F_{TG}|_{entrada}$  - representa a vazão molar de triglicerídeos na entrada do reator ( $mol \cdot min^{-1}$ ).

A manipulação das Eq. 25 e Eq. 26 fornece uma equação de dimensionamento do reator de mistura perfeita escrita em função da conversão de triglicerídeos, de acordo com a Eq. 27.

$$V = \frac{F_{TG}|_{entrada}}{5,36 \cdot 10^{-5} \cdot [TG]_{entrada}^{2,93}} \cdot \frac{X_{TG}}{(1 - X_{TG})^{2,93}} \quad \text{Eq. 27}$$

Como a vazão molar de triglicerídeo pode ser escrita ainda como o produto da vazão volumétrica total ( $q$ ) pela concentração de triglicerídeos na entrada do reator, a equação de projeto do CSTR pode ser escrita de forma mais compacta através da Eq. 28.

$$V = \frac{q \cdot [TG]_{entrada}}{5,36 \cdot 10^{-5} \cdot [TG]_{entrada}^{1,93}} \cdot \frac{X_{TG}}{(1 - X_{TG})^{2,93}} \quad \text{Eq. 28}$$

Os dados de vazão volumétrica e concentração de triglicerídeos foram obtidos a partir dos resultados da simulação e a conversão foi especificada como 93%. A Figura 19 ilustra o

volume obtido através do dimensionamento do CSTR, bem como os dados utilizados para os cálculos.

**Tabela 18** – Dimensionamento do reator CSTR

Vazão volumétrica total (m <sup>3</sup> /min.)	0,159
Concentração de triglicerídeos (mol/m <sup>3</sup> )	148,48
Conversão em triglicerídeos (%)	93
Volume do reator (m <sup>3</sup> )	429

O volume do reator CSTR é relativamente grande para conduzir a reação de transesterificação. Com o objetivo de avaliar um reator ideal para realizar a etanólise supercrítica de triglicerídeos, o reator do tipo PFR foi dimensionado para conduzir a transesterificação do óleo de girassol.

O dimensionamento foi realizado através do balanço molar diferencial no reator PFR, gerando a seguinte equação de projeto (Eq. 29).

$$F_{TG}|_{entrada} \cdot \frac{dX_{TG}}{dV} = -r_{TG} \quad \text{Eq. 29}$$

A integração desta equação fornece (Eq. 30).

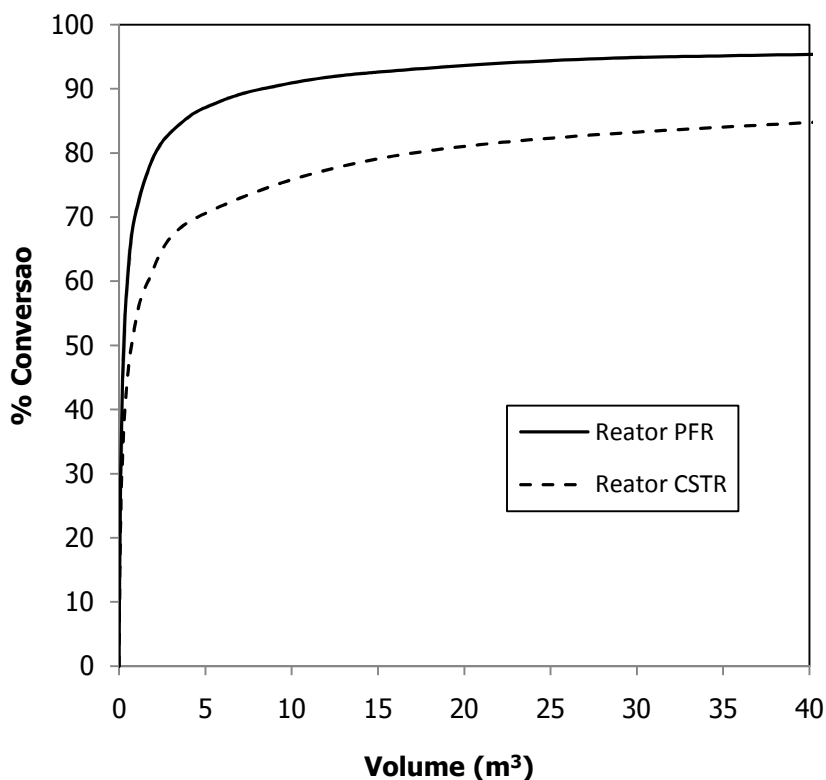
$$V = \frac{q \cdot [TG]_{entrada}^{1,93}}{5,36 \cdot 10^{-5}} \cdot \int_0^{X_{TG}} \frac{1}{(1 - X_{TG})^{2,93}} \cdot dX_{TG} \quad \text{Eq. 30}$$

A Tabela 19 ilustra o volume obtido através do dimensionamento do PFR, bem como os dados utilizados para os cálculos.

**Tabela 19** – Dimensionamento do reator PFR

Vazão volumétrica total (m <sup>3</sup> /min.)	0,159
Concentração de triglicerídeos (mol/m <sup>3</sup> )	148,48
Conversão em triglicerídeos (%)	93
Volume do reator (m <sup>3</sup> )	17

Nitidamente, a dimensão obtida para o reator tubular é consideravelmente menor do que aquela obtida para o reator de mistura. De fato, artigos recentes publicados na literatura propõem o reator tubular como o reator ideal para a alcoólise supercrítica (KASTEREN e NISWORO, 2007 e GLISIC e SAKA, 2008). A Figura 20 ilustra o perfil de conversão calculado para cada tipo de reator empregado para conduzir a etanólise e deixa claro as vantagens do emprego do PFR em detrimento do CSTR em termos de conversão do óleo de girassol.



**Figura 20** – Conversão em função do volume do reator.

De acordo com as constatações da Figura 20 o reator PFR foi escolhido como sendo aquele mais adequado para a condução do processo de etanólise supercrítica. Devido às elevadas pressões e temperaturas na qual o processo ocorre, foi admitido aço inoxidável como material de construção do reator (SEIDER *et al.*, 2003).

O dimensionamento da tubulação do PFR foi realizado com base nos cálculos de perda de carga. De acordo com as informações sobre a corrente de alimentação do reator (fornecidas pelo próprio simulador de processos) e a consideração de uma perda de carga máxima de 5 bar, o diâmetro interno da seção transversal foi calculado como sendo de aproximadamente 20 in.

Os detalhes dos cálculos referentes ao dimensionamento dos reatores encontram-se disponíveis no Anexo II deste documento.

#### **4.4.2 – Trocadores de Calor e Bombas**

O dimensionamento dos trocadores de calor consistiu basicamente na determinação da área total de troca térmica e foi obtido a partir da simulação do processo. Entretanto, algumas especificações foram baseadas em boas práticas de engenharia e regras heurísticas.

O processo proposto é composto de quatro trocadores de calor no total. Baseado nas regras heurísticas apresentadas em SEIDER *et al.* (2003) foi admitido trocadores do tipo casco-tubo 2C-T (2 passes nos tubos e 1 passe no casco) em contra-corrente e uma variação de temperatura mínima ( $\Delta T_{min}$ ) de 10°C entre a saída de uma corrente e a entrada de outra, tanto para as utilidades frias quanto para as utilidades quentes. Como utilidade quente admitiu-se vapor superaquecido de baixa e alta pressão, já como utilidade fria foi admitida água de refrigeração.

Os dados operacionais obtidos pelo dimensionamento dos trocadores de calor presentes no processo, bem como os dados relacionados às utilidades utilizadas estão apresentados na Tabela 20.



**Tabela 20** – Dimensionamento dos trocadores de calor do processo.

<b>Parâmetros</b>	<b>TC-131</b>	<b>TC-132</b>	<b>TC-231</b>	<b>TC-331</b>
Calor Trocado (MJ/h)	3160	1186	534	186
Coeficiente global de troca (kJ/m <sup>3</sup> .h.°C)	172,8	158,6	124,6	23,55
Área de troca térmica (m <sup>2</sup> )	70,2	68,1	60,32	59,3
Qualidade da utilidade	<i>Vapor Super.</i>	<i>H<sub>2</sub>O refr.</i>	<i>H<sub>2</sub>O refr.</i>	<i>Vapor Super.</i>
Condições da utilidade	500°C @ 3100 kPa	30°C @ 400kPa	5°C @ 400kPa	200°C @ 450kPa
Vazão de utilidade (ton./h)	7,48	0,027	0,013	0,078

O dimensionamento das bombas, como no caso dos permutadores, foi obtido a partir da simulação computacional. Devido ao elevado *Head* (altura manométrica) necessário para alcançar a pressão de 200 bar as bombas BB-111 e BB-121 foram consideradas como sendo de deslocamento positivo, já as demais bombas foram consideradas como bombas centrífugas de único estágio e com velocidade de eixo de 3600 rpm. A Tabela 21 apresenta os principais dados obtidos através do dimensionamento das bombas.

**Tabela 21** – Dimensionamento das bombas do processo.

<b>Parâmetros</b>	<b>BB-111</b>	<b>BB-121</b>	<b>BB-141</b>	<b>BB-231</b>
Tipo de bomba	<i>Desl. Positivo</i>	<i>Desl. Positivo</i>	<i>Centrífuga</i>	<i>Centrífuga</i>
Fluxo Volumétrico ( <i>gpm</i> )	14,24	5,76	13,39	6,63
Head ( <i>ft</i> )	8597	7327	35,19	33,76
Potência ( <i>HP</i> )	32,83	13	0,125	0,07

As bombas de deslocamento positivo BB-111 e BB-121 requerem uma potência significativa maior do que as bombas centrífugas, uma vez que o *Head* destas bombas é suficiente para elevar a pressão dos fluidos que atravessam tais bombas de 1 a 200 bar.

### 4.4.3 – Decantador e Colunas de Destilação

O decantador foi dimensionado para permitir operação contínua com um tempo de residência de uma hora. Admitiu-se ainda o separador como um vaso vertical, com razão altura em relação ao diâmetro equivalente a 2. Por outro lado, as colunas de destilação foram dimensionadas através do *HYSYS*, para tal, consideraram-se colunas de pratos do tipo perfurado (*Sieve trays*). Os resultados do dimensionamento do decantador e das colunas de destilação estão apresentados na Tabela 22.

**Tabela 22** – Dimensionamento dos trocadores de calor do processo.

Parâmetros	VS-131	TD-231	TD-331
Diâmetro Interno (m)	1,05	1,37	1,07
Altura (m)	2,10	3,05	9,14
Pratos Teóricos	-	5	15

### 4.5 – Avaliação Econômica

A avaliação econômica realizada neste trabalho é classificada como *Study Estimate* (TURTON *et al.*, 1998). Esta avaliação foi baseada no PFD (*Process Flow Diagram*) proposto e na dimensão dos principais equipamentos do processo. Nenhuma informação a respeito do *layout* da planta nem do diagrama de instrumentação de processo foi levada em consideração. TURTON *et al.* (1998) constatou que este tipo de análise possui uma acurácia de +30% a -20%. Portanto, os resultados desta avaliação econômica preliminar do processo, obtidos neste trabalho, podem não refletir de maneira precisa a viabilidade econômica da planta química, mas pode servir como uma ferramenta para a comparação de processos alternativos.

Neste trabalho, a expressão análise econômica se restringe ao levantamento de custo das principais unidades de processo, de forma a estimar o custo do capital total investido, a estimação do custo total de produção anual do processo e a análise do critério *Venture Profit*.

#### 4.5.1 – Custo dos Principais Equipamentos de Processo

O custo dos principais equipamentos presentes no processo foi calculado através de equações que levam em consideração o tipo específico de equipamento, o tipo de material de construção utilizado, dentre alguns fatores operacionais. Estas equações estão apresentadas no Anexo III deste trabalho. Todos os custos calculados têm como referência o ano-base de 2000 no qual o índice de custo (*CE Plant Cost Index*) correspondia a 394, com exceção do custo do reator tubular que foi baseado nos custos referentes ao ano de 1990, cujo índice de custo corresponde a 359.

Com o intuito de atualizar os custos com equipamento e levar em conta os custos relativos à importação e instalação dos equipamentos o método do fator de Lang foi utilizado para computar o investimento total realizado com a aquisição e instalação dos equipamentos no interior do limite de bateria (Eq. 20).

$$I_{ISBL} = f_T \cdot f_L \cdot \sum_i \left( \frac{I_i}{I_{bi}} \right) C_{Ci} \quad \text{Eq. 20}$$

Foi adotado o valor de 630 para o índice de custo do ano de 2010 (baseado na tendência histórica destes valores). O valor para o fator de transferência foi admitido como sendo de 1,05, o que corresponde a um gasto adicional com importação de 5% sobre o valor de compra dos equipamentos. De modo geral, o fator de Lang para plantas que processam principalmente fluidos pode ser assumido como 4,8 (PERLINGEIRO, 2005), o que significa que os gastos de instalação correspondem a aproximadamente 4 vezes mais do que os gastos relativos à aquisição dos equipamentos de processo (*f.o.b*).

A estimativa do capital total de investimento foi computada de acordo com a Eq. 19.

$$C_{CTI} = 2,34 \cdot I_{ISBL} \quad \text{Eq. 19}$$

A Tabela 23 ilustra os custos de compra, atualizados para 2010, das principais unidades de processo utilizadas no processo, bem como suas dimensões básicas e o investimento total realizado em equipamentos *ISBL*.

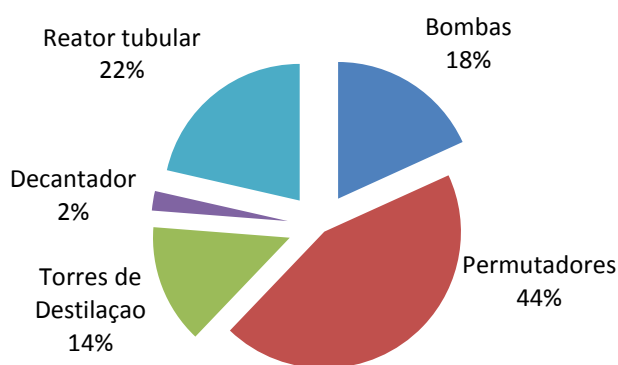
**Tabela 23** – Custo dos principais equipamentos e custo total com *ISBL*.

<b>Tipo</b>	<b>Especificação</b>	<b>Resultados</b>
Reator	Transesterificação	
	Dimensão ( $V, m^3$ )	17
	Custo ( $\$. 10^{-3}$ )	182,5
Colunas	Destilação de Etanol	
	Dimensão ( $DxH, m$ )	1,4 x 3
	Custo ( $\$. 10^{-3}$ )	48,8
	Purificação de Biodiesel	
	Dimensão ( $DxH, m$ )	1,1 x 9,1
	Custo ( $\$. 10^{-3}$ )	71,4
Bombas, custo ( $\$. 10^{-3}$ )		154,9
Decantador, custo ( $\$. 10^{-3}$ )		19,8
Trocadores de Calor, custo ( $\$. 10^{-3}$ )		374
Total de gastos com equipamentos ( $\$. 10^{-3}$ )		851,4
Incorporação dos gastos de Instalação ( $\$. 10^{-6}$ )		4,1
Investimento total com <i>ISBL</i> ( $I_{ISBL}$ ), ( $\$. 10^{-6}$ )		4,3
Investimento total ( $C_{CTI}$ ), ( $\$. 10^{-6}$ )		10

O investimento total com os equipamentos presentes no interior do limite de bateria foi estimado como aproximadamente US\$ 4,3 milhões, o que corresponde a R\$ 7,7 milhões. O valor estimado neste trabalho está em concordância com os resultados divulgados por WEST *et al.* (2008), no qual uma estimativa de custo de capital total de investimento de US\$ 2,15 milhões foi obtida para uma planta de produção de biodiesel a partir de óleo de canola em metanol supercrítico.

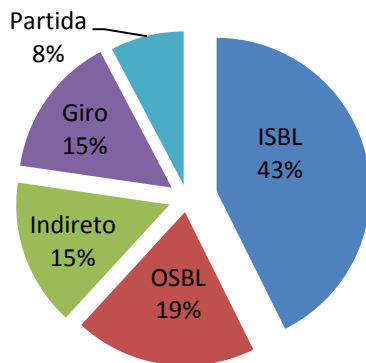
De acordo com a metodologia adotada, os gastos com a aquisição de equipamentos representam cerca de 20% do investimento total com ISBL, totalizando US\$ 851 mil.

Devido às condições extremas de pressão e temperatura no qual o processo é conduzido, o custo com o investimento do reator e dos permutadores representam a maior parcela do investimento inicial da planta de produção de biodiesel. Por outro lado, o decantador e as torres de destilação foram os equipamentos menos onerosos, com um custo de US\$ 19,8 mil e US\$ 120 mil, respectivamente. A Figura 21 ilustra a fração do investimento total que cada equipamento de processo representa.



**Figura 21** – Contribuição dos custos dos principais equipamentos no investimento total com *ISBL*.

De acordo com a metodologia empregada, o capital total necessário para o investimento no empreendimento contabilizou cerca de US\$ 10 milhões, dos quais 43% correspondem aos gastos com aquisição e instalação de equipamentos *ISBL*, e 19% corresponde ao investimento com instalações para prover utilidades (*OSBL*). A Figura 22 ilustra a contribuição dos diversos investimentos no capital total necessário para o investimento.



**Figura 22** – Contribuição dos diversos investimentos em relação ao capital total de investimento.

#### 4.5.2 – Custos de Produção, Receita e Análise de Lucro

O custo total de produção corresponde ao custo de operação da planta química. Neste trabalho, o custo total de produção foi calculado em função dos custos com matéria-prima e utilidade, do investimento fixo e da receita. Essa metodologia restringe-se às considerações apresentadas em PERLINGEIRO (2005):

$$C_{TP} = 1,37 \cdot (C_{mp} + C_{uti}) + 0,104 \cdot I_{fixo} + 0,034 \cdot R \quad \text{Eq. 22}$$

Por outro lado, o critério utilizado para realizar a análise econômica foi o *Venture Profit* (Eq. 16). Entretanto, além de contabilizar o imposto de renda e avaliar a vantagem em relação a um investimento alternativo, procurou-se, através do método utilizado, ressarcir contabilmente o valor investido nas instalações físicas através da taxa de depreciação. Além disso, a dedução fiscal foi baseada no lucro tributável levando-se em conta, portanto, a depreciação fiscal. Tanto a taxa de depreciação em relação ao investimento inicial quanto a taxa de depreciação fiscal foi assumida como sendo de 10%. Através da dedução dessas taxas de depreciação a Eq. 16 pode ser reformulada e escrita de acordo com a Eq. 31.

$$LE = (1 - t) \cdot (LB - d \cdot I_{fixo}) - i_{min} \cdot C_{TCI} \quad \text{Eq. 31}$$

Onde:

$d$  - representa a taxa de depreciação.

A taxa anual de imposto de renda ( $t$ ) foi admitida como 50% e a taxa mínima de retorno sobre o investimento, levando-se em conta o risco do empreendimento ( $i_{min}$ ), foi admitida como 10%. Os resultados obtidos para as estimativas de custo total de produção e lucro do empreendimento estão apresentados na Tabela 24.

**Tabela 24** – Custo total de produção e análise econômica.

<b>Itens</b>	<b>Especificação</b>	<b>Preço (R\$/ kg)</b>	<b>Custo de Op. (R\$. 10<sup>-6</sup>)</b>
<i>Matéria-prima</i>			
Etanol	Anidro	0,80	1,1
Óleo de Girassol	Virgem	2,55	23,8
Glicerina	-	1,26	1,1
Biodiesel	-	1,95	18,8
<i>Utilidades</i>			
Água de Resfriamento	4 kPa, 5°C	R\$ 0,023/ m <sup>3</sup>	0,007
Vapor de Baixa Pressão	450 kPa, 200°C	0,011	0,007
Vapor de Alta Pressão	3100 kPa, 500°C	0,022	1,3
Eletricidade	-	R\$ 0,23/ kW.hr	0,1
<i>Análise Econômica</i>			
$I_{fixo} = 1,81 \cdot I_{ISBL}$	-	-	7,8
Custo total (m.p. e uti.)	-	-	26,3
Crédito da Glicerina	-	-	1,1
Receita do Biodiesel	-	-	18,8
Custo total de Produção	-	-	38,2
Lucro Bruto	-	-	-18,2
Venture Profit	-	-	-11,6

O gasto com matéria-prima e utilidades foi calculado com base no preço unitário de cada composto químico utilizado e nas vazões mássicas reportadas através dos resultados da simulação no *HYSYS*<sup>®</sup>. Para computar os custos anuais considerou-se uma operação de 330 dias durante o ano. O custo unitário do óleo de girassol e da glicerina foi estabelecido de acordo com os valores de exportação e importação praticados no Brasil, conforme publicado no Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior (ALICE - Web). O valor do etanol foi estabelecido de acordo com a cotação e os indicadores de preço presentes no CE-PEA (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada da USP). Por sua vez, o preço de venda do biodiesel foi estabelecido de acordo com os valores praticados nos leilões de biodie-

sel da ANP. Todos estes valores relativos aos preços dos compostos químicos estão apresentados no Anexo V deste documento.

Os custos relativos às utilidades foram estabelecidos de acordo com os valores sugeridos em SEIDER *et al.* (2003), exceto o custo com energia elétrica, que foi obtido de acordo com a tarifa média de fornecimento para o setor industrial publicada pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL).

O custo com matéria-prima representou cerca de 65% do custo total de produção, contabilizando um total de R\$ 24,9 milhões anuais e, portanto, deve ser o foco nos esforços no sentido de reduzir o custo de produção. O custo do óleo vegetal representou cerca de 96% do custo relacionado ao consumo de matéria-prima e 62% do custo total de produção, o que indica que o elevado preço do óleo de girassol virgem é o principal contribuinte para o elevado custo de produção do processo. A utilização de óleo residual de cozinha é recomendada como uma alternativa para a redução destes custos.

O custo com utilidade correspondeu a uma fatia significativa (3,6%) do custo total de produção. Este fato se deve ao elevado requerimento energético do processamento em condição supercrítica. A Figura 23 apresenta os valores dos custos do processo com matéria-prima, utilidade e aqueles empregados para outros fins, bem como a receita proveniente da venda do Biodiesel e o crédito da venda da glicerina.

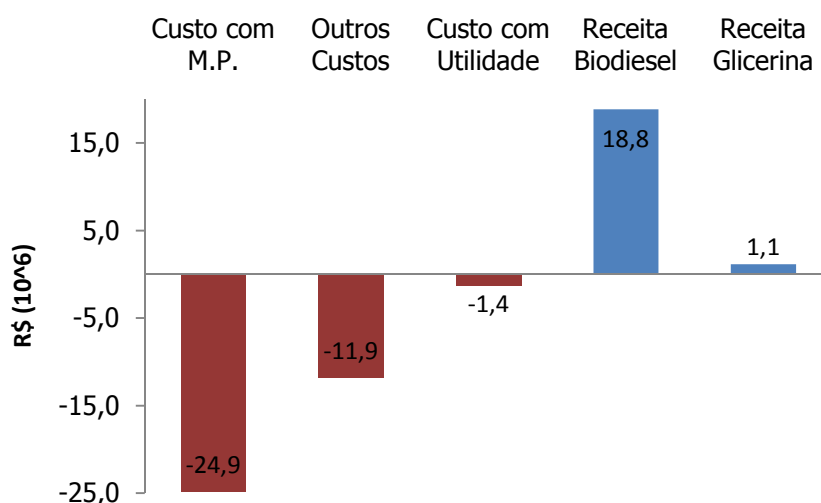


Figura 23 – Custos de produção e receita do processo de produção de biodiesel.



A análise econômica realizada através do método *Venture Profit* demonstrou que o processo de transesterificação de óleo de girassol virgem em etanol supercrítico é inviável economicamente. A análise resultou em um prejuízo de -11,6 milhões de reais. O elevado valor da aquisição do óleo de girassol virgem é principal fator para a inviabilidade do processo. O valor unitário de R\$ 1,95 por kg de biodiesel se mostrou insuficiente para garantir uma lucratividade no investimento do processo proposto, embora tal valor seja compatível com o preço do diesel mineral comercializado atualmente no país. A Figura 24 ilustra o comportamento do critério *Venture Profit* em função do valor atribuído para a venda do biodiesel.

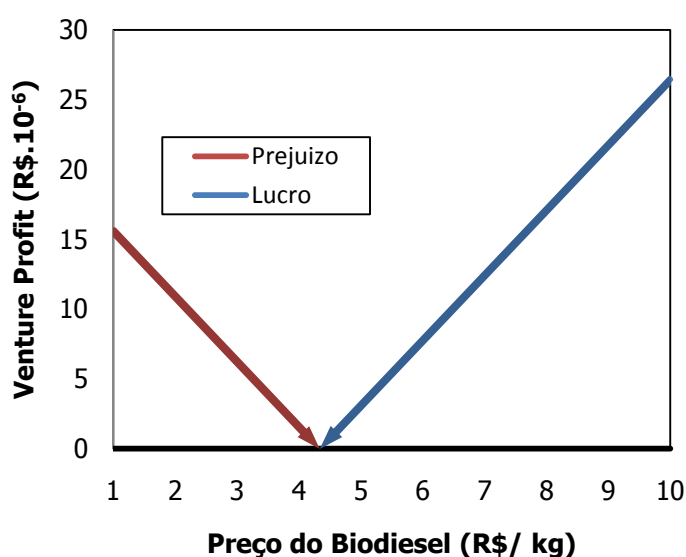
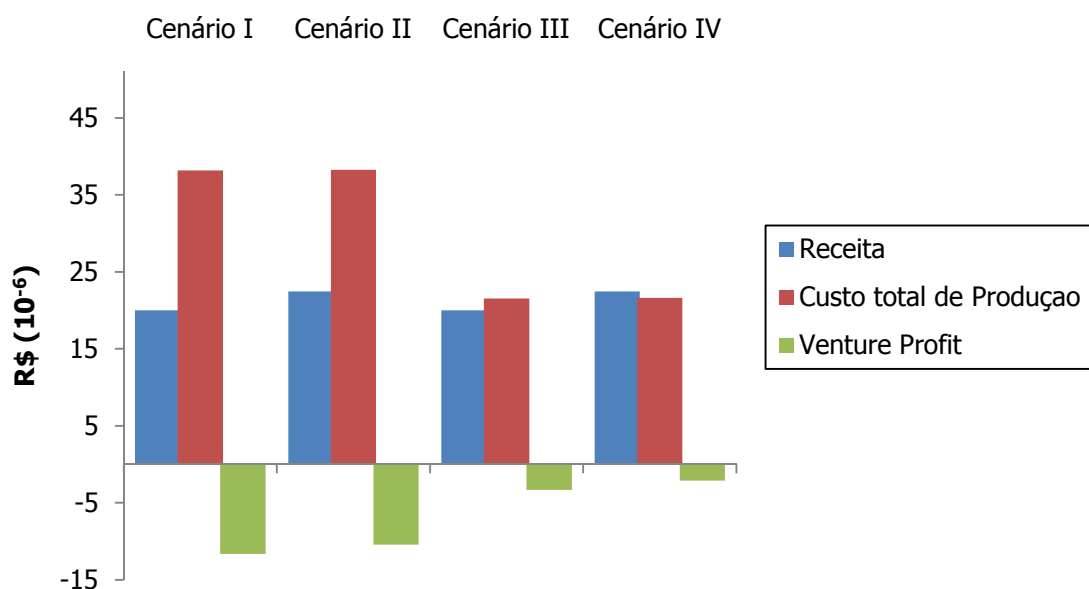


Figura 24 – Preço mínimo necessário de venda do biodiesel para a viabilidade do processo.

É necessário um valor mínimo de venda de aproximadamente R\$ 4,3 por kg de biodiesel para que o empreendimento seja vantajoso economicamente.

Com o intuito de avaliar de forma mais detalhada o comportamento econômico do processo foram propostos quatro cenários distintos. O primeiro cenário corresponde ao caso principal que foi simulado. O segundo cenário proposto foi baseado no fato de que entre 1995 e 2003 os preços da glicerina oscilaram com uma variação de quase 100%, o que aponta a grande instabilidade quanto ao valor de mercado da glicerina. A demanda cresce nos mercados de uso pessoal, higiene dental e no setor de alimentos, este que vem crescendo em torno de 4% ao ano. Especialistas apontam uma tendência para um valor de US\$ 1,00 por lb de gli-

cerina de grau farmacêutico. Portanto, o segundo cenário levou em consideração que fosse possível realizar a venda da glicerina por R\$ 4,00 o kg. O terceiro cenário baseou-se na premissa de que do ponto de vista do processo não seria necessária nenhuma modificação (como por exemplo, a introdução de unidades de pré-tratamento) para que se possa utilizar óleo residual de cozinha em substituição ao óleo vegetal virgem. O valor do óleo vegetal residual de cozinha pode chegar à metade do preço do óleo virgem e, portanto, neste primeiro cenário considerou-se um custo unitário de R\$ 1,25 por kg de óleo residual. Por fim, o quarto cenário proposto é na verdade a composição das premissas assumidas no cenário II e no cenário III. A Figura 25 ilustra o comportamento econômico dos quatro cenários propostos.



**Figura 25** – Comportamento Econômico para os Cenários I, II, III e IV.

Mesmo com a elevação substancial do preço unitário atribuído a glicerina no cenário II não há mudança significativa na receita obtida. O incremento de 12,5% no valor da receita não influencia de maneira significativa a lucratividade do processo. No cenário III há uma redução drástica do custo total de produção, cerca de 44% em relação ao cenário I, o que influencia diretamente na estimação do lucro, ocasionando um aumento de 71% na lucratividade do empreendimento. Por fim, como era de se esperar, o cenário IV é aquele que possui o

melhor desempenho econômico e apresentou uma elevação de 82% no *Venture Profit* em relação ao cenário I. Mesmo no contexto de tais cenários mais favoráveis a viabilidade do empreendimento se mostra desfavorável.

Os cálculos relativos a análise econômica estão apresentados no Anexo IV deste documento.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Através da análise da cinética da transesterificação do óleo de girassol em etanol supercrítico verificou-se que, apesar de uma cinética de primeira ordem ser comumente proposta na literatura, um modelo empírico para a velocidade reacional deste sistema se torna mais adequado com a finalidade de realizar ampliação de escala para o processo industrial. O fluxograma de processo proposto se mostrou viável tecnicamente, produzindo biodiesel e glicerol de elevado grau de pureza (99,2% e 99,7% em massa, respectivamente). Devido às elevadas condições de pressão e temperatura do processo verificou-se uma demanda significativa de utilidades. Além disso, recomenda-se a investigação da necessidade da inserção de uma coluna de destilação para realizar a purificação da glicerina com o intuito de dotar o processo de uma maior flexibilidade operacional.

No que tange à análise econômica, o processo se mostrou inviável segundo o critério *Venture Profit*, estimando-se um prejuízo de aproximadamente R\$ 11 milhões. Esta conclusão se restringe à metodologia empregada e às premissas assumidas neste trabalho e podem não refletir o comportamento econômico do processo. A análise do desempenho econômico de alguns cenários adicionais propostos revelou que o custo com matéria-prima é o grande obstáculo a viabilidade econômica do processo. Como sugestão, recomenda-se que o óleo residual de cozinha seja utilizado como fonte de triglicerídeo para o processo de produção de biodiesel em etanol supercrítico. Além disso, recomenda-se uma análise de eficiência energética do processo com o intuito de reduzir as despesas com utilidades e o investimento com trocadores de calor.

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se:

- Realizar um estudo experimental do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas triglicerídeo-etanol e éster etílico-etanol;

- Realizar simulações computacionais de outras rotas tecnológicas com a intenção de analisar os diversos processos para a produção de biodiesel técnica e economicamente;
- Avaliar a influência do modelo termodinâmico no desempenho técnico e econômico do fluxograma de processo proposto;
- Realizar uma análise econômica mais detalhada do processo.

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AliceWeb – Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior via Internet. Acesso em Junho de 2010. Disponível em <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>>.
- ANEEL – Agencia Nacional de Energia Elétrica. Acesso em Junho de 2010. Disponível em <<http://www.aneel.gov.br/>>.
- ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Acesso em Junho de 2010. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/>>.
- Boocock, D.G.B., Konar, S.K., Mao, V., Lee, C., Buligan, S., 1998. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. *J. Am. Oil Soc. Chem.* 75, 1167-1172.
- Branan, C., 2002. *Rules of Thumb for Chemical Engineers*. Elsevier, Houston.
- Canakei, M., Gerpen, J.V., 1999. Biodiesel Production via acid catalysis. *Trans.: Am. Soc. Agric. Eng.* 42(5), 1203-1210.
- Carlès, P., 2010. A brief review of the thermophysical properties of supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids.* 53, 2-11.
- CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada da USP. Acesso em Julho de 2010. Disponível em <<http://www.cepea.esalq.usp.br/>>.
- Demirbas, A., 2002. Biodiesel from vegetable oils via transesterification ins supercritical methanol. *Energy Convers Manage.* 43, 2349-2356.
- Demirbas, A., 2003. Biodiesel from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Convers Manage.* 44, 2093-2109.
- Demirbas, A., 2008. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Convers Manage.* 49, 125-130.

- Demirbas, A., 2009. A production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. *Biomass Bioenergy*. 33, 113-8.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Acesso em Junho de 2010. Disponível em <<http://www.embrapa.br/>>.
- Fogler, S.H., (1999). *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. McGraw-Hill.
- Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Soc. Chem.* 61, 1638-1643.
- Glisic, S., Montoya, O., Orlovic, A. e Skala, D., 2007. Vapor-liquid equilibria of triglycerides – methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol. *J. Ser. Chem. Soc.* 72(1), 13-27.
- Glisic, S., Skala, D., 2009. The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*. 49, 293-301.
- Gui, M.M., Lee, K.T., Bhatia, S., 2009. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. *The Journal of Supercritical Fluids*. 49, 286-292.
- Goff, M.J., Bauer, N.S., Lopes, S., Sutterlin, W.R., Suppes, G.J., 2004. Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 81, 415-420.
- Hass, M.J., McAloon, A.J., Yee, W.C., Foglia, T.A., 2006. A process model to estimate biodiesel costs. *Bioresour. Technol.* 97, 671-678.
- Intratec Consulting. *Business Plan: Biodiesel: 2006*.
- Isyama, Y., Saka, S., 2008. Biodiesel production by supercritical process with crude biomethanol prepared by wood gasification. *Bioresour. Technol.* 99, 4775-4779.
- Karaosmanoglu, F., Cigizoglu, K.B., Tuter, M., Erstekin, S., 1996. Investigation of the refining step of biodiesel production. *Energy Fuels*. 10, 890-895.
- Krawczyk, T., 1996. Biodiesel. *INFORM* 7 (8), 801-822.
- Kris De Decker. Acesso Junho de 2010. Disponível em <http://www.lowtechmagazine.com/2008/09/speed-energy.html>.

- Kondili, E.M., Kaldellis, J.K., 2007. Biofuel implementation in East Europe: Current status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11(9), 2137-2151.
- Lepper, H., Friesenhagem, L., 1986. Process for the production of fatty acid esters of short-chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids. US Patent 4608202.
- Lott, M., 2002. QSS Group Inc., 4500 Forbes Boulevard, Suite 200, Lanham, MD 20706.
- Madras, G., Kolluru, C., Kumar, R., 2004. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel*. 83, 2029-2033.
- Mahesh, N.V., Madras, G., 2007a. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Ind. Eng. Chem.* 46, 1-6.
- Perlingeiro, C.A.P., 2005. *Engenharia de Processos: Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos*. Edgard Blucher. São Paulo (Capítulos 2 e 5).
- Perry, R.H., 1997. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7<sup>a</sup> ed.. McGraw-Hill.
- Peter, M.S., Timmerhaus, K.D., 1991. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw-Hill, Singapore.
- Pinnarat, T., Savage, P.E., 2010. Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol. *The Journal of Supercritical Fluids*. 53, 53-59.
- PNPB - Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel. Acesso em Maio de 2010. Disponível em <<http://www.biodiesel.gov.br/>>.
- Peter, M.S., Timmerhaus, K.D., 1991. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw-Hill, Singapore.
- Pousa, G.P.A.G., Santos, A.L.F., Suarez, P.A.Z., 2007. History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy policy*. V.35, n. 11, pp. 5393-5398.
- Prausnitz, J.M., Poling, B.E., O'Connell, J.P., 2001. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill.
- Prokop, T., 2002. Imperial Western Products, 14970 Chandler St., Coachella, CA 91720.



- Rathore, V., Madras, G., 2007. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel*. 86, 2650-2659.
- Saka, S., Kusdiana, D., 2001a. Biodiesel fuel from rapessed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*. 80, 225-231.
- Saka, S., Kusdiana, D., 2001b. Kinetics of transesterification in rapessed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*. 80, 693-698.
- Saka, S., Kusdiana, D., 2004. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresour Technol*. 91, 289-295.
- Schuchardt, U., Ribeiro, M.L., Alves, A.R., 2001. The petrochemical industry in the next century: How to replace petroleum as raw material. *Quimica Nova*. 24(2), 247-251.
- Seider, W.D., Seader, J.D., Lewin, D.R., 2003. *Products & Process Design Principles*. Wiley.
- Scientific American, *Soluções Energéticas para um Mundo Sustentável*, ano 5 - nº53, Outubro, 2006.
- Song, E.S., Lim, J.W., Lee, Y.W., 2008. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*. 44, 356-363.
- Souza, W.L., Ferrari, R.A., Scabio, A., Barcaro, P., 2005. Biodiesel de Óleo de Girassol e Etanol. *Biomassa e Energia*. 2, 1-5.
- Stamenkovic, O.S., Todorovic, Z.B., Lazic, M.L., Veljkovic, V.B., Skala D.U, 2008. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. *Bioresour. Technol*. 99, 1131-1140.
- Stryjek, R., Vera, J.H., 1986. PRSV: An improved Peng-Robson Equation of State for pure compounds and mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 64.
- Supple, B., Howard-Hildige, R., Gonzales-Gomez, E., Leahy, J.J., 1999. The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester. *J. Am. Oil Soc. Chem*. 79(2), 175-178.
- Turton, R., Bailie, R.C., Whiting, W.B., Shaeiwitz, J.A., 1998. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. Prentice Hall PTR, New Jersey.

- van Kasteren, J.M.N., Nisworo, A.P., 2007. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources, Conservation and Recycling*. 50, 442-458.
- Varma, M.N., Madras, G., 2007. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Ind. Eng. Res.* 46, 1-6.
- Varma, M.N., Deshpande, P.A., Madras, G., 2010. Synthesis of biodiesel in supercritical carbon dioxide. *Fuel*. 89, 1641-1646.
- Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., 2007. Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Bioresour Technol.* 98, 1724-1733.
- Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., 2007. Optimisation of integrated biodiesel production. Part II. A study of the material balance. *Bioresour Technol.* 98, 1754-1761.
- You, Y., Shie J., Chang, C., Huang, S., Pai, C., Yu, Y.; Chang, C.H., 2008. Economic cost analysis of biodiesel production: Case in Soybean Oil. *Energy & Fuels*. 22, 182-189.
- Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka S, 2004a. Biodiesel Fuel from Vegetable Oil by Various Supercritical Alcohols. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. Vol. 113-116.
- Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka S, 2004b. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresour Technol.* 91, 283-287.
- Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Tominaga, Y, 2001. Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed reactor. *J. Am. Oil Soc. Chem.* 78(2), 703-707.
- West, A.H., Posarac, D., Ellis, N., 2008. Assessment of four biodiesel production process using HYSYS Plant, *Bioresour. Technol.* 99, 6587-6601.
- Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D, Kates. M., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.* 89, 1-16.
- Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D, Kates. M., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresour. Technol.* 90, 229-240.

**ANEXO I**

**MEMÓRIA DE CÁLCULO: AJUSTE DOS DADOS  
EXPERIMENTAIS AO MODELO CINÉTICO  
PROPOSTO**

**Determinação da Concentração Molar de óleo de girassol no início da reação  
(200 bar, 300C e razão molar 40:1)**

Constantes termodinamicas - Alcool Etílico

$$T_c := 513.92K \quad P_c := 61.48 \cdot \text{bar} \quad \kappa_1 := -0.03374 \quad \omega := 0.64439$$

$$R := 83.144 \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Condições Operacionais

$$T := 573.15K \quad P := 200\text{bar} \quad T_r := \frac{T}{T_c} = 1.115 \quad V_{\text{reator}} := 8\text{mL}$$

Calculo dos Parametros da equação de estado PRSV

$$b := 0.077796 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} = 54.069 \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\kappa_0 := 0.378893 + 1.4897153 \cdot \omega - 0.17131848 \cdot \omega^2 + 0.0196554 \cdot \omega^3 = 1.273$$

$$\kappa := \kappa_0 + \kappa_1 \cdot (1 + \sqrt{T_r}) \cdot (0.7 - T_r) = 1.302$$

$$\alpha T := [1 + \kappa \cdot (1 - \sqrt{T_r})]^2 = 0.859 \quad aT := \left( 0.457235 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \right) \cdot \alpha T = 1.167 \times 10^7 \cdot \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}^2}$$

---


$$200 = \frac{83.144 \cdot 573.15}{V - 54.069} - \frac{1.167 \cdot 10^7}{V^2 + 2 \cdot 54.069 \cdot V - 54.069^2} \quad V := 100 \quad \text{chute inicial}$$

$$\text{root} \left( \frac{83.144 \cdot 573.15}{V - 54.069} - \frac{1.167 \cdot 10^7}{V^2 + 2 \cdot 54.069 \cdot V - 54.069^2} - 200, V \right) = 134.376$$


---

$$V_{\text{molar\_etanol}} := 134.376 \frac{\text{mL}}{\text{mol}}$$

$$\rho := \frac{1}{V_{\text{molar\_etanol}}} = 7.442 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$n^{\circ} \text{mol\_etanol} := \frac{V_{\text{reator}}}{V_{\text{molar\_etanol}}}$$

$$n^{\circ} \text{mol\_etanol} = 0.06 \text{ mol}$$

$$n^{\circ} \text{mol\_oleo} := \frac{n^{\circ} \text{mol\_etanol}}{40}$$

$$n^{\circ} \text{mol\_oleo} = 1.488 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$C_{\text{óleo}} := \frac{n^{\circ} \text{mol\_oleo}}{V_{\text{reator}}}$$

$$C_{\text{óleo}} = 186.045 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

**Dados experimentais Transesterificação Oleo de Girasol e Etanol**  
**Ajuste de dados de conversao a modelo cinetico**  
**(200 bar, 300C e razao molar 40:1)**

**1 - Dados Experimentais**

$$t' := \begin{pmatrix} 0 \\ 10 \\ 20 \\ 30 \\ 40 \end{pmatrix} \quad Xoleo' := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.825 \\ 0.8375 \\ 0.8875 \\ 0.933 \end{pmatrix} \quad t := \begin{pmatrix} 0 \\ 20 \\ 30 \\ 40 \end{pmatrix} \quad Xoleo := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.8375 \\ 0.8875 \\ 0.933 \end{pmatrix}$$

tempo em min                      Conversao

**2 - Determinação do modelo a ser ajustado**

- Reação somente influenciada pela concentração de oleo

$$y(X,n) := \int_0^X \frac{1}{(1-X)^n} dX \quad z(X,n) := \frac{X + (1-X)^n - 1}{(1-X)^n \cdot (n-1)}$$

$$\tilde{y}(X,n) := \begin{cases} -\frac{1}{n-1} & \text{if } X = 1 \wedge \text{Re}(n) < 1 \\ -\frac{X + (1-X)^n - 1}{(1-X)^n \cdot (n-1)} & \text{if } n \neq 1 \end{cases} \quad \tilde{z}(X,n) := -\frac{1}{n-1} - \frac{X-1}{(1-X)^n \cdot (n-1)}$$

Ca0 := 186.045                      Conc. Inicial de Óleo no reator Batelada (Est. através da qq. PRSV)

Modelo a dois parametro (k,n) da conversao de óleo

$$X(t,k,n) := 1 - \left[ \left[ k \cdot t \cdot Ca0^{(n-1)} + \frac{1}{n-1} \right] \cdot (n-1) \right]^{\left( \frac{1}{1-n} \right)}$$

**3 - Determinação da função objetivo**

Comparação do metodo Minerr e o metodo Minimize para ajuste de parametros

j := length(Xoleo) - 1    i := 1..j                      Comp. do vetor de dados experimentais de conversao

### **3.1 - Rotina para minimização da função objetivo através da função Minerr**

resid(k,n) := Xoleo - X(t,k,n)      Def. da função resíduo

-----  
Given

$$0 = \text{resid}(k, n)$$

$$k := 0.576 \quad n := 0.98$$

$$\begin{pmatrix} k1 \\ n1 \end{pmatrix} := \text{Minerr}(k, n) \quad \begin{pmatrix} k1 \\ n1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5.972 \times 10^{-3} \\ 1.64 \end{pmatrix}$$

#### **3.1.1 - Avaliação do Resultado (Soma dos erros quadraticos médios)**

Erro em relação aos pontos  
exp. utilizados na regressão

Erro em relação a todos os  
pontos exp. disponíveis

-----

$$\text{SSE}(k, n) := \sum \text{resid}(k, n)^2$$

-----

$$j' := \text{length}(\text{Xoleo}') - 1$$

$$\text{MEE1} := \frac{\text{SSE}(k1, n1)}{j - 2} = 1.122 \times 10^{-4}$$

$$\text{resid}'(k, n) := \text{Xoleo}' - X(t', k, n)$$

$$\text{SSE}'(k, n) := \sum \text{resid}'(k, n)^2$$

$$\text{MEE1}' := \frac{\text{SSE}'(k1, n1)}{j' - 2} = 0.01$$

### **3.2 - Rotina para minimização da função objetivo através da função Minimize**

-----

$$\underline{k} := 0.576 \quad \underline{n} := 0.98$$

$$\begin{pmatrix} k2 \\ n2 \end{pmatrix} := \text{Minimize}(\text{SSE}, k, n) \quad \begin{pmatrix} k2 \\ n2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5.975 \times 10^{-3} \\ 1.64 \end{pmatrix}$$

ou

-----

$$\text{FO}(k, n) := \sum (\text{Xoleo} - X(t, k, n))^2$$

$$k := 0.576 \quad n := 0.98$$

$$f := \text{Minimize}(\text{FO}, k, n)$$

$$f = \begin{pmatrix} 7.307 \times 10^{-3} \\ 1.588 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} k3 := f_0 \\ n3 := f_1 \end{matrix}$$

### 3.2.1 - Avaliação do Resultado (Soma dos erros quadraticos médios)

Erro em relação aos pontos exp. utilizados na regressao

Erro em relação a todos os pontos exp. disponiveis

$$\text{MEE2} := \frac{\text{SSE}(k2, n2)}{j - 2} = 1.122 \times 10^{-4}$$

$$\text{MEE2}' := \frac{\text{SSE}'(k2, n2)}{j' - 2} = 0.01$$

$$\text{MEE3} := \frac{\text{SSE}(k3, n3)}{j - 2} = 1.212 \times 10^{-4}$$

$$\text{MEE3}' := \frac{\text{SSE}'(k2, n2)}{j' - 2} = 0.01$$

### 3.3 - Rotina para regressao dos dados exp. atraves da função Genfit

dados1 :=

	0	1
0	0	0
1	10	0.825
2	20	0.838
3	30	0.888
4	40	0.933

dados2 :=

	0	1
0	0	0
1	20	0.838
2	30	0.888
3	40	0.933

$$t := \text{dados1}^{\langle 0 \rangle} \quad Xc := \text{dados1}^{\langle 1 \rangle}$$

$$Ca0 := 186.045$$

$$X(f, k, n) := 1 - \left[ \left[ k \cdot f \cdot Ca0^{(n-1)} + \frac{1}{n-1} \right] \cdot (n-1) \right]^{\left( \frac{1}{1-n} \right)}$$

$$d1(f, k, n) := \frac{d}{dk} X(f, k, n) \quad d2(f, k, n) := \frac{d}{dn} X(f, k, n)$$

$$h(f, k, n) := \begin{pmatrix} X(f, k, n) \\ d1(f, k, n) \\ d2(f, k, n) \end{pmatrix} \quad \text{guess} := \begin{bmatrix} (5 \cdot 10)^{-4} \\ 4 \end{bmatrix}$$

cg := genfit(t, Xc, guess, h)

$$\text{cg} = \begin{pmatrix} 5.364 \times 10^{-5} \\ 2.926 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} k5 := 5.364 \cdot 10^{-5} \\ n5 := 2.926 \end{array}$$

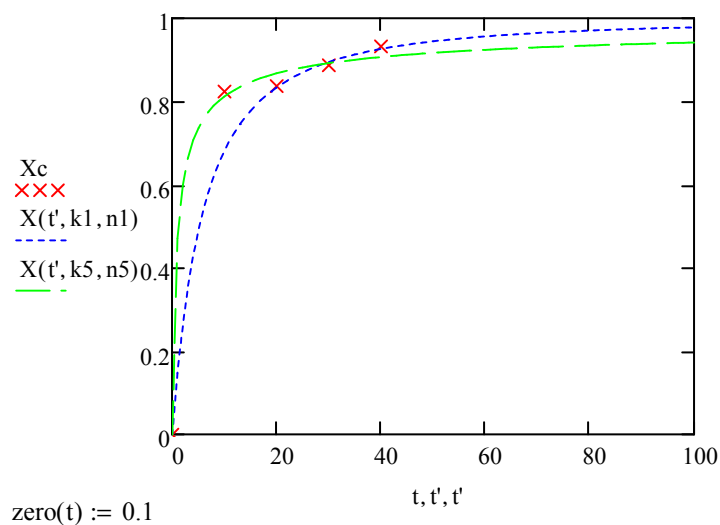
### 3.4 - Análise Gráfica dos Resultados

k1 e n1 referem-se ao melhor ajuste c/ 4 pontos exp. MEE1' = 0.01

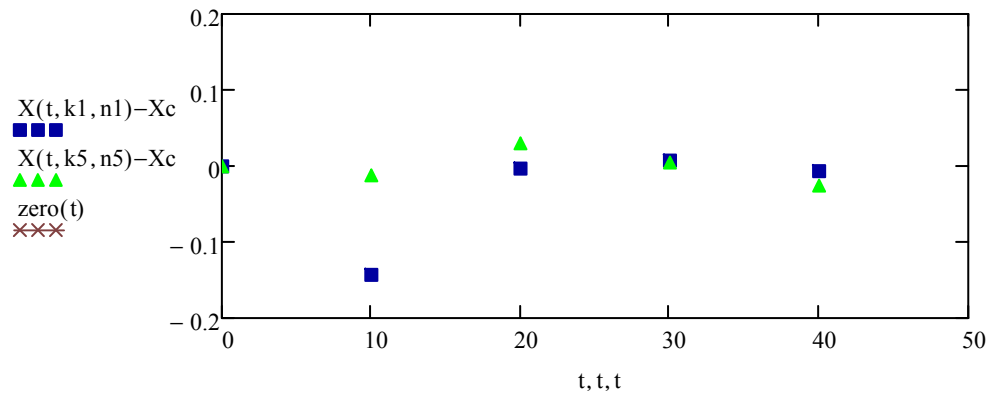
k5 e n5 referem-se ao melhor ajuste c/ todos os pontos

$$\text{MEE5} := \frac{\sum (X(t, k5, n5) - Xc)^2}{(5 - 1) - 2} \quad \text{MEE5} = 8.629 \times 10^{-4}$$

t' := 0..100







### 3.5 - ADENDO: Avaliação do Modelo a 1 parametro (1eira ordem)

$$t := \begin{pmatrix} 0 \\ 20 \\ 30 \\ 40 \end{pmatrix} \quad Xoleo := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.8375 \\ 0.8875 \\ 0.933 \end{pmatrix}$$

$$X2(t, k21) := 1 - \exp(-k21 \cdot t)$$

$$\text{resid2}(k21) := Xoleo - X2(t, k21)$$

$$FO2(k21) := \sum (Xoleo - X2(t, k21))^2$$

$$k21 := 0.576$$

$$\underline{k5} := \text{Minimize}(FO2, k21)$$

$$k5 = 0.082$$

$$FO2(k5) = 2.583 \times 10^{-3}$$

**ANEXO II**  
**MEMÓRIA DE CÁLCULO: DIMENSIONAMEN-**  
**TO DOS REATORES**

## Dados Provenientes da Simulação de Processos

<u>Densidades da mistura reacional</u>	<u>Vazao da mistura reacional</u>	<u>Composição: fração molar</u>
$\rho_{\text{mistura\_matéria}} := 5.8 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$\text{Fe} := 55.202 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$	$\text{xoleo} := 0.0256$
$\rho_{\text{mistura\_massa}} := 390 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\text{Fe\_massa} := 3716.3 \frac{\text{kg}}{\text{hr}}$	

## Cálculo da vazao volumetrica, vazao molar e concentração do oleo

$$v_e := \frac{\text{Fe}}{\rho_{\text{mistura\_matéria}}} \quad v_e = 0.159 \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{min}} \quad \text{Feoleo} := \text{Fe} \cdot 0.0256 = 23.553 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_{\text{oleo}} := \frac{\text{Feoleo}}{v_e} = 148.48 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

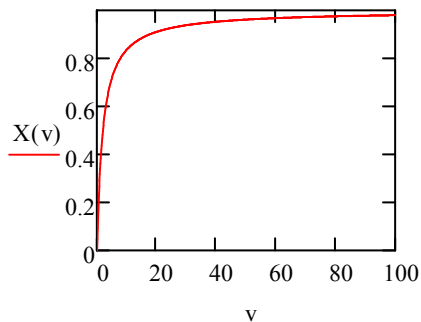
## Dimensionamento do Reator CSTR

### 1 - Modelo de ordem 1

$$k := 1.37 \cdot 10^{-3} \cdot 60 \text{min}^{-1}$$

Modelo

$$X(v) := \frac{\left(\frac{v}{v_e} \cdot k\right)}{1 + \frac{v}{v_e} \cdot k} \quad \text{e} \quad \text{vol}(X) := \frac{v_e \cdot X}{k \cdot (1 - X)}$$



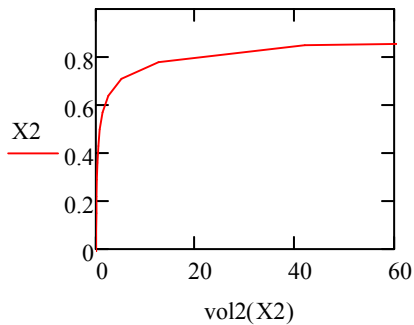
$$\text{vol}(0.93) = 25.638 \cdot \text{m}^3$$

### 2 - Modelo de ordem n

$$k' := 5.36 \cdot 10^{-5} \text{min}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)^{1-2.93}$$

$$n := 2.93$$

Modelo: 
$$\text{vol2}(X2) := \frac{v_e}{k'} \cdot C_{eoleo}^{1-2.93} \cdot \frac{X2}{(1 - X2)^{2.93}} \quad \text{vol2}(0.93) = 428.783 \cdot \text{m}^3$$



Modelo para conversao de 0.93 em um PFR

$$\text{vol3}(X) := \text{Feoleo} \cdot \int_0^X \frac{1}{k' \cdot C_{eoleo}^{2.93} (1 - X3)^{2.93}} dX3 \quad \text{vol3}(0.93) = 16.624 \cdot \text{m}^3$$

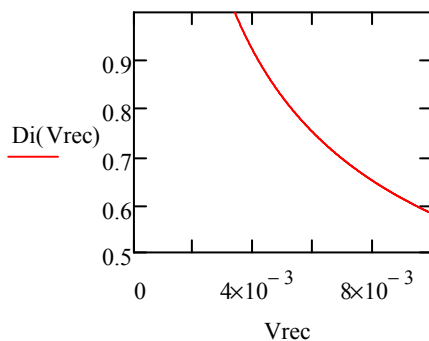
**Dimensionamento da tubulacao do CSTR**

Dados:

$V_{reator} := 17 \text{m}^3$      
  $Densidade := 5778 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$      
  $MM := 66.322 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$   
 $q_{vol} := 9.5537 \frac{\text{m}^3}{\text{hr}}$      
  $Viscosidade := 4.56 \cdot 10^{-4} \text{poise}$

1 - Determinação da Área da Seção Transversal

$$\text{Area}(V_{rec}) := \frac{q_{vol}}{V_{rec}} \quad \text{Di}(V_{rec}) := \left( 4 \cdot \frac{\text{Area}(V_{rec})}{\pi} \right)^{0.5} \quad \text{L}_{reator}(V_{rec}) := \frac{V_{reator}}{\text{Area}(V_{rec})}$$



$E_{atr} := 0.046 \cdot 10^{-3} \text{m}$

$\text{Di} \left( 0.0125 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right) = 20.469 \cdot \text{in}$

2 - Determinação do numero de Reynolds

$$\text{Reynolds}(\text{Vrec}) := \frac{\text{MM} \cdot \text{Densidade} \cdot \text{Vrec} \cdot \text{Di}(\text{Vrec})}{\text{Viscosidade}}$$

### 3 - Determinação do fator f

f := 0.01    Chute Inicial

-----  
Given

$$\frac{1}{f} = -2 \cdot \log \left( \frac{\frac{\text{Eatr}}{\text{Di}(\text{Vrec})}}{3.7} + \frac{2.51}{\text{Reynolds}(\text{Vrec}) \cdot f} \right)$$

fsol(Vrec) := Find(f)

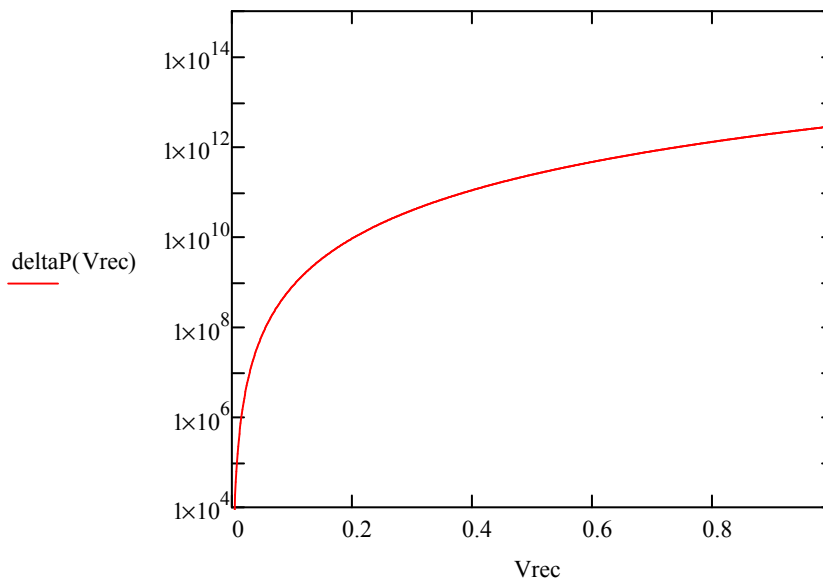
-----

### 4 - Determinação da perda de carga

$$\text{hl}(\text{Vrec}) := \text{fsol}(\text{Vrec}) \cdot \frac{\text{Lreator}(\text{Vrec})}{\text{Di}(\text{Vrec})} \cdot \frac{\text{Vrec}^2}{2}$$

$$\text{deltaP}(\text{Vrec}) := \text{MM} \cdot \text{hl}(\text{Vrec}) \cdot \text{Densidade}$$

$$\text{deltaP} \left( 0.0125 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right) = 4.989 \times 10^5 \text{ Pa}$$



**ANEXO III**  
**EQUAÇÕES DE CUSTO DE EQUIPAMENTOS e**  
**PREMISSAS PARA OS CÁLCULOS**

De maneira geral os custos relacionados aos equipamentos de processo levam em consideração fatores de correção relacionados com a pressão de projeto, com o material de construção utilizado e com o tipo específico de equipamento. Esses fatores serão representados a seguir de acordo com a seguinte nomenclatura:

$F_P$  - fator relacionado a pressão de projeto no equipamento;

$F_M$  - fator relacionado ao material de construção utilizado no equipamento;

$F_T$  - fator relacionado ao tipo específico de equipamento utilizado;

A equação para o custo da maioria dos equipamentos de processo se apresenta em função de um polinômio de logaritmos:

$$C_B = \exp \{A_0 + A_1 \cdot [\ln (S)] + A_2 \cdot [\ln (S)]^2 + \dots + A_n \cdot [\ln (S)]^n\} \quad \text{Eq. 32}$$

Onde:

$C_B$  - representa o custo base de compra do equipamento;

$S$  - representa um fator relacionado a dimensão do equipamento;

$A_n$  - representa coeficientes empíricos de ajuste.

O custo total de compra  $C_C$  de um equipamento de processo é dado de forma genérica pela Eq. 37.

$$C_C = F_P \cdot F_M \cdot F_T \cdot C_B \quad \text{Eq. 33}$$

A seguir são apresentadas as equações de custo para cada equipamento utilizado no processo proposto de produção de biodiesel.

## i – Trocadores de Calor

O custo dos trocadores de calor foi estimado através das Eq. 34 a Eq. 37.

$$C_C = F_P \cdot F_M \cdot C_B \quad \text{Eq. 34}$$

Onde:

$$F_P = 0,9803 + 0,018 \cdot \left(\frac{P(\text{psig})}{100}\right) + 0,0017 \cdot \left(\frac{P(\text{psig})}{100}\right)^2 \quad \text{Eq. 35}$$

$$F_M = a + \left(\frac{A(ft^2)}{100}\right)^b \quad \text{Eq. 36}$$

$$C_B = \exp \{11,667 - 0,8709 \cdot [\ln (A(ft^2))] + 0,09005 \cdot [\ln (A(ft^2))]^2\} \quad \text{Eq. 37}$$

Os dois parâmetros da Eq. 38 estão relacionados ao tipo de material utilizado.

### Premissas para os Cálculos:

Para o cálculo dos custos relativos aos permutadores foi admitido trocadores de calor do tipo casco-tubo de cabeça flutuante (*floating head*). Admitiu-se como material de construção aço carbono para o casco (devido à corrosividade da água) e aço inoxidável para os tubos (devido à elevada pressão e temperatura utilizadas no processo).

## ii – Bombas Centrífugas

O custo das bombas centrífugas foi estimado através da Eq. 38 e da Eq. 40.

$$C_C = F_T \cdot F_M \cdot C_B \quad \text{Eq. 38}$$

Onde:



$$C_B = \exp \{9,2951 - 0,6019. [\ln (S)] + 0,0519. [\ln (S)]^2\} \quad \text{Eq. 39}$$

Os fatores relacionados com o tipo de bomba centrífuga e com o material de construção são tabelados e podem ser encontrados em SEIDER *et al.* (2003).

No caso das bombas centrífugas o fator relacionado a dimensão do equipamento é dado em função da vazão volumétrica que atravessa a bomba (em *gpm*) e do Head da bomba (em *ft*) de acordo com a equação Eq. 42.

$$S = Q. (H)^2 \quad \text{Eq. 40}$$

### **Premissas para os Cálculos:**

Para o cálculo dos custos relativos às bombas centrífugas foi admitido bombas de estágio único com velocidade de eixo de 3600 rpm. Admitiu-se como material de construção aço carbono com o intuito de evitar problemas de corrosão.

### **iii – Bombas de Deslocamento Positivo**

O custo das bombas de deslocamento positivo foi estimado através das Eq. 41 e Eq. 42.

$$C_C = F_M \cdot C_B \quad \text{Eq. 41}$$

Onde:

$$C_B = \exp \{7,3883 - 0,26986. [\ln (P_B)] + 0,06718. [\ln (P_B)]^2\} \quad \text{Eq. 42}$$

Os fatores relacionados ao material de construção são tabelados e podem ser encontrados em SEIDER *et al.* (2003).

No caso das bombas centrífugas o fator relacionado a dimensão do equipamento é um valor de potencia  $P_B$  (HP) definido como a razão da potência teórica dividida pela eficiência da bomba.

### **Premissas para os Cálculos:**

Para o cálculo dos custos relativos às bombas de deslocamento positivo foi admitida uma eficiência de 90%. Admitiu-se como material de construção aço inoxidável devido às condições extremas de pressão nestas bombas.

### **iii – Motores elétricos**

Além do custo de cada bomba é necessário levar em conta os custos dos motores elétricos necessários para converter energia elétrica em trabalho de eixo.

O custo dos motores elétricos foi estimado através das Eq. 43 e Eq. 44.

$$C_C = F_T \cdot C_B \quad \text{Eq. 43}$$

Onde:

$$C_B = \exp \{5,4866 + 0,13141 \cdot \ln(P_C) + 0,053255 \cdot [\ln(P_C)]^2 + 0,028628 \cdot [\ln(P_C)]^3 - 0,0035549 \cdot [\ln(P_C)]^4\} \quad \text{Eq. 44}$$

Os fatores relacionados ao tipo de selo da bomba são tabelados e podem ser encontrados em SEIDER *et al.* (2003).

No caso dos motores elétricos o fator relacionado a dimensão do equipamento é um valor de potencia  $P_C$  (HP) (definido como a razão da potência teórica pela eficiência da bomba e pela eficiência do motor elétrico).

### Premissas para os Cálculos:

Para o cálculo dos custos relativos aos motores elétricos foi admitida uma eficiência de 90% tanto para a bomba como para o motor. Admitiram-se ainda motores com selos do tipo à prova de explosão.

#### iv – Custo de colunas de destilação e separadores

O custo de compra de torres de destilação e separadores foi estimado através das equações Eq. 45 a Eq. 49.

$$C_C = F_M \cdot C_B + C_{PL} \quad \text{Eq. 45}$$

Onde para torres de destilação:

$$C_B = \exp \{7,0374 + 0,18255 \cdot \ln(W) + 0,02297 \cdot [\ln(W)]^2\} \quad \text{Eq. 46}$$

$$C_{PL} = 237,1 \cdot (D_i)^{0,63316} \cdot (L)^{0,80161} \quad \text{Eq. 47}$$

Para vasos verticais:

$$C_B = \exp \{8,717 - 0,2330 \cdot \ln(W) + 0,04333 \cdot [\ln(W)]^2\} \quad \text{Eq. 48}$$

$$C_{PL} = 285,1 \cdot (D_i)^{0,73960} \cdot (L)^{0,70684} \quad \text{Eq. 49}$$

Os fatores relacionados com o material de construção são tabelados e podem ser encontrados em SEIDER *et al.* (2003).

No caso das colunas de destilação e dos separadores o fator relacionado à dimensão do equipamento é dado em função do peso (em *lb*), do diâmetro interno  $D_i$  e do comprimento  $L$  do vaso ambos em *ft*.

O peso do vaso pode ser aproximado pela Eq. 53.

$$W = \pi \cdot (D_i + t_s) \cdot (L + 0,8 \cdot D_i) \cdot t_s \cdot \rho \quad \text{Eq. 50}$$

Onde:

$t_s$  - representa a espessura da parede do vaso;

$\rho$  - representa a densidade do material de construção empregado.

A espessura do vaso pode ser obtida em função do diâmetro interno de acordo com a recomendação proposta por SEIDER *et al.* (2003).

#### **Premissas para os Cálculos:**

Admitiu-se como material de construção aço carbono com o intuito de evitar problemas de corrosão.

#### **v – Custo dos internos da coluna**

O custo dos pratos que compõe as torres de destilação foi estimado através da Eq. 51 a Eq. 53.

$$C_C = F_T \cdot F_M \cdot (n \cdot F_n) \cdot C_B \quad \text{Eq. 51}$$

Onde:

$$C_B = 369 \cdot \exp(0,1739 \cdot D_i) \quad \text{Eq. 52}$$

$$F_n = \frac{2,25}{1,0414^n} \quad \text{Eq. 53}$$

Os fatores relacionados com o tipo de prato e com o material de construção são tabelados e podem ser encontrados em SEIDER *et al.* (2003).

No caso dos internos da coluna o fator relacionado à dimensão é dado em função do número de pratos teóricos  $n$  e do diâmetro da coluna  $D_i$  (em  $ft$ ).

### **Premissas para os Cálculos:**

Para o cálculo dos custos relativos internos da torre considerou-se a utilização de pratos do tipo *Sieve*. Admitiu-se como material de construção aço carbono com o intuito de evitar problemas de corrosão.

### **vi – Custo do reator PFR**

O custo do reator PFR é semelhante ao custo de trocadores de calor e conforme recomendado em FOGLER (1999) pode ser calculado através dos valores disponíveis para o custo de tubos de trocadores de calor. Neste trabalho utilizaram-se gráficos de custo disponíveis em PETERS e TIMMERHAUS (1991) para computar o valor para uma tubulação de 20 in e Sch. 40. De acordo com os dados disponíveis uma estimativa de US\$ 400 por pé de tubulação foi admitido.

O custo reportado inclui gastos com aquisição, instalação, soldas e acessórios.

**ANEXO IV**  
**MEMÓRIA DE CÁLCULO: ANÁLISE ECONÔ-**  
**MICA**

### Memória de Cálculo (Custo de Bombas e Motores Elétricos)

Dados	BB-141	BB-231	Dados	BB-111	BB-121
Tipo de Bomba	Centrifuga	Centrifuga	Tipo de Bomba	Deslocamento Positivo	Deslocamento Positivo
Fluxo volumetico (GPM)	13,39	6,63	Fluxo volumetico (GPM)	14,24	5,76
Head (ft)	35,19	33,76	Head (ft)	8597	7327
Potencia (HP)	0,125	0,07	Potencia (HP)	32,83	13
Custos relacionados as bombas					
S - fator de tamanho	79,431033	38,522525	eficiencia (np)	0,9	0,9
Ft - fator de tipo	1	1	Fm - fator de material	2,2	2,2
Fm - fator de material	2	2	Pb (HP/eficiencia)	36,48	14,44
Cb - custo base	\$2.111,60	\$2.414,69	Cb - custo base	\$10.177,81	\$5.366,55
Cc - custo de compra	\$4.223,20	\$4.829,38	Cc - custo de compra	\$22.391,18	\$11.806,41
Custo envolvendo as bombas reservas	\$8.446,41	\$9.658,75	Custo envolvendo as bombas reservas	\$44.782,37	\$23.612,82
Custos relacionados aos motores					
Pc - Potencia real (HP)	0,15432099	0,0864198	Pc - Potencia real (HP)	40,5308642	16,04938272
Ft - fator de tipo	1,8	1,8	Ft - fator de tipo	1,8	1,8
Cb - custo base	\$180,70	\$139,23	Cb - custo base	\$1.785,97	\$782,75
Cc - custo de compra	\$325,26	\$250,61	Cc - custo de compra	\$3.214,74	\$1.408,95
Custo envolvendo as bombas reservas	\$650,53	\$501,22	Custo envolvendo as bombas reservas	\$6.429,48	\$2.817,90
Custo total por bomba	\$9.096,94	\$10.159,97	Custo total	\$51.211,84	\$26.430,72
Custo Total de bombas	\$96.899,47				
Custo atualizado	\$154.940,78				

### Memória de Cálculo (Custo do Deacantador)

Dados	VS-231
Tempo de residencia (h)	1
Vazao Volumetrica (m <sup>3</sup> /h)	1,51
Razao altura diametro (H/D)	2,0
Volume (m <sup>3</sup> )	1,812
Diametro (ft)	3,442
Altura (ft)	6,883
Espessura da Parede (ft)	0,021
Densidade do aço Carbono (lb/ft <sup>3</sup> )	490,000
Peso da coluna (lb)	1078,11
Custos relacionados ao Vaso	
Cpl	\$2.780,783
Fm (fator de material)	1,0
Cb (custo base)	\$9.602,69
Cc (custo de compra)	\$12.383,48
<b>Custo total do vaso</b>	<b>\$12.383,48</b>
<b>Custo atualizado 2010</b>	<b>\$19.800,99</b>

### Memória de Cálculo (Custo do PFR)

Dados	RE-131
Volume do Reator (m <sup>3</sup> )	17
Vazao volumetrica (m <sup>3</sup> /hr)	9,5537
Densidade (mol/m <sup>3</sup> )	5778
Di (in)	20
Area seção transversal (m <sup>2</sup> )	0,212
Velocidade (m/s)	0,0125
Comprimento de tubo (m)	80
Comprimento de tubo (ft)	260
Custo (1990)/ ft	\$400,00
<b>Valor</b>	<b>\$104.000,00</b>
<b>Valor atualizado</b>	<b>\$182.506,96</b>



### Memória de Cálculo (Custo de Trocadores de Calor)

Dados	TC-131	TC-132	TC-231	TC-331
Area de troca (ft <sup>2</sup> )	756	733	648,3	638,3
Pressao no casco (psig)	449,6	58	58	65,3
par. A	1,75	1,75	1,75	1,75
par. B	0,13	0,13	0,13	0,13
Custos relacionados ao TC				
Fp (fator de pressao)	1,096	0,991	0,991	0,993
Fm (fator de material)	3,051	3,046	3,025	3,022
FL (fator de Comprimento)	1,050	1,050	1,050	1,050
Cb (custo base)	\$18.970,10	\$18.783,46	\$18.090,36	\$18.007,94
Cc (custo de compra)	\$66.576,39	\$59.544,93	\$56.961,42	\$56.737,51
Custo total dos trocadores de calor	\$239.820,26			
Custo Atualizado	\$383.468,94			

### Memória de Cálculo (Custo de Torres de Destilação)

Dados	TD-141	TD-331
Diâmetro interno (ft)	4,5	3,5
Altura da torre (ft)	10,0	30,0
Espessura da Parede (ft)	0,026	0,021
Densidade do aço Carbono (lb/ft <sup>3</sup> )	490,000	490,000
Peso da coluna (lb)	2462,366	3731,512
Custos relacionados ao Vaso		
Cpl	\$3.891,612	\$8.007,351
Fm (fator de material)	1,0	1,0
Cb (custo base)	\$19.217,73	\$24.162,74
Cc (custo de compra)	\$23.109,34	\$32.170,09
Custos relacionados aos Internos		
n	5,0	15,0
Fn	1,8	1,2
Ft	1,0	1,0
Fm (fator de material)	1,0	1,0
Cb (custo base)	\$807,02	\$678,20
Cc (custo de compra)	\$7.412,22	\$12.455,75
Custo total por torre	\$30.521,56	\$44.625,84
Custo total das torres	\$75.147,40	
Custo Atualizado 2010	\$120.159,54	

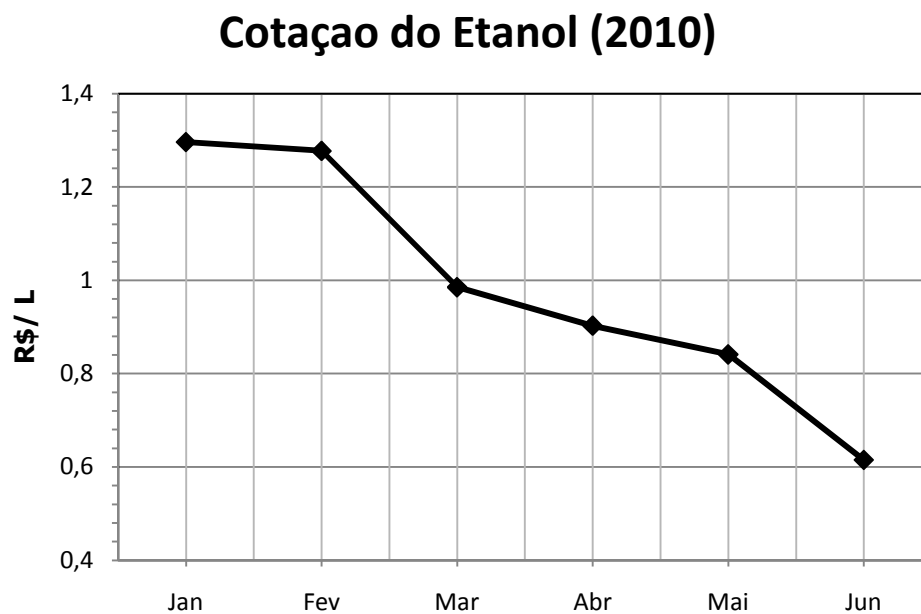
### Memória de Cálculo (Análise Venture Profit)

Itens	Preço (R\$/kg)	Consumo/ Produção (kg/hr)	Custo (R\$ 10-6)
<i>Materia-prima</i>			
Etanol	0,8	172,2	1,1
Óleo de Girassol	2,55	1179,7	23,8
Glicerina	1,26	114,53	1,1
Biodiesel	1,95	1220	18,8
<i>Utilidades</i>			
Água de Resfriamento	0,023	39,24	0,007
Vapor de Baixa Pressao	0,011	77,481	0,007
Vapor de Alta Pressao	0,022	7479,1	1,3
Eletricidade	0,23	33,8513	0,1

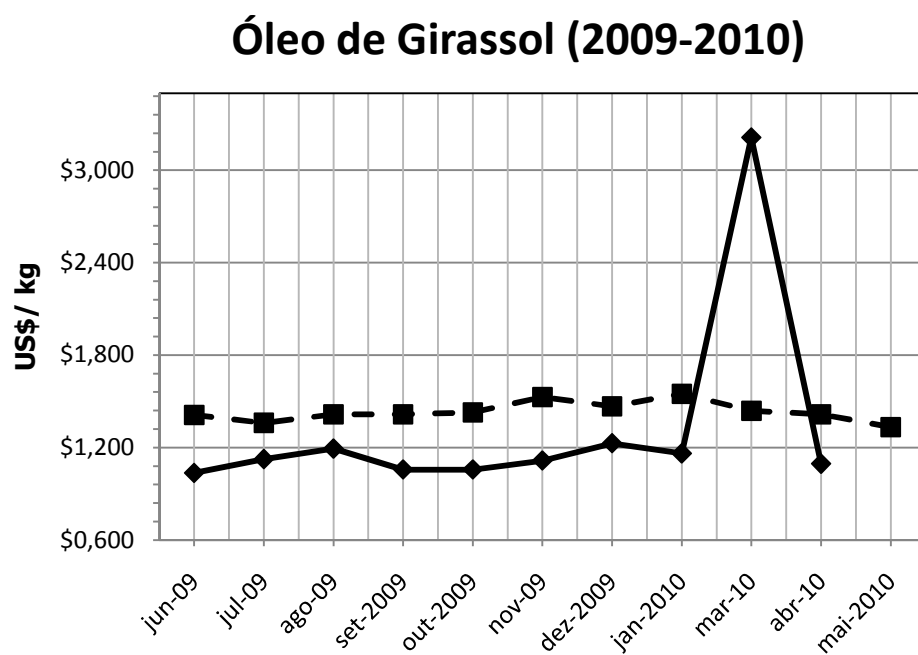
	Cenário I	Cenário II	Cenário III	Cenário IV
Custo mat. e uti.	26,3	26,30	14,15	14,15
Credito da Glicerina	1,1	3,63	1,14	3,63
Receito do Biodiesel	18,8	18,84	18,84	18,84
Custo de Produção total	38,2	38,26	21,53	21,61
Lucro Bruto	-18,2	-15,79	-1,55	0,86
Venture Profit	-11,6	-10,42	-3,30	-2,10

**ANEXO V**  
**PREÇO PARA INSUMOS E PRODUTOS DO**  
**PROCESSO**

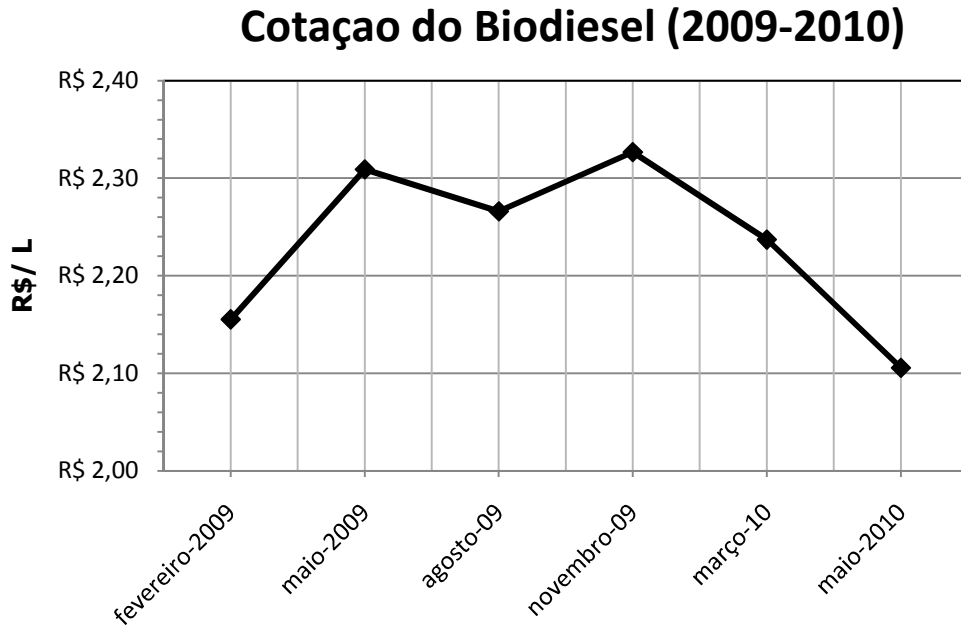
i – Cotação do Etanol segundo o CEPEA



ii – Importação (■) e Exportação (◆) do Óleo de Girassol no Brasil (Fonte: AliceWeb)



iii – Valor do Biodiesel praticado nos leilões da ANP



iv – Importação (■) e Exportação (◆) do Glicerol no Brasil (Fonte: AliceWeb)

