



Avaliação Econômica da Produção de Biodiesel a Partir de Óleo de Pinhão Manso

**Arijuna Marques Costa
Flavia Pellegrini Naice
Patrícia Lopes de Moura Conceição**

Projeto Final de Curso

**Orientadores
Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.
Joana Lopes Borges, M. Sc.**

Março de 2013

AVALIAÇÃO ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO

Arijuna Marques Costa
Flavia Pellegrini Naice
Patrícia Lopes de Moura Conceição

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

Aprovado por:

Andréa Medeiros Salgado. D.Sc.

Reinaldo Coelho Mirre. D.Sc.

Priscila Seeberger de Mattos Abreu. M.Sc.

Orientado por:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Joana Lopes Borges, M. Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Março de 2013

Ficha Catalográfica

Costa, Arijuna Marques.

Naice, Flavia Pellegrini.

Conceição, Patrícia L. de Moura.

Avaliação econômica da produção de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso/ Arijuna Marques Costa, Flavia Pellegrini Naice e Patrícia Lopes de Moura. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

viii, 50 p.; il.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Joana Lopes Borges

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. Simulação. 4. Monografia (Graduação - UFRJ/ EQ). 5. Prof. Luiz Fernando Pellegrini Pessoa e Joana Lopes Borges. I. Avaliação econômica da produção de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos nossos pais, familiares e amigos pelo apoio emocional, incentivo e pela paciência infinita não somente durante a realização desse trabalho, mas também por toda nossa jornada no curso de graduação.

Agradecemos também aos professores que nos doaram seus conhecimentos e graças a eles estamos hoje fechando um ciclo em nossas vidas.

Não podemos deixar de agradecer à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, sonho de muitos que aqui não estão, onde passamos por dificuldades diversas, mas também ganhamos muitos amigos, nos divertimos, rimos, choramos, mas no fim, tudo valeu a pena, porque o conhecimento que adquirimos aqui foi, com certeza, a maior recompensa de todas. Mesmo com tantas adversidades, ao olharmos para trás sentimos orgulho de hoje estarmos concluindo nosso curso de graduação.

Agradecimentos especiais ao prof. Fernando Luiz Pellegrini por estar sempre pronto a nos ajudar e disponibilizar tempo para as dúvidas, Joana Borges, ao prof. Eduardo Mach, Bernadete Delgado, Gean Rocha e Genecy Rezende pelos conselhos, apoio e dicas.

Resumo do projeto final de curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

AVALIAÇÃO ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO

Arijuna Marques Costa
Flavia Pellegrini Naice
Patrícia Lopes de Moura Conceição

Março, 2013

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.
Joana Lopes Borges, M. Sc.

Na busca por fontes de energia renováveis e menos agressivas ao meio ambiente, o biodiesel tornou-se alvo de inúmeros estudos. O biodiesel é produzido a partir de matérias-primas como óleos vegetais e gordura animal. No Brasil, a principal matéria-prima utilizada é o óleo de soja, porém o país dispõe de diversos outros tipos de oleaginosas que podem ser utilizadas como matéria-prima para a produção do biodiesel. Uma dessas oleaginosas que vem ganhando bastante atenção é a espécie *Jatropha curcas* (pinhão manso).

O objetivo desse projeto é avaliar economicamente a produção de biodiesel a partir do óleo do pinhão manso. A construção do processo, a caracterização das correntes de alimentação, os critérios de operacionalidade, a obtenção de resultados e demais fatores foram efetuados utilizando o software de simulação Unisim Design Suite r400. Duas etapas consecutivas foram propostas para se alcançar um biodiesel de qualidade: uma etapa prévia de remoção dos ácidos graxos livres presentes no pinhão manso e a etapa de transesterificação alcalina, utilizando hidróxido de sódio como catalisador, a fim de se obter o biodiesel.

Sendo a planta viável tecnologicamente, uma avaliação econômica foi estudada usando o software computacional CAPCOST. Os resultados obtidos na avaliação econômica mostram que a produção de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso é viável economicamente e que os preços de compra do óleo e de venda do biodiesel são as variáveis críticas que ditam a viabilidade da planta.

SUMÁRIO

1. Introdução	9
1.1. Objetivos do trabalho.....	11
2. Biodiesel	13
2.1. Matérias-primas.....	15
2.2. Etapas do processo produtivo.....	17
3. Produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso.....	20
3.1. Óleo de <i>Jatropha curcas</i> como matéria-prima.....	20
3.2. Transesterificação alcalina homogênea do óleo de pinhão manso	23
3.2.1. Esterificação Ácida – Etapa de pré-tratamento.....	25
3.2.2. Transesterificação alcalina homogênea	26
4. Simulação da produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso	30
4.1. Componentes do Processo	30
4.2. Projeto de processo.....	31
5. Avaliação Econômica	36
5.1. Equações de custo dos equipamentos utilizadas no programa CAPCOST.....	37
5.2. Metodologia	39
5.3. Avaliação Econômica	41
6. Conclusão	46
7. Referências Bibliográficas	46
Apêndice 1 – Dimensões e condições operacionais dos equipamentos da planta industrial simulada	51
Apêndice 2 – Custo de investimento e custo de módulo dos equipamentos envolvidos no processo.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais Entradas e Saídas da Utilização da Biomassa.....	10
Figura 2 - Evolução da produção de biodiesel B100 - 2005-2011. fonte:	14
Figura 3 - Fluxograma Simplificado Do Processo Industrial De Biodiesel Via Catálise Básica	9 Erro! Indicador não definido.
Figura 4 - Reação de esterificação.....	25
Figura 5 - Transesterificação de triglicerídeos com álcool.....	27
Figura 6 - Processo de produção de biodiel a partir de uam etapa de esterificação seguida da etapa de transesterificação.....	35
Figura 7 - Planilha exibida no capcost para adicionar os equipamentos	39
Figura 8 - Planilha <i>com summary</i> exibida no capcost	31
Figura 9 - Gráfico do fluxo de caixa do projeto	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns ácidos graxos presentes nos óleos vegetais e suas estruturas químicas, fórmulas e pesos moleculares.....	15
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens das rotas metélica e etélica	16
Tabela 3 - Propriedades Físico-Químicas do Óleo de <i>J. curcas</i>	21
Tabela 4 - Acidez de diferentes óleos vegetais.	22
Tabela 5 - Composição dos Ácidos Graxos do óleo de <i>J. curcas</i>	22
Tabela 6 - Condições de operação e composições molares das principais correntes de processo	33
Tabela 7 - Custos considerados para os materiais	40
Tabela 8 - Despesas e receitas brutas.....	42
Tabela 9 - Resultado da análise de sensibilidade	44

1. INTRODUÇÃO

A maior parte de toda energia consumida no mundo é proveniente de combustíveis fósseis tais como o petróleo e o gás natural. No cenário atual de aumento de preços do petróleo e do elevado custo ambiental envolvido na produção e na combustão do petróleo e seus derivados, somado ao fato de os combustíveis fósseis se tratarem de fontes finitas, a energia renovável ganha cada vez mais força como solução para a demanda energética mundial e a procura por novas formas de energia alternativa ao petróleo tem se intensificado.

Diante do desafio de substituir o petróleo como recurso energético e atender às questões de desenvolvimento sustentável, a biomassa se apresenta como uma alternativa viável frente aos combustíveis fósseis, já que é um material rico em carbono. Biomassa refere-se, em uma definição mais generalizada, a qualquer tipo de matéria orgânica oriunda de fontes vegetais ou animais, ou de seus processos de transformação naturais ou artificiais (PEREIRA JR, 2007). É constituída de produtos que têm origem direta ou indireta do processo de fotossíntese e, por essa razão, são formadas periodicamente, e sua produção não está limitada ao tempo, portanto são produtos renováveis. No mundo todo – inclusive no Brasil - existe uma gama enorme de matérias-primas renováveis que podem ser utilizadas para fins energéticos e, diante dessa proposta, emerge o conceito de biorrefinaria: uma unidade industrial capaz de converter biomassa em produtos e materiais químicos, biocombustíveis (como o bioetanol e o biodiesel), energia e insumos químicos através de uma combinação de tecnologia e processos. A Figura 1 apresenta um esquema do ciclo de utilização da biomassa como recurso energético e os principais estágios da tecnologia da biomassa.

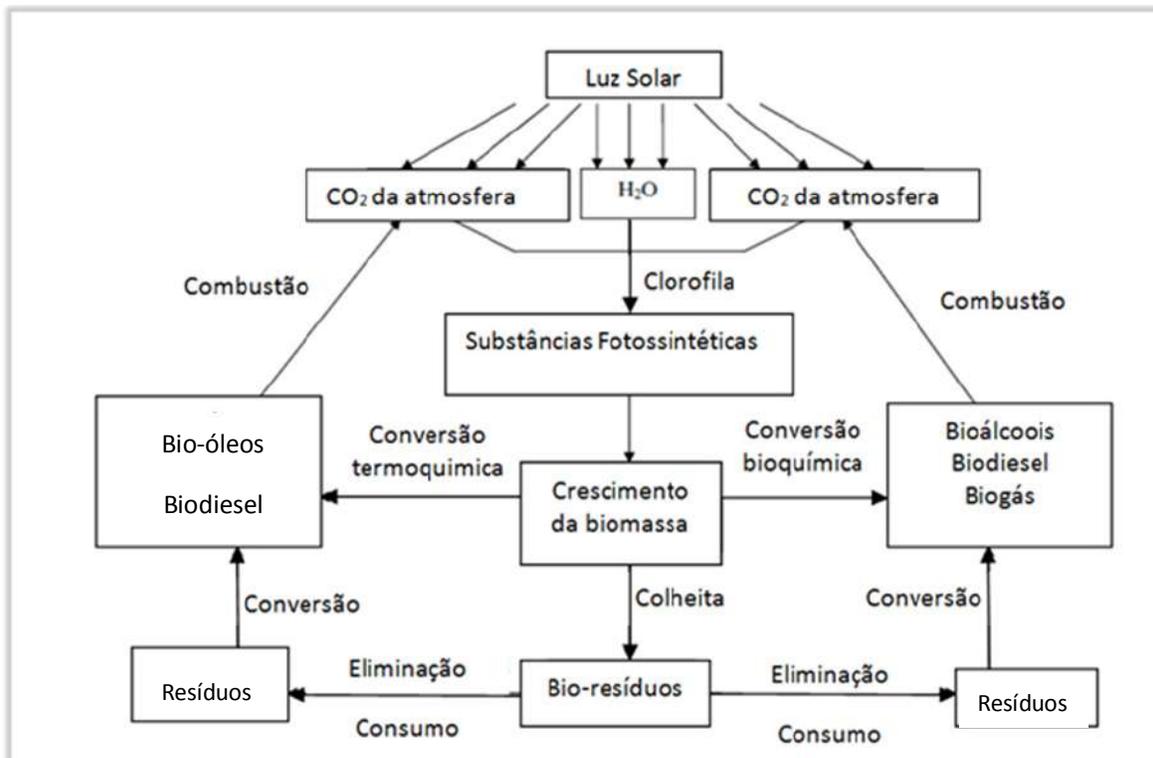


FIGURA 1- PRINCIPAIS ENTRADAS E SAÍDAS DA UTILIZAÇÃO DA BIOMASSA.
 Fonte: Adaptado de DEMIRBAS (2009)

Inseridos nesse contexto de energias renováveis encontram-se os biocombustíveis. Os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regularmento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (Lei nº 11.097/2005). Os principais biocombustíveis líquidos utilizados no Brasil são o etanol, produzido a partir da cana-de-açúcar, e o biodiesel.

Após o primeiro choque (elevação substancial dos preços internacionais do barril de petróleo pelos membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo – OPEP) do petróleo em 1973, novas formas alternativas de combustível começaram a ser testadas em todo o mundo. No Brasil, já havia estudos para a utilização de álcool hidratado como combustível alternativo e álcool anidro em mistura com gasolina. Em 1975, o governo brasileiro deu início ao Programa Brasileiro de Etanol, o Pró-Álcool, com o propósito de desenvolver o uso do etanol como combustível. Ele poderia ser utilizado para substituir o *methyl tert-butyl ether* (MTBE) da gasolina ou utilizado na forma pura como combustível automotivo. Em 2004, foi criado Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que tem como objetivo a implementação da produção e uso de biodiesel no Brasil. A principal diretriz do programa é construir um modelo de energia sustentável, a partir da produção e uso do biodiesel obtido de

diversas fontes oleaginosas, que promova a inclusão social, garantindo preços competitivos, produto de qualidade e abastecimento (FERREIRA, 2006, BRAGA, 2012).

A introdução do biodiesel na matriz energética nacional ocorreu por meio da Lei 11.097/05. Ficou definido que o biodiesel é o *biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil*. Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, preferencialmente ésteres metílicos e etílicos, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, que pode ser utilizado diretamente em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel) (TAPANES, 2008). É um produto biodegradável, atóxico, renovável, com excelente capacidade lubrificante e contribui menos para o aquecimento global se comparado aos combustíveis fósseis, uma vez que a quantidade de CO₂ liberado por sua queima é menor.

No Brasil existe uma grande variedade de sementes oleaginosas que podem ser usadas para a produção de biodiesel. Diferentemente de outros países, a política brasileira é baseada na produção regional do biodiesel, usando tecnologias e as matérias-primas mais apropriadas de cada região. Diversas espécies de oleaginosas encontradas no Brasil são utilizadas como fonte para a produção de biodiesel, como, por exemplo: dendê, palma, mamona, soja e girassol. Uma outra espécie de oleaginosa que vem sendo estudada por diversos autores é a *Jatropha curcas*, conhecida popularmente como pinhão manso. As sementes dessa espécie possuem alto teor de óleo (31,6% p/p) e muitos países, incluindo o Brasil, já propõem o uso dessa matéria-prima em seus programas de biodiesel.

O presente trabalho faz parte desse contexto de energias renováveis e sustentabilidade, uma vez que tem como proposta o estudo da viabilidade técnica e econômica de uma planta industrial capaz de produzir biodiesel a partir do óleo do pinhão manso, de forma a atender às especificações estabelecidas pela Portaria ANP nº 255 de 2003 (ANEXO A1).

1.1. OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo do presente trabalho é propor um fluxograma conceitual da produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso, obter a viabilidade técnica do processo de

transesterificação alcalina homogênea do óleo de *J. curcas* L e avaliar economicamente o processo de produção de biodiesel a partir dessa oleaginosa. A avaliação econômica foi realizada no programa computacional CAPCOST, desenvolvido por Turton e colaboradores (2012), que considera além dos custos com equipamentos e utilidades, diversos outros fatores que influenciar direta ou indiretamente no custo total de uma planta industrial.

Nos capítulos seguintes desse trabalho é apresentado um panorama da produção de biodiesel no Brasil; as etapas envolvidas no processo industrial; a revisão bibliográfica encontra-se nos capítulos de apresentação do óleo de *J. curcas* e o processo de obtenção de biodiesel a partir de oleaginosas com alto teor de ácidos graxos. No Capítulo 4 encontra-se a simulação no software Unisim Design Suite R400 e, no capítulo seguinte, a avaliação econômica do processo produtivo realizada no CAPCOST. No último capítulo são apresentadas as conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

2. BIODIESEL

Antes mesmo da crise energética de 1973, a utilização de óleos vegetais e gorduras animais na produção de biocombustíveis já era investigada e, no início da década 1980, o interesse em se produzir combustíveis alternativos ao petróleo ganhou bastante força, levando diversas nações do mundo a incluírem a utilização de biodiesel como combustível automotivo. Atualmente, sabe-se que o biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes fontes, incluindo os óleos vegetais, gordura animal, óleos advindos de frituras e a borra gerada do refino dos óleos vegetais. Geralmente, fatores tais como a geografia, o clima e os aspectos econômicos determinam qual óleo vegetal possui potencial interesse para a produção do biodiesel.

Para designar uma mistura contendo biodiesel, utiliza-se a nomenclatura BX para identificar a concentração de biodiesel na mistura, onde a letra B refere-se a “*blending*” e X a concentração de biodiesel presente na mistura. Assim, por exemplo. B2, B20 e B100 são combustíveis em concentração de 2%, 20% e 100% (em volume) de biodiesel, respectivamente. Desde 2010, o óleo diesel comercializado em todo território nacional deve conter obrigatoriamente 5%, em volume, de biodiesel (MENDES e COSTA, 2009).

O mercado de biodiesel encontra-se em ascensão no Brasil. Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2011, a produção de biodiesel aumentou 11,5%, enquanto a capacidade nominal da indústria alcançou expansão de 16%, registrando uma produção de biodiesel B100 de 6,8 milhões de m³. Nesse mesmo ano, os principais estados produtores foram Goiás, Rio Grande do Sul, Ceará, Bahia e Minas Gerais. O óleo de soja foi a principal matéria-prima para a produção de biodiesel B100, equivalente a 81,2% do total, com um consumo 9,6% maior em relação ao ano de 2010. A segunda matéria-prima mais utilizada foi a gordura animal, seguida pelo óleo de algodão. A Figura 2 apresenta a evolução da produção de biodiesel B100 no período de 2005 a 2011.

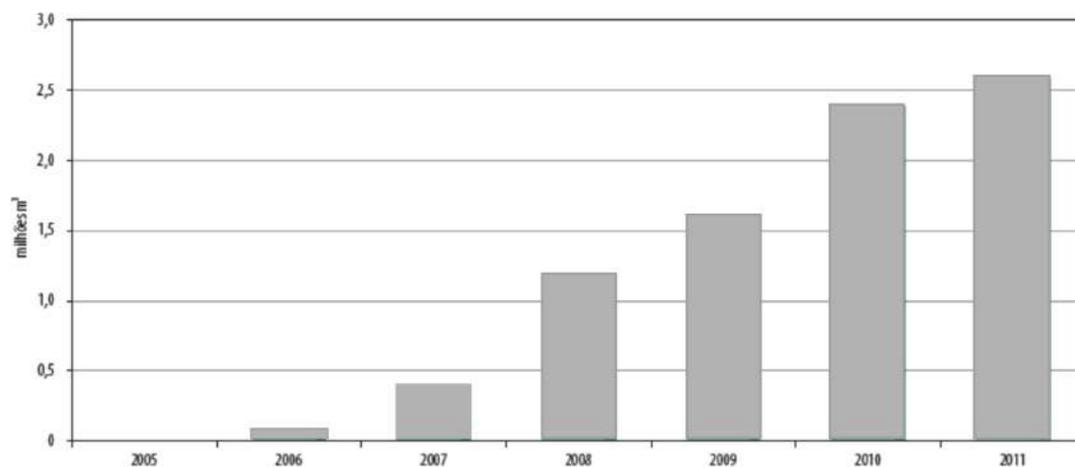


FIGURA 2 - EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL B100 - 2005-2011. FONTE: ANP

Com relação as suas propriedades físico-químicas, o biodiesel apresenta vantagens frente ao diesel de petróleo, tais como: maior ponto de fulgor (temperatura mínima na qual a mistura combustível-ar torna-se inflamável) o que contribui com uma maior segurança no transporte, armazenamento e manuseio; alto número de cetano (que descreve a qualidade de ignição) e, portanto, alto poder de ignição e combustão dentro do motor. Dentre os aspectos econômicos e sociais, a produção de biodiesel reduz a necessidade de importação de petróleo e possibilita a geração de empregos no setor primário, devido à geração de empregos no cultivo de oleaginosas.

Entretanto, as desvantagens da utilização direta de óleos vegetais como combustíveis são: alta viscosidade, que pode levar ao entupimento dos bicos injetores e redução da lubrificação dos motores automotivos, baixa volatilidade, reatividade das cadeias insaturadas, deterioração e polimerização dos ácidos graxos poli-insaturados devido à oxidação durante o período de estocagem. O uso de óleos vegetais pode acarretar uma produção intensiva da matéria-prima, levando a um esgotamento da capacidade do solo e a demanda por óleos vegetais pode levar, devido à concorrência, a um aumento nos preços dos alimentos. Além disso, a reação para obtenção de biodiesel gera também uma grande quantidade de glicerina, um sub-produto que deve ser purificado para poder ter potencial de comercialização.

Neste capítulo são citadas as principais matérias-primas envolvidas na produção de biodiesel e as etapas do processo produtivo para sua obtenção.

2.1. MATÉRIAS-PRIMAS

Óleos e gorduras (ou triglicerídeos) são substâncias hidrofóbicas, insolúveis em água e constituídas de um mol de glicerol e três moles de ácidos graxos. As cadeias químicas dos ácidos graxos variam em comprimento e número de ligações insaturadas. A Tabela 1 exemplifica alguns ácidos graxos normalmente encontrados nos óleos vegetais.

TABELA 1 - ALGUNS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NOS ÓLEOS VEGETAIS E SUAS ESTRUTURAS QUÍMICAS, FÓRMULAS E PESOS MOLECULARES.

Ácido Graxo (Nome Trivial)	Fórmula Condensada	Fórmula	Massa Molecular
Ácido Palmítico	R-(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.428
Ácido Esteárico	R-(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.481
Ácido Oléico	R-(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -CH ₃	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.465
Ácido Linoléico	R-(CH ₂) ₇ -CH=CH-CH ₂ - CH=CH-(CH ₂) ₄ -CH ₃	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.450

Fonte: Adaptado de KNOTHE *et al.* (2002 -2004)

Os óleos vegetais se apresentam como uma das matérias-primas renováveis mais promissoras para a produção de biodiesel devido aos benefícios ambientais, à biodegradabilidade, à pronta disponibilidade, à elevada capacidade calorífica (cerca de 88% do diesel de petróleo) e às baixas concentrações de enxofre (o que proporciona uma combustão do biodiesel mais limpa, sem formação de gases SO_x que provocam a formação de chuva ácida) e aos compostos aromáticos (que formam os compostos cancerígenos – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos).

Além da alta viscosidade e baixa volatilidade, os óleos vegetais normalmente contêm ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis, água e outras impurezas e, por conta disso, o óleo não pode ser usado diretamente como combustível. Para superar esse obstáculo, o óleo vegetal deve passar por pequenas modificações químicas através de alguns procedimentos, tais como: mistura dos óleos vegetais ao diesel de petróleo, pirólise, esterificação, micro-emulsões e transesterificação, sendo esse último o procedimento mais aplicado na indústria. Processos por via supercrítica e micro-ondas são exemplos de rotas alternativas que vêm sendo pesquisadas.

Metanol e etanol são os álcoois utilizados mais frequentemente nas reações de obtenção de biodiesel, sendo que a utilização do metanol normalmente é preferida devido a fatores econômicos e suas propriedades físicas-químicas. De fato, o metanol é mais barato que o etanol e sua cadeia é curta e polar – o que facilita a separação entre os ésteres e o glicerol – porém, é um produto tóxico, altamente inflamável e, mesmo podendo ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil. No Brasil, apesar de uma produção alcooleira já consolidada, os custos de produção de biodiesel etílico podem ser até 100% maiores que o metílico (COSTA, 2006). A Tabela 2 apresenta a principais vantagens e desvantagens da utilização do metanol ou do etanol como álcoois reacionais nas reações de obtenção do biodiesel.

TABELA 2- VANTAGENS E DESVANTAGENS DAS ROTAS METÍLICA E ETÍLICA

	Metanol	Etanol
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> ○ Consumo é cerca de 45% menor que o de etanol anidro. ○ Normalmente, o preço do metanol é inferior ao preço do etanol ○ É mais reativo ○ Para uma mesma taxa de conversão e mesmas condições operacionais, o tempo de reação utilizando metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol ○ Menor consumo de energia e utilidades ○ Os equipamentos de processo são cerca de 1/4 do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Produção alcooleira já consolidada ○ Biodiesel produzido possui maior índice de cetano e maior lubrificidade ○ Quando feito a partir de biomassa, produz um biocombustível 100% renovável ○ Gera mais ocupação e renda no meio rural ○ Gera mais economias nas divisas ○ Menor risco de incêndios
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> ○ É tradicionalmente um produto fóssil ○ É bastante tóxico ○ Maior risco de incêndios ○ Logística controlada pela Polícia Federal ○ Pequena capacidade produtiva brasileira. 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação. ○ Formação de azeótropo com a água, requerendo maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos para a etapa de desidratação.

Fonte: COSTA (2006). PARENTE (2003)

Os processos de transesterificação utilizam, além do óleo vegetal e do álcool reacional, um catalisador na reação, que pode ser do tipo ácido, alcalino ou enzimático. Os detalhes sobre as vantagens e desvantagens da aplicação de cada tipo de catalisador encontram-se na Seção 3.2 desse trabalho.

2.2. ETAPAS DO PROCESSO PRODUTIVO

A Figura 3 apresenta um fluxograma simplificado do processo industrial de produção de biodiesel via transesterificação alcalina utilizando metanol como álcool reacional. Nele se observa as principais fases operacionais do processo produtivo. A descrição da etapa de transesterificação está no capítulo seguinte.

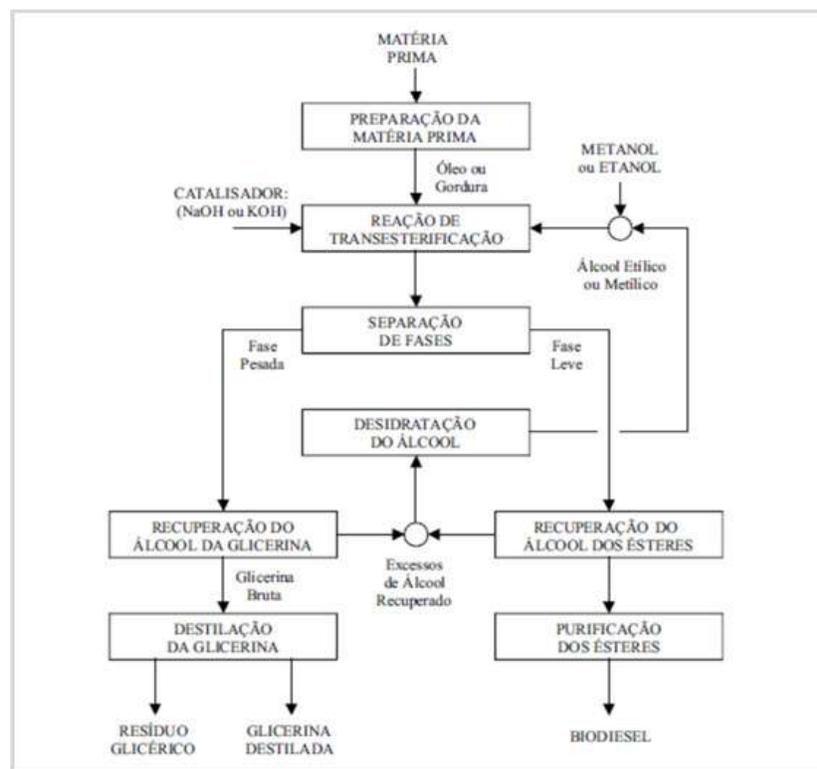


FIGURA 3 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO INDUSTRIAL DE BODIESEL VIA CATÁLISE BÁSICA

Fonte: PARENTE (2003)

a) Preparação da Matéria-Prima

A fim de se obter uma alta taxa de conversão na etapa de transesterificação, o óleo utilizado deve conter um mínimo de umidade e acidez. Conforme será discutido posteriormente nesse trabalho, os processos que utilizam matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres

diretamente na etapa reacional possuem conversão bastante reduzida. A opção por determinado tipo de tratamento depende das características do óleo ou gordura utilizados no processo.

b) Separação das fases

Após a etapa de transesterificação, o produto reacional é constituído de uma mistura de ésteres, glicerina, catalisador, álcool e tri-, di- e monoglicerídeos. Existe a formação de duas fases em equilíbrio. A fase menos densa é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos (dependendo da natureza do álcool racional utilizado), excesso de álcool não-reagido e outras impurezas. A fase mais densa é constituída de glicerina bruta além dos excessos dos reagentes.

O processo de separação é baseado no fato de que os ésteres e a glicerina são pouco solúveis entre si e suas densidades são bastante diferentes formando, portanto, duas fases. Estas fases, usualmente, são separadas por decantação ou centrifugação (KNOTHE *et al*, 2005).

A lavagem do biodiesel com água destilada tem por objetivo remover os resíduos de catalisador, metanol, glicerina e os sabões que podem eventualmente terem sido formados na etapa reacional. Segundo Lee e colaboradores (2010), a distribuição de metanol na fase aquosa é mais favorecida que a distribuição na fase orgânica, portanto uma fração de metanol é carregada pela água de lavagem. A utilização de água quente (50 – 60°C) previne a precipitação dos ésteres de ácidos graxos saturados e ajuda a retardar a formação de emulsões.

A densidade do glicerol depende da quantidade de água, metanol e catalisador. A maioria dos processos de biodiesel utiliza a agitação, pelo menos no início da reação, para promover a mistura homogênea do álcool com o óleo, no entanto, se a agitação continuar por todo o processo, o glicerol pode se dispersar em gotículas muito finas por toda mistura. Caso isso ocorra, será necessário de uma a várias horas de repouso para as gotículas se reagruparem novamente. Por essa razão, a agitação deve ser reduzida à medida que a reação avança, com a finalidade de reduzir o tempo necessário para separação das fases.

c) Recuperação do álcool

Água, álcool e glicerina são os principais componentes da fase pesada. A separação pode ser feita por evaporação, eliminando da glicerina bruta o álcool e a água que são os mais voláteis.

A mistura água e álcool obtida no condensador será desidratada através de destilação. No caso do metanol, a destilação é simples e fácil de ser conduzida, pois a volatilidade da água e do metanol são muito distintas.

d) Purificação da glicerina

A glicerina é purificada através de destilação, resultando em uma fração de glicerina límpida e transparente que pode ser comercializada e outra fração de glicerina residual que contém de 10 a 15 % em peso de glicerina bruta. A remoção do metanol pode ser realizada por um processo flash a vácuo ou outro tipo de evaporador (KNOTHE, 2005)

A escolha das operações unitárias envolvidas em cada fase está relacionada com o tipo de matéria-prima utilizada, a tecnologia empregada e aos fatores de custo. Nos capítulos seguintes serão apresentadas diferentes alternativas de procedimento para obter biodiesel a partir de oleaginosas com alto teor de acidez.

3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO

No Brasil, devido ao seu extenso território e condições climáticas vantajosas, existe a possibilidade de utilização de diversos tipos de oleaginosas para a produção de biodiesel, a exemplo da mamona, soja, dendê e outras espécies da flora nacional. Entre estas espécies pode-se citar o pinhão manso, uma oleaginosa bastante promissora encontrada principalmente no sudeste, no centro-oeste e no nordeste do país.

3.1. ÓLEO DE *JATROPHA CURCAS* COMO MATÉRIA-PRIMA

A espécie *Jatropha curcas* L., popularmente conhecida com pinhão manso, pertence à família *Euphorbiaceae*, a mesma da mamona e da mandioca. *Jatropha* é um gênero que possui mais de 70 espécies, tais como *Jatropha pohliana*, *Jatropha gossypifolia* e *Jatropha curcas*. Apesar de essas espécies serem nativas da América do Sul, especialmente no Brasil, elas são comumente encontradas e utilizadas na maior parte das regiões tropicais e subtropicais do mundo. Algumas propriedades da planta, incluindo o fato de o fruto não ser utilizado como alimento, rápido crescimento, fácil propagação, ampla utilidade, resistência à insolação e às diversas pragas e doenças, possibilitaram a disseminação para outras regiões. Portanto, essas espécies vêm ganhando bastante atenção dos pesquisadores e são culturas com grande potencial para produção de biodiesel e outros usos industriais (OLIVEIRA, 2009).

Os rendimentos das sementes por pé de pinhão manso dependem das características da locação (índice pluviométrico, tipo e fertilidade do solo), genética, idade da planta e administração da plantação (métodos de propagação, espaçamento, irrigação etc) (ACHTEN *et al.*, 2008). O óleo obtido a partir das sementes de pinhão manso pode ser convertido em biodiesel. A torta prensada pode ser utilizada como fertilizante e os produtos residuais orgânicos podem ser usados na produção de biogás (CH₄).

O óleo contido nas sementes deve ser extraído (extração mecânica ou química). As principais entradas para esse processo, além das sementes, são a produção e o uso de máquinas, infraestrutura e energia. Os principais produtos da extração são o óleo de pinhão manso e a torta, sendo esta um importante coproduto que, apesar de conter algumas toxinas (principalmente ésteres de forbol) e não poder ser utilizada como forragem, é uma importante fonte de nutrientes orgânicos, podendo ser utilizada como fertilizante e na produção de biogás através de digestão anaeróbia.

Oliveira e colaboradores (2009) realizaram um estudo para avaliar a composição do óleo de pinhão manso a partir de sementes selvagens de *J. curcas* encontradas no centro-oeste do Brasil. O óleo foi extraído quimicamente por n-hexano e foi observado que o teor de óleo (32% em massa) é maior que aqueles normalmente relatados para óleo de soja, algodão e outras fontes de óleo usualmente comercializadas, implicando que o processamento das sementes para obtenção do óleo pode ser econômico. Outras propriedades físico-químicas também foram estudadas e estão indicadas na Tabela 3.

TABELA 3 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE *J. CURCAS*. (OLIVEIRA, 2009)

Teor de óleo (w/w %)	31,6
Poder Calorífico (MJ/kg)	40,31
Acidez (mg KOH/g)	8,45
Umidade (w/w %)	0,052
Cinzas	ND*
Densidade a 15°C (g/cm ³)	0,9215
Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt)	30,686
Carbono Conradson residual (w/w%)	0,5396
Ponto de Fluidez (°C)	-8

*ND: não disponível

Como observado na Tabela 3, foi encontrado um valor de acidez de 8,45 mg KOH/g para o óleo de *J. curcas*. A transesterificação alcalina direta de óleos vegetais com alto valor de acidez leva à formação de sabão e emulsão, reduzindo o rendimento da reação e comprometendo a etapa de purificação do biodiesel. Quando se compara com a acidez de outros óleos vegetais normalmente empregados na produção de biodiesel, nota-se que o óleo do pinhão manso apresenta uma acidez bem elevada (Tabela 4).

TABELA 4 - ACIDEZ DE DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS.

ÓLEO VEGETAL	ACIDEZ (mg KOH/g)
Soja ^(a)	0,052
Linhaça ^(a)	0,067
Dendê ^(a)	0,104
Pinhão manso ^(b)	8,450

(a) Milinsk *et al.* 2008 (b) Oliveira *et al.* 2009

Oliveira e colaboradores (2009) ainda reportaram que na tentativa de transesterificar diretamente o óleo do pinhão manso utilizando hidróxido de sódio como catalisador, foram necessárias três reações consecutivas para se obter biodiesel com mais de 99% de ésteres metílicos, sendo que o rendimento da última reação foi de 68%. Os autores ressaltaram que em todas as etapas ocorreu a formação de emulsões estáveis que dificultaram a recuperação do biodiesel e propuseram a utilização de duas etapas de produção para se obter ésteres metílicos a partir de óleos com alto valor de acidez: uma primeira etapa de esterificação ácida seguida de uma etapa de transesterificação alcalina.

No mesmo estudo também foi avaliada a composição de ácidos graxos do óleo de pinhão manso e foi verificado que essa composição é semelhante (ausência de grupos funcionais nas cadeias alquílicas, tamanho das cadeias alquílicas entre C12 e C18 e grau de instauração na faixa de 40% a 70%) à dos óleos de soja e palma. A Tabela 5 apresenta a composição dos ácidos graxos. As cadeias de ácidos graxos são designadas por dois números (representados entre parênteses na Tabela 5): o primeiro refere-se ao número de átomos de carbono presentes na cadeia e o segundo designa o número de ligações insaturadas da cadeia alquílica.

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NO ÓLEO DE *J. CURCAS*

ÁCIDO GRAXO	%
Ácido Láurico (C12:0)	5,9
Ácido Mirístico (C14:0)	2,7
Ácido Palmítico (C16:0)	13,5
Ácido Esteárico (C18:0)	6,1
Ácido Oléico (C18:1)	21,8
Ácido Linoleico (C18:2)	47,4
Outros	2,7

OLIVEIRA *et. al.* 2009

Santos e colaboradores (2011) verificaram que o teor de óleo na semente, a umidade da semente e a acidez do óleo variam com o estágio de amadurecimento do fruto. Sementes mais maduras apresentam maior teor de óleo, menor acidez e menor umidade quando comparadas às sementes dos frutos verdes. Na análise do óleo dos frutos maduros, foi encontrada uma faixa de acidez de 1,2 – 6,0 mg KOH/g em virtude da alta umidade (20 – 29%) das sementes.

As características e composição do óleo cru de *J. curcas* podem variar bastante de acordo com a procedência da planta, indicando que a qualidade do óleo está diretamente relacionada às formas de cultivo, interação com o ambiente e genética. A presença de ácidos graxos livres e umidade influenciam diretamente no processo de transesterificação alcalina e tornam-se um obstáculo, sendo imperativa uma etapa prévia para remoção da acidez.

3.2. TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA HOMOGÊNEA DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO

Como mencionado no item anterior, a presença de ácidos graxos livres e umidade interfere diretamente na reação de transesterificação, reduzindo o rendimento e dificultando a separação das fases do biodiesel e da glicerina. Os ácidos graxos reagem com o catalisador alcalino levando à formação de sabão. Na reação de saponificação dos ácidos graxos livres, o ácido, na presença de uma base forte, resulta em glicerol e em sabão, este que é uma mistura de sais de ácidos graxos de cadeia longa. Óleos advindos de frituras contêm tipicamente ácidos graxos livres na faixa de 2 – 7%; para a gordura animal a faixa se estende até 30% (KNOTHE *et al*, 2005).

Quando os ácidos graxos livres estão acima de 1%, uma adição extra de catalisador pode ser utilizada, porém essa estratégia gera uma grande quantidade de sabão que dificulta a separação entre a glicerina e o biodiesel. A quantidade máxima aceitável de ácidos graxos livres presentes no óleo para uma reação de transesterificação alcalina é de 1% (KOH, 2011). Portanto, para a utilização de óleos vegetais que contenham alta concentração de ácidos graxos livres, como é o caso do óleo de pinhão manso, é importante converter os ácidos graxos livres em ésteres de ácido graxo. Existem pelos menos quatro métodos de conversão para a obtenção do biodiesel (VAN GERPEN *et al*, 2004).

- i. Método enzimático: a utilização de enzimas como catalisadores possui custo elevado, mas é um método pouco afetado pela água. Catalisadores enzimáticos, como a lipase, são capazes de transesterificar eficientemente os triglicerídeos, tanto em meios aquosos ou não e, além disso, convertem diretamente em biodiesel os óleos e gorduras animais com alto teor de ácidos graxos livres, sem a necessidade de uma etapa prévia de remoção da acidez.
- ii. Glicerólise: essa técnica envolve a adição de glicerol ao óleo e aquecimento a altas temperaturas (200°C). O glicerol reage com os ácidos graxos livres formando mono e diglicerídeos. O óleo passa a ter baixa acidez e poderá seguir para a etapa de transesterificação alcalina. A vantagem dessa técnica é que não é adicionado álcool e a água formada da reação dos ácidos graxos com o glicerol é imediatamente vaporizada.
- iii. Catálise ácida: esse método utiliza um ácido forte como catalisador da reação de esterificação dos ácidos graxos livres e da transesterificação dos triglicerídeos. A reação de esterificação é relativamente rápida (1h), porém a reação de transesterificação é muito lenta (5 - 24h, dependendo da temperatura do processo). Além disso, essa técnica apresenta desvantagens como: alta razão álcool/óleo, e a água resultante da reação permanece na mistura, interrompendo a reação.
- iv. Catálise ácida seguida de catálise alcalina: como a esterificação é um processo relativamente rápido para converter os ácidos graxos livres em ésteres, essa etapa é utilizada como pré-tratamento dos óleos com alta acidez. Assim, é adicionado um catalisador alcalino ao óleo pré-tratado para converter os triglicerídeos em ésteres. A principal desvantagem dessa metodologia é a água gerada na etapa de pré-tratamento, que interrompe a reação antes de ser completada. Pode ser realizada uma operação em múltiplos estágios com adição do álcool reacional a cada estágio até a redução dos ácidos graxos livres. Um outro método consiste em adicionar álcool em excesso de forma que a água formada fique diluída na mistura e não interrompa a reação. Esses dois caminhos (múltiplos estágios e excesso de álcool) exigem um grande gasto de energia para recuperar o álcool do sistema. Uma alternativa com menor gasto de energia é a separação das fases por sedimentação; após algumas horas, a mistura água-álcool aparece no topo e

pode ser removida. Se o teor de ácidos graxos livres continuar acima de 1%, mais álcool é adicionado e o processo é repetido.

Muitos autores (CANAKCI e VAN GERPEN, 2001; MEHER *et al*, 2006; BERCHMANS e HIRATA, 2008; BOJAN e DURAIRAJ, 2012) indicam essa última abordagem para produção de biodiesel a partir de oleaginosas com alto teor de ácidos graxos livres. Para a etapa de esterificação, os parâmetros que influenciam diretamente na conversão dos ésteres e na redução satisfatória dos ácidos graxos livres são: a razão molar álcool/óleo; concentração do catalisador ácido; tempo de reação; temperatura. O óleo vegetal após passar pela etapa de esterificação deve ser desumidificado para seguir para a etapa de transesterificação alcalina.

3.2.1. ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA – ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO

Em uma reação de esterificação (representada na Figura 4), um mol de ácido carboxílico transforma-se diretamente em um mol de éster quando aquecido com um mol de álcool, em meio ácido. O éster é obtido pela substituição da hidroxila (OH-) do ácido por um radical alcoxila (-OR) do álcool, havendo liberação de água. Normalmente, os ácidos utilizados são o ácido sulfúrico concentrado ou o ácido clorídrico anidro. A reação é reversível e, geralmente, quando o equilíbrio é atingido, tanto os reagentes quanto os produtos estão presentes em quantidades consideráveis, pois a reação inversa da esterificação - a hidrólise - também é catalisada pelo ácido.

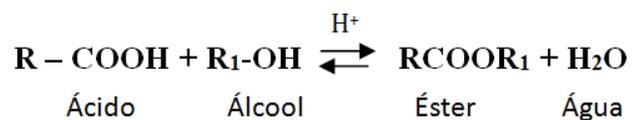


FIGURA 4 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Há significativa redução na conversão em ésteres de ácidos graxos quando uma matéria-prima com alto índice de acidez e umidade é submetida a uma etapa direta de transesterificação, sem antes passar por uma etapa para redução dos ácidos graxos livres. Quando se tenta transesterificar diretamente uma matéria-prima dessa natureza, são requeridas quantidades muito maiores de catalisador e álcool para que a reação possa ocorrer. Esse fato foi verificado por

BERCHMANS e HIRATA (2008) quando submeteu o óleo de *Jatropha curcas* a uma etapa direta de transesterificação e obteve rendimento de ésteres metílicos de 55% utilizando, em relação à massa de óleo, 3,3% (p/p) de hidróxido de sódio e 70% (p/p) de metanol. Comparativamente, sob a mesma condição de temperatura e tempo de reação, o rendimento de ésteres metílicos a partir da transesterificação do óleo de palma e do óleo de coco foi de 80% e 85%, respectivamente, utilizando 1% de hidróxido de sódio e 28% de metanol. Contudo, quando o mesmo óleo de *J. curcas* passou por uma etapa de esterificação utilizando 1% de ácido sulfúrico (em relação a massa de óleo), o rendimento de ésteres metílicos, após a etapa de transesterificação, foi de 90%.

BOJAN e DURAIRAJ (2012), também avaliaram os rendimentos de ésteres metílicos para a etapa de transesterificação alcalina seguida ou não da etapa de esterificação ácida. Para um óleo de pinhão manso que continha inicialmente uma concentração de 8,67% de ácidos graxos livres, o rendimento dos ésteres metílicos foi de 80,5% para o processo de transesterificação direta. Entretanto, esse rendimento aumentou para 93% quando as duas etapas (esterificação e transesterificação) foram realizadas. Conclui-se, portanto, que a etapa de esterificação é uma opção para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres. A mistura de ésteres e triglicerídeos, após a etapa de esterificação, poderá ser utilizada diretamente na reação de transesterificação alcalina posterior.

Como dito anteriormente, durante os processos de esterificação direta dos óleos vegetais com alta acidez, a água deve ser retirada para evitar que a reação seja cessada prematuramente. A água formada pode ser removida por vaporização, sedimentação ou centrifugação da mistura água-álcool. Alguns autores propõem a separação álcool/óleo pré-tratado; a remoção do álcool carrega a água do sistema (KNOTH *et al.* 2005; PARENTE, 2003)

3.2.2. TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA HOMOGÊNEA

Os processos pela rota de transesterificação (ou alcoólise) são os mais amplamente utilizados para o caso de produção a partir de óleos refinados. A transesterificação é a reação química dos triglicerídeos do óleo com um álcool simples para formar ésteres e glicerol. A reação está representada na Figura 5. Um catalisador normalmente é utilizado para aumentar a taxa de reação e o rendimento. Pela estequiometria da reação, para a transesterificação ser completa, são necessários 3 moles de álcool para 1 mol de triglicerídeo mas, na prática, é

utilizado álcool em excesso para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, maximizando o rendimento dos ésteres.

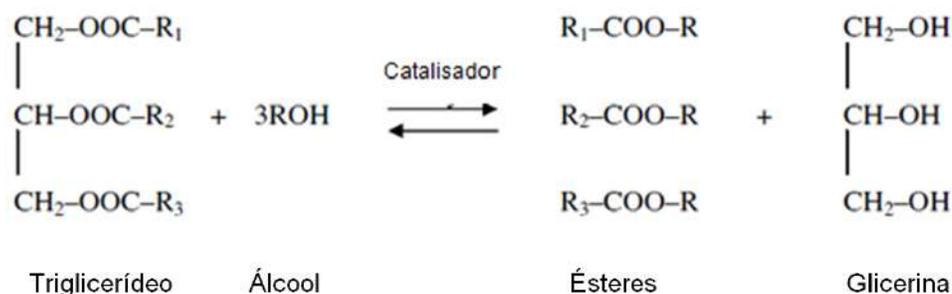


FIGURA 5 - TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS COM ÁLCOOL. R₁, R₂ E R₃ SÃO AS CADEIAS DE ÁCIDO GRAXO. R É O GRUPAMENTO ALQUILA DO ÁLCOOL. FONTE: MORRISON, 1996

A glicerina formada na reação é um produto de valor comercial e possui inúmeras aplicações industriais, tais como na formulação de sabonetes, cremes e shampoos. Contudo, como esse produto normalmente apresenta-se escuro e com resíduos de álcool não reagido e mono-, di- e triglicerídeos e, portanto, uma etapa de purificação deve ser considerada, permitindo que a glicerina possa ser comercializada.

A reação pode ser catalisada por álcalis, ácidos ou enzimas. Os álcalis incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonatos, alcóxidos de sódio e potássio. Ácido sulfúrico e ácido clorídrico estão entre os catalisadores ácidos mais utilizados. As lipases podem ser usadas como biocatalisadores na transesterificação enzimática. Na catálise homogênea, as reações catalisadas por álcalis são muito mais rápidas que as catalisadas por ácidos, observando-se maior rendimento, seletividade e são as mais usadas industrialmente. Catalisadores heterogêneos também podem ser utilizados na etapa de transesterificação. A produção de biodiesel via catálise heterogênea apresenta vantagens como maior facilidade de separação dos produtos no final da reação, redução do volume de efluentes líquidos gerados e não favorecem a formação de sabão durante a reação. Entretanto, normalmente, a catálise heterogênea apresenta rendimentos inferiores aos da catálise homogênea.

Atualmente, a maior parte da produção industrial de biodiesel no mundo é realizada a partir da transesterificação do óleo vegetal por um processo catalítico homogêneo em meio básico. O processo de transesterificação é influenciado por algumas variáveis que dependem das condições usadas para a reação ocorrer. A presença dos ácidos graxos, já comentada, influencia

diretamente nas reações de transesterificação catalisadas por base. Além da acidez e da umidade, outras variáveis que influenciam diretamente no rendimento do biodiesel são descritas a seguir (MEHER *et al*, 2006; TAPANES, 2008; KOH *et al*, 2011).

- i. **Temperatura de reação:** a taxa de reação é fortemente afetada pela temperatura de reação. Altas temperaturas podem reduzir a viscosidade dos óleos, aumentar a taxa de reação e, conseqüentemente, aprimorar o rendimento do biodiesel formado. Entretanto, a temperatura de reação deve ser menor que a temperatura de ebulição do álcool reacional para assegurar que este não seja perdido por vaporização. Além disso, altas temperaturas também favorecem a reação de saponificação, o que compromete o rendimento dos ésteres formados. Dependendo do tipo de óleo, o máximo de rendimento é obtido para temperaturas na faixa de 60 a 80°C.
- ii. **Razão molar álcool/óleo vegetal:** apesar da razão estequiométrica da reação de transesterificação envolver 3 moles de álcool para 1 mol de triglicerídeo, é utilizado excesso de álcool para garantir que o óleo seja completamente convertido em ésteres. Para máximo rendimento dos ésteres, é recomendada uma razão 6:1 ou superior. Altas razões molares álcool/óleo resultam em uma alta conversão dos ésteres para um tempo de reação relativamente rápido, porém a viscosidade dos ésteres metílicos é reduzida conforme se aumenta o volume de metanol (SAHOO e DAS, 2009). A razão molar está diretamente relacionada ao tipo de catalisador utilizado; na catálise ácida é necessária uma razão álcool/óleo muito maior para se obter a mesma conversão da catálise básica, em um mesmo período de tempo.
- iii. **Concentração e tipo do catalisador:** Aumentando a concentração do catalisador, a conversão dos triglicerídeos também aumenta. Concentrações abaixo da concentração ótima do catalisador podem levar à formação de sabão. Os catalisadores homogêneos proporcionam maiores conversões em menor tempo.
Em um estudo experimental da cinética da transesterificação do óleo de pinhão manso, TAPANES (2008) avaliou as diferenças entre as reações alcalinas utilizando metanol e etanol como álcoois reacionais e a influência de diferentes catalisadores na conversão da reação. Uma etapa prévia de tratamento utilizando ácido sulfúrico como catalisador também foi realizada. O resultado do estudo cinético mostrou que a reação com metanol utilizando catalisadores homogêneos básicos é mais rápida que a reação com etanol.

Além disso, a conversão da reação utilizando metanol, para a mesma razão molar álcool/óleo (9:1) e mesma temperatura de reação (50°C), foi maior que a conversão obtida com etanol, independentemente do catalisador.

Observou-se que os rendimentos das reações de transesterificação utilizando alcoóxidos de sódio como catalisadores (metóxido de sódio para a reação com metanol e etilato de sódio para a reação com etanol) são maiores que os alcançados utilizando hidróxido de potássio. Essa mesma conclusão foi obtida por CANAKCI e VAN GERPEN (2001), que utilizaram metóxido de sódio e hidróxido de potássio como catalisadores para transesterificar graxas amarela e marrom.

- iv. **Tempo de reação:** normalmente a taxa de conversão aumenta com o tempo. Para as reações catalisadas por álcalis, o máximo de rendimento de formação de biodiesel é alcançado em 120min ou menos. Tempos muito longos de reação levam à redução dos produtos, pois pode favorecer a reação reversa da transesterificação e, conseqüentemente, favorece a formação de sabão.

- v. **Agitação da mistura:** óleos e gorduras são imiscíveis na solução metanol-NaOH, portanto a mistura é um fator importante para a transesterificação. Uma vez que as duas fases já se encontram misturadas e a reação já foi iniciada, a agitação não é mais necessária.

4. SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO

Este capítulo apresenta todas as considerações que foram utilizadas para a simulação de uma planta de produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso.

O projeto baseia-se na obtenção de biodiesel a partir transesterificação alcalina homogênea do óleo de *Jatropha curcas*, utilizando o metanol como álcool reacional. Uma etapa de pré-tratamento para redução dos ácidos graxos livres foi incluída no projeto, uma vez que a matéria-prima oleaginosa apresenta alta acidez. A composição e as características do óleo foram baseadas nos resultados obtidos por Oliveira *et al* (2009).

Para a etapa de esterificação ácida, foi considerada a razão metanol/óleo de 60% (p/p) e conversão de 99% dos ácidos graxos livres (BERCHMANS e HIRATA, 2008), sendo estes representados pelo ácido linoléico. Já para a etapa de transesterificação, foi considerada uma conversão de 93,12% em ésteres metílicos, utilizando uma razão molar metanol/óleo igual 9:1 (TAPANES, 2008). Os cálculos das vazões mássicas de todas as substâncias, na entrada de ambos os processos, foram baseados na vazão mássica do óleo.

A capacidade nominal da planta foi baseada nos valores de uma unidade produtora (BINATURAL) reportados pela ANP e definida como 162.000 m³/ano de produção de biodiesel B100, operando 360 dias por ano, 24 horas por dia, com produtividade de 60.000 m³/ano.

A simulação foi realizada no software Unisim Design Suite r400.

O dimensionamento dos equipamentos foi realizado para posterior cálculo de custos dos mesmos.

4.1. COMPONENTES DO PROCESSO

Antes de iniciar a simulação, deve-se inserir no ambiente *Simulation Basis Manager* o modelo termodinâmico e adicionar todos os componentes químicos que farão parte da simulação. O modelo termodinâmico adotado foi o *Universal Quasi-Chemical* (UNIQUAC), pois os

sistemas contêm compostos altamente polares, além de representar satisfatoriamente o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio líquido-líquido.

Os componentes químicos metanol, água, glicerol e oleato de metila (representando o biodiesel) constam no banco de dados do simulador. Porém, o óleo de pinhão manso não está disponível diretamente e foi representado na simulação como sendo constituído exclusivamente pelo componente trioleína (69,2%). Esse procedimento é análogo ao realizado por ZHANG e colaboradores (2003).

A trioleína foi criada na simulação utilizando o método de contribuição de grupos UNIFAC e suas propriedades físicas (temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico) foram retiradas da literatura (LIM *et al.* 2003) e, então, adicionadas na ferramenta *Hypo Manager* presente no simulador.

Os parâmetros de interação dos coeficientes binários foram estimados pelo método UNIFAC LLE (equilíbrio líquido-líquido), uma vez que não foi possível obter a separação entre o oleato de metila e a glicerina pelo método UNIFAC VLE (equilíbrio líquido-vapor).

O dimensionamento dos equipamentos é obtido diretamente do simulador e, para alguns casos (coluna e vasos), adotou-se regras heurísticas retiradas da literatura (WALAS, 1990). O resultado do dimensionamento e as condições operacionais encontram-se no Apêndice 1.

4.2. PROJETO DE PROCESSO

O projeto do processo tem como objetivo analisar a viabilidade técnica da produção de biodiesel a partir de uma oleaginosa com acidez elevada, levando em conta as principais etapas reacionais e as operações unitárias fundamentais para obter um biodiesel que esteja dentro das especificações da Portaria ANP-255. O projeto consiste de dois reatores CSTR, bombas centrífugas, trocadores de calor (considerados do tipo casco e tubo com escoamento dos fluidos em contra corrente em passe único), vasos de separação líquido-líquido, vasos flash e uma coluna de destilação.

A coluna de destilação foi projetada de modo a atender as exigências da Portaria ANP-255. A coluna que conseguiu separar 99,9% do biodiesel – obedecendo as exigências máximas de metanol, triglicerídeos, água e glicerina – consiste de um coluna de 30 estágios teóricos, com o condensador operando a 90,16°C e pressão de 100kPa, e o refeedor operando a 221,70°C e pressão de 300kPa.

A etapa de pré-tratamento (esterificação ácida) ocorre em um reator CSTR (CRV-101) que opera a 50°C. Os produtos da reação de esterificação são separados em um vaso separador líquido/líquido (V-100) que recupera o metanol que é reciclado para a entrada do reator de pré-tratamento. A fase mais densa segue para o segundo reator CSTR (CRV-102), que também opera a 50°C, para passar pela etapa de transesterificação. Após essa etapa, a corrente dos produtos passa pelo vaso separador (V-102) que a separa em duas correntes líquidas: uma corrente contendo a fase orgânica e uma outra contendo predominantemente metanol e glicerina. Essa última corrente passa por um vaso flash (V-101) que separa a glicerina e o metanol, sendo esse último reciclado para a corrente de entrada do segundo reator.

A fase orgânica derivada do segundo separador é misturada com uma corrente de água de lavagem. Essa mistura é separada pelo vaso separador (V-103) e recupera 85% da quantidade de água inicial para o reciclo. A corrente aquosa passa ainda por um vaso flash para retirar resíduos de glicerina e metanol.

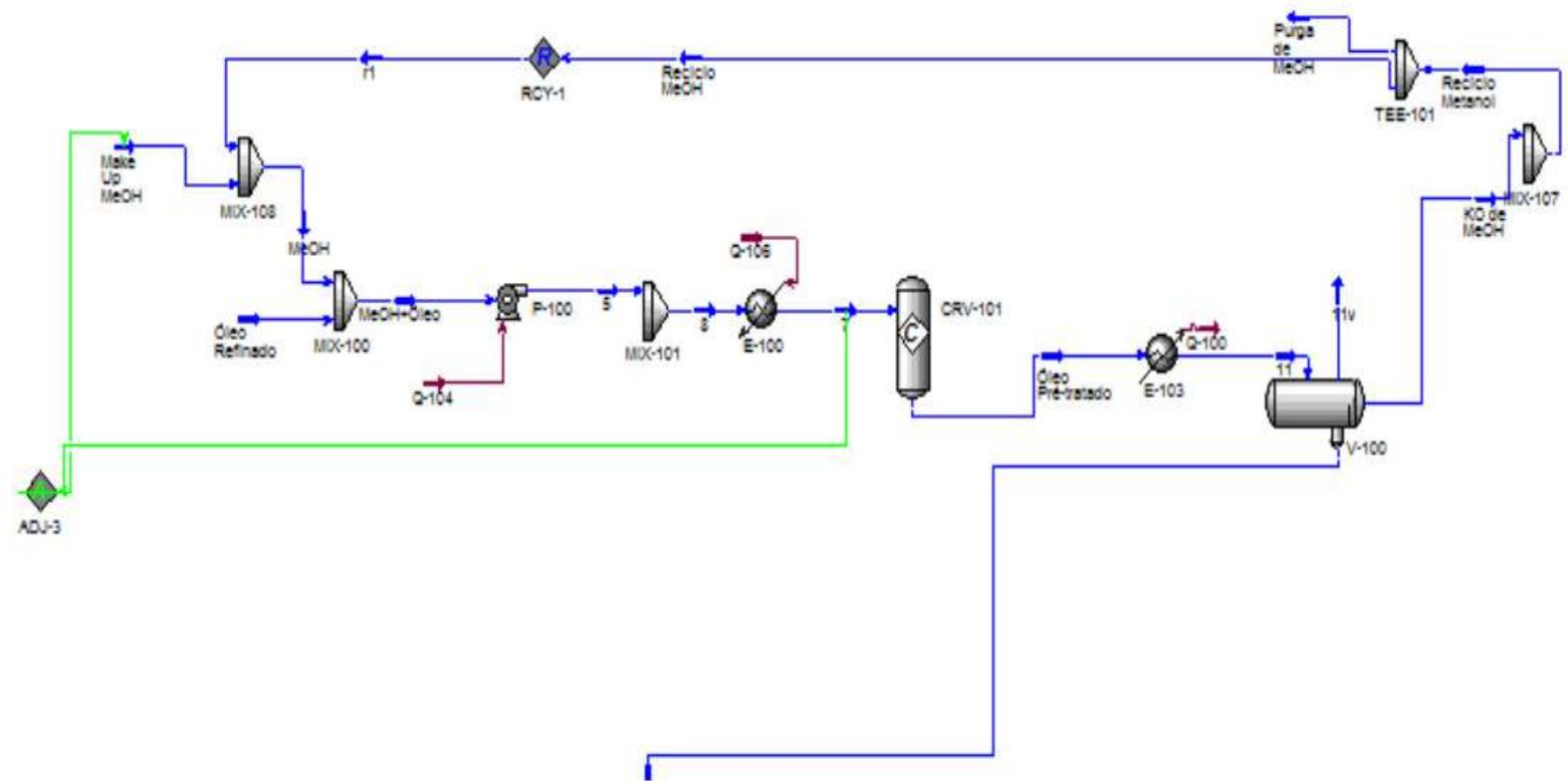
A corrente orgânica pós-lavagem passa pela coluna de destilação (T-100), obtendo-se biodiesel na corrente de fundo.

As especificações dos equipamentos e das correntes encontram-se na Tabela 6. O fluxograma do processo é exibido na Figura 6.

Do ponto de vista tecnológico, a planta industrial apresenta ser viável, pois foi possível obter biodiesel de qualidade a partir de uma sequência de operações fisicamente factíveis e, então, a partir dos dados de operação e dimensões dos equipamentos uma avaliação dos custos dos equipamentos foi realizada.

TABELA 6 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E COMPOSIÇÕES MOLARES DAS PRINCIPAIS CORRENTES DE PROCESSO

Corrente	Óleo Refinado	MeOH+óleo	OPT	Fase Pesada	Metanol 2	MeOH + OPT	TRANS	Éster	Água	Fase Orgânica	Col Topo	Biodiesel
Fração de vapor	0.0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.9994	0.0000
Temperatura (°C)	25.0000	25.0000	49.6434	25.0000	50.0000	25.8390	50.0000	50.0001	25.0000	20.0091	91.0140	211.6364
Pressão (kPa)	101.3250	101.3250	450.0000	350.0000	350.0000	350.0000	300.0000	250.0000	100.0000	100.0000	100.0000	300.0000
Vazão Molar (kgmol/h)	9.8464	351.5530	351.5530	74.7539	5.8348	80.5887	80.5881	68.8496	100.0000	152.0192	122.5436	29.4756
Vazão Mássica (kg/h)	7372.0000	18320.1123	18320.1123	9450.5455	186.8336	9637.3792	9637.3792	8982.5811	1801.5100	10309.0684	2741.6496	7567.4188
Vazão de líquido (m³/h)	7.8528	21.6108	21.6102	10.4647	0.2347	10.6994	10.8972	10.2725	1.8051	11.6254	3.0554	8.5701
					Fração Molar							
Metanol	0.000	0.972	0.965	0.839	0.998	0.850	0.586	0.583	0.000	0.253	0.307	0.025
Água	0.000	0.000	0.007	0.030	0.002	0.028	0.028	0.032	1.000	0.586	0.693	0.145
Ácido Linoleico	0.227	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Oleato de Metila	0.000	0.000	0.006	0.030	0.000	0.028	0.292	0.341	0.000	0.155	0.000	0.796
Glicerol	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.088	0.036	0.000	0.003	0.000	0.016
Troleína	0.773	0.022	0.022	0.102	0.000	0.094	0.006	0.008	0.000	0.003	0.000	0.002



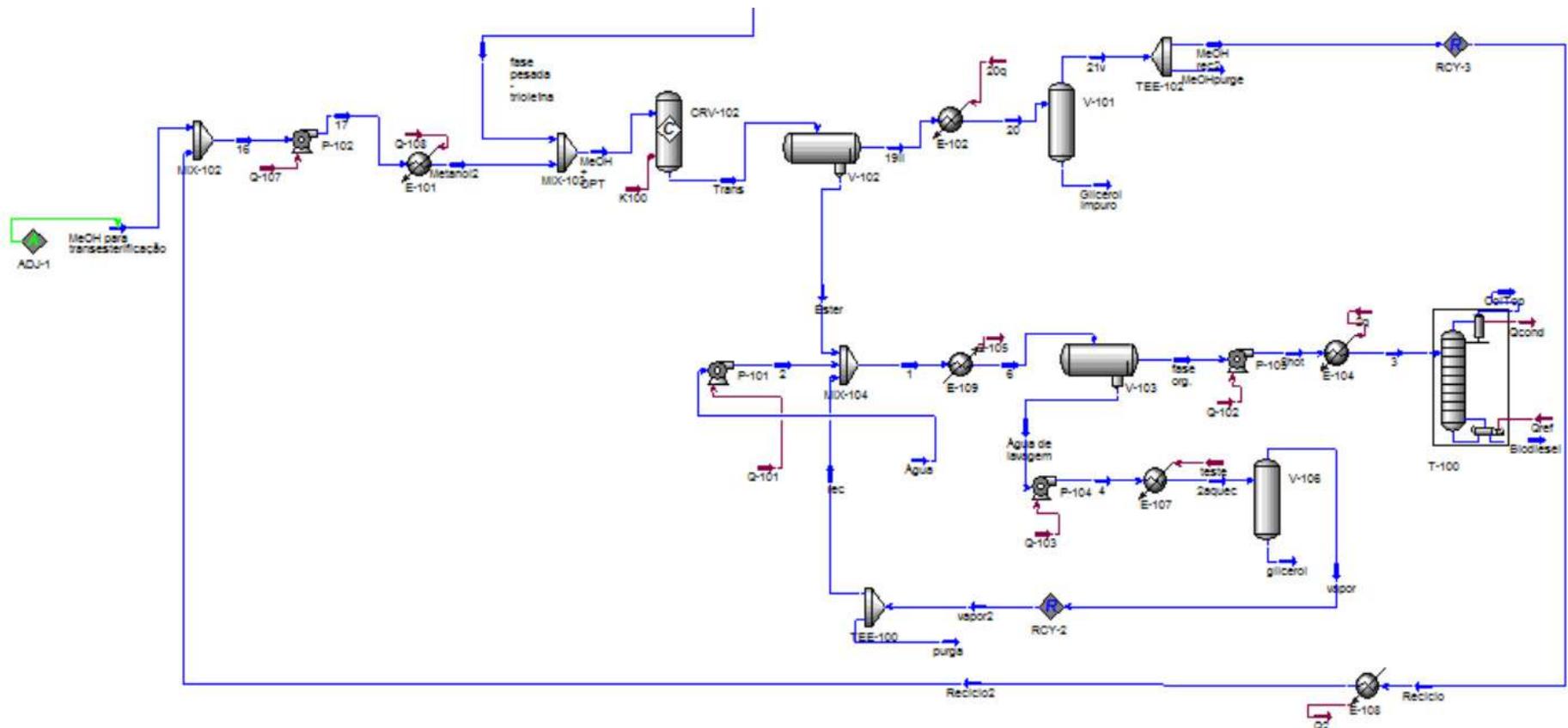


FIGURA 6 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE UMA ETAPA DE ESTERIFICAÇÃO SEGUIDA DA ETAPA DE TRANSESTERIFICAÇÃO

5. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Neste capítulo é apresentada a avaliação econômica da planta para produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso. Os valores dos balanços de massa e energia obtidos na simulação foram utilizados para a avaliação econômica efetuada no software computacional CAPCOST programado no Excel, desenvolvido por TURTON e colaboradores (2012). O programa requer que o usuário insira as informações sobre os equipamentos como, por exemplo, dimensões, condições operacionais e material de construção. Os dados de custo são ajustados após fornecer o valor do CEPCI (*Chemical Engineering's Plant Cost Index*).

As premissas e considerações feitas para esse projeto foram:

- O material de construção de todos os equipamentos é aço carbono, exceto o recheio da coluna de destilação, que foi considerado de aço inox 304;
- As bombas são do tipo centrífuga;
- Foi adotado como 10 anos o tempo de vida da planta, com mais 2 anos de período de construção;
- O investimento do capital fixo é feito 40% no primeiro ano e 60% no segundo ano;
- Foi considerado que o consumo de energia das bombas é proveniente da energia elétrica fornecida pela distribuidora local, descontadas as tributações PIS/COFINS e ICMS;
- Água de refrigeração, vapores de baixa e alta pressão foram os fluidos considerados nos trocadores de calor;
- CEPCI = 577.4/set.2012 (Chemical Engineering Magazine JAN/2013);
- Os demais parâmetros necessários para essa avaliação econômica são valores que já vêm implementados no programa CAPCOST.

5.1. EQUAÇÕES DE CUSTO DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADAS NO PROGRAMA CAPCOST

As equações utilizadas no programa CAPCOST são as que foram introduzidas inicialmente por Guthrie em 1969 e 1974, e posteriormente modificadas por Ulrich em 1984 (TURTON *et al.* 2012). A seguir são apresentadas as equações envolvidas nos cálculos de custo dos equipamentos. Entretanto, vale ressaltar que o programa não utiliza somente os custos com os equipamentos. Custos referentes ao custo operacional também podem ser calculados.

Custo de aquisição dos equipamentos (custo de investimento):

Para um equipamento construído em aço carbono (C_p^0) e que opera sob pressão ambiente, as equações de custo do módulo nas condições base (Equação 1) e seu custo instalado (Equação 2) são obtidos através das seguintes relações:

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2$$

EQUAÇÃO 1

$$CI = CM \times (B_1 + B_2 \times F_M \times F_P)$$

EQUAÇÃO 2

Onde:

A é o parâmetro de capacidade ou de tamanho do equipamento;

K_1 , K_2 e K_3 são parâmetros relacionados ao tipo de equipamento utilizado e estão tabelados para cada equipamento e armazenados na biblioteca interna do programa CAPCOST;

B_1 e B_2 são parâmetros tabelados para cada equipamento e armazenados na biblioteca interna do programa CAPCOST;

F_M é um parâmetro relacionado ao material de construção do equipamento;

F_P é um parâmetro relacionado à pressão de operação de cada equipamento cujos valores são obtidos por correlações que já estão implementadas no programa.

Estimativa para o custo do equipamento:

Para ajuste de preço do equipamento, a atualização para o período em que a avaliação econômica está sendo realizada segue a seguinte relação:

$$C_2 = C_1 \times \left(\frac{I_2}{I_1} \right)$$

EQUAÇÃO 3

Onde, C é o custo de aquisição e I é o índice de custo. 1 refere-se ao tempo base que se tem conhecimento do preço do equipamento. 2 refere-se ao momento que se deseja calcular o custo.

Estimativa para o capital total investido da planta:

O cálculo das despesas totais para uma planta química industrial leva em consideração muitos outros custos além dos custos de aquisição dos equipamentos. Pode-se citar o custo com a construção civil, custo com recursos humanos, custo com instalações elétricas etc. Muitas dessas informações estão disponíveis e podem ser atualizadas utilizando os índices de custos existentes, como CEPCI. Entretanto, em muitas situações, as informações de custos não estão diretamente disponíveis e algumas técnicas para estimar os custos devem ser usadas.

O CAPCOST utiliza a técnica de “Custo do Módulo” (*Module Costing Technique*) e as derivações como o *Bare Module Cost for Equipment at Base Conditions*. Essa técnica, desenvolvida nos 1960 e 1970 por Guthrie, relaciona todos os custos precedentes para aquisição de determinado equipamento avaliado para alguma condição base e é utilizada para estimar os custos envolvidos no planejamento da planta de produção.

O valor do custo do módulo (C_{BM}) considera dois fatores para a composição dos custos: o primeiro, denominado Custo do Módulo nas Condições Padrão (C_p^0), é o custo estimado para um equipamento fabricado com o material mais comumente utilizado e operadas sob pressão similar ao do ambiente. O segundo é o Fator de Custo do Módulo (F_{BM}), que varia de acordo com as condições adversas de custo, como materiais mais caros e/ou ambiente desfavorável. Esses fatores se relacionam através da equação 4.

$$C_{BM} = C_p^0 \times F_{BM}$$

EQUAÇÃO 4

Sendo que para cada tipo de custo (direto, indireto e de contingência) existe uma equação característica própria relacionada com C_p^0 . O fator multiplicativo F_{BM} varia de módulo para módulo e encontra-se inserido na biblioteca do programa.

5.2. METODOLOGIA

O primeiro passo para fazer a avaliação econômica utilizando o programa CAPCOST consiste em adicionar na planilha *Equipment Summary* todos os equipamentos envolvidos no processo. O valor do CEPCI também deve ser atualizado.

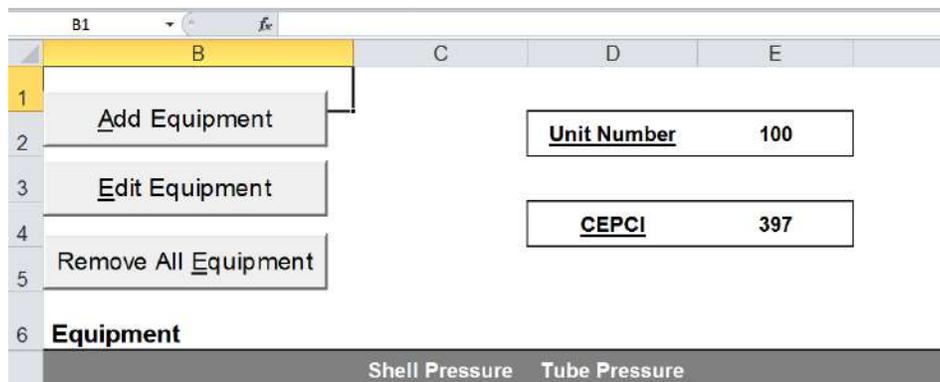


FIGURA 7 - PLANILHA EXIBIDA NO CAPCOST PARA ADICIONAR OS EQUIPAMENTOS

Quando se adiciona cada equipamento, uma caixa de diálogo é aberta e deve-se selecionar o tipo de equipamento e, então, são adicionadas as especificações operacionais e de construção como, por exemplo, pressão de operação, material de construção e dimensões. Todos os equipamentos utilizados nesse trabalho, assim como seus fatores de custos constam na biblioteca do CAPCOST e, após serem adicionados na planilha, foram automaticamente calculados os custos de aquisição e o ISBL (*Inside Battery Limits*). Na planilha *Utilities Summary*, são exibidos os custos anuais das utilidades empregadas em cada trocador de calor.

Para editar os valores de custo, tempo de operação da planta e quaisquer outros parâmetros pertinentes, utiliza-se a planilha *User Options*. Na planilha intitulada *COM Summary*, exibida na Figura 8, os preços dos insumos e os produtos da planta projetada são adicionados, assim como suas vazões mássicas.

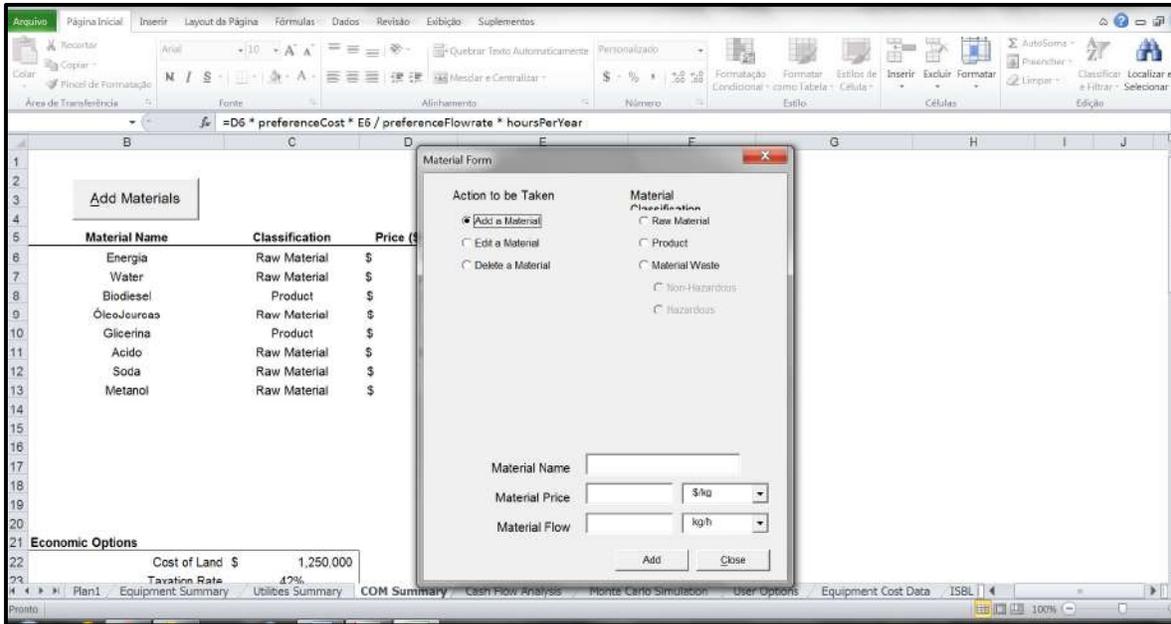


FIGURA 8 - PLANILHA COM SUMMARY EXIBIDA NO CAPCOST

São exigidos para o cálculo dos custos, o preço dos materiais e as quantidades envolvidas no processo. As quantidades de massa e energia foram aquelas encontradas na simulação no Unisim Design Suite r400. Na Tabela 7 são encontrados os valores utilizados e as fontes de onde foram retirados.

TABELA 7 - CUSTOS CONSIDERADOS PARA OS MATERIAIS

Insumos/ Produtos	Preço em Reais (R\$) por unidade ⁽¹⁾	Fonte
Energia elétrica	0,33458/ kWh	ANEEL
Água	10,83/m ³	SABESP
Biodiesel	2, 8217/kg	ANP
Óleo <i>J. curcas</i>	1,3195/kg	Jatropha Plant Science
Glicerina	0,5481/kg	Base Alice ⁽²⁾
Acido Sulfúrico (98%)	165,85/kg	Base Alice
Hidróxido de Sódio	1,624/kg	Base Alice
Metanol	0,9744/kg	Methanex

⁽¹⁾ Cotação do dólar = R\$2,03 ⁽²⁾ Preço FOB

Após obter todos os custos relacionados aos equipamentos e materiais, é possível gerar o fluxo de caixa da planta, encontrando os valores de rentabilidade, a taxa e o tempo de retorno do investimento. O tempo de retorno (*payback*) e a taxa de retorno de investimento são apresentados sob as formas descontada e não descontada. A forma não descontada leva em consideração os

valores absolutos, enquanto a forma descontada leva em consideração juros e inflação e faz o cálculo da taxa de retorno ao valor presente.

A planilha de inserção dos equipamentos e seu valores de custo de aquisição e custo de módulo encontra-se no Apêndice 2.

5.3. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

A viabilidade econômica desse trabalho foi verificada através da análise dos indicadores econômicos Valor Presente Líquido (VPL) e Taxa Interna de Retorno (TIR). Esses indicadores são obtidos a partir do fluxo de caixa de um projeto. O método mais utilizado para a análise de investimentos é o fluxo de caixa e é a partir dele que podem ser obtidos o VPL e a TIR (BORDEAUX-RÊGO R. *et al.* 2008).

O valor presente líquido corresponde à soma algébrica dos valores do fluxo de um projeto, atualizado à taxa ou taxas adequadas de desconto. Ele é obtido do fluxo de caixa quando se considera todas as taxas de desconto. Um projeto será viável se apresentar um VPL positivo, porém será inviável se o VPL for negativo. Se o VPL for positivo, então teremos que o valor presente de todos os fluxos de caixa, descontadas as taxas, é maior que todo o capital investido. O VPL pode ser obtido pela Equação 5.

$$VPL = -I_0 + \sum_{t=1}^n \frac{FC_t}{(1+i)^t}$$

EQUAÇÃO 5

Onde I_0 é o investimento inicial, FC_t é o fluxo de caixa líquido na data t e i a taxa de juros aplicada.

A taxa interna de retorno é a taxa de desconto do fluxo de caixa que torna o VPL nulo. O resultado da TIR é uma taxa de juros e pondera as receitas futuras aos custos de investimento.

Após a inserção de todos os preços dos insumos e produtos e já com os custos dos equipamentos efetuados, o CAPCOST calcula através do *Generate CFD (Cash Flow Diagram)* o VPL, TIR e o *payback* descontado (tempo de retorno do capital investido, com as taxas descontadas).

Para analisar a viabilidade econômica desse projeto, considerou-se que somente a glicerina resultante da lavagem do biodiesel pode ser comercializada, pois apresenta uma pureza de 99% (em massa), e que a glicerina resultante da separação do metanol, após a etapa de transesterificação, é um resíduo industrial (pureza de 70%). O valor *default* de U\$36/t, referente a descarte de resíduos e presente na biblioteca do CAPCOST, foi mantido.

A Tabela 8 apresenta os valores encontrados no CAPCOST, nas condições consideradas. E o gráfico da Figura 9 apresenta o resultado obtido através do *Generate CFD*.

TABELA 8 - DESPESAS E RECEITAS BRUTAS

	Custo Total (R\$)/ano
1. Equipamentos	641.650,00
1.1. Trocadores de Calor	243.600,00
1.2. Bombas	18.340,00
1.3. Colunas	22.800,00
1.4. Vasos	356.910,00
2. Utilidades	944.000,00
3. Materiais	69.144.067,58
3.1. Energia	6.092.108,93
3.2. Água	3.434.192,64
3.4. Óleo J.curcas	41.401.152,00
3.5. H ₂ SO ₄	5.152.982,40
3.6. NaOH	407.808,00
3.7. Metanol	12.483.072,00
3.9. Glicerina Residual	172.751,62
Despesa Total (R\$)/ano	70.729.717,58

	Receita Bruta (R\$)/ ano
1. Produtos	90.851.969,09
1.1. Biodiesel	90.792.576,00
1.2. Glicerina	59.393,09

O valor encontrado para a receita bruta só será verdade se for considerado que toda a quantidade de produtos que foi produzida também foi comercializada. Enquanto a despesa total é a soma da aquisição de todos os insumos necessários para a produzir essa quantidade de biodiesel.

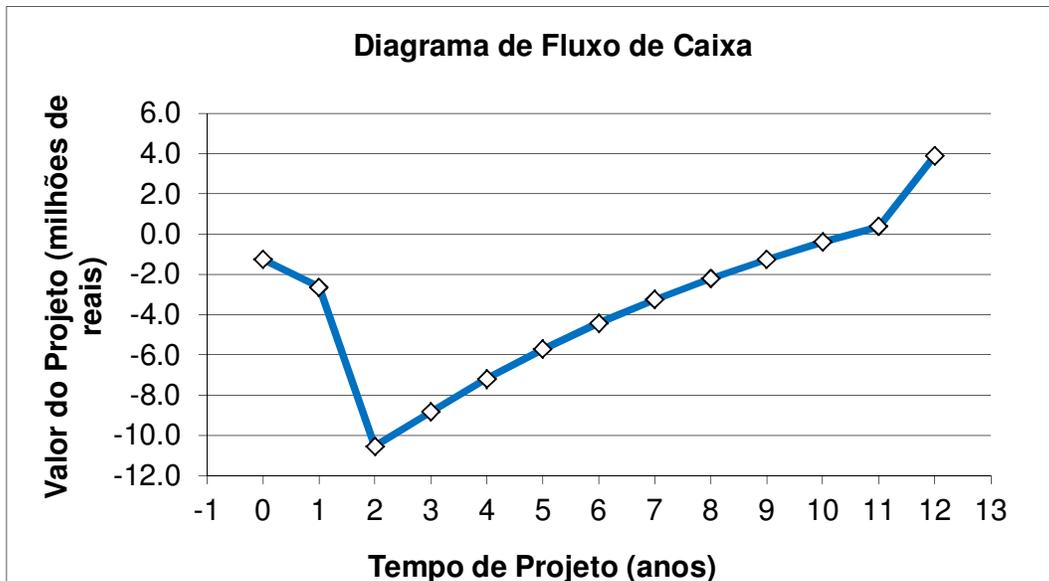


FIGURA 9 - GRÁFICO DO FLUXO DE CAIXA DO PROJETO

No gráfico da Figura 9, o Valor do Projeto (eixo das ordenadas) é a soma de todos os fluxos de caixa descontados desde início quando se deu a construção da planta industrial. O último valor do gráfico refere-se ao VPL. Os valores reportados pelo CAPCOST foram:

- VPL = 3.89 milhões de reais
- TIR = 16.12%
- *Payback* = 2 anos

O que indica que a planta preliminar de produção de biodiesel proposta é viável economicamente e que o tempo de retorno do investimento inicial será de 2 anos.

É importante ressaltar que todos os valores econômicos obtidos nesse projeto tratam-se de uma estimativa inicial, pois estes valores estão somente vinculados ao resultado da simulação da planta preliminar no software Unisim Design Suite r400, que teve somente o intuito de avaliar a viabilidade técnica para a produção de um biodiesel de qualidade, portanto não estão incluídos os custos com a linha de tubulação, equipamentos para recuperação da água de lavagem e tanques de armazenamento e estocagem.

Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade é utilizada para determinar o efeito da mudança de valores das variáveis (preços, quantidade vendida, etc.), na rentabilidade final do projeto.

A partir da análise é possível identificar quais são as variáveis críticas da planta e o quanto uma pequena flutuação de seus preços é capaz de afetar a viabilidade do projeto.

A análise é feita manipulando somente uma das variáveis, mantendo as demais fixas. Assim é possível verificar cenários distintos do mesmo projeto e verificar até que ponto a viabilidade do projeto se mantém diante das alterações. O efeito da flutuação das variáveis é sentido pelo VPL e esse foi o índice de comparação adotado nesse trabalho. Enquanto o VPL se mantiver positivo, o projeto continua sendo viável economicamente.

Somente o cenário pessimista foi avaliado (aumentando o preço de custo das matérias-primas ou reduzindo o preço de venda do biodiesel) para variações de 5%, 10%, 15% e 20% do valor original, visto que para qualquer cenário otimista, a planta continuaria sendo viável economicamente. O resultado das variações e seus respectivos VPL e TIR encontram-se na Tabela 9.

TABELA 9 - RESULTADO DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

		Base			
VPL (R\$ milhões)		3.89			
TIR (%)		16.12			
Produto	Indicador	Varição			
		5%	10%	15%	20%
Metanol	VPL (R\$ milhões)	1.02	0.89	-2.99	-
	TIR (%)	11.63	8.57	-5.11	-
Óleo de J. curcas	VPL (R\$ milhões)	-7.80	-	-	-
	TIR (%)	-3.12	-	-	-
H ₂ SO ₄	VPL (R\$ milhões)	2.65	1.70	0.75	-0.20
	TIR (%)	14.20	12.70	11.21	-
NaOH	VPL (R\$ milhões)	3.82	3.74	3.67	3.59
	TIR (%)	16.01	15.90	15.78	15.66
Biodiesel	VPL (R\$ milhões)	-21.17	-	-	-
	TIR (%)	-	-	-	-

Verifica-se que, com apenas o aumento de 5% no valor de compra do óleo de pinhão manso, o projeto já se torna inviável. Assim como uma diminuição do valor de venda de Biodiesel em 5%, como podemos perceber a partir da Tabela 9.

A primeira variação (5%) influencia mais ainda no projeto em relação ao preço de venda do Biodiesel, mostrando que uma pequena diminuição em seu preço acarreta prejuízos consideráveis.

O catalisador NaOH não se apresentou como variável crítica ao projeto diante às variações aplicadas ao seu custo. Os demais insumos apresentam um caráter menos significativo, quanto a variações em seus preços, na viabilidade do processo.

Essa análise mostra que o processo é muito sensível a uma pequena variação relativa ao preço do Biodiesel e ao custo do óleo de *Jatropha curcas*, sendo mais significativo ao preço de venda do Biodiesel.

6. CONCLUSÃO

O presente projeto final de curso destinou-se a analisar a viabilidade técnica de uma planta de produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso e posterior avaliação econômica.

O resultado da simulação mostrou que a planta é viável tecnicamente quando se considera a etapa de pré-tratamento e transesterificação alcalina.

Através da avaliação feita em CAPCOST, usando preços pesquisados da matéria-prima e insumos e baseando-se no preço atual de venda do Biodiesel, verificamos que o projeto é viável economicamente. Através da análise da sensibilidade, verificou-se que as variáveis críticas são preços de compra do óleo de *Jatropha curcas* e do biodiesel para a venda.

Enfim, para trabalhos futuros sugere-se: estudo cinético das etapas de esterificação e transesterificação; integração energética do processo a fim de reduzir o consumo das utilidades envolvidas; simulação mais rigorosa para o óleo de pinhão manso, incluindo os outros ácidos graxos presentes no óleo na simulação e investigação de outros modelos termodinâmicos como, por exemplo, o *Non-Random Two-Liquid* (NRTL) de interação entre os componentes da fase líquida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHTEN W.M.J., VERCHOT L., FRANKEN Y.J., MATHIJS E., SINGH V.P., AERTS R., MUYS B. *Jatropha* bio-diesel production and use. *Biomass and Bioenergy*, 32, pp. 1063-1084, 2008.

Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/>. Acessado em 12/01/2013

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: Disponível em: www.anp.gov.br. Acessado em 10/07/2012; 06/11/2012; 18/12/2012

Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. ANP Rio de Janeiro, 2012.

Base Alice do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. <http://aliceweb2.mdic.gov.br/>. Acessado em 13/01/2013

BERCHMANS H.J., HIRATA S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*, 99, pp. 1716-1721, 2008.

COSTA, BILL JORGE., DE OLIVEIRA, SONIA MARIA MARQUES. Produção de biodiesel, Dossiê técnico, TECPAR, Instituto de Tecnologia do Paraná, 2006.

BOJAN, S.G., DURAIRAJ, S.K. Producing Biodiesel from High Free Fatty Acid *Jatropha Curcas* Oil by A Two Step Method- An Indian Case Study. *Journal of Sustainable Energy & Environment* 3, 63-66. 2012.

BORDEAUX-RÊGO R. *et al.* Viabilidade econômico-financeira de projetos. 2ª.Ed. Editora FGV, 2008.

BRAGA, CINTIA FREIRE GARCIA VIEIRA; BRAGA, LAMARTINE VIEIRA. Desafios da energia no Brasil: panorama regulatório da produção e comercialização do biodiesel. *Cad. EBAPE.BR*, Rio de Janeiro, v. 10, n. 3, 2012 .

CAIXETA, GILMARA. Estudo de cenário de produção de biodiesel. Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 139p, 2009.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans. ASAE*, 44, 1429-1436, 2001

DEMIRBAS, A. Progress and recente trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50, 2009

DE OLIVEIRA, J.S., LEITE, P.M., DE SOUZA, L.B., MELLO, V.M., SILVA, E.C., RUBIM J.C., MENEGHETTI, S.M.P., SUAREZ, P.A.Z. Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*, 33, pp. 449-453, 2011

Embrapa Agroenergia: Biorrefinarias: Presente e Futuro, *Agroenergia em Revista*, ano III, nº 4, Maio de 2012.

HightBeam Business: <http://business.highbeam.com>. Acessado em janeiro de 2013

<http://www.pinhaomanso.com.br/pinhaomanso.html>. Acessado em 19/07/2012; 21/12/2012

INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE EQUIPAMENTOS E PROCESSOS PARA BIODIESEL LTDA. Biodiesel: Aspectos Atuais e Viabilidade de Aplicação. www.petrobio.com.br. Acessado em 22/11/2012.

Jatropha Plant Science. <http://www.joil.com.sg/>. Acessado em 13/01/2013

José Rincon FERREIRA, Carlos Manuel Pedroso Neves CRISTO. O futuro da indústria: biodiesel: coletânea de artigos. Brasília : MDIC-STI/IEL, 2006

KNOTHE G., VAN GERPEN J., KRAHL J., *The Biodiesel Handbook*, 2005.

KOH, M.Y., MOHD, GHAZI, T.I. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2011

KUMAR TIWARI A., KUMAR A., RAHEMAN H. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy*, 31, pp. 569-575, 2007

LEE, M., LO, Y., LIN, H. Liquid-liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol. *Fluid Phase Equilibria* 299, p. 180-190. 2010.

LIM, C. S., MANAN, Z. A., SARMIDI, M. R. Simulation modeling of the phase behavior of palm oil-supercritical carbon dioxide. *Journal of American Oil Chemistry's Society*, v. 80, nº 11, p. 1147-1156. 2003.

LU H., LIU Y., ZHOU H., YANG Y., CHEN M., LIANG B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L.oil. *Computers and Chemical Engineering*, 33, pp. 1091-1096, 2009.

MA F., HANNA M.A. Biodiesel production: A review. *Bioresource Technology*, 70, pp. 1-15, 1999.

MAGALHÃES, SHAYANE PEREIRA DE. Estudo do processo de produção de biodiesel via catálise enzimática. Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 37 p, 2008.

MASIERO, GILMAR; LOPES, HELOISA. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia. *Rev. bras. polít. int.*, Brasília, v. 51, n. 2, 2008.

METHANEX. Disponível em: www.methanex.com. Acessado em 13/01/2013

PEREIRA JR, Nei. Engenharia Bioquímica. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007. Notas de Aula. Impresso

MEHER L.C., VIDYA SAGAR D., NAIK S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10 , pp. 248-268, 2006.

MENDES, A. P. A; COSTA, R.C. Mercado brasileiro do biodiesel e perspectivas futuras. *BNDES Setorial*, 31. 2009

MILINSK, M. C. *et al.* Comparative analysis of eight esterification methods in the quantitative determination of vegetable oil fatty acid methyl esters (FAME). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19, 2008

Ministério do Desenvolvimento Agrário: <http://www.mda.gov.br>. Acessado em 10/12/2012

MORRISON, R. T; BOYD, R. N. Química Orgânica. 13º ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.

OLIVEIRA, J.S. *et al.* Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*, 33, 2009

OPENSHAW, K. A review of *Jatropha curcas*: An oil plant of unfulfilled promise. *Biomass and Bioenergy*, 19, pp. 1-15, 2000.

PARENTE, EXPEDITO JOSÉ DE SÁ. *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*, 2003.

PERLINGEIRO, C. A. G., Engenharia de Processos – Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos, 1ª ed., Edgard Blücher, São Paulo, p.77-90, 2005.

QUELHAS, Tiago Jorge Sá Da Silva Dos Santos. Otimização energética na produção de biodiesel. Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 81p, 2012.

RODRIGUES, JOSÉ AUGUSTO R. Do engenho à biorrefinaria: a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 34, n. 7, 2011.

SABESP. <http://site.sabesp.com.br>. Acessado em janeiro de 2013

SAHOO, P.K., DAS, L.M. Process optimization for biodiesel production from *Jatropha*, *Karanja* and *Polanga* oils. *Fuel*, 88, pp. 1588-1594. 2009.

SANTOS, C.F.dos, PIRES, J.M.F., COUTO, L., KALAOUM, J., DAMASCENO JUNIOR, P.C., ANTONIASSI, R. Avaliação do rendimento de óleo no amadurecimento de frutos de pinhão manso. 2001.

TAPANES, Neyda de la C. Om., Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* lin) estudo teórico e experimental. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 204p, 2008.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Process*, Prentice Hall, 4ª ed., 2012.

VAN GERPEN J, SHANKS B, PRUSZKO R, CLEMENTS D, KNOTHE G. Biodiesel production technology. 1617 Cole Boulevard, Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory; 2004.

WALAS, S.M. Chemical Process Equipment - Selection and Design. Elsevier. 1990.

ZHANG, Y. DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D., KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, 2003

APÊNDICE 1 - DIMENSÕES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS EQUIPAMENTOS DA PLANTA INDUSTRIAL SIMULADA

Nome da operação	Tipo	Pressão de Operação (bar)	Temperatura de operação (°C)	D (m)	H (m)
CRV-101	Reator CSTR	4.5	49.64	3.59	5.39
CRV-102	Reator CSTR	3	50	3.90	5.85
V-100	Separador Liq-Liq	4	25	5.16	7.74
V-101	Tanque Flash	1.5	102.37	1.54	2.30
V-102	Separador Liq-Liq	2	81	4.44	6.66
V-103	Separador Liq-Liq	1.5	70	2.71	9.06
V-106	Tanque Flash	1.5	138.24	0.95	1.42

Nome da operação	Tipo	Q (kW)	LMTD (°C)	Área calculada (m ²)
E-100	Aquecedor	361.5688	10.60	0.66
E-101	Aquecedor	4.2514	7.28	38.50
E-102	Aquecedor	57.0866	5.00	47.68
E-103	Resfriador	359.4553	8.51	12.88
E-104	Aquecedor	213.64	6.71	35.90
E-107	Aquecedor	1803.3	18.20	111.70
E-108	Resfriador	32.04	5.53	6.53
E-109	Resfriador	1784.22	4.94	405.41

Nome da operação	Tipo da bomba	Potência (kW)	ΔP (kPa)
P-100	Centrífuga	3.518	450
P-102	Centrífuga	0.027	300
P-101	Centrífuga	0.033	50
P-103	Centrífuga	1.014	250
P-104	Centrífuga	3.028	150

Nome	T-100
Tipo	Coluna de Destilação
Temp Topo (°C)	90.16
Temp. Fundo (°C)	221.70
Pressão no Topo (kPa)	100.00
Pressão no Fundo (kPa)	300.00
Número de Estágios Teóricos	30.00
Dimensão (D x H), m	0.59 x 31.05

**APÊNDICE 2 – CUSTO DE INVESTIMENTO E CUSTO DE MÓDULO
DOS EQUIPAMENTOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO**

Trocadores de Calor	Tipo	Preço do Equipamento (US\$)	Custo do Módulo (US\$)
E-101	Casco e tubo	25.300,00	83.200,00
E-102	Casco e tubo	22.300,00	73.300,00
E-103	Casco e tubo	22.300,00	78.800,00
E-104	Casco e tubo	26.400,00	94.000,00
E-105	Casco e tubo	25.000,00	82.100,00
E-106	Casco e tubo	35.700,00	117.000,00
E-107	Casco e tubo	22.300,00	73.300,00
E-108	Casco e tubo	64.300,00	212.000,00

Bombas	Tipo	Preço do Equipamento	Custo do Módulo
P-101	Centrífuga	4.100,00	16.300,00
P-102	Centrífuga	3.560,00	14.200,00
P-103	Centrífuga	3.560,00	14.200,00
P-104	Centrífuga	3.560,00	14.200,00
P-105	Centrífuga	3.560,00	14.200,00

Torres	Descrição	Preço do Equipamento	Custo do Módulo
T-101	3m - aço inoxidável 304	22.800,00	154.000,00

Vessels	Orientação	Preço do Equipamento	Custo do Módulo
V-101	Horizontal	42.800,00	63.700,00
V-102	Horizontal	52.900,00	236.000,00
V-103	Horizontal	118.000,00	570.000,00
V-104	Horizontal	9.860,00	29.700,00
V-105	Horizontal	85.000,00	381.000,00
V-106	Horizontal	43.100,00	139.000,00
V-107	Horizontal	5.250,00	15.800,00

ANEXO A1

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES
Ponto de fulgor, mín.	°C	100
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,050
Viscosidade a 40°C,	mm ² /s	Anotar
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	% massa	0,001
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1
Número de Cetano, mín.	-	45
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(2)
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,05
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,8
Glicerina livre, máx.	%massa	0,02
Glicerina total, máx.	%massa	0,38
Aspecto	-	LII (3)
Destilação; 95% vol. recuperado, máx.	°C	360 (4)
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5
Índice de iodo, máx.	% massa	Anotar
Monoglicérides, máx.	% massa	1,00
Diglicérides, máx.	% massa	0,25
Triglicérides, máx.	% massa	0,25
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6

Nota:

(1) A mistura biodiesel- óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para Viscosidade a 40°C constantes da Portaria ANP que especifica óleo diesel automotivo, em vigor.

(2) A mistura biodiesel-óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para Ponto de entupimento de filtro a frio constantes da Portaria ANP que especifica óleo diesel automotivo, em vigor

(3) LII - Límpido e isento de impurezas

(4) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

(5) A mistura biodiesel- óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para Massa específica a 20°C constantes da portaria ANP que especifica óleo diesel automotivo, em vigor.