



Análise de Viabilidade de Produção de Ácidos Graxos a partir de Biodiesel

Eduardo Palmieri Dias

Vinicius Macedo Magalhães

Projeto Final de Curso

Orientadores

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph.D

José Luiz de Medeiros, D.Sc

Novembro de 2011

Análise de Viabilidade de Produção de Ácidos Graxos a partir de Biodiesel

Eduardo Palmieri Dias

Vinicius Macedo Magalhães

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc

Estevão Freire, D.Sc

Maira Carnaval Barbosa, M.Sc

Orientado por:

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D

José Luiz de Medeiros, D. Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Novembro de 2011

AGRADECIMENTOS

Eduardo Palmieri Dias

Agradeço, inicialmente, aos meus pais e irmãos por todo o apoio prestado durante toda a minha vida, em especial nestes cinco anos de graduação. Ana Lúcia Palmieri, Mauro Cezar Isimirim, Maurício Antunes e Igor Palmieri, muitíssimo obrigado!

Aos irmãos que escolhi levar comigo e daí já se vão 10 anos, Felipe Amaral, Vitor Oliveira e Rodrigo Alves, muitíssimo obrigado! Aos amigos Aline Balter, João Angelo Tupper e Marília Leal, muitíssimo obrigado!

Aos amigos de faculdade, Clara Ferraz e Rodrigo Teixeira, que apesar de não poderem estar aqui presenciando minha defesa devido à dupla-diplomação, muitíssimo obrigado! Além disto, à Rafael Anachoreta, Leonardo Salim, Rodrigo Bastos e Vinicius Magalhães, muito obrigado por estarem presentes durante todos estes anos.

Por fim, um agradecimento especial à instituição de ensino Colégio Pedro II, a qual devo enormemente por ter me tornado o cidadão que sou hoje.

Vinicius Macedo Magalhães

Agradeço a compreensão dos meus familiares, a ressaltar a dos meus pais, Maria das Graças M. Magalhães e Paulo Roberto P. Magalhães, pelas longas horas em que estive ausente.

Aos amigos, irmãos que nunca tive, Marcelo Calil Petrus Filho, Felipe Motta Bruno, Jorge Cabral de Neves e Raquel Baptista Fortes, sempre presentes, muito obrigado!

Ao companheirismo dos amigos de faculdade, Maithe Cavalcante e Eduardo Palmieri, no decorrer desses anos.

Ao auxílio e ensinamentos passados pelos professores, em especial, os do Prof. Dr. Aílton Gomes.

AGRADECIMENTOS EM COMUM

Aos amigos em comum, Cristina Bleser, Luciana Schirmer e Marcela Aguiar, por toda a convivência e por terem feito os dias na faculdade mais alegres.

Ao Prof. Dr. José Luiz Medeiros, obrigado por esclarecer dúvidas relacionadas à destilação sempre que foi preciso.

À Prof. Dr. Ofélia de Queiroz Araújo por toda a disponibilidade e ajuda desde as disciplinas cursadas até esta etapa final, um muitíssimo obrigado verdadeiramente sem tamanho. Levaremos seu profissionalismo como exemplo a ser seguido daqui para frente.

À Camila Fernandes Ribeiro e Rosana Coelho da Conceição por toda ajuda na execução do projeto.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, por nos ter proporcionado a oportunidade de realizar um intercâmbio de um semestre na Universidade de Coimbra, em Portugal, o qual foi extremamente importante para o nosso desenvolvimento sócio-acadêmico.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

Análise de Viabilidade de Produção de Ácidos Graxos a partir de Biodiesel

Eduardo Palmieri Dias (eduardo_palmieri@hotmail.com)

Vinicius Macedo Magalhães (viniciusmmagalhaes@gmail.com)

Novembro, 2011

Orientadores: Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D

Prof. José Luiz de Medeiros. D. Sc

A diminuição da disponibilidade de fontes de energias fósseis associadas ao efeito tóxico decorrente de sua utilização alavanca o desenvolvimento de tecnologia nos chamados combustíveis de fontes renováveis. Entre as principais alternativas existentes atualmente, o biodiesel ocupa posição de destaque devido à crescente demanda por diesel no mercado aliada à fragilidade no que diz respeito à estabilidade do preço de combustíveis oriundos do petróleo.

O forte apelo à substituição destes combustíveis e a instabilidade de preços indicam, portanto, uma tendência ao aumento, em grande escala, da produção de biodiesel. Esta elevação pungente é o tema motivador do trabalho que tem por objetivo simular uma indústria capaz de processar biodiesel proveniente de um escoamento produtivo que não seja obrigatoriamente destinado à indústria de combustíveis, com o intuito de produzir ácidos graxos.

O trabalho perpassa todas as etapas de conclusão sobre a viabilidade técnica do processo, através de um ambiente de simulação construído no *software* UNISIM Design (*Honeywell*). Entre as principais etapas, estão a caracterização de substâncias (cálculo de propriedades termodinâmicas) e a síntese do processo de produção. O estudo apontou para um processo viável tecnicamente capaz de produzir ácidos graxos bem como biodiesel com características diferentes da matéria-prima, que podem ser interessantes ao mercado por atribuir flexibilidade de produção.

Adicionalmente, conduziu-se uma análise econômica do processo, estimando-se os custos de capital (CAPEX) e operação (OPEX), que resultou em um fluxo de caixa positivo ao longo dos anos, permitindo, assim, concluir sobre a viabilidade econômica do investimento, feita com análises de sensibilidade sobre produtos e matérias-primas.

Índice

| | |
|---|--------|
| Capítulo 1 – Introdução | pag.1 |
| 1.1 Panorama do Biodiesel no Cenário Energético Mundial e Brasileiro | pag.1 |
| 1.2 Flutuação no Preço do Petróleo | pag.2 |
| 1.3 Crescente Demanda por Diesel na Matriz Energética Mundial | pag.3 |
| 1.4 Crescente Produção de Biodiesel | pag.4 |
| 1.5 Biodiesel como Matéria-Prima | pag.5 |
| 1.6 Objetivo do Trabalho | pag.6 |
| Capítulo 2 – Características do Biodiesel, Ácidos Graxos e Óleos Vegetais | pag.8 |
| 2.1 Características Físico-Químicas do Biodiesel | pag.8 |
| 2.2 Características Físico-Químicas dos Óleos Vegetais | pag.11 |
| 2.3 Características Físico-Químicas de Ácidos Graxos | pag.12 |
| Capítulo 3 – Predição de Propriedades Termodinâmicas | pag.14 |
| 3.1 Predição de Pressão de Vapor | pag.14 |
| 3.2 Predição de Outras Propriedades | pag.18 |
| Capítulo 4 – Simulação e Resultados Obtidos | pag.21 |
| 4.1 Seleção da Matéria-Prima a ser Processada e Capacidade da Planta | pag.21 |
| 4.2 Seleção do Reator e de suas Condições de Operação | pag.23 |
| 4.3 Seleção do Equipamento de Reação | pag.28 |
| 4.4 Síntese da Etapa de Separação | pag.29 |
| 4.5 Fluxograma Final e Resultados Obtidos | pag.31 |
| Capítulo 5 – Dimensionamento de Equipamentos | pag.41 |
| 5.1 Dimensionamento de Colunas de Destilação | pag.41 |
| 5.2 Dimensionamento de Bombas e Trocadores de Calor | pag.43 |
| 5.3 Cálculo do Consumo de Utilidades | pag.46 |
| Capítulo 6 – Análise de Custos | pag.48 |
| 6.1 CAPEX e OPEX | pag.48 |
| 6.2 Preços de Matérias-Primas e Produtos | pag.51 |
| 6.3 Análise de Custos | pag.52 |
| 6.4 Análises de Sensibilidade | pag.62 |
| Capítulo 7 – Conclusões | pag.64 |
| Capítulo 8 – Referências Bibliográficas | pag.66 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela1.1: Venda de Óleo Diesel pelas Distribuidoras no Brasil (mil m ³) ----- | 3 |
| Tabela1.2: Produção Mundial de Frações do Petróleo (m ³)----- | 3 |
| Tabela2.1: Percentual (%) em composição de Ácidos Graxos de Óleos Vegetais ----- | 11 |
| Tabela2.2: Propriedades Físicas de Óleos Vegetais ----- | 11 |
| Tabela2.3: Propriedades Físico-Químicas de Ácidos Graxos ----- | 12 |
| Tabela2.4: Estrutura dos Ácidos Graxos relevantes ----- | 13 |
| Tabela3.1: Substâncias Envolvidas na Simulação ----- | 14 |
| Tabela3.2: Parâmetros Ajustáveis para o Método de Contribuição de Meirelles ----- | 15 |
| Tabela3.3.a: Parâmetros Ajustáveis para o Termo de Correção Q ----- | 16 |
| Tabela3.3.b: Parâmetros Ajustáveis para o Termo de Correção Q ----- | 16 |
| Tabela3.4: Fórmula Molecular e Estrutura em Grupos de Ácidos e Ésteres ----- | 17 |
| Tabela3.5: Parâmetros de Pressão de Vapor ----- | 18 |
| Tabela3.6: Funções Características do Método <i>Marrero & Gani</i> ----- | 19 |
| Tabela3.7: Parâmetros de Primeira Ordem do Método <i>Marrero & Gani</i> ----- | 19 |
| Tabela3.8: Temperatura de Ebulição, Temperatura, Pressão e Volume Críticos ----- | 20 |
| Tabela4.1: Produção de Biodiesel (m ³) pela empresa <i>Granol</i> ----- | 21 |
| Tabela4.2: Composição (%) em Ácidos Graxos do Biodiesel ----- | 23 |
| Tabela4.3: Parâmetros Cinéticos ----- | 24 |
| Tabela4.4: Frações Molares das Correntes ----- | 26 |
| Tabela4.5: Pontos de Ebulição de Ácidos e Ésteres ----- | 30 |
| Tabela4.6: Frações Molares com Separação Prévia do Biodiesel ----- | 31 |
| Tabela4.7: Características da Corrente de Biodiesel ----- | 32 |
| Tabela4.8: Características Coluna T-100 ----- | 32 |

| | |
|---|----|
| Tabela4.9: Igualdade entre Vazões Molares Éster/Água ----- | 33 |
| Tabela4.10: Vazões Volumétricas ----- | 34 |
| Tabela4.11: Volume dos Reatores ----- | 34 |
| Tabela4.12: Características Colunas T-101, T-102, T-103, T-104, T-105 e T-106 ----- | 36 |
| Tabela4.13: Frações Molares e Vazões Mássicas dos Produtos ----- | 37 |
| Tabela5.1.a: Vazões Mássicas nas Colunas ----- | 42 |
| Tabela5.1.b: Densidades nas Colunas ----- | 42 |
| Tabela5.1.c: Viscosidades nas Colunas ----- | 42 |
| Tabela5.2: Fator K_s e Espaçamento ----- | 43 |
| Tabela5.3: Diâmetro e Altura das Colunas ----- | 43 |
| Tabela5.4: Potência das Bombas ----- | 43 |
| Tabela5.5: Área de Resfriadores ----- | 44 |
| Tabela5.6: Área de Condensadores/Refrervedores ----- | 46 |
| Tabela5.7.a: Consumo de Utilidades por Trocadores ----- | 46 |
| Tabela5.7.b: Consumo de Utilidades por Reatores ----- | 47 |
| Tabela6.1: Valores de $CEPCI$ ----- | 48 |
| Tabela6.2: Tipo e Material dos Equipamentos ----- | 50 |
| Tabela6.3: Preço de Matérias-Primas e Produtos ----- | 52 |
| Tabela6.4.a: $CAPCOST$ – Equipamentos ----- | 53 |
| Tabela6.4.b: $CAPCOST$ – Utilidades ----- | 55 |
| Tabela6.4.c: $CAPCOST$ – Matérias-Primas e Produtos ----- | 57 |
| Tabela6.5: Parâmetros Percentuais Variáveis (<i>Monte Carlo</i>) ----- | 59 |
| Tabela 6.6: Percentual de Gasto com Equipamentos ----- | 59 |
| Tabela 6.7.a: Comparação $UNSIM-CAPCOST$ (Bombas) ----- | 60 |

| | |
|---|----|
| Tabela 6.7.b: Comparação <i>UNSIM-CAPCOST</i> (Reatores) ----- | 60 |
| Tabela 6.7.c: Comparação <i>UNSIM-CAPCOST</i> (Ejetores) ----- | 60 |
| Tabela 6.7.d: Comparação <i>UNSIM-CAPCOST</i> (Colunas) ----- | 60 |
| Tabela 6.7.e: Comparação <i>UNSIM-CAPCOST</i> (Trocadores de Calor) ----- | 61 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura1.1: Flutuação do preço do barril de petróleo ao longo dos anos ----- | 2 |
| Figura1.2: Capacidade Nominal e Produção de Biodiesel no Brasil (mil m ³ /ano) ----- | 4 |
| Figura1.3: Projeção de Produção de Biodiesel no Mundo ----- | 5 |
| Figura 1.4: Arranjo flexível centrado em biodiesel atendendo Mercado de Energia e de Alimentos ----- | 6 |
| Figura 2.1: Estrutura de Triacilgliceróis (TAG's) ----- | 8 |
| Figura2.2: Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais ----- | 8 |
| Figura 2.3.a: Mecanismo de Transesterificação sob Catálise Básica ----- | 9 |
| Figura 2.3.b: Mecanismo de Transesterificação sob Catálise Ácida ----- | 9 |
| Figura2.4: Metil-ésteres Constituintes do Biodiesel ----- | 10 |
| Figura2.5: Reação de Esterificação ----- | 10 |
| Figura2.6: Reação de Hidrólise ----- | 10 |
| Figura2.7: Estrutura de Ácidos Graxos ----- | 13 |
| Figura4.1: Produção de Biodiesel pela Empresa <i>Granol</i> (2011) ----- | 22 |
| Figura4.2: Fluxograma para Reações Autocatalíticas ----- | 25 |
| Figura4.3: Reações a partir do Biodiesel Escolhido ----- | 25 |
| Figura4.4: Simulação em um Reator de Equilíbrio ----- | 26 |
| Figura4.5.a: Conversão em função da Temperatura e Tempo de Residência ----- | 27 |
| Figura4.5.b: Conversão em função da Temperatura e Adição de Outros Componentes (com 30min de reação) ----- | 27 |
| Figura4.6: Simulação em uma Estrutura <i>Middle Vessel Column</i> ----- | 28 |
| Figura4.7: Fluxograma com Separação posterior à Reação ----- | 29 |
| Figura4.8: Fluxograma com Separação Prévia do Biodiesel ----- | 30 |
| Figura4.9: Fluxograma Final – Separação Prévia de Biodiesel (Coluna T-100) ----- | 31 |

| | |
|--|----|
| Figura4.10: Fluxograma Final – Etapa Reacional (Reatores CRV-100 e CRV-101) ----- | 33 |
| Figura4.11: Fluxograma Final – Etapa de Separação (Colunas T-101, T-102 e T-103) -- | 35 |
| Figura4.12: Fluxograma Final – Etapa de Adequação às Condições Ambiente ----- | 36 |
| Figura4.13: Fluxograma do Processo ----- | 39 |
| Figura4.14: Diagrama de Blocos do Processo ----- | 40 |
| Figura5.1: Alternativa para Cálculo de Área de Condensadores/Refervedores ----- | 45 |
| Figura6.1: <i>CAPCOST</i> – Fluxo de Caixa ----- | 57 |
| Figura6.2: Fluxo de Caixa Detalhado ----- | 58 |
| Figura6.3: Análise de <i>Monte Carlo</i> ----- | 59 |
| Figura 6.4.a: Análise de Sensibilidade – Biodiesel ----- | 62 |
| Figura 6.4.b: Análise de Sensibilidade – Ácidos oléico, linoléico e linolenico ----- | 63 |
| Figura 6.4.c: Análise de Sensibilidade – Ésteres oleato, linoleato e linoleniato ----- | 63 |

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Panorama do Biodiesel no Cenário Energético Mundial e Brasileiro

O biodiesel apresenta um papel cada vez mais relevante na indústria de combustíveis, especialmente no Brasil. A necessidade cada vez maior de investir em fontes de energia renováveis alavanca a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias que busquem viabilizar economicamente a utilização de combustíveis alternativos àqueles majoritariamente consumidos atualmente, ou seja, os derivados de fontes de petróleo.

A preocupação com os efeitos provocados pela utilização maciça das fontes de energia não-renováveis, como a intensificação do aquecimento global, criam um cenário onde o rigor e a exigência por uma substituição progressiva dos combustíveis atualmente utilizados na matriz energética mundial são cada vez maiores.

O biodiesel aparece então como importante alternativa à substituição de combustíveis fósseis e sua produção vem aumentando gradativamente ao longo dos anos. É um combustível capaz de substituir de forma eficiente o diesel proveniente do petróleo e hoje já é obrigatória a mistura parcial biodiesel-diesel em grande parte dos países. A faixa percentual da mistura ainda é pequena, normalmente entre 5 e 10%, mas em muitos países, como no Brasil, projeta-se um aumento relativamente grande da mesma, alcançando-se valores como 20% nos próximos 10 anos.

A combinação de um cenário econômico onde o preço do petróleo é controlado pelos países detentores das maiores reservas mundiais, principalmente localizados no Oriente Médio, aliado à necessidade de substituir estas fontes por outras que garantam a minimização dos problemas ambientais gerados, cria um ambiente onde é facilmente possível visualizar o aumento da produção de combustíveis oriundos de fontes renováveis.

Entre estes combustíveis, o incentivo ao desenvolvimento de tecnologia de biodiesel é alavancado devido às projeções que mostram o diesel como sendo o combustível que tem maior previsão de crescimento de demanda mundial.

A conjuntura de todos os fatores mostrados anteriormente evidencia uma tendência forte para o investimento e produção cada vez maior de biodiesel em todo o

mundo. No entanto, a flutuação constante de preços do petróleo pode gerar situações onde a viabilidade econômica de utilização do biodiesel seja menor, da mesma forma que a situação inversa pode ocorrer.

A possibilidade do surgimento de um cenário onde a produção de biodiesel seja excedente em relação à demanda é o tema motivador para a realização deste trabalho e será detalhada no decorrer do mesmo.

1.2 Flutuação no Preço do Petróleo

O preço do petróleo é basicamente controlado pelos países que detêm as maiores reservas mundiais, localizados majoritariamente no Oriente Médio. Inúmeros conflitos políticos existentes entre estes países e grandes potências mundiais, como os Estados Unidos, Inglaterra e Alemanha, geram instabilidades que são uma das causas da grande flutuação do preço do barril de petróleo. A Figura 1.1 evidencia esta grande variação de preço ao longo dos anos.

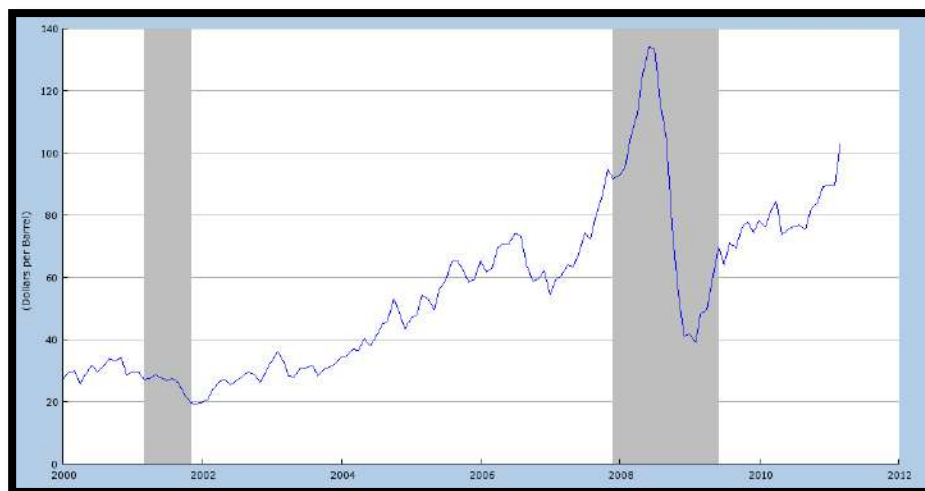


Figura 1.1: Flutuação do preço do barril de petróleo ao longo dos anos - Fonte: DOWJONES, 2011

Observa-se um aumento acentuado entre os anos de 2008 e 2009, época onde uma crise econômica muito forte afetou países da Europa e os Estados Unidos. Desta forma, corrobora-se a idéia da fragilidade da manutenção do preço do barril em níveis estáveis já que o mesmo é muito sensível ao cenário econômico bem como ao controle

imposto pelos países formadores do cartel citado anteriormente, chamado OPEP (*Organização dos Países Exportadores de Petróleo*).

Esta conjuntura evidencia a necessidade de se ter alternativas de fontes energéticas já que o petróleo não constitui fonte de energia renovável sendo, portanto, finito, além de possuir extrema sensibilidade às variações de cenário econômico e político.

1.3 Crescente Demanda por Diesel na Matriz Energética Mundial

O diesel é basicamente constituído por moléculas parafínicas com mais de quatorze átomos de carbono. É uma fração mais pesada que a gasolina e contém componentes tóxicos em maior quantidade, como compostos de enxofre. Esta fração do petróleo apresenta uma projeção de consumo que aumenta nos próximos anos no Brasil, conforme mostrado pela Tabela 1.1. No cenário mundial, o óleo diesel é a fração do petróleo mais largamente utilizada. Um efeito comparativo entre a produção destas frações pode ser observada na Tabela 1.2.

Tabela 1.1: Venda de Óleo Diesel pelas Distribuidoras no Brasil (mil m³) - Fonte: ANUÁRIOS, 2011

| 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 37.024,9 | 37.668,3 | 36.853,2 | 39.225,5 | 39.167,1 | 39.008,3 | 41.558,1 | 44.763,9 | 44.298,4 | 49.239,0 |

Tabela 1.2: Produção Mundial de Frações do Petróleo (m³) - Fonte: ANUÁRIOS, 2011

| | 2002 | 2004 | 2006 | 2008 | 2010 |
|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Gasolina A | 19.406.616,2 | 18.582.825,7 | 21.330.105,9 | 21.041.901,2 | 23.067.252,5 |
| Gasolina de Aviação | 71.202 | 79.829 | 64.598 | 67.966 | 90.104 |
| GLP1 | 9.089.532,16 | 9.986.519,68 | 10.289.227,3 | 10.211.745,1 | 94.527.47,94 |
| Óleo Combustível | 16.359.592 | 16.497.346,4 | 15.112.401,9 | 14.704.434,4 | 13.883.270,8 |
| Óleo Diesel | 33.209.148,4 | 38.501.965,6 | 39.111.322,4 | 41.134.038,3 | 41.429.263,3 |
| QAV | 3.625.255 | 4.142.460 | 3.823.671 | 3.871.687 | 4.664.552 |

Portanto, é evidente o aumento da necessidade de diesel na matriz energética brasileira além do fato de que o mesmo é a fração de petróleo mais largamente

utilizada no mundo. Estes dois fatores aliados à necessidade de substituir esta fonte por outras que sejam renováveis é mais uma alavanca para o crescimento da produção de biodiesel, bem como o aumento do percentual do mesmo na mistura diesel-biodiesel, já prevista por lei na maioria dos países do mundo atualmente.

1.4 Crescente Produção de Biodiesel

No cenário descrito anteriormente, o biodiesel figura como uma das fontes alternativas de energia mais importantes no mundo atualmente e existem inúmeras projeções que prevêm o aumento da produção com o passar dos anos. No Brasil, a produção de biodiesel ainda não alcançou a capacidade instalada de produção no país, conforme mostrado na Figura 1.2 a seguir.

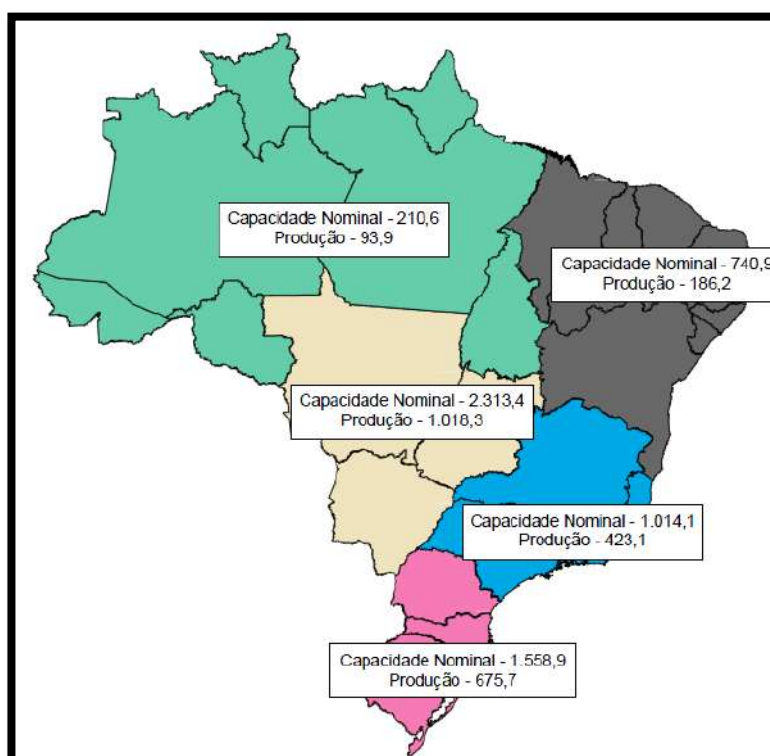


Figura 1.2: Capacidade Nominal e Produção de Biodiesel no Brasil (mil m³/ano) - Fonte: ANUÁRIOS, 2011

No mundo, as projeções são também feitas em função do crescente apelo por energia renovável bem como pela previsão de construção de complexos produtivos capazes de processar biodiesel.

As diferentes projeções feitas em vários países são mostradas na Figura 1.3.

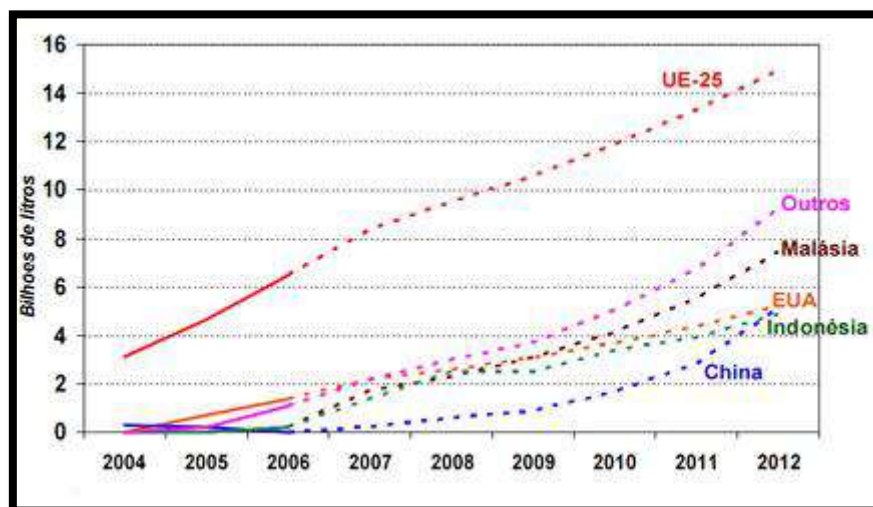


Figura 1.3: Projeção de Produção de Biodiesel no Mundo - Fonte: LIMA FILHO, 2008

No gráfico mostrado acima, *UE-25* representa os vinte e cinco países da União Européia.

Portanto, pode-se concluir que o produto em questão tem forte tendência em se firmar no mercado no decorrer dos próximos anos, podendo-se vislumbrar uma expansão significativa na sua produção.

1.5 Biodiesel como Matéria-Prima

Atualmente, pode-se dizer que a totalidade da produção de biodiesel no mundo é utilizada como combustível e que o escoamento deste produto se dá exclusivamente no cenário energético. No entanto, com todas as previsões de aumento de produção aliadas às flutuações do preço do petróleo, acredita-se que, nos próximos anos, a produção de biodiesel pode aumentar significativamente podendo fazer com que parte deste produto seja enviada para outras indústrias além daquelas produtoras de combustíveis.

O biodiesel é constituído basicamente por ésteres metílicos de cadeia longa que podem sofrer reações para produzir outras substâncias com elevado valor agregado. Os principais componentes visualizados como passíveis de serem obtidos a

partir de biodiesel são os ácidos graxos, especialmente aqueles de cadeia longa, que têm grande importância como fonte de nutrientes indispensáveis à saúde. Entre os principais, destacam-se o *ômega3* e *ômega6* que são constituídos por ácidos graxos insaturados responsáveis pela diminuição do nível de triglicerídeos e colesterol LDL.

Portanto, observa-se um nicho de mercado existente em cenários de mercado onde a produção de biodiesel excedente possibilite o desenvolvimento de cadeia de derivados de forte potencial econômico. Como o mercado de energia fóssil mostra fortes flutuações em termos de preço e disponibilidade de matérias-primas, a concepção da planta produtora de ácidos graxos a partir de biodiesel apresenta flexibilidade no que diz respeito a estas possíveis flutuações. A Figura 1.4 apresenta a concepção de um arranjo industrial baseado em biodiesel.

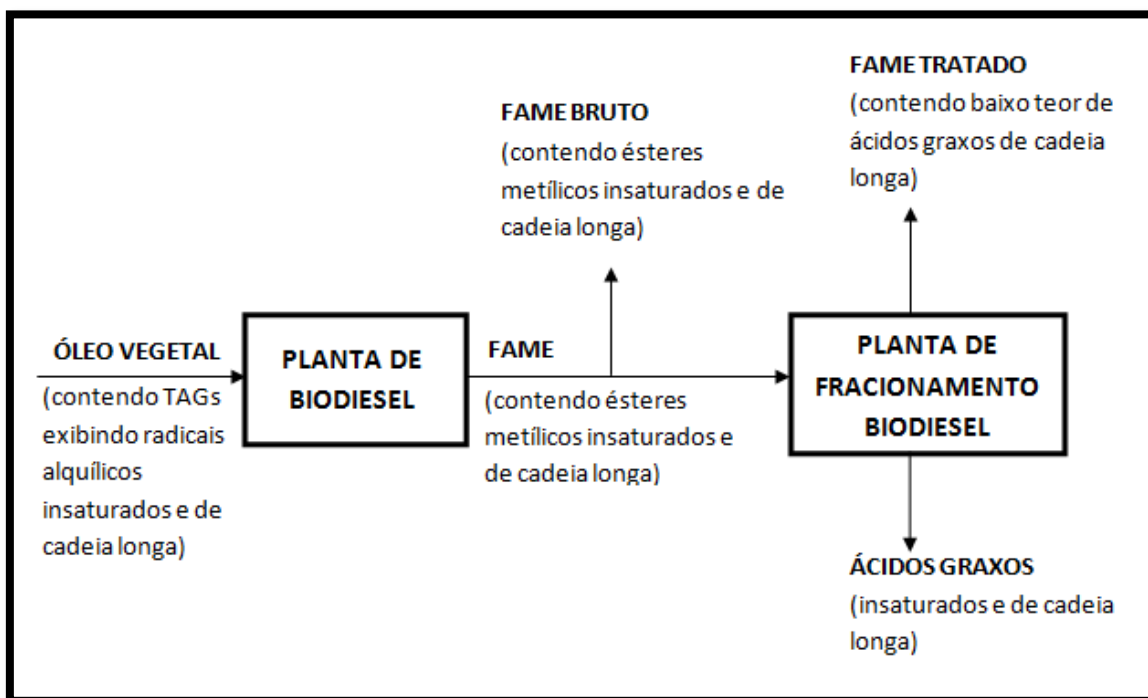


Figura 1.4: Arranjo flexível centrado em biodiesel atendendo Mercado de Energia e de Alimentos
- Fonte: elaborada pelos autores

Na figura acima, *TAG's* representam os triglicerídeos e *FAME* os metil-ésteres. O *FAME TRATADO* corresponde ao biodiesel com características diferentes daquele processado como matéria-prima como, por exemplo, maior estabilidade à oxidação. Os *ÁCIDOS GRAXOS* formados podem ser utilizados em outras indústrias como a alimentícia, por exemplo, apresentando um elevado valor agregado.

1.6 Objetivo do Trabalho

O presente trabalho apresenta como objetivo analisar a viabilidade técnica e econômica de arranjo produtivo centrado em biodiesel para produção de ácidos graxos e biodiesel com baixo teor de ácidos graxos insaturados e de cadeia longa.

A síntese do processo foi conduzida em ambiente de simulação de processos UNISIM Design (*Honeywell*), e envolveu a análise de diferentes fluxogramas alternativos para esta produção. O processo com melhor desempenho técnico foi submetido a análise econômica envolvendo estimativas de custos de capital (*CAPEX*) e operacional (*OPEX*), Receita e Valor Presente Líquido (*VPL*). A análise permitiu então concluir sobre a viabilidade econômica do arranjo de produção.

O Capítulo 1 do presente trabalho introduz o cenário econômico e político dos combustíveis na matriz energética mundial e o apelo ambiental pelo desenvolvimento de tecnologias para produção de energia renovável e não poluente.

O Capítulo 2 apresenta as características físico-químicas das substâncias presentes no arranjo produtivo e as reações químicas envolvidas.

O Capítulo 3 descreve a metodologia adotada para simular os fluxogramas alternativos, o que envolve predição de propriedades termodinâmicas de substâncias envolvidas.

O Capítulo 4 mostra a evolução da síntese do arranjo produtivo, destacando aspectos relevantes que conduziram as tomadas de decisão de projeto, tais como: conversão química, análise dos processos de separação necessários, impurezas e premissas de projeto, entre outros.

O Capítulo 5 trata da etapa de dimensionamento de equipamentos, necessária para os cálculos de estimativa de custos.

O Capítulo 6 dedica-se à estimativa de custos feita com base no dimensionamento obtido no Capítulo 5 e análise da viabilidade do arranjo produtivo.

O Capítulo 7 conclui sobre a viabilidade técnica e econômica da planta e sugere desenvolvimentos futuros.

Capítulo 2 – Características do Biodiesel, Ácidos Graxos e Óleos Vegetais

2.1 Características Físico-Químicas do Biodiesel

O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais. Dezenas de espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas na produção do biodiesel, entre elas: soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. Para se tornar compatível com os motores a diesel, o óleo vegetal precisa passar por um processo químico chamado transesterificação, realizado nas instalações produtoras de biodiesel.

Os óleos vegetais, por sua vez, são constituídos basicamente por triacilgliceróis, cuja estrutura é mostrada na Figura 2.1 a seguir.

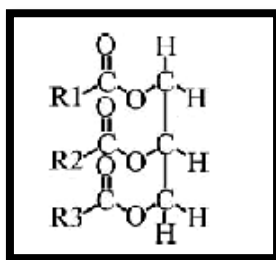


Figura 2.1: Estrutura de Triacilglicerídeos (TAG's) - Fonte: SINGH, 2010

A transesterificação consiste na reação entre um éster e um álcool formando um novo éster e um novo álcool. Em termos gerais, para óleos vegetais, esta reação pode ser descrita segundo a Figura 2.2.

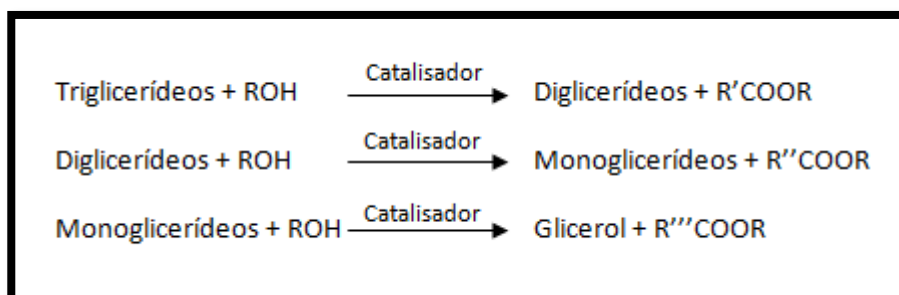


Figura 2.2: Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais - Fonte: SINGH, 2010

O mecanismo da reação de transesterificação pode acontecer tanto em condições ácidas como em condições alcalinas. O mecanismo para uma reação em condições alcalinas de um triglicerídeo é mostrado na Figura 2.3a enquanto que o mecanismo para uma reação ácida é mostrado Figura 2.3b, a seguir.

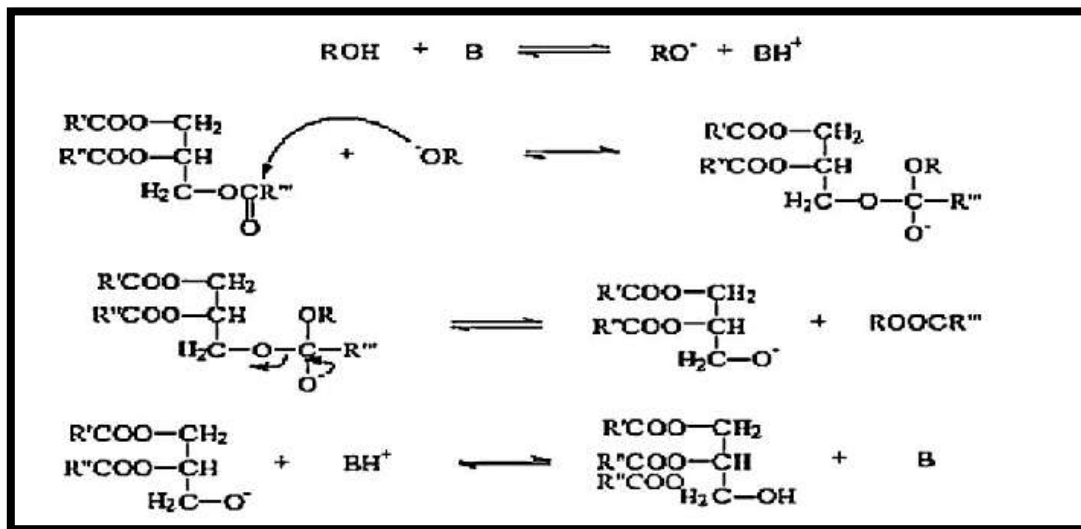


Figura 2.3a: Mecanismo de Transesterificação sob Catálise Básica - Fonte: SINGH, 2010

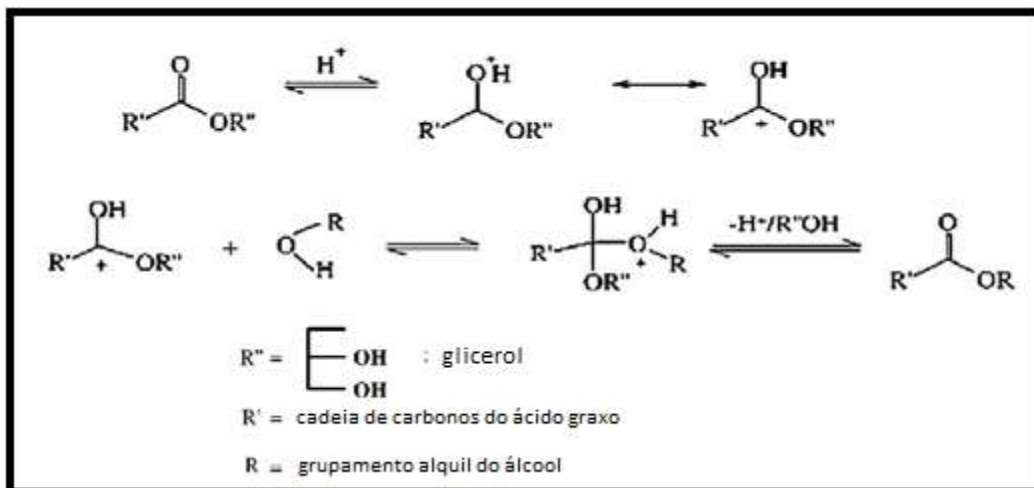


Figura 2.3b: Mecanismo de Transesterificação sob Catálise Ácida - Fonte: SINGH, 2010

O biodiesel é então produzido sob a forma de ésteres. Majoritariamente, estes ésteres são metílicos já que a reação de produção de biodiesel se processa com metanol na maior parte das indústrias. Estruturas constituintes do biodiesel podem ser vistas na Figura 2.4.

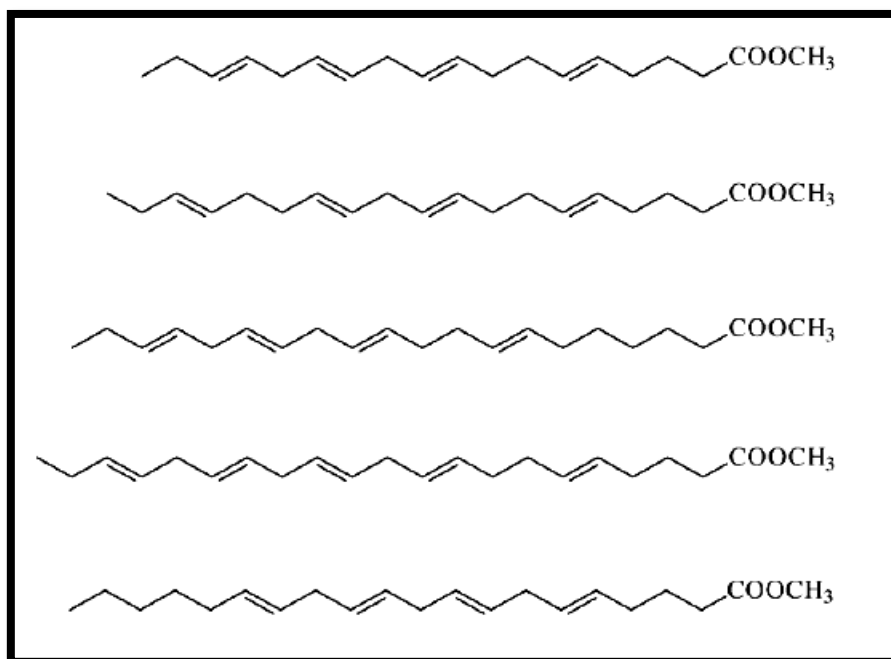


Figura 2.4: Metil-ésteres Constituintes do Biodiesel - Fonte: TRESCHOW, 2007

Além da reação de transesterificação, o biodiesel pode ser diretamente produzido a partir de um ácido carboxílico e um álcool em uma reação de esterificação. Tal reação está esquematicamente representada na Figura 2.5.

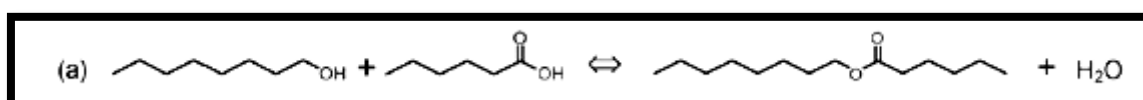


Figura 2.5: Reação de Esterificação - Fonte: SCHILDHAUER, 2009

O objetivo do presente trabalho é de promover a reação inversa à reação de esterificação, ou seja, realizar a hidrólise do biodiesel, produzindo assim os ácidos graxos derivados dos ésteres metílicos, conforme mostrado na Figura 2.6.

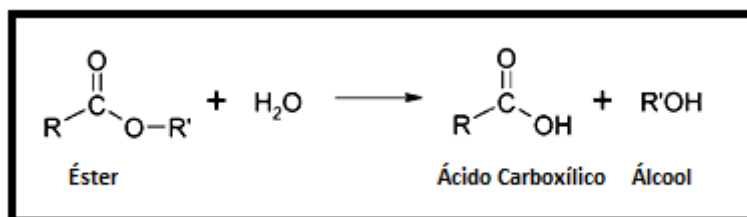


Figura 2.6: Reação de Hidrólise - Fonte: PRETSCH, 2010

2.2 Características Físico-Químicas dos Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são encontrados diretamente na natureza principalmente sob a forma de triacilglicerídeos, provenientes de óleos de plantas ou de animais. Existe uma diferença quanto à denominação dada ao mesmo: se encontrados no estado sólido, são comumente chamados de gorduras enquanto que, no estado líquido, são conhecidos como óleos.

Tanto para animais quanto para plantas, a composição em ácidos graxos de cada um dos óleos varia. Encontra-se na Tabela 2.1, uma lista dos principais tipos de óleos vegetais e sua respectiva composição em ácidos graxos.

Tabela 2.1: Percentual (%) em composição de Ácidos Graxos de Óleos Vegetais - Fonte: SINGH, 2010

| | 12:0 | 14:0 | 16:0 | 16:1 | 18:0 | 18:1 | 18:2 | 18:3 | 18:4 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| Óleo de Algodão | - | - | 28.7 | - | 0.9 | 13 | 57.4 | - | - |
| Óleo de Tabaco | - | 0.17 | 8.87 | - | 3.49 | 12.4 | 67.75 | 4.2 | - |
| Óleo de Canola | - | - | 3.5 | - | 0.9 | 64.1 | 22.3 | 8.2 | - |
| Óleo de Girassol | - | - | 6.4 | 0.1 | 2.9 | 17.7 | 72.9 | - | - |
| Óleo de Palma | - | - | 42.6 | 0.4 | 4.4 | 40.5 | 10.1 | 0.2 | 1.1 |
| Óleo de Soja | - | - | 13.9 | 0.3 | 2.1 | 23.2 | 56.2 | 4.3 | - |
| Óleo de Côco | 48.8 | 19.9 | 7.8 | 0.1 | 3 | 4.4 | 0.8 | - | 65.7 |
| Óleo de Babaçu | 48 | 16 | 10 | - | 2 | 14 | 5 | - | - |

A primeira linha representa o número de carbonos da cadeia alifática e o número de insaturações. Como exemplo, *16:1* significa uma cadeia de dezesseis carbonos com uma insaturação.

Esta variação em composição de ácidos graxos diferencia cada óleo em termos de suas propriedades físicas, tais como: ponto de fusão, ponto de ebulição, viscosidade, densidade, entre outros. Na Tabela 2.2, são apresentadas algumas das propriedades físicas dos mais importantes óleos vegetais.

Tabela 2.2: Propriedades Físicas de Óleos Vegetais - Fonte: SINGH, 2010

| | Viscosidade Cinemática (mm ² /s) | Cetane No (°C) | Densidade (kg/L) |
|------------------|---|----------------|------------------|
| Óleo de Algodão | 33.5 | 41.8 | 0.9148 |
| Óleo de Tabaco | 37 | 37.6 | 0.9115 |
| Óleo de Girassol | 33.9 | 37.1 | 0.9161 |
| Óleo de Palma | 39.6 | 42 | 0.918 |

| | | | |
|----------------|------|------|--------|
| Óleo de Soja | 32.6 | 37.9 | 0.9138 |
| Óleo de Milho | 34.9 | 37.6 | 0.9095 |
| Óleo de Babaçu | 30.3 | 38 | 0.946 |

No entanto, como regra geral, sabe-se que os óleos vegetais costumam ter pontos de ebulição relativamente altos devido à extensão de suas cadeias carbônicas aliado ao fato de normalmente estarem presentes sob a forma de triacilgliceróis.

2.3 Características Físico-Químicas de Ácidos Graxos

Ácidos graxos são ácidos carboxílicos com uma longa cadeia alifática. Estes são frequentemente classificados pela ausência (saturados) ou presença (insaturados) de insaturações. Os ácidos graxos saturados normalmente são sólidos a temperatura ambiente (25°C), enquanto os insaturados tendem a permanecer na fase líquida devido às insaturações que impedem as cadeias de se aglomerarem e são, então, classificados como óleos. As temperaturas, tanto de ebulição quanto de fusão, são influenciadas pelo tamanho da cadeia e seu número de insaturações. Informações sobre essas propriedades são mostradas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Propriedades Físico-Químicas de Ácidos Graxos - Fonte: SADRAMELI, 2008

| Nome | Fórmula | P.M. | Densidade (kg/m ³) | Ponto de Fusão (K) | Ponto de Ebulição (K) |
|------------------|--|-------|--------------------------------|--------------------|-----------------------|
| Ácido Butanóico | C ₄ H ₈ O ₂ | 88.11 | 958 | 281 | 437 (60 mmHg) |
| Ácido Pentanóico | C ₅ H ₁₀ O ₂ | 102.1 | 938 | 253 | 383–384 |
| Ácido Hexanóico | C ₆ H ₁₂ O ₂ | 116.2 | 927 | 270 | 477–478 |
| Ácido Heptanóico | C ₇ H ₁₄ O ₂ | 130.2 | 917 | 265.5 | 385–387 |
| Ácido Octanóico | C ₈ H ₁₆ O ₂ | 144.2 | 910 | 289 | 510–511 |
| Ácido Decanóico | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 172.3 | 893 | 304 | 541–543 |
| Ácido Laurico | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | 200.3 | 883 | 317 | 498 (100 mmHg) |
| Ácido Palmítico | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 256.4 | 852 | 335 | 544.5 |
| Ácido Estearico | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | 284.5 | 845 | 342 | 634 |
| Ácido Oleico | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 282.5 | 891 | 284 | 493–495 (7 mmHg) |
| Ácido Linoleico | C ₁₈ H ₃₂ O ₂ | 280.4 | 903 | 268 | 406 (0.07 mmHg) |
| Ácido Linolenico | C ₁₈ H ₃₀ O ₂ | 278.4 | 916 | 284 | 503–505 |

Os ácidos graxos insaturados ainda podem ser classificados como monoinsaturados (presença de apenas uma ligação dupla) ou de poliinsaturados (presença de duas, ou mais, ligações duplas).

Com base na Tabela 2.1, o presente trabalho enfatiza ácidos palmítico, oleico, linoleico e linolenico, cujas estruturas são representadas na Tabela 2.4, a seguir.

Tabela 2.4: Estrutura dos Ácidos Graxos relevantes - Fonte: SADRAMELI, 2008

| Ácidos Graxos | Estrutura | Fórmula |
|-------------------|---|---------|
| Palmítico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ | C16:0 |
| Oleico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | C18:1 |
| Linoleico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | C18:2 |
| Linolenico | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | C18:3 |

As características físico-químicas dos ácidos graxos estão intimamente associadas à estrutura química. O tamanho da cadeia alifática e suas insaturações influenciam diretamente na viscosidade, densidade, temperatura de ebulição, temperatura de fusão, dentre outras propriedades. Conforme se aumenta o tamanho da cadeia e o número de insaturações há uma tendência em se elevar, conseqüentemente, propriedades físico-químicas como ponto de ebulição e de fusão.

Na Figura 2.6, tem-se a representação de dois ácidos graxos, ácido palmítico (saturado) e ácido linoleico (poliinsaturado).

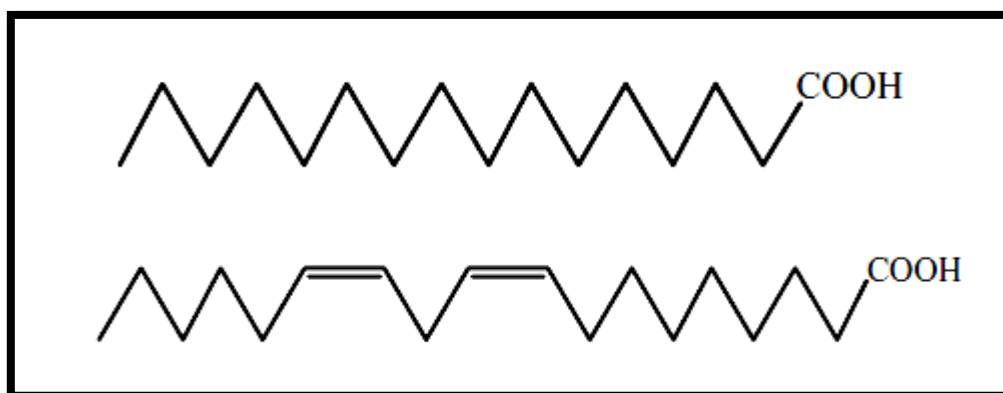


Figura 2.7: Estrutura de Ácidos Graxos - Fonte: BEEHARRY, 2003

Capítulo 3 – Predição de Propriedades Termodinâmicas

Neste trabalho, utilizou-se o software de simulação de processos UNISIM Design (Honeywell), que dispõe de um extenso banco de dados com os mais diversos componentes, com as propriedades termodinâmicas necessárias aos balanços de massa e energia dos processos. Para os componentes ausentes na base de dados, é possível introduzir na base de simulação pseudo-componentes (compostos hipotéticos) que têm, por UNIQUAC, as suas propriedades estimadas. No entanto, os métodos de estimativa de propriedades utilizados pelo *software* não se mostraram adequados aos ésteres metílicos e ácidos graxos quando comparados com dados experimentais existentes.

As substâncias utilizadas na simulação são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Substâncias Envolvidas na Simulação - Fonte: elaborada pelos autores

| Reagentes | Produtos |
|-------------------|------------------|
| Metil-Palmitato | Ácido Palmítico |
| Metil-Oleato | Ácido Oleico |
| Metil-Linoleato | Ácido Linoleico |
| Metil-Linoleniato | Ácido Linolênico |
| Água | Metanol |

Dos componentes envolvidos na nas reações, aqueles que estão presentes na base de dados do UNISIM Design são:

- Água;
- Metanol.

As propriedades físico-químicas das demais substâncias foram estimadas por métodos de contribuição de grupos listados a seguir.

3.1 Predição de Pressão de Vapor

A predição da pressão de vapor constitui-se em etapa relevante do estudo pois esta propriedade física é extremamente importante para representar adequadamente as operações de destilação empregadas para separação dos produtos de reação.

Para a predição das pressões de vapores utilizou-se o método de contribuição de grupos desenvolvido por (CERIANI, 2004). Neste método, a pressão de vapor é considerada função da temperatura e de parâmetros ajustáveis para cada tipo de grupamento existente na molécula.

A expressão que define esta dependência é mostrada na Equação 3.1:

$$\ln P_i^{\text{VP}} = \sum_k N_k \left(A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T^{1.5}} - C_{1k} \ln T - D_{1k} T \right) + \left[M_i \sum_k N_k \left(A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T^{1.5}} - C_{2k} \ln T - D_{2k} T \right) \right] + Q \quad (\text{Equação 3.1})$$

Nesta equação, N_k representa cada grupamento e k o número de vezes que o mesmo aparece. P_i representa a pressão de vapor em kPa e T representa a temperatura em K .

Os parâmetros da Equação 3.1 são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros Ajustáveis para o Método de Contribuição de Meirelles - Fonte: CERIANI, 2004

| Grupo | A _{1k} | B _{1k} | C _{1k} | D _{1k} | A _{2k} | B _{2k} | C _{2k} | D _{2k} |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| CH ₃ | -117.5 | 7232.3 | -22.7939 | 0.0361 | 0.00338 | -63.3963 | -0.00106 | 0.000015 |
| CH ₂ | 8.4816 | -10987.8 | 1.4067 | -0.00167 | -0.00091 | 6.7157 | 0.000041 | -1.3E-06 |
| COOH | 8.0734 | -20478.3 | 0.0359 | -0.00207 | 0.00399 | -63.9929 | -0.00132 | 0.000001 |
| CH=cis | 2.4317 | 1410.3 | 0.7868 | -0.004 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CH=trans | 1.843 | 526.5 | 0.6584 | -0.00368 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| COO | 7.116 | 49152.6 | 2.337 | -0.00848 | 0.00279 | 10.0396 | -0.00034 | 2.95E-06 |
| OH | 28.4723 | -16694 | 3.257 | 0 | 0.00485 | 0 | 0 | 0 |
| CH ₂ CHCH ₂ | 688.3 | -349293 | 122.5 | -0.1814 | -0.00145 | 0 | 0 | 0 |

O termo M_i representa a massa molecular dos componentes e o termo Q é um fator de correção proposto pelo método, conforme descrito na Equação 3.2

$$Q = \xi_1 q + \xi_2$$

(Equação 3.2)

onde:

$$q = \alpha + \frac{\beta}{T^{1.5}} - \gamma \ln(T) - \delta T$$

(Equação 3.3)

$$\xi_1 = f_0 + N_c f_1$$

(Equação 3.4)

$$\xi_2 = s_0 + N_{cs} s_1$$

(Equação 3.5)

Os termos N_c e N_{cs} representam, respectivamente, o número de carbonos da molécula e o número de carbonos presentes na cadeia carbônica que substitui o hidrogênio presente na carboxila, originando um éster.

Todas as outras variáveis também representam parâmetros ajustáveis que dependem do tipo de substância analisada.

Os parâmetros ajustáveis para o termo Q são mostrados nas Tabelas 3.3.a e 3.3.b a seguir.

Tabela 3.3.a: Parâmetros Ajustáveis para o Termo de Correção Q - Fonte: CERIANI, 2004

| Composto | f_0 | f_1 | s_0 | s_1 |
|----------------|--------|----------|---------|--------|
| Éster | 0.2773 | -0.00444 | -0.4476 | 0.0751 |
| Acilgliceróis | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ácidos Graxos | 0.001 | 0 | 0 | 0 |
| Álcoois Graxos | 0.7522 | -0.0203 | 0 | 0 |

Tabela 3.3.b: Parâmetros Ajustáveis para o Termo de Correção Q - Fonte: CERIANI, 2004

| | |
|----------|----------|
| α | 3.4443 |
| β | -499.3 |
| γ | 0.6136 |
| δ | -0.00517 |

A fórmula molecular de cada uma destas substâncias é mostrada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Fórmula Molecular e Estrutura em Grupos de Ácidos e Ésteres - Fonte: elaborada pelos autores

| | Fórmula Molecular | Estrutura em Grupos |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| Metil-Palmitato | $C_{17}H_{34}O_2$ | $CH_3(CH_2)_{14}COOCH_3$ |
| Metil-Oleato | $C_{19}H_{36}O_2$ | $CH_3(CH_2)_{14}(HC=CH)COOCH_3$ |
| Metil-Linoleato | $C_{19}H_{34}O_2$ | $CH_3(CH_2)_{12}(HC=CH)_2COOCH_3$ |
| Metil-Linoleniato | $C_{19}H_{32}O_2$ | $CH_3(CH_2)_{10}(HC=CH)_3COOCH_3$ |
| Ácido Palmítico | $C_{16}H_{32}O_2$ | $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ |
| Ácido Oleico | $C_{18}H_{34}O_2$ | $CH_3(CH_2)_{14}(HC=CH)COOH$ |
| Ácido Linoleico | $C_{18}H_{32}O_2$ | $CH_3(CH_2)_{12}(HC=CH)_2COOH$ |
| Ácido Linolênico | $C_{18}H_{30}O_2$ | $CH_3(CH_2)_{10}(HC=CH)_3COOH$ |

O método foi aplicado para as pressões de vapor dos ácidos graxos e ésteres metílicos em diferentes temperaturas, sendo, a seguir utilizadas para ajustar parâmetros de equação de pressão de vapor empregada pelo simulador (UNISIM Design), mostrada na Equação 3.6, fixando-se $D=0$ e $E=0$, para cada molécula presente no meio reacional.

$$\ln P_{vap} = A + \frac{B}{T(K)+C} + D * \ln T(K) + E * T(K)^F \quad (\text{Equação 3.6})$$

Optou-se por zerar os parâmetros D e E , pois a convergência numérica apresentou resultados piores quando se tentou resolver o sistema para A , B , C , D , E e F . A resolução do sistema apenas para A , B e C se aproximou mais dos dados reais.

Em resumo, a metodologia adotada foi:

- I. Obter valores de pressão de vapor para diferentes temperaturas, com as Equações 3.1 a 3.5 e os parâmetros da Tabela 3.2 para cada substância da Tabela 3.4;
- II. Realizar regressão logarítmica dos parâmetros A , B e C da Equação 3.6 para cada conjunto de dados gerados na Etapa I acima, com o *software Excel*;

As unidades pertinentes à fórmula descrita na Equação 3.6 são: P_{vap} em *kPa* e T em *K*.

Os parâmetros obtidos para a Equação 3.6 estão apresentados na Tabela 3.5:

Tabela 3.5: Parâmetros de Pressão de Vapor - Fonte: elaborada pelos autores

| | A | B | C |
|--------------------------|----------|----------|----------|
| Metil-Palmitato | 30 | -28060 | 493 |
| Metil-Oleato | 34 | -32470 | 493 |
| Metil-Linoleato | 35 | -33920 | 493 |
| Metil-Linoleniato | 37 | -35360 | 493 |
| Ácido Palmítico | 41 | -39400 | 493 |
| Ácido Oleico | 45 | -44150 | 493 |
| Ácido Linoleico | 46 | -45561 | 493 |
| Ácido Linolênico | 48 | -46970 | 493 |

3.2 Predição de Outras Propriedades

Além da pressão de vapor, o cálculo de outras propriedades físicas para maior fidelidade da simulação foram feitos, entre eles: temperatura de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico. Utilizou-se o método de contribuição de grupos desenvolvido por (**MARRERO, 2001**). Este método apresenta uma estrutura mais avançada de contribuição, pois divide as mesmas em contribuições de primeira, segunda e terceira ordem. As segunda e terceira ordem são adicionadas visando a contornar problemas que são verificados em outros métodos com relação a situações mais complexas, como isômeros e estruturas de ressonância.

A função característica deste modelo é apresentada na Equação 3.7 (**CONSTANTINOU, 1995**):

$$f(X) = \sum_i N_i C_i + w \sum_j M_j D_j + z \sum_k O_k E_k \quad (\text{Equação 3.7})$$

onde C_i é a contribuição de grupo de primeira-ordem, que ocorre N_i vezes; D_j é a contribuição de grupo de segunda-ordem que ocorre M_j vezes e E_k é a contribuição de grupo de terceira-ordem que ocorre O_k vezes. Os parâmetros w e z assumem valores

iguais a '0' se não ocorrem contribuições de segunda e terceira ordem, respectivamente, e iguais a '1' se as mesmas estiverem presentes (MARRERO, 2001).

A função característica pode assumir diferentes formas dependendo da propriedade que se quer prever. As possíveis diferenças são mostradas na Tabela 3.6. Para a predição das propriedades, optou-se por fazer a aproximação de primeira ordem, ou seja, atribuiu-se valor '0' aos parâmetros w e z , já que as substâncias utilizadas não apresentam estruturas complexas, como isômeros ou estruturas de ressonância, por exemplo.

Os parâmetros de primeira ordem utilizados neste método de contribuição de grupos são mostrados na Tabela 3.7.

Tabela 3.6: Funções Características do Método Marrero & Gani - Fonte: MARRERO, 2001

| Propriedades | $f(X)$ | Parâmetros Ajustáveis | Valores |
|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Ponto de Fusão (T_m) | $\exp(T_m/T_{m0})$ | T_{m0} | 147,450 K |
| Ponto de Ebulição (T_b) | $\exp(T_b/T_{b0})$ | T_{b0} | 222,543 K |
| Temperatura Crítica (T_c) | $\exp(T_c/T_{c0})$ | T_{c0} | 231,239 K |
| Pressão Crítica (P_c) | $(P_c - P_{c1})^{-0.5} - P_{c2}$ | P_{c0} | 0,108998 bar ^{-0.5} |
| Volume Crítico (V_c) | $V_c - V_{c0}$ | V_{c0} | 7,95 cm ³ /mol |

Tabela 3.7: Parâmetros de Primeira Ordem do Método Marrero & Gani - Fonte: MARRERO, 2001

| | T_{b1i} | T_{c1i} | P_{c1i} | V_{c1i} |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| CH ₃ | 0.8491 | 1.7506 | 0.0186 | 68.35 |
| CH ₂ | 0.7141 | 1.3327 | 0.0135 | 56.28 |
| CH=CH | 1.5596 | 3.0741 | 0.023 | 98.43 |
| CH ₂ COO | 2.985 | 5.9619 | 0.027 | 132.89 |
| COOH | 5.1108 | 14.6038 | 0.009885 | 90.66 |
| CH ₃ COO | 3.1228 | 6.3179 | 0.033812 | 148.91 |

Os valores estimados são mostrados na Tabela 3.8 a seguir.

Tabela 3.8: Temperatura de Ebulição, Temperatura, Pressão e Volume Críticos – Fonte: elaborada pelos autores

| | T_b (°C) | T_c(°C) | P_c(kPa) | V_c(m³/kgmol) |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---|
| Metil-Palmitato | 313.67 | 486.62 | 1412.69 | 1.013 |
| Metil-Oleato | 337.22 | 511.80 | 1315.45 | 1.112 |
| Metil-Linoleato | 339.09 | 514.95 | 1331.07 | 1.097 |
| Metil-Linoleniato | 340.95 | 518.05 | 1347.20 | 1.083 |
| Ácido Palmítico | 343.28 | 549.07 | 1536.43 | 0.955 |
| Ácido Oleico | 364.03 | 568.53 | 1417.01 | 1.053 |
| Ácido Linoleico | 365.69 | 570.99 | 1436.08 | 1.039 |
| Ácido Linolênico | 367.34 | 573.44 | 1455.82 | 1.025 |

As demais propriedades físico-químicas foram estimadas pelo simulador (UNISIM Design) por contribuição de grupos UNIQUAC.

Capítulo 4 – Simulação e Resultados Obtidos

A proposta de se produzir ácidos graxos a partir de biodiesel praticamente não é reportada na literatura e envolveu, portanto, a busca por condições de operação do reator e de arranjo da etapa de separação, constituindo-se em contribuição do presente projeto. A busca por máximo rendimento do processo envolveu decisões e premissas de projeto, e são apresentadas neste Capítulo.

Inicialmente, recomenda-se a visualização das Figuras 4.13 e 4.14 que representam, respectivamente, a simulação e o fluxograma do processo objetivado, para facilitar a compreensão do leitor.

4.1 Seleção da Matéria-Prima a ser Processada e Capacidade da Planta

Foi realizada uma pesquisa sobre os produtores de biodiesel no *site* da ANP (ANP, 2011) onde foram encontradas informações sobre os maiores produtores de biodiesel no Brasil. Escolheu-se a empresa *Granol* como referência para o biodiesel a ser processado na planta de estudo. Os dados de produção da mesma estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Produção de Biodiesel (m³) pela empresa Granol - Fonte: ANP, 2011

| Ano | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 |
|--------------|------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Janeiro | - | - | 6,886 | 9,008 | 7,227 | 10,549 | 14,356 |
| Fevereiro | - | - | 8,011 | 10,516 | 7,605 | 11,723 | 13,999 |
| Março | - | - | 7,497 | 9,609 | 15,640 | 14,107 | 16,557 |
| Abril | - | - | 8,501 | 11,337 | 12,548 | 12,891 | 16,886 |
| Maiο | - | - | 5,284 | 10,557 | 8,789 | 16,984 | 18,615 |
| Junho | - | - | 5,178 | 12,419 | 10,348 | 15,288 | 19,791 |
| Julho | - | - | 7,012 | 11,173 | 12,617 | 15,920 | 18,304 |
| Agosto | - | - | 7,532 | 12,258 | 10,667 | 15,593 | |
| Setembro | - | - | 2,529 | 17,074 | 11,684 | 15,796 | |
| Outubro | - | - | 524 | 9,826 | 13,270 | 15,855 | |
| Novembro | - | 5,581 | 3,859 | 8,730 | 10,821 | 16,390 | |
| Dezembro | - | 4,527 | 5,132 | 9,468 | 9,167 | 15,305 | |
| Total | - | 10,108 | 67,946 | 131,975 | 130,383 | 176,402 | 118,508 |

Conforme pode ser observado, os dados para o ano de 2011 ainda não estão completos. Optou-se então por realizar uma projeção para a produção de em 2011 pela empresa, mostrada na Figura 4.1, e utilizar este valor total como sendo aquele a ser processado pela planta.

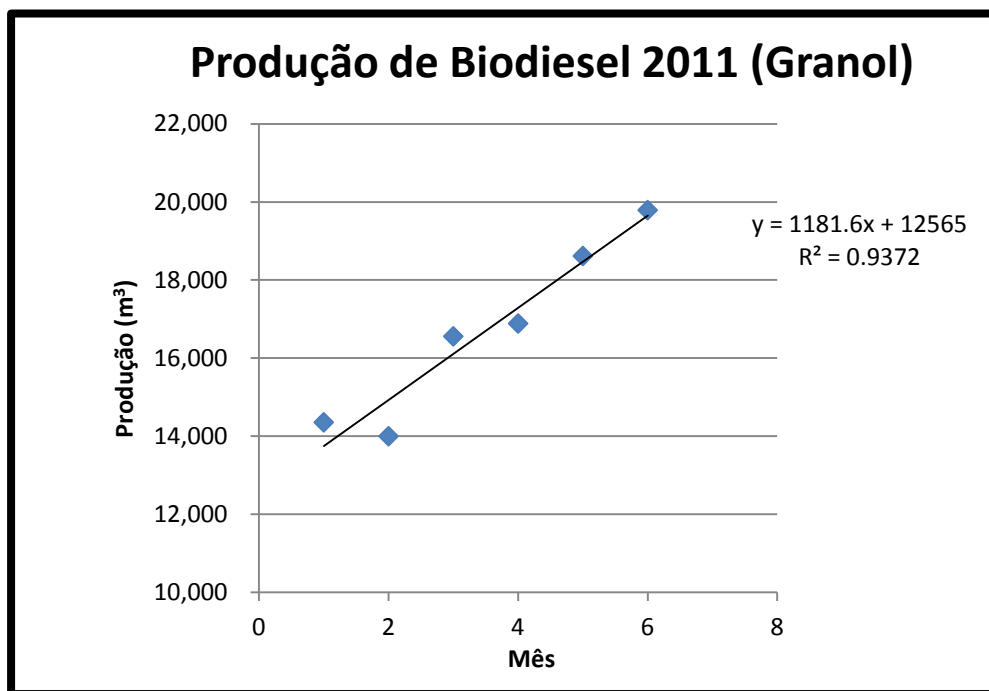


Figura 4.1: Produção de Biodiesel pela Empresa Granol (2011) - Fonte: elaborada pelos autores

A integração da função obtida em um período de doze meses forneceu então a produção projetada para a empresa no ano de 2011. O valor obtido foi de: **235.855,2 m³/ano**. Como a empresa *Granol* produz biodiesel proveniente de óleo de soja, foi utilizado o valor da densidade deste biodiesel em **885 kg/m³ (SINGH, 2010)**, obtendo-se uma vazão mássica de biodiesel de **23.827,84 kg/h**.

Na Tabela 2.1, observa-se que o óleo de soja é constituído basicamente de ácido palmítico (16:0), ácido oléico (18:1), ácido linoleico (18:2) e ácido linolênico (18:3). Outros ácidos existem neste óleo, mas ocorrem em proporções bem menores, justificando-se a opção de representá-lo como exclusivamente formado por estes ácidos, ou seja, em uma base isenta dos componentes minoritários.

Esta normalização resulta em uma composição de biodiesel de soja processado conforme Tabela 4.2 a seguir.

Tabela 4.2: Composição (%) em Ácidos Graxos Adotada para Biodiesel de Soja da *Granol* - Fonte:
elaborada pelos autores

| | 16:0 | 18:1 | 18:2 | 18:3 |
|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Biodiesel de Óleo de Soja | 14.24 | 23.77 | 57.58 | 4.4 |

4.2 Seleção do Reator e de suas Condições de Operação

As características cinéticas para reações de esterificação de ácidos graxos e/ou de hidrólise de ésteres foram obtidas a partir de (SAVAGE, 2011). Esta referência detalha testes reacionais com ácido oléico e etanol sob diferentes condições. A partir dos resultados experimentais obtidos, adotou-se que a reação de hidrólise/esterificação apresenta um modelo autocatalítico, conforme mostrado na Equação 4.1 a seguir:



Na Equação 4.1, *EO* representa o éster *etil-oleato* e *OA* representa o ácido oléico. Assumiu-se que as ordens das reações são iguais aos coeficientes estequiométricos, possibilitando a obtenção da equação da taxa de consumo/formação dos componentes. Como exemplo, a Equação 4.2 a seguir ilustra a taxa de consumo do *etil-oleato*.

$$-r_{\text{EO}} = k_1 C_{\text{EO}} C_{\text{W}} - k_{-1} C_{\text{OA}} C_{\text{EtOH}} + k_2 C_{\text{EO}} C_{\text{W}} C_{\text{OA}} - k_{-2} C_{\text{OA}}^2 C_{\text{EtOH}}
 \tag{Equação 4.2}$$

Na Equação 4.2, C_{EO} representa a concentração de *etil-oleato*, C_{W} representa a concentração de *água*, C_{EtOH} representa a concentração de *etanol* e C_{OA} representa a concentração de *ácido oléico*. K_1 , K_{-1} , K_2 e K_{-2} representam as constantes de reação. Por

fim, admitiu-se que as taxas de reação seguem o modelo de *Arrhenius*, cuja equação é mostrada na Equação 4.3 a seguir:

$$k_i = 10^{a_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right), i = 1, 2, -1, 2 \quad (\text{Equação 4.3})$$

Os testes experimentais realizados levaram à obtenção dos parâmetros a_i e E_i , que representam a constante pré-exponencial e energia de ativação, respectivamente. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.3 a seguir.

- Tabela 4.3: Parâmetros Cinéticos - Fonte: SAVAGE, 2011

| Reação | a_i | E_i (KJ/mol) |
|--------|-------|----------------|
| 1 | 4.3 | 86.7 |
| 2 | 3.1 | 51.1 |
| -1 | 8.6 | 123.6 |
| -2 | 7.5 | 87.9 |

Adotou-se os mesmos parâmetros cinéticos da Tabela 4.3 para todas as reações de hidrólise de ésteres metílicos do biodiesel escolhido, apesar da cinética de SAVAGE (2011) ter sido obtida para éster etílico. Adicionalmente, o simulador utilizado (UNISIM Design) não permite definir uma reação química com um mesmo composto como reagente e produto, impedindo a configuração de reações autocatalíticas (Equação 4.1).

Para contornar esta dificuldade, a primeira diretriz foi a de criar ácidos graxos *hipotéticos*, clones dos ácidos originais. Desta forma, seria possível colocá-los como reagente e produto em uma mesma reação. No entanto, várias condições de operação foram testadas sem que se tenha conseguido observar conversão, conforme mostrado na Figura 4.2, onde o componente *OleicAcid** é o componente hipotético idêntico ao *OleicAcid*.

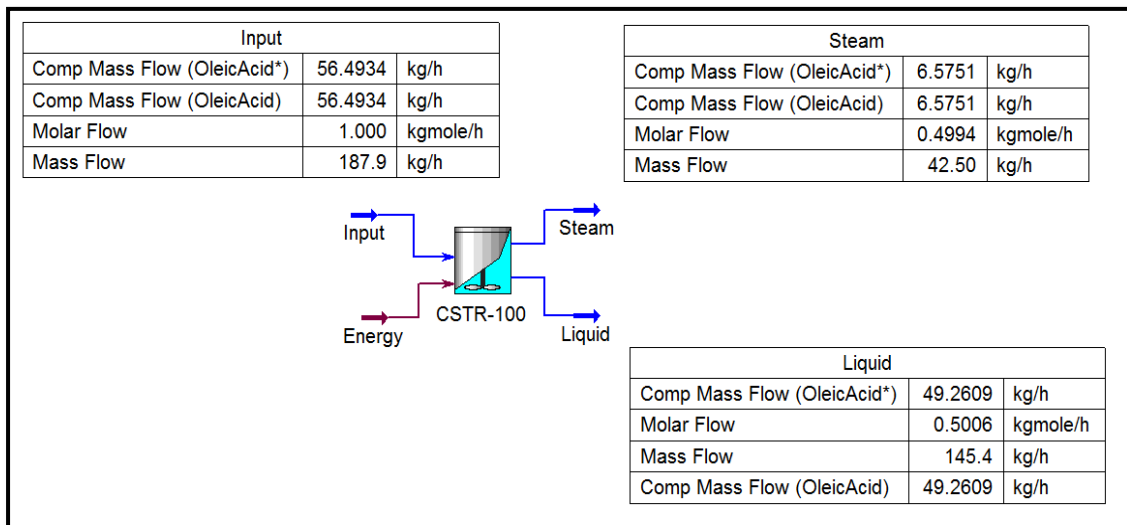


Figura 4.2: Fluxograma para Reações Autocatalíticas - Fonte: elaborada pelos autores

Devido à impossibilidade de representar adequadamente as reações autocatalíticas, optou-se por representar a etapa de reação com reatores de equilíbrio, disponíveis no simulador. Estes reatores fornecem uma conversão condizente com aquela que seria alcançada no equilíbrio termodinâmico das reações.

Como o biodiesel escolhido é formado por quatro metil-ésteres diferentes, quatro reações de hidrólise estão presentes no meio reacional, as quais são mostradas na Figura 4.3 abaixo.

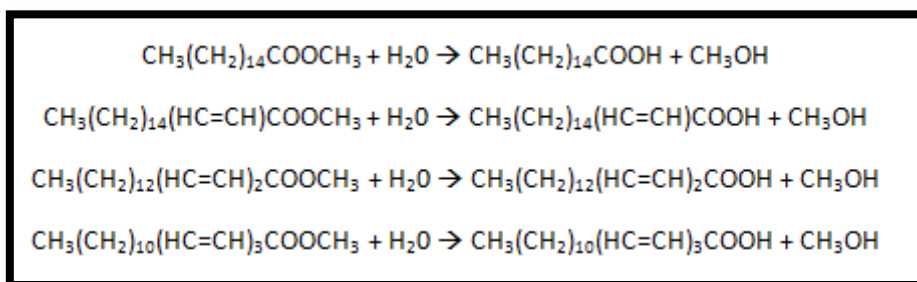


Figura 4.3: Reações a partir do Biodiesel Escolhido - Fonte: elaborada pelos autores

A Figura 4.4 e a Tabela 4.4 mostram uma simulação inicial feita em um reator de equilíbrio e as baixas conversões apresentadas, respectivamente.

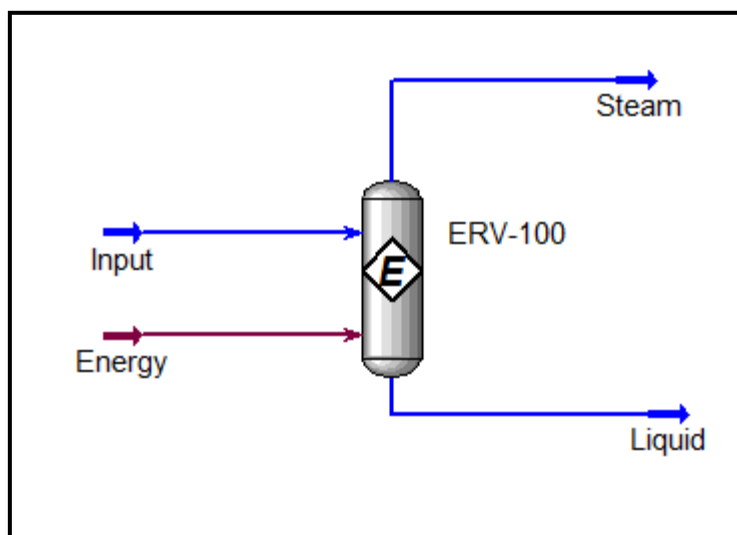


Figura 4.4: Simulação em um Reator de Equilíbrio - Fonte: elaborada pelos autores

Tabela 4.4: Frações Molares das Correntes - Fonte: elaborada pelos autores

| | Ácido Palmítico | Ácido Oleico | Ácido Linoleico | Ácido Linolenico | Metil-Palmitato | Metil-Oleato | Metil-Linoleato | Metil-Linoleniato | Metanol | H2O |
|---------------|-----------------|--------------|-----------------|------------------|-----------------|--------------|-----------------|-------------------|---------|------|
| Input | 0.0000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.0134 | 0.2850 | 0.098 | 0.0357 | 0.0720 | 0.49 |
| Steam | 0.0000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.0000 | 0.0003 | 0.000 | 0.0000 | 0.4665 | 0.53 |
| Liquid | 0.0013 | 0.029 | 0.133 | 0.049 | 0.0169 | 0.3594 | 0.000 | 0.0000 | 0.1412 | 0.27 |

Desta forma, os reatores de equilíbrio mostraram-se inapropriados para a simulação em questão.

A opção seguinte consistiu em utilizar reatores de conversão, que necessitam apenas de equação de conversão de determinado componente em função da temperatura de reação. **SAVAGE** (2011) apresenta dados experimentais das conversões de reações de hidrólise/esterificação.

As Figuras 4.5.a a 4.5.b mostram a variação da conversão em função do tempo, temperatura e adição de outros componentes.

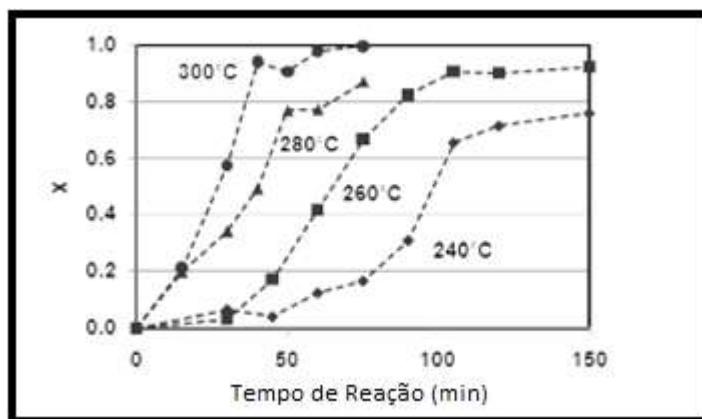


Figura 4.5a: Conversão em função da Temperatura e Tempo de Residência -

Fonte: SAVAGE, 2011

| T (°C) | R _{OA} | R _{EtOH} | R _w | X |
|--------|-----------------|-------------------|----------------|-------------|
| 240 | 0 | 0 | 569 | 0.07 ± 0.03 |
| 240 | 0.25 | 0 | 569 | 0.35 ± 0.04 |
| 240 | 0.5 | 0 | 569 | 0.43 ± 0.05 |
| 240 | 1.0 | 0 | 569 | 0.58 ± 0.07 |
| 300 | 0 | 0 | 495 | 0.57 ± 0.08 |
| 300 | 0 | 25 | 450 | 0.35 ± 0.07 |
| 300 | 0 | 50 | 375 | 0.23 ± 0.05 |
| 300 | 0 | 75 | 300 | 0.18 ± 0.07 |

Figura 4.5.b: Conversão em função da Temperatura e Adição de Outros Componentes (com 30min de reação) - Fonte: SAVAGE, 2011

Realizou-se uma regressão linear na faixa de 240°C e 300°C, já que esta foi a faixa de temperatura onde os testes experimentais foram feitos, obtendo-se a Equação 4.4 abaixo.

$$X(\%) = 0.833 * T(K) - 420,33, \text{ para } t = 30\text{min}$$

(Equação 4.4)

Testes preliminares foram realizados e observou-se que as conversões obtidas se adequaram aos resultados de SAVAGE (2011), sendo, portanto, adotada para a continuidade da simulação.

É válido ressaltar, todavia, que a aproximação de que todas as reações mostradas na Figura 4.3 apresentam a mesma taxa de conversão em função da

temperatura foi feita e que a cinética testada por **SAVAGE** (2011) se refere a ésteres etílicos e não metílicos, conforme ocorre no meio reacional em questão. Contudo, dada a característica exploratória do estudo, a hipótese foi assumida válida.

4.3 Seleção do Equipamento de Reação

Comparou-se a condução da reação em dois tipos principais de equipamentos. O primeiro deles é o *CSTR* (*continuous-stirred tank reactor*), que consiste basicamente em um tanque agitado com manutenção da temperatura desejada. A segunda opção é uma *Middle Vessel Column*, que consiste em um sistema onde o meio reacional está acoplado a colunas de destilação, configurando-se em coluna *destilação reativa*, onde a reação está confinada ao vaso intermediário. Neste, componentes formados e/ou substâncias não-reagidas são retirados do meio, o que pode gerar benefícios como deslocamento de equilíbrio no sentido de formação de produtos, por exemplo.

A estrutura *Middle Vessel Column* é mostrada na Figura 4.6.

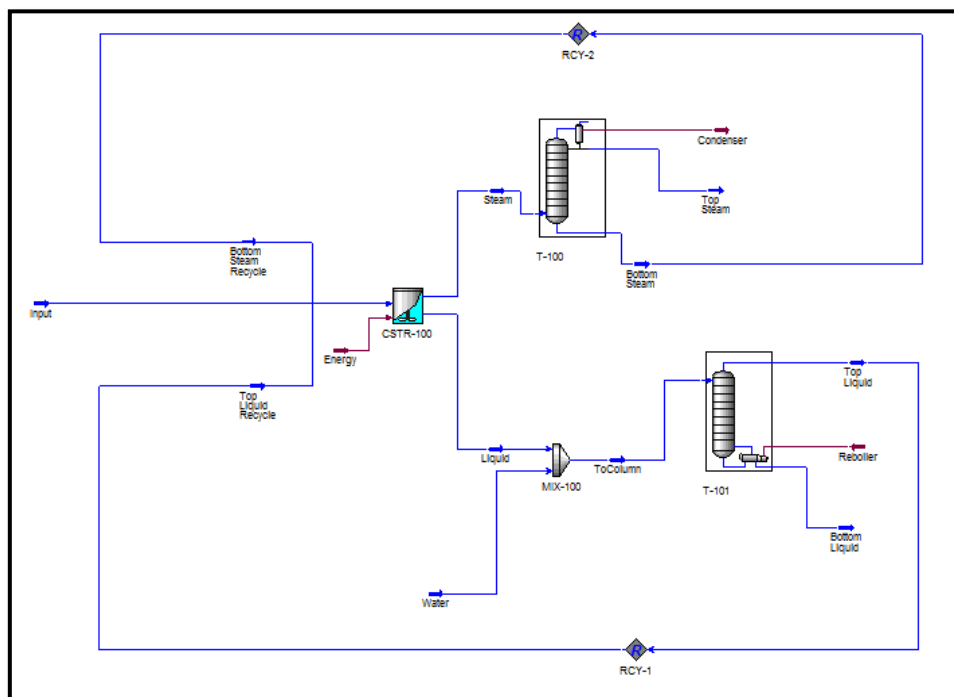


Figura 4.6: Simulação em uma Estrutura *Middle Vessel Column* - Fonte: elaborada pelos autores

Simulações realizadas, cujos resultados não são aqui apresentados, com ambas as estruturas, permitiu concluir que a estrutura *Middle Vessel Column*, na maioria dos

casos, não apresentou melhorias de desempenho frente ao sistema convencional de reação seguido de separação. Além disto, garantir a convergência numérica das colunas de separação com reação é extremamente mais demandante de CPU além de freqüentemente apresentar problemas de convergência. Adicionalmente, em várias simulações, a conversão atingida foi insignificante.

Aliado a estes fatores, o custo para a instalação e operação de uma estrutura deste tipo é relativamente mais cara do que aquela usada por um reator do tipo *CSTR*. Esta conjuntura levou então à decisão de adotar o modelo *CSTR* como oficial na simulação da planta de produção de ácidos graxos.

4.4 Síntese da Etapa de Separação

A síntese da Etapa de Separação partiu da decisão de projeto de realizar as reações de hidrólise, formando os ácidos graxos correspondentes e após prosseguir às separações entre os produtos. A estrutura para este cenário é mostrada na Figura 4.7.

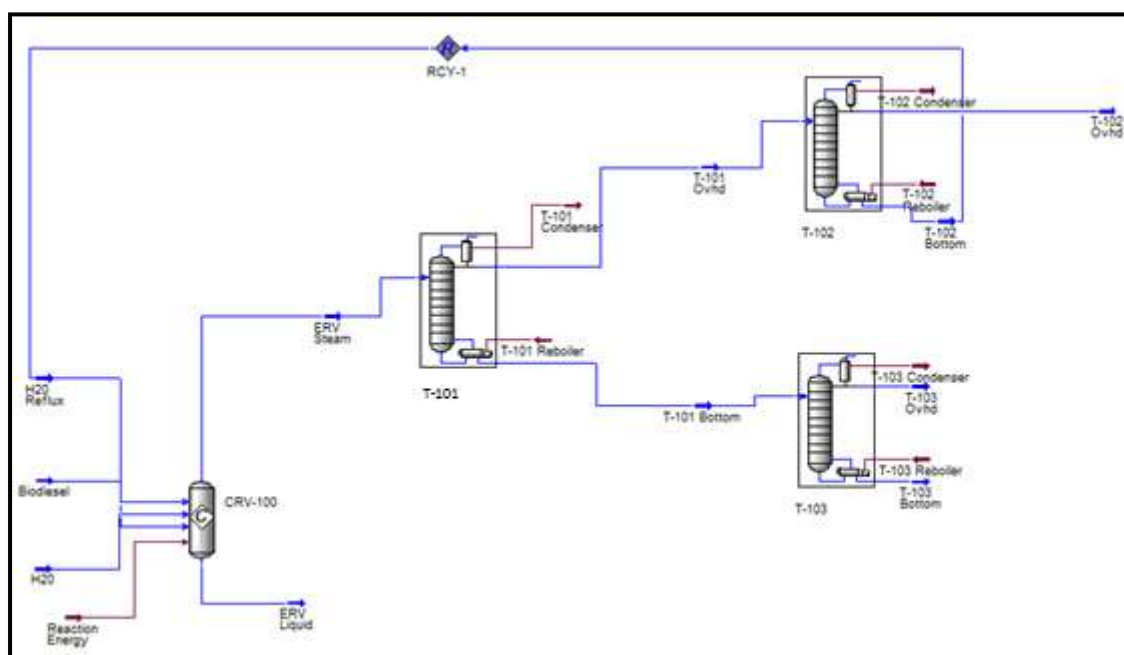


Figura 4.7: Fluxograma com Separação posterior à Reação - Fonte: elaborada pelos autores

Com o fluxograma inicial, não foi possível obter a separação desejada devido à proximidade de pontos de ebulição dos reagentes e produtos desta reação. A Tabela 4.5 lista os ácidos graxos e ésteres metílicos presentes com seus respectivos pontos de

ebulição. Percebe-se que o mais pesado dos ésteres (*metil-linoleniato*) tem o ponto de ebulição já muito próximo ao do ácido graxo mais leve (*ácido palmítico*).

Tabela 4.5: Pontos de Ebulição de Ácidos e Ésteres - Fonte: elaborada pelos autores

| | Ponto de Ebulição (°C) |
|--------------------------|------------------------|
| Metil-Palmitato | 313.6 |
| Metil-Oleato | 337.18 |
| Metil-Linoleato | 339.05 |
| Metil-Linoleniato | 340.9 |
| Ácido Palmítico | 343.27 |
| Ácido Oleico | 364.03 |
| Ácido Linoleico | 365.69 |
| Ácido Linolênico | 367.34 |

A síntese do processo evolui, então, para se proceder a uma separação prévia do biodiesel em seus constituintes ésteres metílicos. O corte escolhido foi entre o *metil-palmitato* e o *metil-oleato* já que é onde se identificou uma diferença razoável de pontos de ebulição. A Figura 4.8 mostra a estrutura inicial de um fluxograma que apresenta as características comentadas acima.

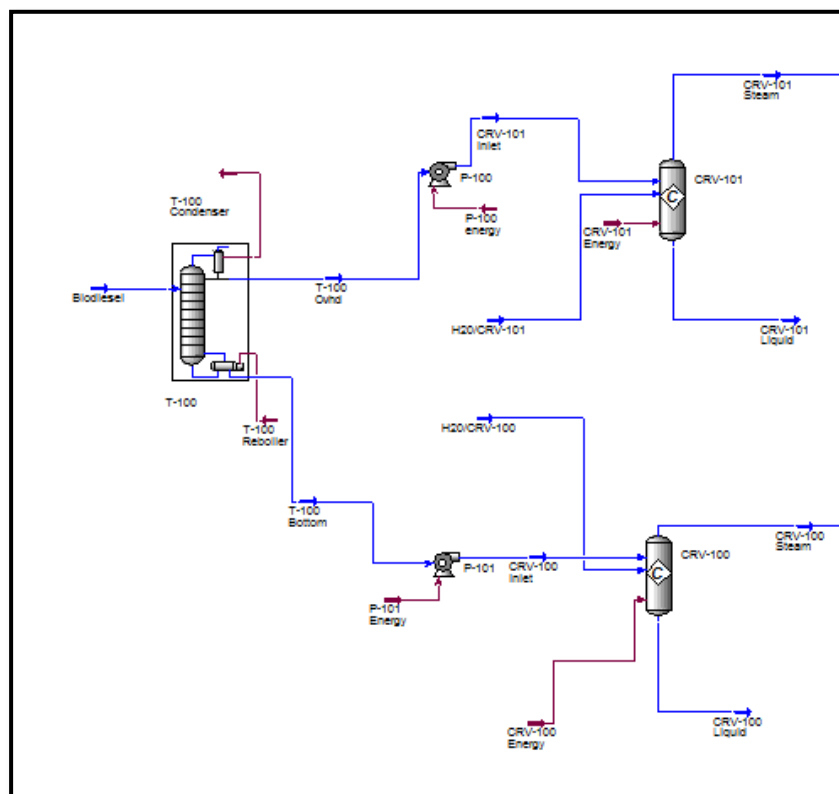


Figura 4.8: Fluxograma com Separação Prévia do Biodiesel - Fonte: elaborada pelos autores

A Tabela 4.6 mostra que o corte foi efetuado de maneira correta, ou seja, na corrente *T-100 Ovhd* o éster *metil-palmitato* é majoritário enquanto que, na corrente *T-100 Bottom*, o mesmo apresenta apenas traços, sendo a mesma composta pelos três outros ésteres mais pesados. Portanto, esta configuração reação-separação foi adotada na sequência do estudo.

Tabela 4.6: Frações Molares com Separação Prévia do Biodiesel - Fonte: elaborada pelos autores

| | Biodiesel | T-100 Ovhd | T-100 Bottom |
|--------------------------|-----------|------------|--------------|
| Metil-Palmitato | 0.1424 | 0.93333 | 0.00501 |
| Metil-Oleato | 0.2377 | 0.04818 | 0.27062 |
| Metil-Linoleato | 0.5758 | 0.01258 | 0.67363 |
| Metil-Linoleniato | 0.041 | 0.00591 | 0.05073 |

4.5 Fluxograma Final e Resultados Obtidos

Como premissa de projeto, a corrente de biodiesel a ser processada é proveniente de um biodiesel produzido a partir de óleo de soja pela empresa *Granol*, uma das maiores produtoras do ramo no Brasil. Os cálculos mostrados no tópico 4.1 levaram à escolha da vazão de biodiesel a ser processada e, com os dados fornecidos pela referência (**SINGH, 2010**), conhecem-se também as frações molares dos ésteres metílicos presentes nesta corrente. A Figura 4.9 e a Tabela 4.7 mostram a entrada da corrente de biodiesel no processo com as variáveis acima alocadas de maneira correta.

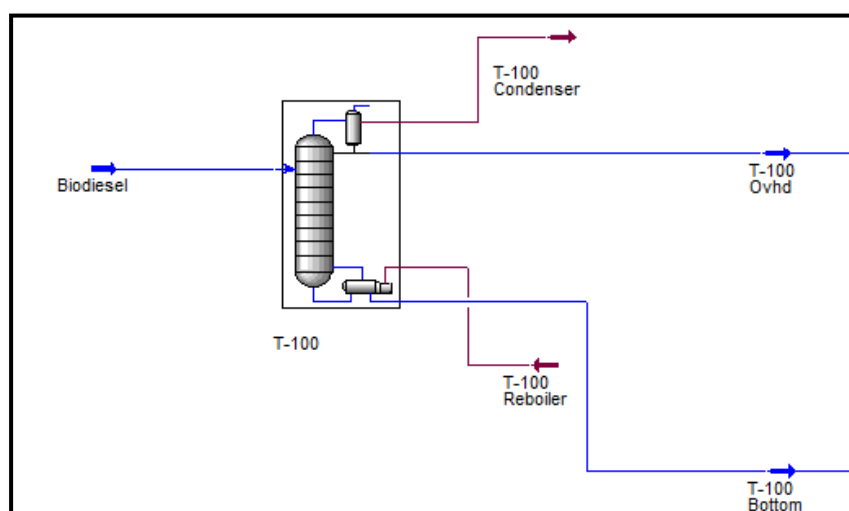


Figura 4.9: Fluxograma Final – Separação Prévia de Biodiesel (Coluna T-100) - Fonte: elaborada pelos autores

Tabela 4.7: Características da Corrente de Biodiesel - Fonte: elaborada pelos autores

| | |
|-----------------------|-----------------|
| Fração de Vapor | 0 |
| Temperatura (°C) | 25 |
| Pressão (kPa) | 100 |
| Vazão Molar (kgmol/h) | 81.75 |
| Vazão Mássica (kg/h) | 23827,84 |

As composições das correntes de saída são mostradas na Tabela 4.6. Os ésteres de ácidos graxos são componentes com peso molecular e ponto de ebulição elevados. Devido a estes fatores, a separação só foi eficiente quando se utilizou colunas de destilação a vácuo. As características desta coluna são mostradas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Características Coluna T-100 - Fonte: elaborada pelos autores

| | |
|--------------------------|------|
| Número de Estágios | 25 |
| Pressão Condensador(kPa) | 0.5 |
| Pressão Refervedor (kPa) | 2 |
| Razão de Refluxo | 1.79 |

As correntes separadas em *T-100 Ovhd* e *T-100 Bottom* são encaminhadas para reatores do tipo *CSTR*, onde ocorrem as hidrólises dos ésteres em ácidos graxos com a utilização de água como reagente. A Figura 4.10 a seguir mostra esta etapa do fluxograma.

Como a etapa de separação na coluna *T-100* ocorre a vácuo e as reações indicadas por **SAVAGE** (2011) são processadas a pressão ambiente, foram instaladas bombas (*P-100* e *P-101*).

As reações de hidrólise têm coeficiente estequiométrico unitário em relação a cada um dos ésteres presentes. Portanto, a vazão molar de ésteres entrando em cada reator deve ser igual à vazão molar de água. Os valores destas vazões são mostrados na Tabela 4.9.

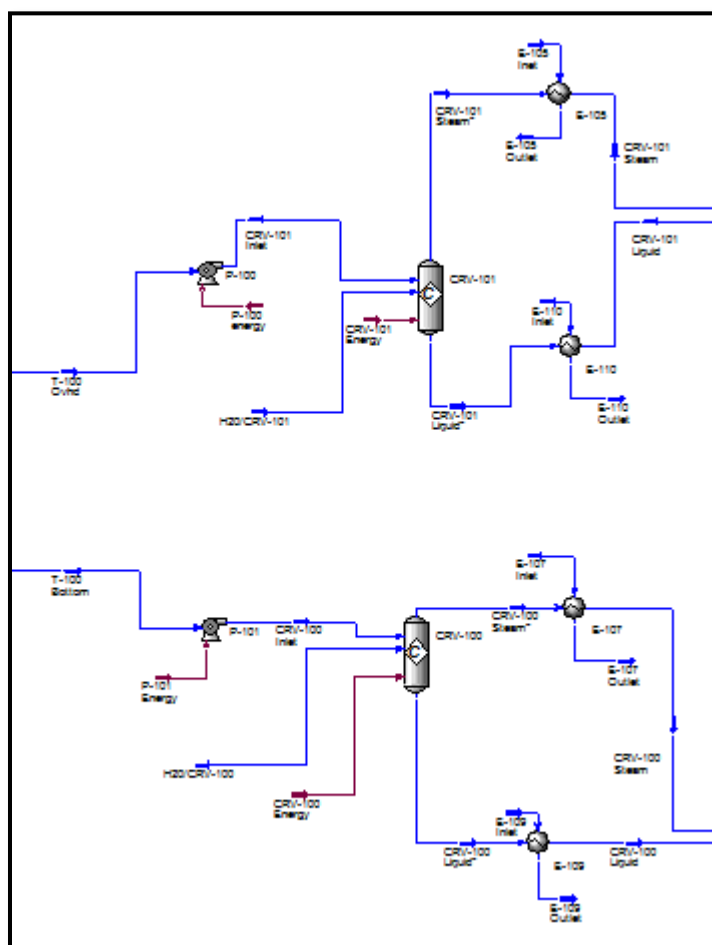


Figura 4.10: Fluxograma Final – Etapa Reacional (Reatores CRV-100 e CRV-101) - Fonte: elaborada pelos autores

Tabela 4.9: Igualdade entre Vazões Molares Éster/Água - Fonte: elaborada pelos autores

| Correntes | Vazão Molar (kgmol/h) |
|---------------|-----------------------|
| CRV-101 Inlet | 12.1 |
| H2O/CRV-101 | 12.1 |
| CRV-100 Inlet | 69.66 |
| H2O/CRV-100 | 69.66 |

A reação ocorre segundo a conversão estabelecida no tópico 4.2. Segundo SAVAGE (2011), a conversão obtida é de 57%, para uma temperatura de 300°C, após

30 minutos de reação. É possível, portanto, calcular os volumes dos reatores, sabendo-se a vazão volumétrica das correntes de alimentação.

A Tabela 4.10 indica as vazões volumétricas das correntes que entram em ambos os reatores do fluxograma.

Tabela 4.10: Vazões Volumétricas - Fonte: elaborada pelos autores

| Correntes | Vazão Volumétrica (m ³ /h) |
|---------------|---------------------------------------|
| CRV-101 Inlet | 3.825 |
| H2O/CRV-101 | 0.2184 |
| CRV-100 Inlet | 23.58 |
| H2O/CRV-100 | 1.257 |

O tempo de residência relatado por **SAVAGE** (2011) é de *0,5h*. No entanto, para acomodar com prováveis incertezas, optou-se por escolher um tempo quatro vezes maior, ou seja, de *2h*. Por fim, adotou-se uma margem de segurança de 70% e, assim, puderam-se calcular os volumes dos reatores, que são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Volume dos Reatores - Fonte: elaborada pelos autores

| Reatores | Volume (m ³) |
|----------|--------------------------|
| CRV-100 | 17.74 |
| CRV-101 | 70.96 |

As correntes de saída apresentam ácidos graxos produzidos, ésteres e água não-reagidos, além de metanol formado. Portanto, a próxima etapa de processo é a separação entre estes componentes, objetivando obter os ácidos graxos com o maior grau de pureza comercial. A sequência de separação decidida está descrita a seguir:

- Separação da *água e metanol* dos *ésteres e ácidos graxos*;
- Separação entre *água e metanol*;
- Separação entre *ésteres e ácidos graxos*.

Estas três etapas ocorrem em dois trens de separação posto que existem dois reatores produzindo ácidos graxos. A sequência de colunas de destilação utilizadas para efetuar a separação na saída do reator *CRV-101* é mostrada na Figura 4.11.

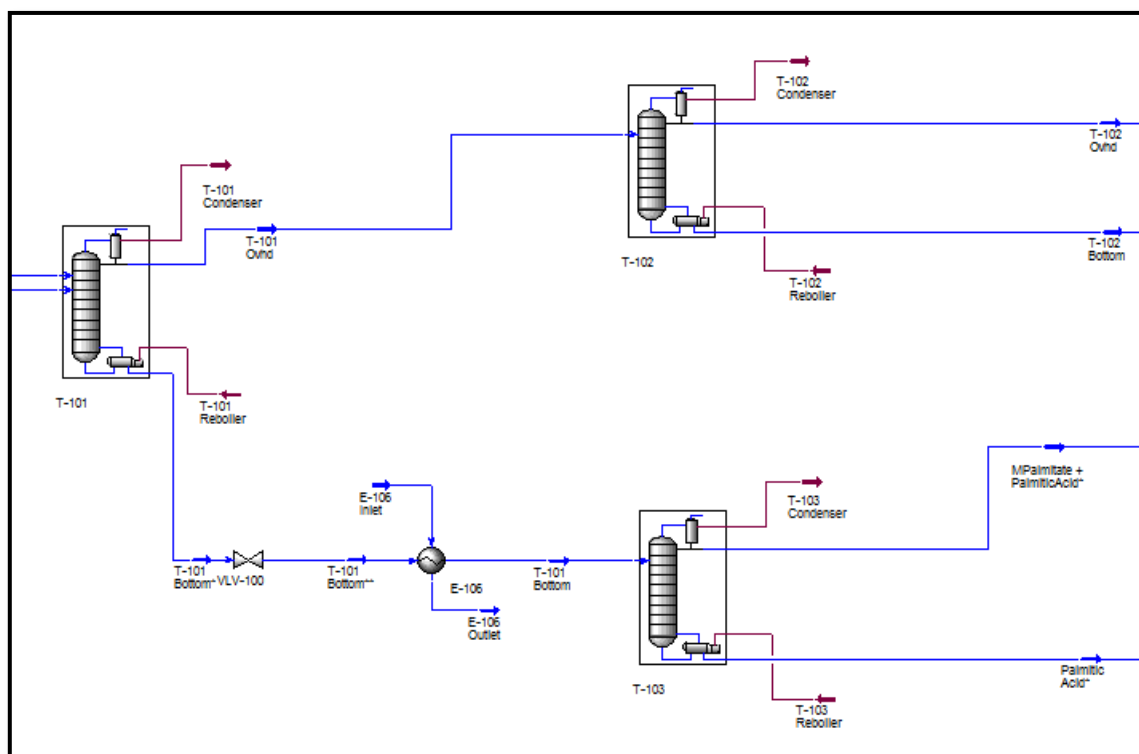


Figura 4.11: Fluxograma Final – Etapa de Separação (Colunas T-101, T-102 e T-103) - Fonte:
elaborada pelos autores

A coluna *T-101* efetua a separação entre *água* e *metanol* dos *ésteres* e *ácidos graxos*; a coluna *T-102* separa *água* e *metanol* e a coluna *T-103* separa os *ésteres* dos *ácidos graxos*. Em relação à parte do fluxograma que realiza as separações dos produtos de reação do *CRV-100*, tem-se que:

- Coluna *T-104* desempenha o mesmo papel da Coluna *T-101*;
- Coluna *T-105* desempenha o mesmo papel da Coluna *T-102*;
- Coluna *T-106* desempenha o mesmo papel da Coluna *T-103*.

As características destas colunas são mostradas na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Características Colunas T-101, T-102, T-103, T-104, T-105 e T-106

| | T-101 | T-102 | T-103 | T-104 | T-105 | T-106 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Número de Estágios | 10 | 9 | 25 | 10 | 10 | 25 |
| Pressão Condensador(kPa) | 100 | 80 | 0.5 | 100 | 100 | 0.5 |
| Pressão Refervedor (kPa) | 110 | 90 | 1.3 | 110 | 110 | 2 |
| Razão de Refluxo | 1.5 | 1.92 | 1.52 | 0.5 | 1.47 | 1.92 |

As colunas *T-101*, *T-102*, *T-104* e *T-105* efetuam suas separações em temperatura próximas da ambiente já que as mesmas objetivam basicamente separar *água* e *metanol*. Já as colunas *T-103* e *T-106* efetuam a separação entre ácidos e ésteres, necessitando, assim, de uma separação a vácuo, da mesma forma que ocorreu na coluna *T-100*, onde o objetivo foi a separação prévia do biodiesel. É importante ressaltar que, em todos os casos, buscou-se utilizar o menor número de estágios e de razão de refluxo possíveis, para minimizar o custo de confecção da coluna.

Por fim, como nas colunas a vácuo trabalhou-se a pressões baixas e temperaturas altas, os produtos passaram por bombas e trocadores de calor para serem dispostos como produto final em temperatura e em pressão ambiente.

A Figura 4.12 mostra esta etapa do processo para a saída da coluna *T-103*.

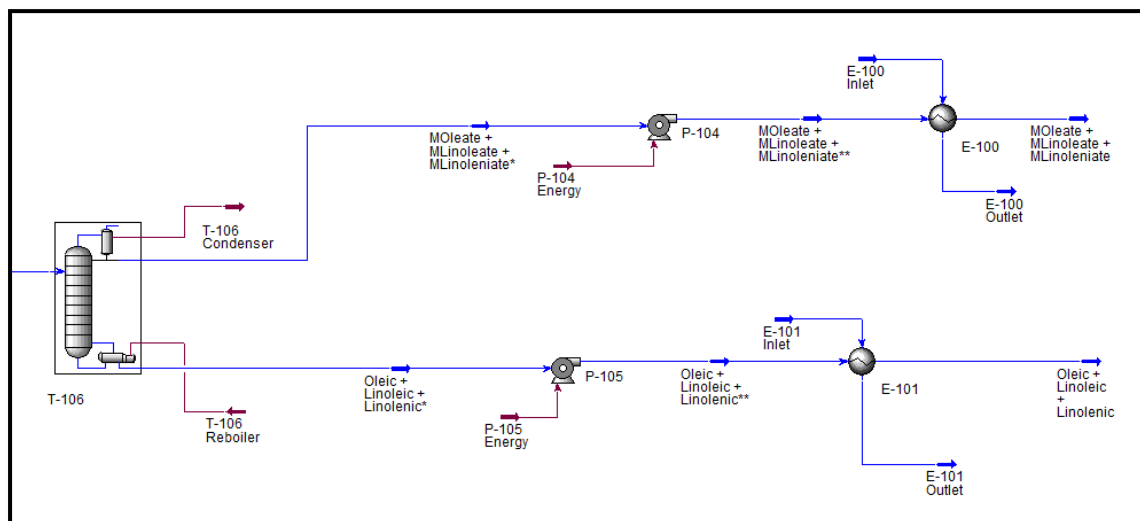


Figura 4.12: Fluxograma Final – Etapa de Adequação às Condições Ambiente - Fonte: elaborada pelos autores

Conforme visto na Tabela 4.5, referente aos pontos de ebulição dos componentes, os *ésteres oleato, linoleato e linoleniato* assim como os *ácidos oléico, linoléico e linolênico* apresentam pontos de ebulição muito próximos. Por esta razão, foi impossível garantir uma separação adequada dos mesmos por destilação. Desta forma, as correntes que contêm estes componentes são consideradas como sendo produtos do fluxograma.

Com isto, o fluxograma de produção de ácidos graxos a partir de biodiesel apresenta cinco produtos principais:

- Metanol;
- Ácido Palmítico;
- Metil-Palmitato;
- Ácido Oleico + Ácido Linoleico + Ácido Linolenico;
- Metil-Oleato + Metil-Linoleato + Metil-Linoleniato.

As características obtidas com a simulação para estas correntes são mostradas na Tabela 4.13:

Tabela 4.13: Frações Molares e Vazões Mássicas dos Produtos - Fonte: elaborada pelos autores

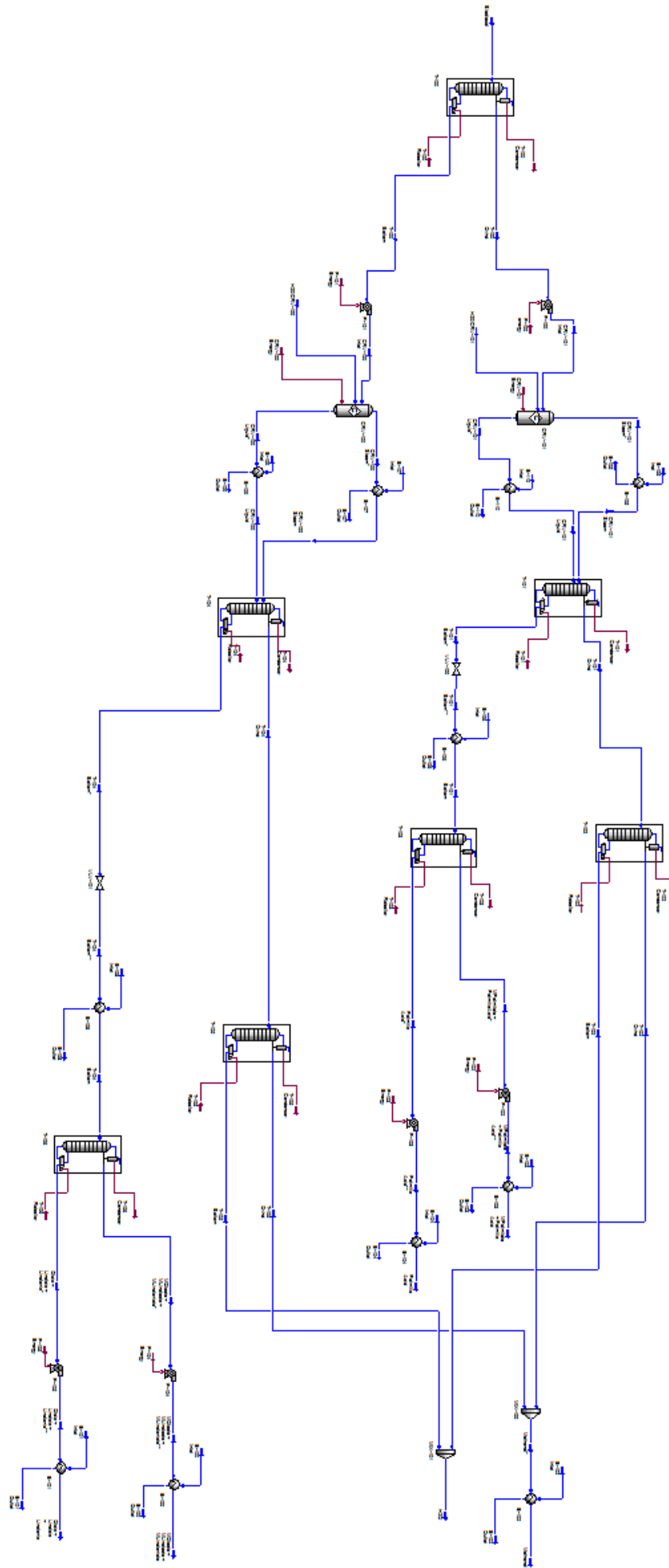
| | Composições Molares | Vazão Mássica (kg/h) |
|---|----------------------------|-----------------------------|
| Metanol | 0.978 | 1511 |
| Ácido Palmítico | 0.873 | 1851 |
| Metil-Palmitato | 0.939 | 1345 |
| Ácidos Oleico + Linoleico + Linolenico | 0.251/0.673/0.0338 | 11200 |
| Metil-Oleato + Linoleato + Linoleniato | 0.269/0.616/0.05 | 8816 |

A planta de produção de ácidos graxos concebida produz *ácido palmítico* com uma pureza de aproximadamente 87%. Os *ácidos oléico, linoléico e linolenico* juntos representam aproximadamente 96% da corrente total.

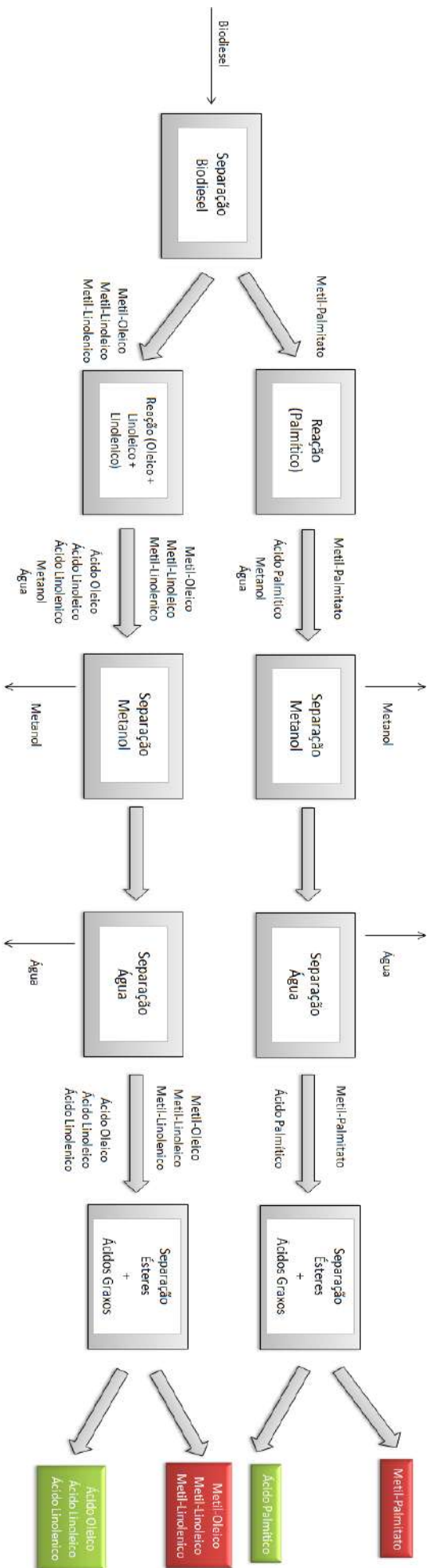
Devido às possíveis flutuações no escoamento de biodiesel, a planta também tem a possibilidade de produzir biodiesel com outras características diferentes das do biodiesel processado, que podem apresentar melhores características do que o original. Por exemplo, o teor de insaturações do biodiesel processado será menor, reduzindo a instabilidade frente a oxidação. Com isto, o biodiesel de *metil-palmitato* apresenta pureza de aproximadamente 94% enquanto que a mistura *metil-oleato*, *metil-linoleato* e *metil-linoleniato* representa aproximadamente 94% da composição do biodiesel.

Por fim, a planta é também capaz de produzir *metanol*, o qual apresenta uma pureza de aproximadamente 98%.

Portanto, a simulação obtida confirmou a viabilidade técnica da planta de produção de ácidos graxos a partir de biodiesel. As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam a estrutura geral do fluxograma obtido e o diagrama de blocos do processo de produção em questão, respectivamente.



- Figura 4.13: Fluxograma do Processo



- Figura 4.14: Diagrama de Blocos do Processo

Capítulo 5 – Dimensionamento de Equipamentos

Para a condução da etapa de análise de custos da planta criada, é necessário dimensionar todos os principais equipamentos existentes na planta bem como prever a quantidade de utilidades e energia usadas. Note-se que o volume dos reatores já foi determinado a partir do tempo de residência e vazão volumétrica das correntes presentes. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.11.

5.1 Dimensionamento de Colunas de Destilação

O cálculo dimensional das colunas de destilação adota o procedimento relatado em (**CAMPBELL, 2001**). De acordo com este, para calcular o diâmetro de colunas, necessita-se de informações, tais como:

- Vazões mássicas de líquido no primeiro e último prato;
- Vazões mássicas de vapor no primeiro e último prato;
- Densidades de líquido no primeiro e último prato;
- Densidade de vapor no primeiro e último prato;
- Viscosidades de líquido no primeiro e último prato;
- Viscosidades de vapor no primeiro e último prato;
- Eficiência por prato;
- Espaçamento de cada prato;
- Fator K_s , que corresponde a uma porcentagem do valor da velocidade de inundação da coluna.

Os valores de vazões, densidades e viscosidades podem ser obtidos a partir do modelo que foi simulado. Estes valores foram encontrados e são dispostos nas Tabelas 5.1.a, 5.1.b e 5.1.c:

- Tabela 5.1.a: Vazões Mássicas nas Colunas - Fonte: elaborada pelos autores

| Coluna | L_1 (kg/h) | L_n (kg/h) | V_1 (kg/h) | V_n (kg/h) |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| T-100 | 5516.41 | 77945.16 | 9194.06 | 56345.19 |
| T-101 | 353.30 | 12444.47 | 787.24 | 9136.94 |
| T-102 | 421.65 | 417.40 | 650.11 | 338.77 |
| T-103 | 1901.52 | 5079.40 | 3383.57 | 3192.31 |
| T-104 | 676.26 | 34402.02 | 2717.49 | 632.82 |
| T-105 | 1863.98 | 2145.15 | 3187.38 | 1714.22 |
| T-106 | 23398.06 | 50442.23 | 25741.54 | 38845.01 |

- Tabela 5.1.b: Densidades nas Colunas - Fonte: elaborada pelos autores

| Coluna | ρL_1 (kg/m ³) | ρL_n (kg/m ³) | ρV_1 (kg/m ³) | ρV_n (kg/m ³) |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| T-100 | 764.8 | 728.3 | 0.039 | 0.145 |
| T-101 | 903.1 | 650.1 | 0.839 | 5.765 |
| T-102 | 752.9 | 947.3 | 0.922 | 0.559 |
| T-103 | 765.8 | 753.2 | 0.038 | 0.086 |
| T-104 | 900.1 | 707.0 | 0.848 | 1.022 |
| T-105 | 749.8 | 942.0 | 1.125 | 0.677 |
| T-106 | 757.0 | 741.6 | 0.039 | 0.134 |

- Tabela 5.1.c: Viscosidades nas Colunas - Fonte: elaborada pelos autores

| Coluna | μL_1 (cP) | μL_n (cP) | μV_1 (cP) | μV_n (cP) |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| T-100 | 0.3660 | 0.3070 | 0.0047 | 0.0053 |
| T-101 | 0.3326 | 0.2209 | 0.0080 | 0.0070 |
| T-102 | 0.3550 | 0.2950 | 0.0065 | 0.0090 |
| T-103 | 0.3630 | 0.3150 | 0.0047 | 0.0052 |
| T-104 | 0.3346 | 0.2686 | 0.0080 | 0.0168 |
| T-105 | 0.3337 | 0.2730 | 0.0066 | 0.0091 |
| T-106 | 0.3440 | 0.2967 | 0.0049 | 0.0054 |

onde L_1 e V_1 representam o líquido e o vapor no primeiro prato, respectivamente, e L_n e V_n representam o líquido e o vapor no último prato, respectivamente.

O espaçamento de cada prato bem como o fator K_s usados foram obtidos de (CAMPBELL, 2001) e os valores utilizados estão listados na Tabela 5.2.

- Tabela 5.2: Fator K_s e Espaçamento - Fonte: CAMPBELL, 2001

| | |
|------------------|--------|
| K_s (m/s) | 0.0458 |
| Espaçamento (cm) | 61 |

Com isto, podem-se efetuar os cálculos que conduzem aos cálculos de diâmetro da coluna, considerando uma eficiência por prato de 60%. Os diâmetros e alturas obtidos são listados na Tabela 5.3 a seguir:

- Tabela 5.3: Diâmetro e Altura das Colunas - Fonte: elaborada pelos autores

| Coluna | Diâmetro (m) | Altura (m) |
|--------|--------------|------------|
| T-100 | 6.51 | 28.53 |
| T-101 | 1.08 | 10.99 |
| T-102 | 0.44 | 9.82 |
| T-103 | 2.20 | 28.53 |
| T-104 | 0.87 | 10.99 |
| T-105 | 0.92 | 10.99 |
| T-106 | 6.06 | 28.53 |

5.2 Dimensionamento de Bombas e Trocadores de Calor

A verificação da quantidade de energia gasta nas bombas pode ser obtida da simulação e os valores encontrados estão listados na Tabela 5.4:

- Tabela 5.4: Potência das Bombas - Fonte: elaborada pelos autores

| Bombas | Potência (kW) |
|--------|---------------|
| P-100 | 0.159 |
| P-101 | 1.025 |
| P-102 | 0.065 |
| P-103 | 0.090 |
| P-104 | 0.411 |
| P-105 | 0.546 |

Para cálculo da área de troca térmica de condensadores de colunas de destilação e resfriadores intermediários de corrente utilizou-se um valor de 0.6

$kW/m^2°C$ para o coeficiente de troca térmica U , enquanto que, para refeedores de colunas de destilação utilizou-se o valor de $2.3 kW/m^2°C$ (TURTON, 2009).

O simulador de processo fornece os valores da média logarítmica de temperatura nos trocadores de calor, parâmetro importante para a determinação da área do mesmo, conhecido como $LMTD$. A fórmula utilizada para o cálculo da área dos trocadores de calor é dada por:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{ln}$$

onde Q representa a potência consumida, U o coeficiente global de troca térmica e ΔT_{ln} a média logarítmica de temperaturas dos fluidos frio e quente ($LMTD$).

A carga térmica necessária para o serviço é obtida a partir da simulação.

Com estas informações é então possível se obter a área de cada um dos trocadores de calor utilizados na simulação. Na Tabela 5.5, são mostrados os dados relevantes para o cálculo das áreas dos resfriadores intermediários.

- Tabela 5.5: Área de Resfriadores - Fonte: elaborada pelos autores

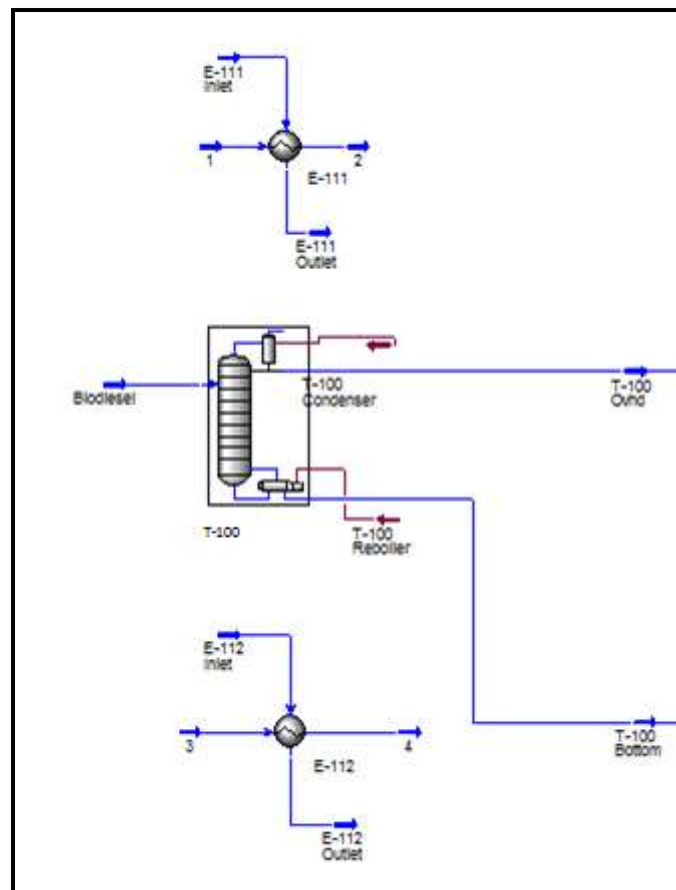
| Trocadores | Potência (kJ/h) | Potência (W) | U (W/m ² .K) | LMTD (°C) | Área (m ²) |
|--------------|-----------------|--------------|-------------------------|-----------|------------------------|
| E-100 | 1.811.544,82 | 503.206,89 | 600 | 36.75 | 22.82 |
| E-101 | 4.852.469,32 | 1.347.908,15 | 600 | 57.93 | 38.78 |
| E-102 | 215.886,01 | 59.968,34 | 600 | 19.27 | 5.19 |
| E-103 | 337.345,67 | 93.707,13 | 600 | 40.4 | 3.87 |
| E-104 | 678.429,99 | 188.452,77 | 600 | 51.14 | 6.14 |
| E-105 | 1.476.075,77 | 410.021,05 | 600 | 205.8 | 3.32 |
| E-106 | 1.173.673,33 | 326.020,37 | 600 | 177 | 3.07 |
| E-107 | 4.167.004,25 | 1.157.501,18 | 600 | 205.8 | 9.37 |
| E-108 | 7.660.022,92 | 2.127.784,14 | 600 | 180.6 | 19.64 |
| E-109 | 2.770.130,99 | 769.480,83 | 600 | 205.8 | 6.23 |
| E-110 | 6.074,35 | 1.687,32 | 600 | 205.8 | 0.014 |

Para o cálculo da área dos condensadores e refeedores das colunas de destilação, o procedimento foi mais complexo, pois as informações relevantes não

estão acessíveis na simulação. A estratégia de projeto adotada foi representar cada condensador e refeedor de cada coluna de destilação por trocadores de calor.

Para fazer esta representação, representou-se as correntes envolvidas na operação de troca térmica (composição, T e P). Para condensadores, utilizou-se como utilidade *água a 30°C e P = 4bar*, admitindo-se a saída da mesma em até 50°C. Para refeedores, utilizou-se como utilidade *vapor saturado de água a 211°C*, admitindo sua saída do trocador como *líquido saturado*.

A Figura 5.1 ilustra a simulação para dimensionamento com a presença dos trocadores referentes aos sub-equipamentos das colunas de destilação.



- Figura 5.1: Alternativa para Cálculo de Área de Condensadores/Refeedores - Fonte: elaborada pelos autores

Todos os condensadores/refervedores foram dimensionados e os valores de suas áreas são mostrados na Tabela 5.6.

- Tabela 5.6: Área de Condensadores/Refrigeradores - Fonte: elaborada pelos autores

| Trocadores | Potência (kJ/h) | Potência (W) | U (W/m ² .K) | LMTD (°C) | Área (m ²) |
|------------|-----------------|--------------|-------------------------|-----------|------------------------|
| E-111 | 1.928.256,95 | 535.626,93 | 600 | 109.9 | 8.12 |
| E-112 | 1.818.408,82 | 505.113,56 | 2300 | 113.4 | 1.94 |
| E-113 | 1.354.380,85 | 376.216,90 | 600 | 37.3 | 16.81 |
| E-114 | 772.864,76 | 214.684,66 | 2300 | 116.02 | 0.81 |
| E-115 | 691.812,21 | 192.170,06 | 2300 | 10.5 | 7.96 |
| E-116 | 743.467,08 | 206.518,63 | 600 | 17.02 | 20.22 |
| E-117 | 722.995,45 | 200.832,07 | 600 | 110.5 | 3.03 |
| E-118 | 8.035.376,16 | 2.232.048,93 | 2300 | 58.1 | 16.70 |
| E-119 | 7.526.128,73 | 2.090.591,31 | 600 | 115.3 | 30.22 |
| E-120 | 10.882.927,15 | 3.023.035,32 | 2300 | 4.8 | 273.83 |
| E-121 | 3.419.327,93 | 949.813,32 | 600 | 23.4 | 67.65 |
| E-122 | 7.958.349,59 | 2.210.652,66 | 2300 | 23.7 | 40.55 |
| E-123 | 3.471.548,69 | 964.319,08 | 2300 | 110.7 | 3.79 |
| E-124 | 4.516.400,46 | 1.254.555,68 | 600 | 36.82 | 56.79 |

5.3 Cálculo do Consumo de Utilidades

Com as áreas e cargas térmicas dos equipamentos calculadas, calculam-se o consumo de utilidades. Os resultados são colocados nas Tabelas 5.7.a e 5.7.b.

Tabela 5.7.a: Consumo de Utilidades por Trocadores - Fonte: elaborada pelos autores

| Trocadores | Vazão de Utilidade (kg/h) | Potência de Utilidade (kJ/h) | Potência de Utilidade (MJ/h) |
|------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| E-100 | 43.272.51 | 687.308.134,3 | 687.308,13 |
| E-101 | 115.911.32 | 1.841.048.371 | 1.841.048,37 |
| E-102 | 5.156.88 | 81.908.111,08 | 81.908,11 |
| E-103 | 8.058.20 | 127.990.442,2 | 127.990,44 |
| E-104 | 16.205.71 | 257.399.344,5 | 257.399,34 |
| E-105 | 17.658.97 | 279.004.431,5 | 279.004,43 |
| E-106 | 14.041.19 | 221.845.021,2 | 221.845,02 |
| E-107 | 49.851.78 | 787.637.519 | 787.637,52 |
| E-108 | 91.640.37 | 1.447.879.839 | 1.447.879,84 |
| E-109 | 33.140.34 | 523.603.762 | 523.603,76 |
| E-110 | 72.67 | 1.148.159,66 | 1.148,16 |
| E-111 | 23.068.62 | 364.474.675,4 | 364.474,67 |

| Trocadores | Vazão de Utilidade (kg/h) | Potência de Utilidade (kJ/h) | Potência de Utilidade (MJ/h) |
|------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| E-112 | 956.64 | 12.559.105,23 | 12.559,10 |
| E-113 | 16.203.08 | 256.001.940,3 | 256.001,94 |
| E-114 | 406.60 | 5.337.903,01 | 5.337,90 |
| E-115 | 363.95 | 4.778.101,75 | 4.778,10 |
| E-116 | 8.894.44 | 140.528,430 | 140.528,43 |
| E-117 | 8.649.53 | 136.658.930,2 | 136.658,93 |
| E-118 | 4.227.34 | 55.497.495,25 | 55.497,49 |
| E-119 | 90.038.53 | 1.422.571.468 | 1.422.571,47 |
| E-120 | 5.725.41 | 75.164.520,73 | 75.164,52 |
| E-121 | 40.906.99 | 646.313.468,2 | 646.313,47 |
| E-122 | 4.186.81 | 54.965.500,03 | 54.965,50 |
| E-123 | 1.826.35 | 23.976.756,43 | 23.976,76 |
| E-124 | 54.031.77 | 853.679.582,9 | 853.679,58 |

Tabela 5.7.b: Consumo de Utilidades por Reatores - Fonte: elaborada pelos autores

| Reatores | Potência (kJ/h) |
|----------|-----------------|
| CRV-100 | 2530000 |
| CRV-101 | 10240000 |

Em relação aos ejetores, equipamentos capazes de criar o vácuo necessário nas colunas de destilação, utilizou-se a referência (**NASH, 2010**) onde se obtém os valores dos custos anuais com utilidades para uma vazão de *136 GPM* (galões por minuto) de produto. Como todas as vazões na planta são inferiores a esta, optou-se por atribuir este custo anual a cada um dos ejetores, projetando um cenário mais cauteloso.

Capítulo 6 – Análise de Custos

6.1 CAPEX e OPEX

A estimativa de custos de uma planta é dividida em duas partes principais: custos capitais e custos operacionais. O custo de capital (*CAPEX*) pode ser dividido em três principais fatores, sendo estes:

- ISBL – custos dos equipamentos de processo (*inside battery limits*);
- OSBL – custos de outros equipamentos (*outside battery limits*);
- Outros (terreno, obras, instalação, entre outros).

Já o custo operacional (*OPEX*) pode ser dividido em:

- Matérias-primas;
- Utilidades;
- Operadores;
- Outros (impostos, aluguel, entre outros).

A estimativa do *CAPEX* da planta é feita partindo-se de custos conhecidos para determinado equipamento em determinada época. Estes valores devem ser atualizados de acordo com índices que são fornecidos por associações credenciadas. O principal índice para atualizar o custo de algum equipamento em função de tendências inflacionárias é o *Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI)* (TURTON, 2009).

Na Tabela 6.1, são mostrados os valores de *CEPCI* ao longo do tempo.

- Tabela 6.1: Valores de *CEPCI* - Fonte: TURTON, 2009

| Ano | <i>CEPCI</i> |
|------|--------------|
| 1992 | 358 |
| 1994 | 368 |
| 1996 | 382 |
| 1998 | 390 |
| 2000 | 394 |
| 2002 | 396 |
| 2004 | 444 |
| 2006 | 500 |

O valor do *CEPCI* para o ano de 2010 (não apresentado na Tabela 6.1) é de 550,8 (**CEPCI, 2011**).

Uma das principais técnicas utilizadas para a estimativa de *CAPEX* é a técnica de *Guthrie*. O procedimento de cálculo é descrito a seguir (**TURTON, 2009**):

- Calcula-se o custo base do equipamento (*CB*);
- Atualiza-se o valor em função da pressão do sistema e do material de construção, obtendo-se o valor do custo do módulo (*CM*);
- O valor obtido é atualizado em função do tempo com índices como o *CEPCI*.

Para calcular o custo base, utiliza-se a fórmula mostrada na Equação 6.1:

$$\log_{10} CB = K_1 + K_2 \log_{10} A + K_3 (\log_{10} A)^2 \quad (\text{Equação 6.1})$$

Os valores de K_1 , K_2 , K_3 e A são tabelados e também podem ser encontrados em (**TURTON, 2009**). O custo do módulo pode então ser obtido e a fórmula utilizada é mostrada na Equação 6.2.

$$CM = CB(B_1 + B_2 F_p F_m) \quad (\text{Equação 6.2})$$

onde F_p é o fator de pressão e F_m o fator de material. Estes valores também podem ser obtidos por gráficos disponíveis em (**TURTON, 2009**) assim como as constantes B_1 e B_2 .

O custo do módulo é então atualizado no tempo com índices como o *CEPCI*, caracterizados por I_i , na Equação 6.3.

$$CM = CM_{base} \left(\frac{I_{atual}}{I_{base}} \right) \quad (\text{Equação 6.3})$$

Com os CM 's e CB 's calculados para cada equipamento, pode-se estimar o $CAPEX$ de uma planta nova, de acordo com a Equação 6.4.

$$CAPEX = 1,18 \sum_{i=1}^n CM_i + 0,5 \sum_{i=1}^n CB_i$$

(Equação 6.4)

O segundo termo da Equação 6.4 representa o custo de instalação para uma planta nova. Pode-se considerar que a planta simulada está integrada a uma planta de biodiesel, não havendo necessidade então da adição desta parcela. No entanto, o cálculo foi feito desta maneira para assumir um cenário mais conservador.

Após calculado o $CAPEX$, os custos operacionais ($OPEX$) da planta são obtidos com a Equação 6.5.

$$OPEX = F1 * CAPEX + F2 * COL + F3 * (CRM + CUT + CWT)$$

(Equação 6.5)

onde $F1$, $F2$ e $F3$ são valores tabelados em (TOURTON, 2009). COL representa o custo com operadores; CRM representa o custo com matérias-primas; CUT representa a vazão de água de resfriamento e CWT representa a vazão de rejeitos.

Os cálculos pertinentes ao $CAPEX$ e $OPEX$ bem como o custo médio de utilidades são realizados em planilha EXCEL desenvolvida por (TOURTON, 2009), denominada $CAPCOST$. No uso do *software*, considerações foram feitas para especificar cada tipo de equipamento e utilidades. As mesmas são mostradas na Tabela 6.2.

- Tabela 6.2: Tipo e Material dos Equipamentos - Fonte: elaborada pelos autores

| Equipamentos | Tipo | Material |
|-------------------------|--|-------------|
| Reatores | Agitados e Encamisados | - |
| Bombas | Centrífugas | Aço Carbono |
| Condensadores (Colunas) | Trocador tipo <i>Casco e Tubo Fixo</i> | Aço Carbono |
| Refervedores (Colunas) | Refervedor tipo <i>Kettle</i> | Aço Carbono |
| Resfriadores | Trocador tipo <i>Casco e Tubo Fixo</i> | Aço Carbono |
| Aquecedores | Trocador tipo <i>Casco e Tubo Fixo</i> | Aço Carbono |

| Equipamentos | Tipo | Material |
|--------------|-------------------|-------------|
| Colunas | Pratos Perfurados | Aço Carbono |
| Ejetores | Steam-Jet Ejector | - |

6.2 Preços de Matérias-Primas e Produtos

Os custos de insumos e produtos do processo foram buscados para cálculo da receita e confecção do fluxo de caixa da planta – gráfico que indica a variação do lucro do investimento em função do tempo.

O preço do biodiesel foi encontrado na referência (**BIODIESEL, 2011**). No mesmo está embutido o percentual referente ao imposto *ICMS*, relativo à circulação de mercadorias e sobre prestações de serviços de transporte e de comunicação. É válido ressaltar que nesta referência o preço está fornecido em *reais*. Utilizou-se a seguinte conversão: $1 \text{ dólar} = 1.75 \text{ reais}$.

Obteve-se o preço da água de processo (reagente da hidrólise) analisando-se valores da mesma em quatro plantas norte-americanas. Através dos dados obtidos em (**MARGOLIS, 2011**) foi possível obter o preço de uma tonelada de água, que corresponde à média de $\$ 0.108 \text{ dólares}$.

O preço dos produtos foi encontrado no sistema *ALICE WEB* (**ALICEWEB, 2011**), *site* que contém informações sobre as exportações e importações de produtos no Brasil. É importante ressaltar que, nessa referência, são fornecidos preços para exportação e importação do produto e que o mesmo é fornecido em $\$ \text{ FOB}$ (*free-on-board*). Optou-se por utilizar os preços referentes à exportação brasileira, indicando o preço com o qual cada produto poderia ser vendido.

Conforme mostrado no Capítulo 4, o processo produz misturas dos ácidos oléico, linoléico e linolênico, bem como de seus ésteres. Desta forma, optou-se por realizar uma média ponderada dos preços encontrados para cada ácido e/ou éster em função de suas frações molares.

Por fim, como as correntes não foram obtidas com 100% de pureza em termo de seus constituintes, decidiu-se por depreciar o valor do produto em função de seu grau de pureza. Como exemplo, se uma corrente apresenta 95% de pureza (mássica)

em relação ao seu produto e o preço deste vale 3 \$/kg, o preço utilizado para os cálculos de custo seria de: $3 \text{ \$/kg} * 95\% = 2.85 \text{ \$/kg}$.

Os valores adotados são mostrados na Tabela 6.3.

-Tabela 6.3: Preço de Matérias-Primas e Produtos - Fonte: ALICEWEB, 2011 , BIODIESEL,2011 , MARGOLIS, 2011

| Componente e Pureza (% Mássica) | Classificação | Preço (\\$/kg) |
|--|----------------------|-----------------------|
| Biodiesel | Matéria-Prima | 1.648 |
| Água | Matéria-Prima | 0.000108 |
| Metanol (98,5 %) | Produto | 0.3546 |
| Ácido Palmítico (86,1 %) | Produto | 3.151 |
| Ácido Oleico+Linoleico+Linolenico (95,7 %) | Produto | 3.21 |
| Metil-Palmitato (94 %) | Produto | 5.198 |
| Metil-Oleato+Metil-Linoleato+Metil-Linoleniato (94 %) | Produto | 3.061 |

6.3 Análise de Custos

Todas as informações sobre equipamentos, utilidades, preços e vazões de matérias-primas e produtos foram inseridas no *software CAPCOST* em função de todos os aspectos relevantes já elucidados no texto.

É possível verificar, na Tabela 5.3, que as colunas *T-100* e *T-106* possuem mais de *5m* de diâmetro. Valores desta grandeza não são aceitos pelo *software* por não serem praticados industrialmente. Optou-se então por dividir cada uma destas colunas em duas, com metade do diâmetro correspondente.

Por esta razão, também foi necessário adicionar novos condensadores e refeedores no cálculo dos custos destas colunas. No entanto, optou-se por não dividir as áreas dos trocadores pela metade, assim como foi feito com o diâmetro, admitindo assim, um panorama mais pessimista.

Este cenário, em termos técnicos, pode ser visualizado se estas correntes fossem divididas ao meio e alimentadas a duas colunas de destilação diferentes.

O custo dos ejetores foi obtido na referência (SIHI, 2011).

As Tabelas 6.4a, 6.4.b e 6.4.c mostram as tabelas inseridas no programa:

- Tabela 6.4.a: CAPCOST – Equipamentos - Fonte: CAPCOST, 2009

| Trocadores | Tipo de Trocador | Pressão Casco (bar) | Pressão Tubo (bar) | Material | Área (m ²) | Custo Equipamento | Custo Módulo |
|------------|-------------------------|---------------------|--------------------|-------------|------------------------|-------------------|--------------|
| E-101 | Casco e Tubo | 4 | 1 | Aço Carbono | 8.1 | \$21,200 | \$69,900 |
| E-102 | Casco e Tubo | 4 | 1 | Aço Carbono | 16.8 | \$21,900 | \$72,100 |
| E-103 | Casco e Tubo | 4 | 0.8 | Aço Carbono | 20.2 | \$22,400 | \$73,600 |
| E-104 | Casco e Tubo | 4 | 0.005 | Aço Carbono | 3.03 | \$21,200 | \$69,900 |
| E-105 | Casco e Tubo | 4 | 1 | Aço Carbono | 56.8 | \$27,400 | \$90,200 |
| E-106 | Casco e Tubo | 4 | 1 | Aço Carbono | 67.7 | \$28,800 | \$94,800 |
| E-107 | Casco e Tubo | 4 | 0.005 | Aço Carbono | 30.2 | \$23,800 | \$78,300 |
| E-108 | Casco e Tubo | 4 | 1 | Aço Carbono | 3.3 | \$21,200 | \$69,900 |
| E-109 | Casco e Tubo | 4 | 1 | Aço Carbono | 9.4 | \$21,200 | \$69,900 |
| E-110 | Casco e Tubo | 4 | 1 | Aço Carbono | 6.2 | \$21,200 | \$69,900 |
| E-111 | Casco e Tubo | 4 | 1 | Aço Carbono | 0.014 | \$21,200 | \$69,900 |
| E-112 | Casco e Tubo | 4 | 0 | Aço Carbono | 3.07 | \$21,200 | \$69,900 |
| E-113 | Casco e Tubo | 4 | 0.01 | Aço Carbono | 19.6 | \$22,300 | \$73,400 |
| E-114 | Casco e Tubo | 4 | 1 | Aço Carbono | 3.87 | \$21,200 | \$69,900 |
| E-115 | Casco e Tubo | 4 | 1 | Aço Carbono | 6.14 | \$21,200 | \$69,900 |
| E-116 | Fixed, Sheet, or U-Tube | 4 | 1 | Aço Carbono | 5.19 | \$21,200 | \$69,900 |
| E-117 | Casco e Tubo | 4 | 1 | Aço Carbono | 22.8 | \$22,700 | \$74,800 |
| E-118 | Casco e Tubo | 4 | 1 | Aço Carbono | 38.8 | \$25,000 | \$82,300 |
| E-119 | Refervedor Kettle | 0.02 | 19.5 | Aço Carbono | 274 | \$371,000 | \$1,240,000 |
| E-120 | Refervedor Kettle | 0.02 | 19.5 | Aço Carbono | 274 | \$371,000 | \$1,240,000 |
| E-121 | Refervedor Kettle | 1.1 | 19.5 | Aço Carbono | 1.94 | \$29,800 | \$99,400 |
| E-122 | Refervedor Kettle | 0.9 | 19.5 | Aço Carbono | 0.8 | \$29,800 | \$99,400 |
| E-123 | Refervedor Kettle | 0.013 | 19.5 | Aço Carbono | 7.96 | \$29,800 | \$99,400 |
| E-124 | Refervedor Kettle | 1 | 19.5 | Aço Carbono | 16.7 | \$35,700 | \$119,000 |
| E-125 | Refervedor | 1.1 | 19.5 | Aço | 3.79 | \$29,800 | \$99,400 |

| | | | | | | | |
|-----------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------|----------------------|--------------------------|---------------------|
| | Kettle | | | Carbono | | | |
| E-126 | Refervedor Kettle | 0.02 | 19.5 | Aço Carbono | 40.6 | \$60,400 | \$201,000 |
| E-127 | Refervedor Kettle | 0.02 | 19.5 | Aço Carbono | 40.6 | \$60,400 | \$201,000 |
| E-128 | Casco e Tubo | 1 | 4 | Aço Carbono | 8.1 | \$21,200 | \$69,900 |
| E-129 | Casco e Tubo | 0.005 | 4 | Aço Carbono | 30.2 | \$23,800 | \$78,300 |
| Bombas | Tipo Bomba | Potência (kW) | Reserva | Material | Pressão (bar) | Custo Equipamento | Custo Módulo |
| P-101 | Centrífuga | 0.159 | 1 | Aço Carbono | 1 | \$6,800 | \$27,100 |
| P-102 | Centrífuga | 1.03 | 1 | Aço Carbono | 1 | \$6,810 | \$27,100 |
| P-103 | Centrífuga | 0.065 | 1 | Aço Carbono | 1 | \$6,800 | \$27,100 |
| P-104 | Centrífuga | 0.09 | 1 | Aço Carbono | 1 | \$6,800 | \$27,100 |
| P-105 | Centrífuga | 0.411 | 1 | Aço Carbono | 1 | \$6,800 | \$27,100 |
| P-106 | Centrífuga | 0.546 | 1 | Aço Carbono | 1 | \$6,800 | \$27,100 |
| Reatores | Tipo Reator | Volume (m³) | - | - | - | Custo Equipamento | Custo Módulo |
| R-101 | Agitado Encamisado | 11.6 | - | - | - | \$65,000 | \$97,500 |
| R-102 | Agitado Encamisado | 35 | - | - | - | \$117,000 | \$175,000 |
| R-103 | Agitado Encamisado | 35 | - | - | - | \$117,000 | \$175,000 |
| Torres | Descrição | Altura (m) | Diâmetro (m) | Material | Pressão (bar) | Custo Equipamento | Custo Módulo |
| T-101 | 17 Pratos Aço Carbono | 11 | 1 | Aço Carbono | 1.1 | \$35,400 | \$79,100 |
| T-102 | 15 Pratos Aço Carbono | 9 | 0.5 | Aço Carbono | 0.9 | \$21,400 | \$38,900 |
| T-103 | 42 Pratos Aço Carbono | 28 | 2 | Aço Carbono | 0.013 | \$203,000 | \$457,000 |
| T-104 | 17 Pratos Aço Carbono | 11 | 0.87 | Aço Carbono | 1.1 | \$31,300 | \$67,900 |
| T-105 | 17 Pratos Aço Carbono | 11 | 0.92 | Aço Carbono | 1.1 | \$32,800 | \$72,100 |
| T-106 | 42 Pratos Aço Carbono | 28 | 3 | Aço Carbono | 0.02 | \$438,000 | \$967,000 |
| T-107 | 42 Pratos Aço Carbono | 28 | 3 | Aço Carbono | 0.02 | \$438,000 | \$967,000 |
| T-108 | 42 Pratos Aço Carbono | 28 | 3 | Aço Carbono | 0.02 | \$438,000 | \$967,000 |
| T-109 | 42 C Pratos Aço Carbono | 28 | 3 | Aço Carbono | 0.02 | \$438,000 | \$967,000 |
| Extras | Descrição | BMF₀ | Atual BMF | - | - | Custo Equipamento | Custo Módulo |
| Z-101 | Steam-Jet Ejetor | 1 | 3 | - | - | \$13,000 | \$39,000 |

| | | | | | | | |
|-------|------------------|---|---|---|---|----------|----------|
| Z-102 | Steam-Jet Ejetor | 1 | 3 | - | - | \$13,000 | \$39,000 |
| Z-103 | Steam-Jet Ejetor | 1 | 3 | - | - | \$13,000 | \$39,000 |
| Z-104 | Steam-Jet Ejetor | 1 | 3 | - | - | \$13,000 | \$39,000 |
| Z-105 | Steam-Jet Ejetor | 1 | 3 | - | - | \$13,000 | \$39,000 |

Total Bare Module Cost \$10,273,400

- Tabela 6.4.b: CAPCOST – Utilidades - Fonte: CAPCOST, 2009

| Nome | Custo Módulo | Custo 'Grass Roots' | Utilidade Usada | Eficiência | Consumo | Custo Anual |
|-------|--------------|---------------------|----------------------|------------|--------------|--------------|
| E-101 | \$82,486 | \$117,000 | Água de Resfriamento | - | 364000 MJ/h | \$1,070,000 |
| E-102 | \$85,000 | \$121,000 | Água de Resfriamento | - | 256000 MJ/h | \$750,000 |
| E-103 | \$87,000 | \$124,000 | Água de Resfriamento | - | 141000 MJ/h | \$420,000 |
| E-104 | \$82,000 | \$117,000 | Água de Resfriamento | - | 137000 MJ/h | \$400,000 |
| E-105 | \$106,000 | \$152,000 | Água de Resfriamento | - | 854000 MJ/h | \$2,520,000 |
| E-106 | \$112,000 | \$159,000 | Água de Resfriamento | - | 646000 MJ/h | \$1,900,000 |
| E-107 | \$92,000 | \$131,000 | Água de Resfriamento | - | 1420000 MJ/h | \$4,200,000 |
| E-108 | \$82,000 | \$117,000 | Água de Resfriamento | - | 279000 MJ/h | \$820,000 |
| E-109 | \$82,000 | \$117,000 | Água de Resfriamento | - | 788000 MJ/h | \$2,320,000 |
| E-110 | \$82,000 | \$117,000 | Água de Resfriamento | - | 524000 MJ/h | \$1,540,000 |
| E-111 | \$82,000 | \$117,000 | Água de Resfriamento | - | 1150 MJ/h | \$3,390 |
| E-112 | \$82,000 | \$117,000 | Água de Resfriamento | - | 222000 MJ/h | \$650,000 |
| E-113 | \$87,000 | \$123,000 | Água de Resfriamento | - | 1450000 MJ/h | \$4,300,000 |
| E-114 | \$82,000 | \$117,000 | Água Refrigerada | - | 128000 MJ/h | \$4,720,000 |
| E-115 | \$82,000 | \$117,000 | Água Refrigerada | - | 257000 MJ/h | \$9,470,000 |
| E-116 | \$82,000 | \$117,000 | Água Refrigerada | - | 81900 MJ/h | \$3,019,000 |
| E-117 | \$88,000 | \$126,000 | Água Refrigerada | - | 687000 MJ/h | \$25,330,000 |
| E-118 | \$97,000 | \$138,000 | Água Refrigerada | - | 1840000 MJ/h | \$67,800,000 |
| E-119 | \$1,459,347 | \$2,070,000 | Fonte Térmica | - | 10900 MJ/h | \$1,116,400 |

| Nome | Custo Módulo | Custo 'Grass Roots' | Utilidade Usada | Eficiência | Consumo | Custo Anual |
|-------|--------------|---------------------|----------------------|------------|--------------|-------------|
| E-120 | \$1,460,000 | \$2,070,000 | Fonte Térmica | - | 10900 MJ/h | \$1,116,400 |
| E-121 | \$120,000 | \$166,000 | Fonte Térmica | - | 1820 MJ/h | \$186,500 |
| E-122 | \$117,000 | \$166,000 | Fonte Térmica | - | 773 MJ/h | \$79,320 |
| E-123 | \$117,000 | \$166,000 | Fonte Térmica | - | 692 MJ/h | \$71,010 |
| E-124 | \$140,000 | \$199,000 | Fonte Térmica | - | 8040 MJ/h | \$824,500 |
| E-125 | \$117,000 | \$166,000 | Fonte Térmica | - | 3470 MJ/h | \$356,100 |
| E-126 | \$238,000 | \$337,000 | Fonte Térmica | - | 7960 MJ/h | \$816,600 |
| E-127 | \$238,000 | \$337,000 | Fonte Térmica | - | 7960 MJ/h | \$816,600 |
| E-128 | \$82,486 | \$117,000 | Água de Refrigeração | - | 364000 MJ/h | \$1,070,000 |
| E-129 | \$92,000 | \$131,000 | Água de Refrigeração | - | 1420000 MJ/h | \$4,200,000 |
| P-101 | \$32,000 | \$43,000 | Eletricidade | 0.7 | 0.227 kW | \$114 |
| P-102 | \$32,000 | \$43,000 | Eletricidade | 0.7 | 1.47 kW | \$741 |
| P-103 | \$32,000 | \$43,000 | Eletricidade | 0.7 | 0.093 kW | \$47 |
| P-104 | \$32,000 | \$43,000 | Eletricidade | 0.7 | 0.129 kW | \$65 |
| P-105 | \$32,000 | \$43,000 | Eletricidade | 0.7 | 0.587 kW | \$296 |
| P-106 | \$32,000 | \$43,000 | Eletricidade | 0.7 | 0.78 kW | \$393 |
| R-101 | \$115,000 | \$148,000 | Fonte Térmica | - | 2700 MJ/h | \$277,000 |
| R-102 | \$207,000 | \$265,000 | Fonte Térmica | - | 10800 MJ/h | \$1,108,200 |
| R-103 | \$207,000 | \$265,000 | Fonte Térmica | - | 10800 MJ/h | \$1,108,200 |
| T-101 | \$93,000 | \$133,000 | - | - | - | - |
| T-102 | \$46,000 | \$65,400 | - | - | - | - |
| T-103 | \$539,000 | \$770,000 | - | - | - | - |
| T-104 | \$80,000 | \$114,000 | - | - | - | - |
| T-105 | \$85,000 | \$121,000 | - | - | - | - |
| T-106 | \$1,140,000 | \$1,620,000 | - | - | - | - |
| T-107 | \$1,140,000 | \$1,620,000 | - | - | - | - |
| T-108 | \$1,140,000 | \$1,620,000 | - | - | - | - |
| T-109 | \$1,140,000 | \$1,620,000 | - | - | - | - |
| Z-101 | \$15,300 | \$21,800 | - | - | - | \$55,616 |
| Z-102 | \$15,300 | \$21,800 | - | - | - | \$55,616 |
| Z-103 | \$15,300 | \$21,800 | - | - | - | \$55,616 |
| Z-104 | \$15,300 | \$21,800 | - | - | - | \$55,616 |
| Z-105 | \$15,300 | \$21,800 | - | - | - | \$55,616 |

Totals \$12,000,000 \$16,900,000

\$144,700,000

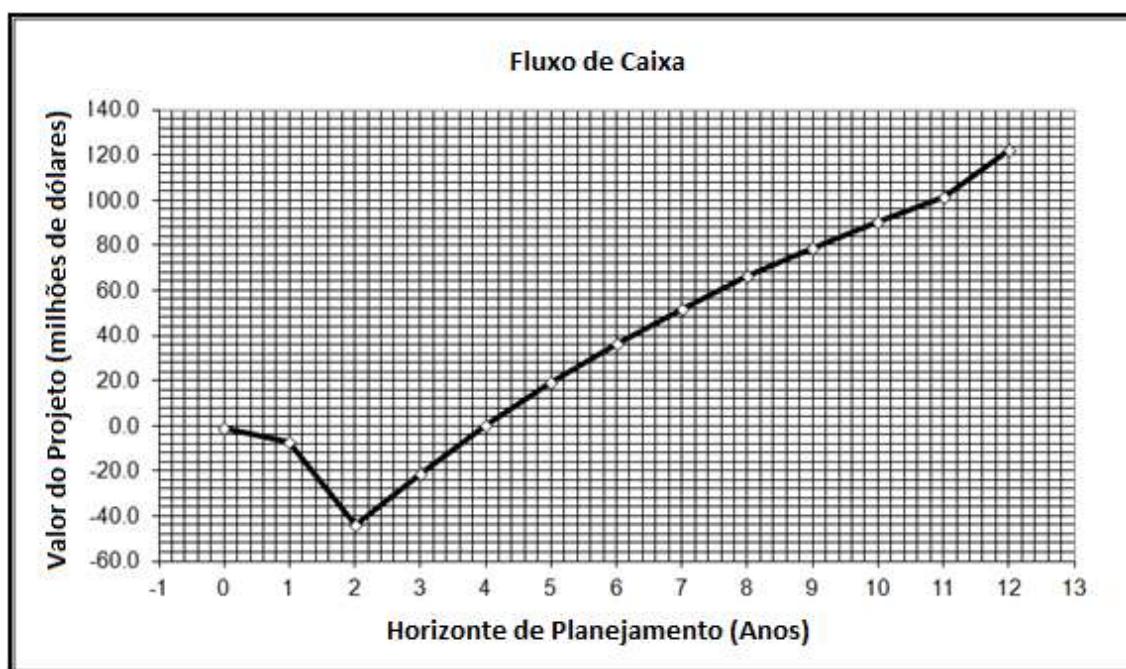
- Tabela 6.4.c: CAPCOST – Matérias-Primas e Produtos - Fonte: CAPCOST, 2009

| Nome Material | Classificação | Preço (\$/kg) | Vazão (kg/h) | Custo Anual |
|--|---------------|---------------|--------------|----------------|
| Biodiesel | Matéria-Prima | \$1.65 | \$23,830 | \$326,820,252 |
| Água | Matéria-Prima | \$0.00 | \$683 | \$568 |
| Metanol | Produto | -\$0.36 | \$1,511 | -\$4,526,835 |
| Ácido Palmítico | Produto | -\$3.15 | \$1,851 | -\$48,522,669 |
| Ácidos Oleico + Linoleico + Linolenico | Produto | -\$3.21 | \$11,200 | -\$299,192,544 |
| Metil-Palmitato | Produto | -\$5.20 | \$1,345 | -\$58,204,068 |
| Metil Oleato + Linoleato + Linoleniato | Produit | -\$3.06 | \$8,816 | -\$224,502,261 |

Por fim, foi necessário estimar a depreciação capital investido. A depreciação é necessária já que os equipamentos têm um ‘tempo de vida’ finito e, com isto, o valor da planta diminui ao longo dos anos. A taxa com que a depreciação ocorre é definida por algumas instituições, como a *Internal Revenue Service of the U.S. Treasury Department* (TURTON, 2009) e existem diversos métodos diferentes para prevê-la.

O software CAPCOST seleciona método de depreciação ao se informar para o mesmo o tempo de depreciação escolhido. Convencionou-se o tempo de depreciação em 10 anos.

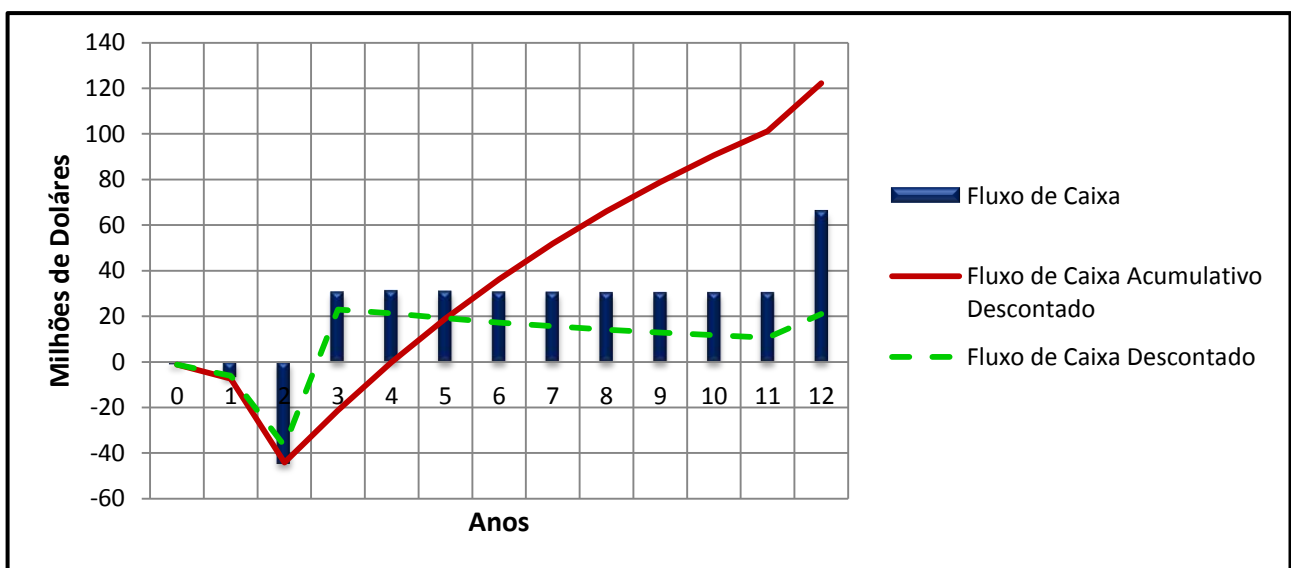
Desta forma, obteve-se o fluxo de caixa da planta de produção de ácidos graxos a partir de biodiesel. A Figura 6.1 a seguir mostra os resultados com maiores detalhes.



- Figura 6.1: CAPCOST – Fluxo de Caixa - Fonte: CAPCOST, 2009

Com o fluxo de caixa, comprova-se que o investimento tende a fornecer lucro no horizonte de investimento planejado, com as premissas de preço de matérias-primas, produtos e utilidades que foram adotadas.

A Figura 6.2 mostra, de forma mais detalhada, o fluxo de caixa da planta, indicando o fluxo de caixa acumulativo descontado e o descontado. É possível observar que o valor da taxa interna de retorno ocorre em aproximadamente quatro anos após o início do investimento.



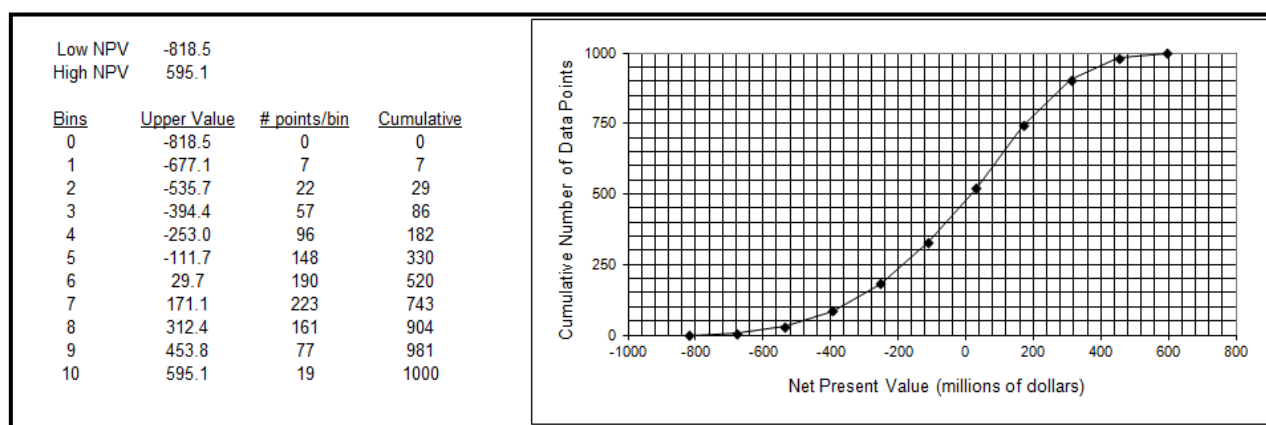
- Figura 6.2: Fluxo de Caixa Detalhado – Fonte: elaborada pelos autores

Observa-se que a última barra do gráfico (referente ao último ano), apresenta um valor maior que a média observada nos outros anos. Isto ocorre pois considera-se que, ao fim do horizonte de investimento, a planta continua operacional, apresentando um valor residual.

O *software* também permite a construção de gráficos referentes às análises de *Monte Carlo*. Esta análise mostra, a partir de variações percentuais nos preços, as probabilidades do fluxo de caixa alcançar determinados valores. Os resultados da análise de *Monte Carlo* feita e as variações consideradas são mostradas nas Figura 6.3 e Tabela 6.5.

- Tabela 6.5: Parâmetros Percentuais Variáveis (*Monte Carlo*) - Fonte: CAPCOST, 2009

| | Limite Inferior | Limite Superior | Valor Base |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| CAPEX | -20% | 30% | \$16,900,000 |
| Preço Produto | -10% | 10% | \$634,948,378 |
| Capital de Giro | -50% | 10% | \$34,390,000 |
| Taxa de Imposto de Renda | -20% | 20% | 42% |
| Taxa de Juros | -10% | 20% | 10% |
| Preço da Matéria Prima | -10% | 15% | \$326,820,821 |
| Valor de Recuperação | -80% | 20% | 0 |



- Figura 6.3: Análise de *Monte Carlo* - Fonte: CAPCOST, 2009

Pode-se perceber que a maior quantidade de pontos se encontra em um *valor presente líquido* por volta de 171,1 milhões de dólares, o que está de acordo com o gráfico do fluxo de caixa obtido na Figura 6.1. Para melhor entender a participação de cada conjunto de equipamentos no custo total do investimento da planta, é mostrado na Tabela 6.6, a seguir, o percentual de gastos referentes aos equipamentos presentes.

- Tabela 6.6: Percentual de Gasto com Equipamentos - Fonte: elaborada pelos autores

| Equipamentos | Percentual (%) |
|-------------------|----------------|
| Trocadores | 47.55 |
| Ejetores | 1.9 |
| Reatores | 4.36 |

| | |
|----------------|-------|
| Bombas | 1.58 |
| Colunas | 44.61 |

Por fim, as tabelas 6.7.a, 6.7.b, 6.7.c, 6.7.d e 6.7.e correlacionam as nomenclaturas fornecidas no *software CAPCOST* e no *UNISIM Design* para facilitar o entendimento e comparação, quando necessário.

- Tabela 6.7.a: Comparação *UNISIM-CAPCOST* (Bombas) - Fonte: elaborada pelos autores

| Nome CAPCOST | Nome UNISIM | Função |
|---------------------|--------------------|--|
| P-101 | P-100 | Pressurizar corrente de entrada CRV-101 |
| P-102 | P-101 | Pressurizar corrente de entrada CRV-102 |
| P-103 | P-102 | Disposição em Pressão Atmosférica dos Produtos |
| P-104 | P-103 | Disposição em Pressão Atmosférica dos Produtos |
| P-105 | P-104 | Disposição em Pressão Atmosférica dos Produtos |
| P-106 | P-105 | Disposição em Pressão Atmosférica dos Produtos |

- Tabela 6.7.b: Comparação *UNISIM-CAPCOST* (Reatores) - Fonte: elaborada pelos autores

| Nome CAPCOST | Nome UNISIM | Função |
|---------------------|--------------------|--------------------------------------|
| R-101 | CRV-101 | Reação de Hidrólise da Fração Leve |
| R-102;R-103 | CRV-102 | Reação de Hidrólise da Fração Pesada |

- Tabela 6.7.c: Comparação *UNISIM-CAPCOST* (Ejetores) - Fonte: elaborada pelos autores

| Nome CAPCOST | Função |
|---------------------|------------------------|
| Z-101;Z-102 | Geração de vácuo T-100 |
| Z-103;Z-104 | Geração de vácuo T-106 |
| Z-105 | Geração de vácuo T-103 |

- Tabela 6.7.d: Comparação *UNISIM-CAPCOST* (Colunas) - Fonte: elaborada pelos autores

| Nome CAPCOST | Nome UNISIM | Função |
|---------------------|--------------------|------------------------------|
| T-101 | T-101 | Fracionamento Água e Metanol |
| T-102 | T-102 | Fracionamento Metanol |

| | | |
|-------------|-------|---|
| T-103 | T-103 | Fracionamento M-Palmitato e Ácido Palmítico |
| T-104 | T-104 | Fracionamento Água e Metanol |
| T-105 | T-105 | Fracionamento Metanol |
| T-106;T-107 | T-100 | Fracionamento Biodiesel |
| T-108;T-109 | T-106 | Fracionamento M-Oleato, M-Linoleico e M-Linoleniato |

- Tabela 6.7.e: Comparação *UNISIM-CAPCOST* (Trocadores de Calor) - Fonte: elaborada pelos autores

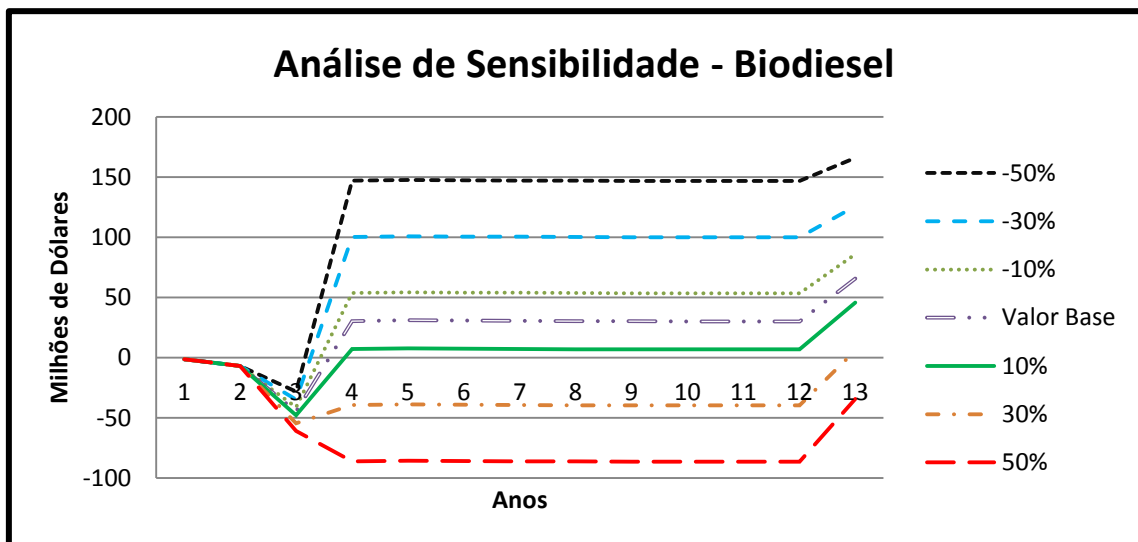
| Nome CAPCOST | Nome UNISIM | Função |
|--------------|-------------|---|
| E-101;E-128 | E-111 | Condensador T-100 |
| E-102 | E-113 | Condensador T-101 |
| E-103 | E-116 | Condensador T-102 |
| E-104 | E-117 | Condensador T-103 |
| E-105 | E-124 | Condensador T-104 |
| E-106 | E-121 | Condensador T-105 |
| E-107;E-129 | E-119 | Condensador T-106 |
| E-108 | E-105 | Preparação para o Ambiente da Coluna T-101 |
| E-109 | E-107 | Preparação para o Ambiente da Coluna T-104 |
| E-110 | E-109 | Preparação para o Ambiente da Coluna T-104 |
| E-111 | E-110 | Preparação para o Ambiente da Coluna T-101 |
| E-112 | E-106 | Preparação para o Ambiente da Coluna T-103 |
| E-113 | E-108 | Preparação para o Ambiente da Coluna T-106 |
| E-114 | E-103 | Disposição em Temperatura Ambiente dos Produtos |
| E-115 | E-104 | Disposição em Temperatura Ambiente dos Produtos |
| E-116 | E-102 | Disposição em Temperatura Ambiente dos Produtos |
| E-117 | E-100 | Disposição em Temperatura Ambiente dos Produtos |
| E-118 | E-101 | Disposição em Temperatura Ambiente dos Produtos |
| E-119;E-120 | E-125 | Refervedor T-101 |
| E-121 | E-112 | Refervedor T-102 |
| E-122 | E-114 | Refervedor T-103 |
| E-123 | E-115 | Refervedor T-104 |
| E-124 | E-118 | Refervedor T-100 |
| E-125 | E-123 | Refervedor T-106 |
| E-126;E-127 | E-122 | Refervedor T-105 |

Para verificar o efeito do impacto de incertezas nos preços, procedeu-se a uma análise de sensibilidade.

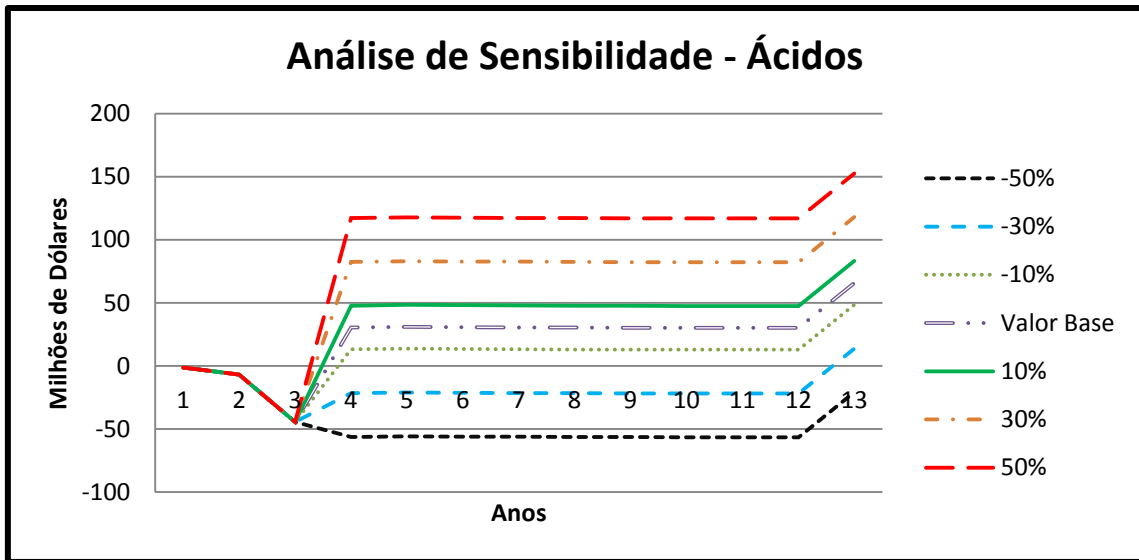
6.4 Análises de Sensibilidade

As maiores produções da planta de ácidos graxos são da mistura de ácidos oléico, linoléico e linolênico e da mistura dos ésteres oleato, linoleato e linoleniato (Tabela 4.12). Desta forma, optou-se por fazer as análises com estes produtos além da matéria-prima principal, o biodiesel.

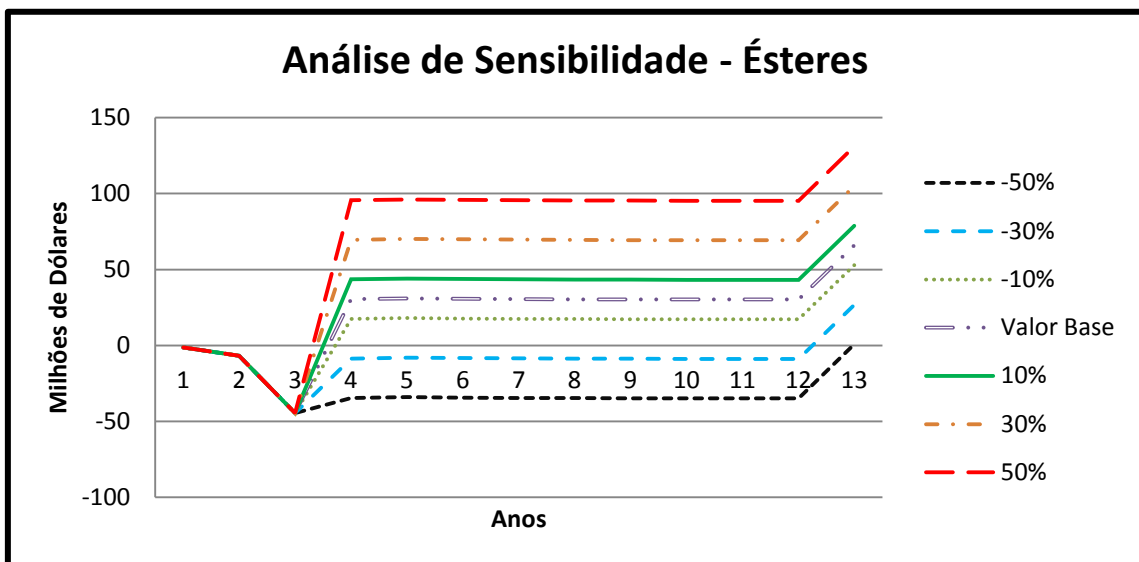
As variações percentuais testadas foram: -50%, -30%, -10%, +10%, +30% e +50% em relação ao preço original. As mesmas foram feitas individualmente em relação a cada substância, ou seja, enquanto a variação de uma ocorria, as outras permaneceram com seus preços constantes. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 6.4.a, 6.4.b e 6.4.c a seguir.



- Figura 6.4.a: Análise de Sensibilidade – Biodiesel



- Figura 6.4.b: Análise de Sensibilidade - Ácidos oléico, linoléico e linolênico



- Figura 6.4.c: Análise de Sensibilidade - Ésteres oleato, linoleato e linoleniato

As análises mostradas evidenciam que a variação no preço do biodiesel é a mais impactante entre as três testadas. Desta forma, percebe-se que o caráter multi-propósito da planta é adequado para possíveis flutuações no recebimento de biodiesel bem como de seu respectivo preço.

Os produtos, quando têm seus preços reduzidos de forma relativamente alta (acima de 30%), resultam no surgimento de um fluxo de caixa negativo. No entanto, existe uma margem de segurança confiável na qual ainda se alcança lucro.

Capítulo 7 – Conclusões

O cenário energético mundial atual comprova a necessidade urgente de substituição de fontes de energia oriundas do petróleo por outras que sejam renováveis e não poluentes. Esta premissa é fundamental para a manutenção das condições ideais de vida no planeta. Neste contexto, o biodiesel figura como um dos combustíveis com maior potencial de crescimento e o investimento em desenvolvimento de tecnologias com o mesmo apresenta uma forte tendência de aumento atualmente.

Esta projeção é vista como um nicho de mercado para os próximos anos, onde será possível a absorção de biodiesel por outras indústrias que não sejam exclusivamente produtoras de combustíveis. Ácidos graxos de cadeia longa podem ser obtidos através de reações de hidrólise com o biodiesel e possuem alto valor agregado sendo, portanto, o produto objetivado em uma planta processadora do biocombustível.

A verificação da viabilidade técnica desta indústria foi feita em um ambiente de simulação, onde as operações unitárias do processo foram selecionadas e inúmeros testes foram feitos com o objetivo de se maximizar a conversão do biodiesel em ácidos graxos e a posterior separação de substâncias não-reagidas e produtos.

Para a simulação do processo, foi necessário estimar propriedades físico-químicas de diversos componentes presentes no processo e indisponíveis na base de dados do simulador (UNISIM Design). Para tal, utilizou-se métodos de contribuição de grupos que se mostraram adequados e consonantes com os dados experimentais existentes. Por fim, concluiu-se que o processo é viável tecnicamente, isto é, a hidrólise e fracionamento dos produtos é passível de ser realizada.

Após esta etapa, a viabilidade econômica foi avaliada a partir de métodos de estimativa dos custos de investimento e de operação, CAPEX e OPEX, durante um horizonte de tempo de funcionamento escolhido de *12 anos*. Os custos referentes aos equipamentos foram calculados, e assim como o de utilidades. O procedimento requereu dimensionamento dos principais equipamentos do processo. Desta forma, concluiu-se que a planta de produção de ácidos graxos a partir de biodiesel é também

viável economicamente e apresenta uma taxa interna de retorno de aproximadamente 4 anos após o início do investimento.

No entanto, devido às incertezas existentes com relação aos preços encontrados, tanto das matérias-primas como dos produtos, realizou-se análise de sensibilidade em relação às substâncias mais relevantes no cenário da planta. O resultado da análise mostrou que o próprio biodiesel é o composto mais sensível a variações em relação ao preço inicialmente estipulado.

Desta forma, conclui-se que o caráter multi-propósito apresentado pela planta é extremamente pertinente, ou seja, sua capacidade de produzir outros tipos de biodiesel diferente daquele que é processado, além de ácidos graxos. Em um cenário onde o escoamento de biodiesel para outras indústrias pode ser dificultado por barreiras políticas e econômicas e no qual o preço do mesmo se mostra relativamente sensível à viabilidade econômica do projeto, esta característica se faz fundamental.

Inúmeras diretrizes foram testadas com o objetivo de se alcançar uma máxima eficiência nos processos existentes. Entretanto, é sugerida como recomendação futura a integração energética dos equipamentos presentes. Mesmo com o fluxo de caixa positivo ao longo dos anos, este estudo alcançaria resultados ainda mais significativos.

Portanto, pode-se concluir que, mesmo com a viabilidade técnica e econômica comprovadas pelas análises feitas, devem-se aprofundar ambos os estudos já que a inovação inerente a este trabalho possibilita um universo ainda extenso de otimizações que podem garantir resultados mais concretos e realistas futuramente.

Capítulo 8 – Referências Bibliográficas

ALICEWEB, Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso em: 19 out. 2011.

ANP, Dados Estatísticos Mensais.

Disponível em:

<<http://www.anp.gov.br/?pg=58033&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1318630957563>>. Acesso em: 29 ago. 2011.

ANUÁRIOS, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Disponível em:

<<http://www.anp.gov.br/?pg=57890>>. Acesso em: 12 set. 2011.

BEEHARRY, NEIL; *et al.* Linoleic acid and antioxidants protect against DNA damage and apoptosis induced by palmitic acid, *Mutation Research*, v. 530, n. 1-2, p.27-28, 2003.

BIODIESEL, Disponível em: <http://www.infomoney.com.br/busca/noticia/2119900-brasil+ecodiesel+vende+mil+biodiesel+22_+leilao+anp>. Acesso em: 27 set. 2011.

CAMPBELL, J.M. Gas Conditioning and Processing. Pennwell Corp, 2001. Volume 2.

CAPCOST, R. Turton. Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes (CD-ROM incluído). Boston: Prentice Hall, 2009. 1068 p.

CEPCI, Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/59382271/CEPCI-2011>>. Acesso em 29 set. 2011.

CERIANI, ROBERTA; MEIRELLES, ANTONIO J.A. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems, *Fluid Phase Equilibria*, v. 215, n. 2, p. 227-236, 2004.

CONSTANTINOU, L., GANI, R., O'CONNELL, J. Estimation of the acentric factor e the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method, *Fluid Phase Equilibria*, v. 103, p. 11-22, 1995.

DOWJONES, FRED® Economic Data.

Disponível em:

<<http://research.stlouisfed.org/fred2/graph/?id=OILPRICE>>. Acesso em: 12 out. 2011.

LIMA FILHO, D.O.; *et al.* Mercado do biodiesel: um panorama mundial. Revista Espacios, v. 29, n.1, 2008.

Disponível em:

<<http://www.revistaespacios.com/a08v29n01/08290101.html>>. Acesso em: 14 out. 2011.

MARGOLIS, Nancy, *etl al.* Industrial Water Use and Its Energy Implications, *U.S. Department of Energy*.

Disponível em:

<http://www1.eere.energy.gov/industry/steel/pdfs/water_use_rpt.pdf>. Acesso em: 24 out. 2011.

MARRERO, JORGE; GANI, RAFIQL. Group-contribution based estimation of pure component properties, *Fluid Phase Equilibria*, v. 183-184, p. 183-208, 2001.

NASH, A Gardner Denver Product, *Steam Jet Hybrid Systems in the Chemical Industry*.

Disponível em: <<http://www.gdnash.com/SJejectors.aspx>>. Acesso em: 31 out. 2011.

PRETSCH, THORSTEN; MÜLLER, WERNER W. Shape memory poly(ester urethane) with improved hydrolytic stability, *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 5, p. 880-888, 2010.

SADRAMELI, S.M.; *et al.* Prediction of higher heating values for saturated fatty acids from their physical properties, *Fuel* v. 87, n. 10-11, p. 1776-1780, ago. 2008.

SAVAGE, PHILLIP E. *et al.* Modeling Hydrolysis and Esterification Kinetics for Biofuel Processes, *Industrial and Engineering Chemical Research*, v.50, n.6, p. 3206–3211, 2011.

SCHILDHAUER, T.J.,*et al.* Zeolite BEA catalysed esterification of hexanoic acid with 1-octanol: Kinetics, side reactions and the role of water, *Applied Catalysis A: General*, v. 358, n. 1, p. 141-145, 2009.

SIHI

Disponível em:

<http://www.shipumps.com/page,shop.product_details/flypage,shop.flypage/product_id,18/category_id,7/option,com_virtuemart/Itemid,66.html>. Acesso em: 29 out. 2011.

SINGH, S.P.; SINGH, DIPTI. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.14, n. 1 , p.200-216, 2010.

TRESCHOW, A.P. *et al.* Novel anti-inflammatory ω -3 PUFAs from the New Zealand green-lipped mussel, *Perna canaliculus*, *Comparative Biochemistry and Physiology*, v. 147, n. 4, p. 645-656, ago. 2007.

TURTON, R. Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes. Boston: Prentice Hall, 2009. 1068 p.