



Proposta de fluxograma para a purificação de glicerol oriundo da produção de biodiesel

Camila Mara da Silva Ferreira

Projeto final de Curso

Orientadores

Ana Mehl, D. Sc

Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado, D. Sc

Fevereiro de 2018

PROPOSTA DE FLUXOGRAMA PARA A PURIFICAÇÃO DE GLICEROL ORIUNDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Camila Mara da Silva Ferreira

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

Aprovado por:

André Ferreira Young, D. Sc.

Hugo Gomes D'Amato Villardi, D. Sc.

Flávio Francisco, D. Sc.

Orientado por:

Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado, D.Sc

Ana Mehl, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2018

Ferreira, Camila M. da Silva.

Proposta de fluxograma para a purificação de glicerol oriundo da produção de biodiesel. Rio de Janeiro, UFRJ/EQ, 2018.

vii, 58p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado e Ana Mehl

1. Glicerol. 2. Processo de Purificação. 3. Biodiesel. 4. Monografia. (Graduação-EQ/UFRJ). 5. Ana Mehl e Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado. I. Proposta de fluxograma para a purificação de glicerol oriundo da produção de biodiesel.

Citação

*“If you’ll hold on to me for dear life, says God,
“I’ll get you out of any trouble.
I’ll give you the best of care
if you’ll only get to know and trust me.
Call me and I’ll answer, be at your side in bad times;
I’ll rescue you, then throw you a party.”
Psalms 91.16 (Bible The Message)*

*“A luz resplandece nas trevas e
as trevas não prevaleceram contra ela.”
João 1.5 (Bíblia ARIB)*

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, que me permitiu esta conquista, por ser a força em meio às fraquezas, a luz em meio às trevas, a esperança do porvir e por ter me destinado ao Seu Amor.

Ao professor Pellegrini, pela oportunidade, por ter compartilhado comigo parte do seu vasto conhecimento e pela confiança no meu trabalho.

A professora Ana Mehl, por toda a gentileza que me ofereceu, por ser o anjo que Deus colocou em meu caminho, por suas correções e incentivo.

A Bernadete, pela parceria e disponibilidade inenarrável que foram cruciais para a execução deste projeto.

A todos os meus amigos do GIPQ, pela parceria e pelas dúvidas tiradas dentro e fora de hora.

A EQ/UFRJ e todos seus professores que ajudaram na minha formação como Engenheira Química.

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

PROPOSTA DE FLUXOGRAMA PARA A PURIFICAÇÃO DE GLICEROL ORIUNDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Camila Mara da Silva Ferreira

Fevereiro, 2018

Orientadores: Ana Mehl, D. Sc.

Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado, D. Sc.

O aumento da preocupação com os problemas causados pelos combustíveis fósseis tem impulsionado o estudo e desenvolvimento de tecnologias e fontes de energia sustentáveis. O biodiesel surge diante deste cenário como uma alternativa ao diesel de petróleo tradicional. O principal subproduto do processo de produção do biodiesel é o glicerol, porém, o glicerol proveniente desse processo apresenta alto grau de impureza, que varia de acordo com o tipo de matéria prima utilizada. A fim de evitar o acúmulo do subproduto do biodiesel e aproveitar a lucratividade desse produto, agregando valor comercial através do aumento do seu grau de pureza e ampliando sua aplicabilidade comercial, rotas de purificação de glicerina foram sendo desenvolvidas. O presente trabalho propôs um fluxograma conceitual para o processo de purificação deste subproduto. As etapas de purificação selecionadas para a proposta do fluxograma foram baseadas nas etapas de purificação encontradas na literatura, de acordo com a finalidade do uso deste glicerol e do grau de pureza exigido. Este fluxograma foi simulado no software de simulação de processos: SuperPro Designer®, visando realizar um estudo de viabilidade econômica. O fluxograma apresentou viabilidade técnica e econômica mostrando esta ser uma alternativa para o problema apresentado.

ÍNDICE

Capítulo 1: Introdução	1
1.1 Considerações iniciais	1
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivo Geral	5
1.2.2 Objetivo Específico	5
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	6
2.1 Biodiesel	6
2.1.1 Reação de Transesterificação	6
2.1.2 Matérias-primas e rotas para a produção de biodiesel	7
2.2 Glicerol: o principal co-produto do biodiesel	11
2.2.1 Aspectos físico-químicos	11
2.2.2 Aspectos do glicerol vindo de biodiesel	13
2.2.3 Utilizações da glicerina	15
2.2.4 O problema do glicerol vindo de biodiesel	17
2.3 Tecnologias de purificação de glicerol	18
2.3.1 Neutralização	19
2.3.2 Remoção de metanol	20
2.3.3 Purificação via destilação à vácuo	21
2.3.4 Purificação com resinas de troca iônica	22
Capítulo 3: Aspectos econômicos	23
3.1 Mercado da Glicerina	23
3.2 Uma visão geral do mercado atual	25
3.3 Previsão para o futuro	27
Capítulo 4: Proposta de fluxograma	29
Capítulo 5: Simulação do Processo	31
5.1 Dados dos componentes químicos da simulação	32
5.2 Definição das condições de entrada do processo	32

5.3 Planta de purificação de glicerol	33
5.3.1 Neutralização	33
5.3.2 Centrifugação	35
5.3.3 Evaporação à vácuo	35
5.3.4 Destilação à vácuo.....	36
5.4 Avaliação econômica do processo.....	37
Capítulo 6: Resultados e Discussões.....	42
Capítulo 7: Conclusão	44
Referências Bibliográficas	45
ANEXO A.....	49
ANEXO B.....	53
ANEXO C.....	56

Capítulo 1: Introdução

1.1 Considerações iniciais

A matriz energética mundial ainda é muito dependente dos combustíveis fósseis, uma fonte de energia não renovável. Baseados na não-renovabilidade destas fontes há uma corrente que afirma ser imprescindível a busca de fontes alternativas de energia. Porém, mesmo que isto seja um fato incontestável, ainda há uma oferta grande de petróleo no mundo. No ano de 2016, tanto a capacidade de refino quanto o consumo mundial de petróleo ultrapassaram a casa dos 96 milhões de barris por dia, enquanto as reservas provadas de petróleo chegaram a marca de 1,7067 bilhões de barris (ANP, 2017).

Desta forma, pode-se dizer que a não-renovabilidade dos combustíveis fósseis é um fato verdadeiro, porém não se encontra em um cenário de urgência. Contudo, há uma condição inegável sobre os problemas causados pelos combustíveis fósseis: o aumento dos Gases de Efeito Estufa (GEE), principalmente nos grandes centros urbanos. Um combustível renovável, ao contrário do fóssil, é considerado um “carbono neutro”, uma vez que o CO₂ emitido foi previamente consumido pela planta devido à fotossíntese, que retira o CO₂ do ambiente e libera O₂ (Luz C., 2014).

Sendo assim, os biocombustíveis despontam no cenário atual como solução real e aplicável para a diminuição da emissão de gases do efeito estufa e, progressivamente, da diminuição da dependência do uso de combustíveis fósseis.

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (ANP, 2017).

Aproximadamente 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. No resto do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não renováveis. Produzindo e consumindo energia, um cidadão brasileiro emite, em média, 4 vezes menos CO₂ do que um europeu, 9 vezes menos do que um americano e 3 vezes menos do que um chinês. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma

posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo (ANP, 2017).

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol extraído de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis. A Figura 1 demonstra a evolução dos biocombustíveis no Brasil:



Figura 1: Evolução histórica dos biocombustíveis no Brasil

Fonte: ANP, anp.gov.br/biocombustiveis

A Lei 11.097, de 13/01/2005, define biodiesel como sendo um:

“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”.

Desde 1º de Março de 2017, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 8% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 7% para 8% o

percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel é fortemente impulsionada pelos esforços e constantes estímulos do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2017).

Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel também tem significativas vantagens ambientais. Estudos do *National Biodiesel Board* (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos. Como esses percentuais variam de acordo com a quantidade de B100 (biocombustível com concentração de 100% de biodiesel) adicionado ao diesel de petróleo, no B7 essas reduções ocorrem de modo proporcional (ANP, 2017), uma vez que o biodiesel apresenta a vantagem de ser miscível ao diesel em qualquer proporção. Vale lembrar que o B20 já está sendo previsto para ser utilizado em todo território nacional em 2020. (Ubrabio, 2016)

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2016, de 3,8 bilhões de litros e uma capacidade nominal acumulada, no mesmo ano, cerca de 7,3 bilhões de litros.

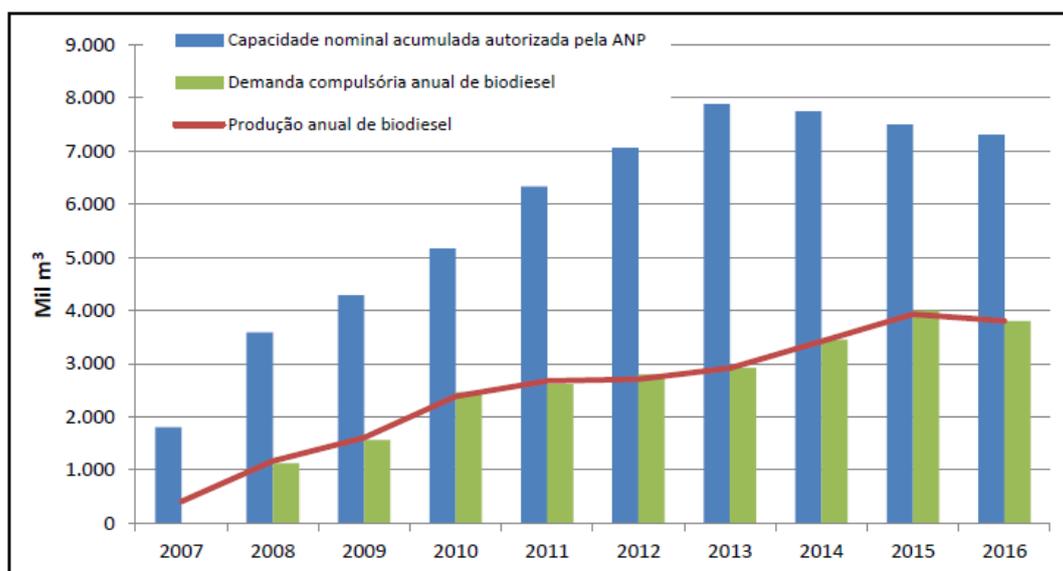


Figura 2: Evolução Anual da Produção, da Demanda Compulsória e da Capacidade Nominal Autorizada pela ANP

Fonte: Boletim mensal do Biodiesel – Fevereiro de 2017, ANP

O principal co-produto da produção de biodiesel é o glicerol, conhecido comercialmente como glicerina. O glicerol pode ser utilizado como matéria-prima pelas indústrias: farmacêutica, alimentícia, de cosméticos, de síntese de resinas e ésteres, de tabaco, têxteis, dentre outras. O encaminhamento para cada uma dessas indústrias é determinado pelo grau de pureza da glicerina.

Segundo Mota (2009), N.Sdrula (2010), Hájek e Scopal (2010) e Andrade (2014), cerca de 10% de todo o volume gerado da produção de biodiesel corresponde a glicerina formada neste processo. O Brasil produziu no ano de 2016 mais de 3,8 bilhões de litros de biodiesel e aproximadamente 342 milhões de litros de glicerina (ANP, 2017). Estes valores são muito superiores a demanda global de glicerol no ano de 2014 que foi de 2443,9 kilotons (ICIS, 2015). Este excesso de glicerina formada é preocupante, uma vez que a glicerina produzida via síntese de biodiesel é altamente poluidora, diferindo da glicerina comercial em características, como: cor, odor e impurezas, além de conter traços de álcool (metanol ou etanol), água, sais inorgânicos provenientes dos catalisadores (hidróxido de potássio ou sódio), mono, di e triglicerídeos que não reagiram completamente, ácidos graxos livres, ésteres metílicos e etílicos e outras substâncias que podem ser encontradas dependendo da natureza do óleo e da maneira com que o processo foi efetuado (Chun-Hui *et al.*, 2008).

Agravando este cenário, temos também o fato de a glicerina ser uma substância insolúvel, a qual em contato com rios e lagos precipita-se na água, causando a diminuição da oxigenação dos animais deste habitat e, se for queimada, sem o tratamento adequado, libera na atmosfera uma substância chamada acroleína, um composto químico altamente tóxico e, comprovadamente, cancerígeno. (BIODIESELBR, 2010)

Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva (Mota, 2009).

A glicerina vinda da produção de biodiesel é um subproduto cuja venda como grau USP (*United States Pharmacopeia*), 99,5% de glicerol, gera importantes ganhos para a indústria de biodiesel. As indústrias farmacêuticas, de cosméticos e alimentícias são as que mais utilizam a glicerina como matéria-prima para a produção da sua vasta gama de produtos, porém por

razões óbvias nenhuma delas pode utilizar uma glicerina com grau de pureza inferior ou contendo os contaminantes que o glicerol vindo da produção de biodiesel possui. Sendo assim, faz-se necessário o seu prévio processo de purificação até o grau de pureza exigido para aplicação como matéria-prima nestes setores da indústria.

A purificação do glicerol é, portanto, extremamente importante para a indústria do biodiesel, pois além das motivações ambientais citadas anteriormente, este processo agrega valor ao subproduto gerado melhorando o seu preço de mercado. De acordo com as cotações do mês de Junho de 2017 do mercado brasileiro de glicerol, a glicerina bruta atingiu o valor de R\$ 400 / ton, enquanto a glicerina loira teve seu valor cotado em R\$ 800 / ton (Biomercado, 2017), e, por sua vez a glicerina grau USP (grau de pureza \geq 99,5%) teve sua cotação em R\$ 1860 / ton. Ressaltando que a cotação da glicerina grau USP foi obtida através de contato telefônico com a empresa Granol.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo propor um fluxograma para o processo de purificação do glicerol vindo da produção de biodiesel à glicerol grau USP (99,5%)

1.2.2 Objetivos Específicos

- Descrição do processo
- Construção do fluxograma de processo
- Simulações do processo através do software SuperPro Designer®
- Estudos de viabilidade econômica
- Dimensionamento dos equipamentos de processo

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

Este capítulo aborda os tópicos relacionados à motivação do trabalho e fundamentos para desenvolvimento de fluxograma de processo da purificação de glicerol oriundo da produção de biodiesel para gerar glicerol farmacêutico grau USP (99,5%).

2.1 Biodiesel

Os principais componentes dos óleos vegetais e gorduras animais são triacilgliceróis (frequentemente chamados de triglicerídeos). Quimicamente, os triacilgliceróis são ésteres de ácidos graxos com glicerol (1,2,3-propanotriol; glicerol também é frequentemente chamado de glicerina). Os triacilgliceróis de óleos vegetais e gorduras animais, tipicamente, contêm variados e diferentes ácidos graxos. Portanto, diferentes ácidos graxos podem ser atacados por uma estrutura simples de glicerol. Os diferentes ácidos graxos que estão contidos nos triacilgliceróis compreendem o perfil de ácidos graxos (ou composição de ácidos graxos) dos óleos vegetais ou gorduras animais. Como diferentes ácidos graxos têm diferentes propriedades físicas e químicas, o perfil do ácido graxo é provavelmente o mais importante parâmetro que influencia as propriedades dos óleos vegetais e gorduras animais (Mota, 2009).

2.1.1 Reação de transesterificação

Para obter biodiesel, o óleo vegetal ou gordura animal é submetido a uma reação denominada *transesterificação*. Nesta reação, o óleo vegetal ou gordura animal é reagido na presença de catalisador (normalmente, uma base KOH/NaOH) com um álcool (normalmente, metanol) para dar os correspondentes alquil ésteres (quando usado metanol, metil ésteres) da mistura de ácidos graxos que é encontrada no óleo vegetal ou gordura animal original. Enquanto a reação de transesterificação, teoricamente, requer uma taxa molar de álcool para óleo de 3:1, na prática uma relação molar de 6:1 precisa ser aplicada para que a reação proceda adequadamente e atinja um alto rendimento. (Ardi, Aroua, Hashim, 2014). Pesos aproximados de reagentes

também são utilizados nos cálculos de rendimentos dos processos de transesterificação. A equação da reação do dado processo é mostrada na Figura 3:

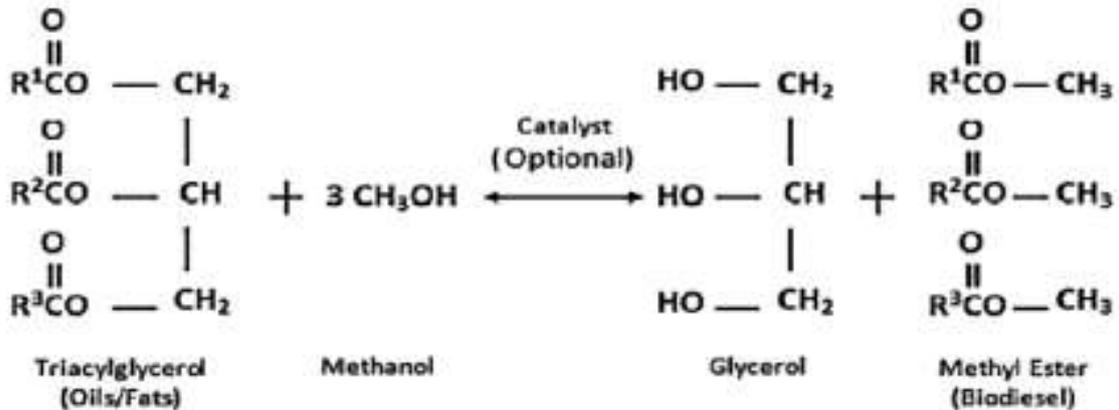


Figura 3: Reação de transesterificação de glicerídeo

(Fonte: M.S. Ardi, 2014)

2.1.2 Matérias-primas e rotas para a produção de biodiesel

O biodiesel pode ser produzido de uma grande variedade de matérias-primas. Estas matérias-primas incluem os mais comuns óleos vegetais (óleo de soja, óleo de semente de algodão, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de canola, óleo de girassol, óleo de cártamo, óleo de côco e etc.) e gorduras animais (normalmente sebo) bem como óleos de rejeitos (óleo usado de fritura e etc.). Qual dessas matérias-primas que será utilizada depende grandemente da geografia. Dependendo da qualidade e da origem da matéria-prima, mudanças no processo de produção podem ser necessárias. (Knothe, 2006)

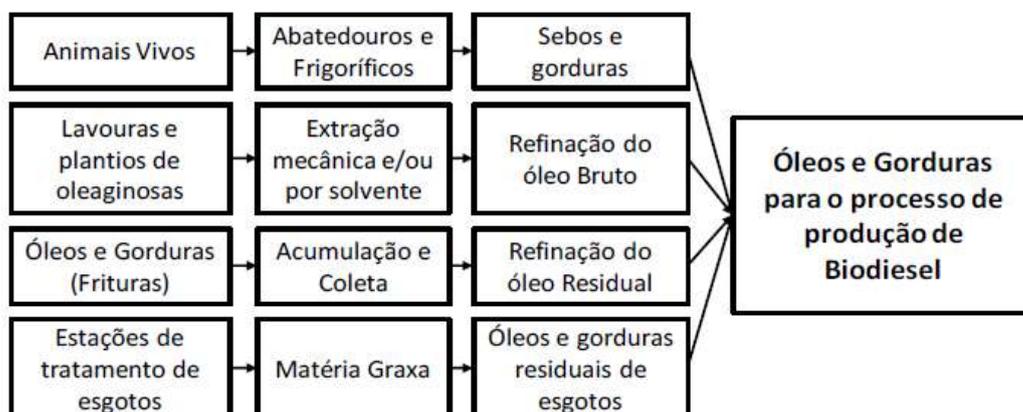


Figura 4 – Fluxograma das cadeias produtivas envolvidas na preparação da matéria-prima para o biodiesel

A produção brasileira de biodiesel deixa clara a preferência de produtores de oleaginosas e, conseqüentemente, das indústrias de biodiesel: 79% dos cerca de 3,8 bilhões de litros de biodiesel produzidos em 2016 pelas usinas instaladas pelo Brasil afora, utilizaram o óleo de soja como matéria-prima. Os 21% restantes correspondem à gordura animal (16%) e a outras oleaginosas, que apesar do enorme potencial, respondem por apenas 5%. Portanto, excetuando a soja, a importância da produção de óleo das demais oleaginosas (mamona, dendê, girassol, pinhão manso, algodão, macaúba, canola, linhaça, gergelim, entre outras) é muito pequena, apesar de apresentarem teores de óleo mais elevados (30 a 50%, contra 18 a 20% da soja). (ANP, 2017).

Noventa por cento do óleo vegetal produzido no Brasil é de soja e outros 4% provêm do algodão, justamente as duas oleaginosas com o menor teor de óleo por unidade de peso. A produção de biodiesel no Brasil utilizando largamente óleo de soja como matéria-prima, mesmo em meio a esta situação contrastante, se dá porque não se produz soja para obter o óleo. O óleo de soja é consequência da demanda, sempre crescente, por mais farelo proteico, a matéria-prima da ração animal que alimenta o frango, o porco e o bovino confinado, produtores de carne, de ovos e de leite, cuja demanda não pára de aumentar, resultado do crescimento da economia e da renda per capita, principalmente dos países emergentes. Com mais dinheiro no bolso, os cidadãos desses países estão comprando cada vez mais proteína animal, principalmente carnes. (UBRABIO, 2017)

Acredita-se que 95% de todo o biodiesel produzido no Brasil seja feito por rota metílica, embora o metanol apresente desvantagens como a sua alta toxicidade, que pode levar indivíduos expostos a ele a sofrer diversos males como cegueira e morte, exigindo muito cuidado com a sua manipulação. Além disso, o metanol é produzido a partir de gás natural, sendo, portanto, um produto de origem fóssil, o que diminui um pouco a alcunha de “verde” ao nosso biodiesel. É completamente possível produzir o metanol a partir de biomassa, mas hoje, por razões econômicas, isso não é feito. Particularizando esta discussão para o caso do Brasil, ele também apresenta como

desvantagem o fato de ser um produto importado, diminuindo assim, a vantagem de melhorar a nossa balança comercial ao substituir o diesel importado por um produto totalmente nacional. (BIODIESELBR, 2008)

Em contraponto, as desvantagens do metanol apresentadas anteriormente, existem duas razões que tornam a rota metílica mais fácil e economicamente mais viável na produção de biodiesel. A primeira é a própria reatividade do metanol. Diversos trabalhos e artigos publicados mostram que, independentemente do catalisador ou das condições em que se realize a transesterificação, o metanol será sempre mais eficiente que o etanol, seja tanto em velocidade quanto no rendimento final da reação. Isto não quer dizer que seja impossível fazer biodiesel com etanol, porém sempre será mais fácil fazê-lo com metanol. De fato, pode-se otimizar a transesterificação etílica e se obter altos rendimentos, mas será necessário um maior excesso de álcool, maior temperatura e maior tempo. Estas condições mais drásticas acarretarão um maior custo de produção. Por outro lado, sabe-se também que o etanol favorece a formação de emulsões no final da reação, sendo necessário destilar o álcool para conseguir uma boa separação da glicerina, o que dificulta e encarece a purificação do biodiesel. (Ardi, Aroua, Hashim, 2014)

Assim, a rota etílica somente é eficiente se o custo do etanol for consideravelmente mais baixo do que o do metanol (Knothe, 2006). No entanto, sabe-se que mesmo sendo importado, o metanol tem apresentado sempre um preço inferior, o que explica a opção majoritária que a nossa indústria de biodiesel tem feito por ele. (BIODIESELBR, 2008)

Pelas razões, então, citadas acima serão utilizados: o óleo de soja e o metanol como matérias-primas principais para a produção de biodiesel em toda análise de viabilidade econômica realizada em linguagem de programação deste presente trabalho.

A principal razão para transesterificar os óleos vegetais e as gorduras animais a alquil ésteres (biodiesel) e não fazer o seu uso direto como combustível deve-se a sua alta viscosidade cinemática e baixa volatilidade. Portanto, lança-se mão das reações de transesterificação destes óleos, a fim de reduzir sua viscosidade produzindo assim o biodiesel. Valendo lembrar que

a viscosidade dos óleos vegetais transesterificados (biodiesel) é mais baixa que a do petrodiesel. A injeção de combustível de baixa qualidade e a formação de depósitos são problemas operacionais causados por uma alta viscosidade. A transesterificação de óleos vegetais com álcool pode ser conduzida na presença de um catalisador ácido ou básico, conforme mostrado na Figura 5. A reação é reversível e, portanto, para melhorar a taxa de reação e o rendimento, utiliza-se uma quantidade em excesso de álcool a fim de deslocar o equilíbrio no sentido de formação do produto. (Knothe, 2006)

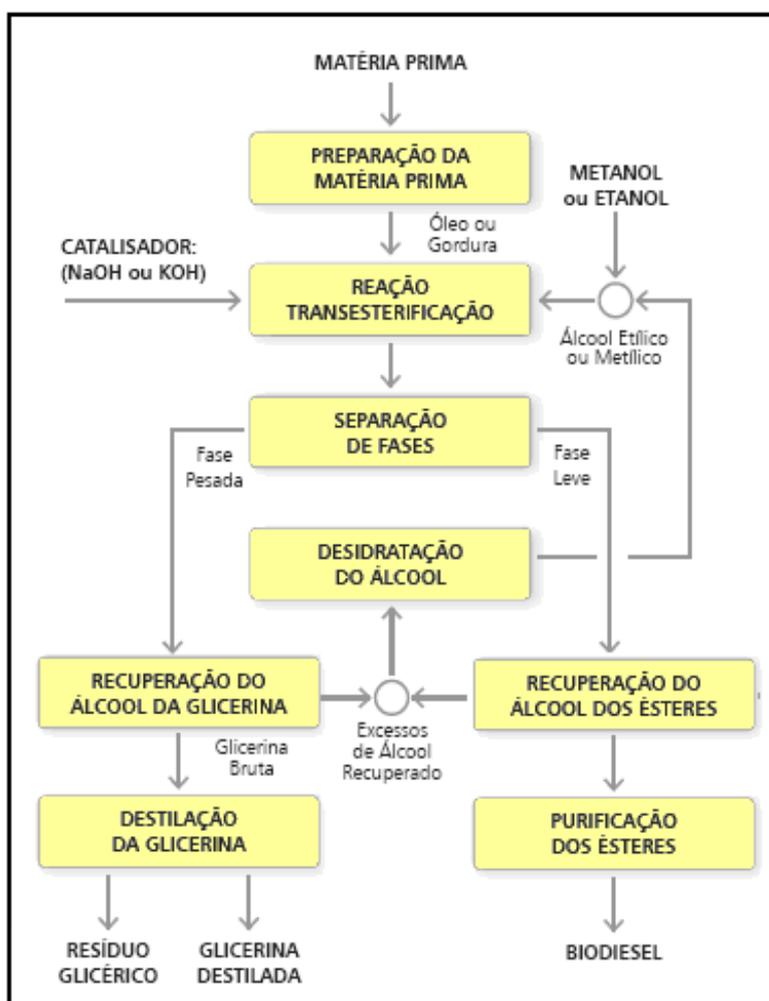


Figura 5: Fluxograma do processo produtivo do biodiesel

(Fonte: PARENTE, 2003)

A transesterificação de triglicerídeos com metanol na presença de catalisadores tais como o NaOH produz uma fase metil éster (biodiesel) e outra fase glicerol. As vantagens de se utilizar catalisador básico num processo de transesterificação incluem: alta atividade catalítica, baixo custo, cinética

favorável e condições de operação moderadas, sendo estas algumas das razões pelas quais esta é a técnica mais utilizada para a fabricação de biodiesel. O catalisador básico também é preferível devido a condução de um processo relativamente mais rápido e condições reacionais moderadas. Deve-se também levar em consideração que óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos livres sofrem formação de sabão (saponificação) na presença de catalisadores alcalinos homogêneos levando a perda de produto e problemas associados a separação do produto final e purificação. Por outro lado, enquanto o uso de catalisadores ácidos evitaria a formação de sabão, seu uso torna-se inviável devido a vários problemas, como: corrosão, baixa atividade catalítica e a necessidade do emprego de altas temperaturas (acima de 100°C). Portanto, na condução da grande maioria dos processos de produção de biodiesel utiliza-se catalisadores NaOH/KOH para melhorar as condições reacionais. (Ardi, Aroua, Hashim, 2014)

2.2 Glicerol, o principal co-produto do biodiesel

2.2.1 Aspectos físico-químicos

Glicerol é o principal componente dos triglicerídeos encontrados na gordura animal, óleo vegetal ou óleo cru. O glicerol é um composto que pode ser derivado da produção de sabão ou de biodiesel. (Mota, 2009)

O glicerol é um triálcool conhecido por 1,2,3-propanotriol pela IUPAC. Também é conhecido comercialmente como glicerina, trihidróxipropano, gliceritol ou álcool glicídico. O termo glicerol é aplicado somente ao componente químico puro, enquanto o termo glicerina refere-se ao produto glicerol na forma comercial, com pureza acima de 95%. Vários são os níveis de glicerina disponibilizados comercialmente que possuem pequenas diferenças em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como: cor, odor e traços de impurezas. O glicerol é um líquido viscoso, sem odor, incolor e tem um gosto de xarope doce. O glicerol é completamente miscível em muitas substâncias, entre elas: álcoois (metil, etil, isopropil, n-butil, isobutil, sec-butil e terc-amil), etilenoglicol, propilenoglicol, éter monometil trimetilenoglicol e fenol.

É levemente solúvel em dioxano e parcialmente insolúvel em álcoois de cadeias grandes, ácidos graxos e hidrocarbonetos, bem como em solventes clorados tais como clorohexano, clorobenzeno e clorofórmio. A glicerina é muito viscosa: em temperaturas normais ela permanece como um líquido viscoso, mesmo numa concentração de 100%, sem cristalizar. Em baixas temperaturas, soluções concentradas de glicerina tendem a super congelar como um fluido de alta viscosidade. Primeiro, a viscosidade aumenta até que, rapidamente, ela se torna vítrea em aproximadamente -89°C . Soluções aquosas de glicerina (em diferentes concentrações) tendem a ter viscosidade mais baixa. O glicerol é um líquido que contém três grupos hidroxila hidrofílicos que são responsáveis pelo seu comportamento higroscópico e sua solubilidade em água. (Quispe, Coronado, Carvalho Jr., 2013). As Figuras 6 e 7 mostram a estrutura molecular do glicerol junto com as suas três hidroxilas:

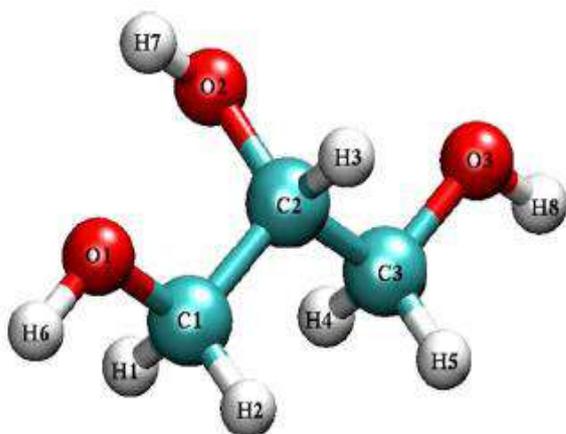


Figura 6: Estrutura molecular do glicerol

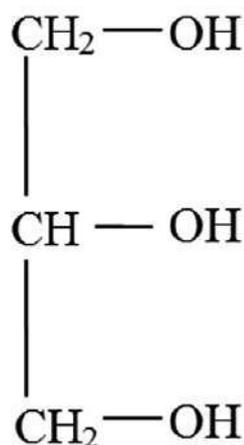


Figura 7: Fórmula estrutural do glicerol

(Fonte: Quispe, 2013)

Em condições atmosféricas normais, a glicerina não oxida, mas pode ser facilmente oxidada pela ação de outros oxidantes. Soluções de glicerina precisam de inibidores quando são expostas ao calor e estão em contato com metais de cobre ou ferrosos, mesmo os sais contidos nestes materiais podem catalisar uma oxidação. O glicerol tem baixa volatilidade e baixa pressão de vapor, a qual está estritamente ligada a sua propriedade higroscópica. Entre 0 a 70°C , as mudanças de temperatura têm pouco efeito na pressão de vapor das soluções de glicerina (Tan, Aziz, Aroua, 2013).

2.2.2 Aspectos do glicerol vindo de biodiesel

O processo de produção de biodiesel por metil transesterificação produz duas fases: A fase superior contém biodiesel e a fase inferior (sem metanol) contém glicerina com uma concentração que vai de 55% a 90% em peso. Esta fase pesada representa 10% em peso do total dos produtos obtidos da produção e consiste de glicerina e outros materiais. Dependendo da matéria-prima, do processo de produção de biodiesel e do pós-tratamento da glicerina bruta, a composição desta pode mudar consideravelmente. A composição da glicerina bruta inclui: metanol, água, sais (classificados como cinzas), ácidos graxos livres (FFA's), sabões, ácidos graxos metil éster (FAME's), e glicerídeos conhecidos como MONG (matéria orgânica não-glicerol). (Contreras-Andrad, Avella-Moreno, Fabián Sierra-Cantor, et. al, 2015).

Existem quatro tipos de glicerina que podem ser obtidas: a Bruta (contém muito catalisador da transesterificação, bastante metanol, água, ácido graxos e sabões); a Loira (a bruta após receber tratamento ácido, seguido de remoção dos ácidos graxos) possui de 75 a 85% de glicerol, o restante é composto de sais, água e traços de etanol; Grau farmacêuticos – USP (a loira após ser bidestilada a vácuo e tratada com absorventes) tem mais de 99% de pureza); e Grau alimentício - Kosher (completamente isenta de etanol, pode ser obtida pela hidrólise de oleos/gorduras) (BIODIESELBR, 2008).

O mercado de glicerol é comparativamente pequeno em termos globais. O glicerol é predominantemente produzido a partir de biodiesel, ácidos graxos e da produção de sabão, e a demanda por estes produtos determina o preço do mercado de glicerol. Em 1999, a maior parte do glicerol era produzido de ácidos graxos e da indústria de sabão. Ao longo das décadas, o fornecimento de glicerol aumentou à medida que o interesse passou para a produção de biodiesel, onde em 2011, mais de 65% do glicerol foi produzido a partir das plantas de biodiesel e, aproximadamente, 23% foram produzidos a partir da produção de ácidos graxos, conforme podemos ver na Figura 8. A Figura 9 mostra a produção de biodiesel por região de 2005 a 2011.

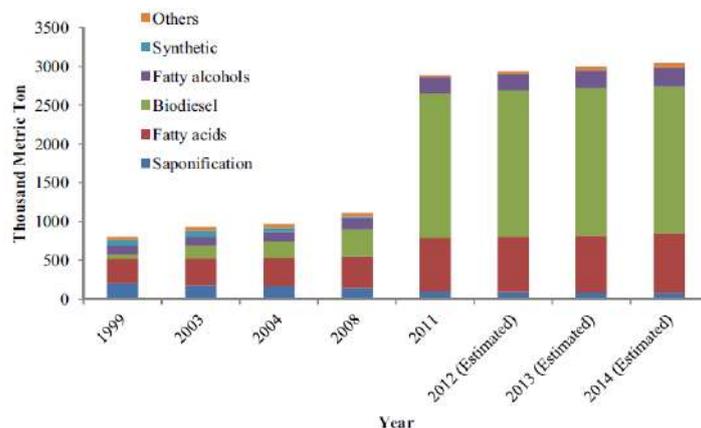


Figura: 8 Fontes fornecedoras do mercado de glicerol mundial

(Fonte: Anitha, 2016)

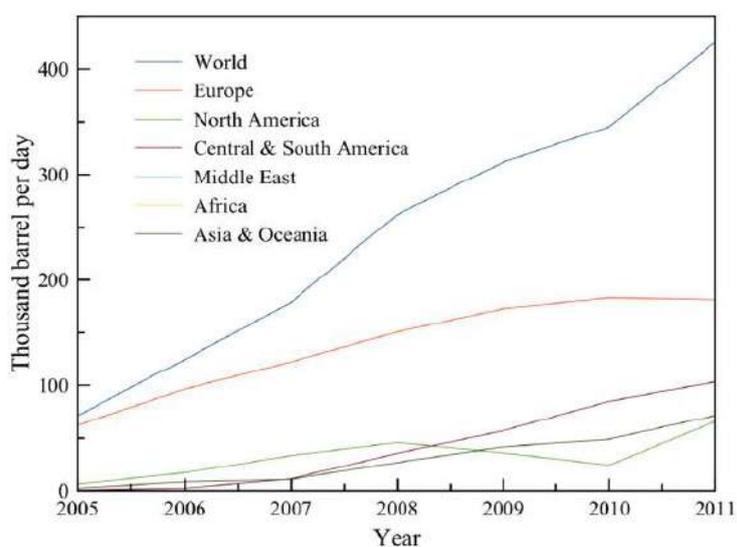


Figura 9: Produção global de biodiesel por regiões de 2005-2011

(Fonte: Anitha, 2016)

Na última década, o rápido aumento na indústria do biodiesel deve-se ao aumento no preço do petróleo e a preocupação a respeito de fontes de energia seguras e renováveis, este problema contribuiu grandemente para o aumento excessivo do glicerol no mercado global. Os mais recentes mecanismos para a produção de glicerol foram trocados pelo processo de transesterificação da produção de biodiesel. Centenas de toneladas de glicerol bruto foram direcionadas para um já saturado mercado devido a produção de milhões de toneladas de biodiesel (Anitha , Kamarudin, Kofli, 2016).

2.2.3 Utilizações da glicerina

A glicerina é um valioso co-produto e tem uma vasta gama de aplicações industriais. Até o momento, o glicerol apresenta mais de duas mil diferentes aplicações, especialmente nas indústrias farmacêuticas, cuidados pessoais, alimentação, cosméticos, como mostrado na Figura 10. O glicerol é um composto não-tóxico, biodegradável e comestível, portanto, tem o potencial para fornecer importantes benefícios ambientais a uma nova plataforma de produtos. (Tan, Abdul Aziz, Aroua, 2013)

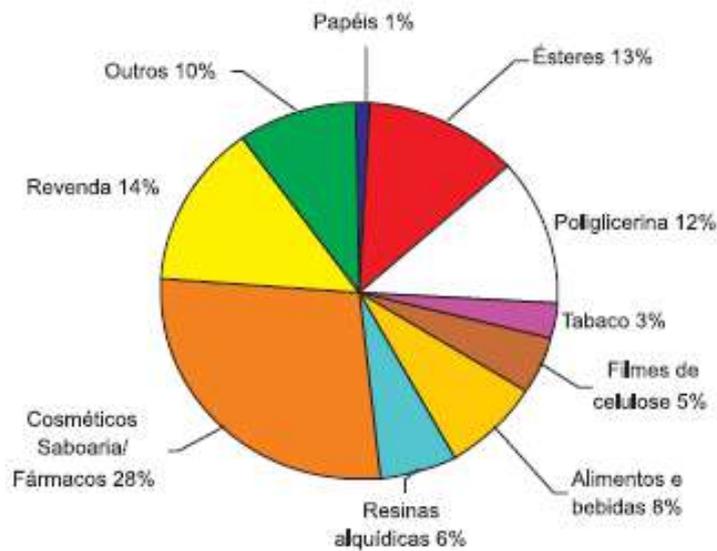


Figura 10: Principais setores industriais de utilização da glicerina (% consumo global)

Fonte: MOTA, 2009

O glicerol tem inúmeras aplicações no mercado brasileiro, destacando-se a síntese de resinas e ésteres (18%), aplicações farmacêuticas (7%), uso em cosméticos (40%), uso alimentício (24%) e outros (11%). A demanda cresce mais nos mercados de uso pessoal e higiene dental, e alimentos, onde o produto tem maior pureza e valor. Corresponde a 64% do total. Em alimentos, a demanda de glicerina e derivados cresce em 4% ao ano. (BIODIESELBR, 2010). Principais setores:

Drogas e medicamentos: O glicerol é atualmente um dos ingredientes mais utilizados na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos. (BIODIESELBR, 2010) Já os derivados da glicerina são utilizados

como agentes tranquilizantes e agentes para controle da pressão, como a nitroglicerina, que é um importante vasodilatador. (FERREIRA, 2009)

Cosméticos: Por ser não-tóxico, não-irritante, sem cheiro e sabor, o glicerol tem sido aplicado como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens. É amplamente utilizado para promover lubrificação, melhorar a maciez e como umectante e umidificador em muitos produtos para cuidados da pele e cabelo, onde a umidificação é necessária. Além disso, o glicerol é o principal ingrediente de pastas de dente para prevenir o endurecimento e o ressecamento nos tubos. Vale ressaltar que as pastas de dente equivalem a quase um terço do mercado de glicerol para higiene e cuidados pessoais (Tan, Abdul Aziz, Aroua, 2013)

Tabaco: O glicerol tem sido empregado no processamento de tabaco a fim de tornar as fibras do fumo mais resistentes e evitar quebras, bem como preservar o frescor e regular a umidade do tabaco a fim de eliminar sabores desagradáveis e irritantes. É empregado na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas. (Ampaitopin, 2010)

Têxteis: Amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras têxteis. (BIODIESELBR, 2010)

Alimentos e bebidas: atua como solvente, adoçante e conservante. É utilizado e consumido, normalmente, na fabricação de extratos de chá, café, rum e outras substâncias de origem vegetal. Também é utilizado como agente amaciante em pães, bolos, carnes, queijos e doces. Não há objeção para o uso do glicerol nas indústrias de alimentos e bebidas, pois uma vez fornecido, ele é purificado e colocado na quantidade adequado para cada tipo de alimento. (Tan, Aziz, Aroua, 2013).

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas para o desenvolvimento de produtos de maior valor agregado a partir da glicerina, como exemplos temos:

1,3-propanodiol: substância química orgânica simples que tem uma variedade de aplicações na produção de polímeros, cosméticos, alimentos, lubrificantes e medicamentos. Sua produção é limitada e seu custo é alto, portanto o glicerol

tem se tornado atrativo para a sua fabricação, uma vez que seu custo é baixo e sua presença é abundante. (Tan, Aziz, Aroua, 2013)

Acroleína: também conhecida como 2-propenal ou aldeído acrílico, é usada como intermediário para síntese de ácidos acrílicos e ésteres ácidos acrílicos, como agente anti-lodo na fabricação de papel, e microbiocida em poços de petróleo. É produzida do glicerol via processo de desidratação na presença de catalisador. (Alhanash, 2010)

Hidrogênio: glicerol pode ser convertido em hidrogênio através de uma variedade de processos: reforma a vapor, oxidação parcial, reforma auto termal. (Ampaitepin, 2010).

Epicloridrina: A epicloridrina é um composto organoclorado usado na produção de resinas epóxi, adesivos, elastômeros, borrachas sintéticas e outros plásticos. Tradicionalmente, é produzida a partir de cloreto de alila, que é obtido pela cloração a alta temperatura de propileno. Andando na linha das atuais tendências ecológicas e leis regulamentares, os pesquisadores estão buscando outras formas de produção de epicloridrina a partir de biomateriais. Epicerol é um processo de produção inovador, desenvolvido e patenteado pela Solvay, que se baseia no uso de glicerol natural e renovável como matéria-prima na produção de epicloridrina, em vez de propileno derivado do petróleo. (Ampaitepin, 2010)

1,2-propanodiol: também conhecido como propileno glicol, é um produto químico importante utilizado na produção de resinas de poliéster, detergentes, tintas e em muitas outras aplicações. Tradicionalmente, é produzido pela hidratação do óxido de propileno. O aumento do interesse no propileno glicol está relacionado à crescente preocupação com a toxicidade do etilenoglicol. (Ampaitepin, 2010)

2.2.4 O problema do glicerol de biodiesel

O problema da glicerina bruta vinda da produção de biodiesel é a presença de contaminantes pesados como: o metanol (altamente tóxico), além de altas quantidades de sais e ácidos graxos livres. A glicerina oriunda da

fabricação de biodiesel apresenta cor amarela ou marrom escura, bem diferente do incolor usual da substância pura.

Isto torna este subproduto indisponível para os mais tradicionais mercados de glicerol. O processo convencional de fabricação do biodiesel utiliza uma relação molar de 6:1 de metanol para óleo a fim de direcionar a reação no sentido do produto, aumentando o rendimento. A maior parte do excesso de álcool se deposita na camada de glicerol que passa por processos físico-químicos para recuperação do solvente (Ciriminna, 2014).

A produção de biodiesel gera milhões de toneladas de glicerol bruto por ano e esta quantidade está crescendo rapidamente ao longo do crescimento dramático da indústria de biodiesel. Além disso, a enorme quantidade de glicerol impuro produzido está disponível a preços muito baixos porque a capacidade de produção de glicerol está grandemente excedendo o que o mercado já estabelecido de glicerina bruta requer. Portanto, tecnologias de purificação e refino efetivas para purificar o glicerol bruto a glicerol grau USP são requeridas para que ele possa se tornar adequado como matéria-prima industrial para a fabricação de produtos de valor agregado. (Tan, Aziz, Aroua, 2013)

2.3 Tecnologia de purificação de glicerol

O glicerol produzido a partir de diferentes matérias-primas tem diferentes composições, portanto o processo de purificação também é necessariamente diferente de acordo com a matéria-prima empregada. A consideração para a purificação inicial ou final da via utilizada para a fabricação de glicerol é largamente dependente da finalidade do uso deste glicerol e dos efeitos das impurezas no processo, o qual seria parte do controle de custos e medidas de lucro. Nos casos em que a utilização do glicerol é, principalmente, para aplicações técnicas, a presença de alguns contaminantes é aceitável para a maioria dos casos. Já a aplicação do glicerol nos setores alimentício e farmacêutico requer um alto grau de pureza. (Ardi, 2014). A tecnologia desenvolvida para a purificação de glicerol, derivada de biodiesel, é

principalmente adaptada da indústria de fabricação de sabão existente, que utiliza destilação a vácuo (Yong, 2001), e outros tratamentos como troca iônica e carvão ativado. Como um princípio básico, os processos gerais de purificação de glicerol consistem em três passos. O primeiro passo envolve a remoção de substâncias não-glicerol, que pode ser realizada através de precipitações durante o processo de neutralização, através do qual ácidos graxos livres e alguns sais são removidos. O segundo passo é concentrar a solução por meio de processo de evaporação no qual o álcool é removido da corrente de glicerol. O terceiro e último passo é a purificação e refinamento da corrente que pode ser levada ao grau desejado com apenas um ou com a combinação dos seguintes métodos: destilação à vácuo, troca iônica, separação por membranas e adsorção. A Figura 11 mostra o diagrama de blocos do processo de purificação do glicerol:



Figura 11: Estágios gerais do processo de purificação de glicerol

2.3.1 Neutralização

A neutralização é o método mais comum empregado como pré-tratamento da purificação de glicerol bruto envolvendo uma reação química utilizando um ácido forte para remover catalisadores e sabões. A reação do ácido com o sabão produz ácidos graxos livres e suas reações com os catalisadores básicos produzem sal e água. Os ácidos graxos livres insolúveis e alguns sais subirão para o topo podendo ser facilmente removidos por filtração, decantação ou centrifugação. O primeiro passo, que se dá no processo de acidificação, normalmente separa a corrente de glicerol bruto em três camadas: de ácidos graxos no topo, uma camada rica em glicerol no meio e sais inorgânicos no fundo. (Ardi, 2014)

Tianfeng et. al, 2013 propôs acidificação de glicerol bruto derivado de óleo de cozinha usado para produção de biodiesel usando 5,85% H_3PO_4 e encontrou um aumento no volume da camada rica em glicerol que foi de 40% para 70% em pH 5-6. Rendimentos aceitáveis do semi-produto glicerol de 81,2% foram obtidos por Hajek et.al após acidificação forte na temperatura ótima de 70°C e tempo de reação de 60 minutos. Tratamento posterior utilizando destilação à vácuo resultou numa pureza aceitável de glicerol de 98,1%.

2.3.2 Remoção de metanol

O segundo passo no processo de purificação geral é a remoção de metanol. No processo de transesterificação, excesso de metanol é usado na maioria dos processos de fabricação de biodiesel para aumentar o rendimento deste. O excesso de metanol é distribuído entre a fase metil-éster e a fase glicerol. A grande preocupação que gira em torno da presença do metanol em ambas as fases é devido a sua alta toxicidade e a sua emissão no ambiente que pode gerar sérios danos ambientais e problemas de saúde pública. Portanto, este excesso de metanol precisa ser removido da fase glicerol e reciclado de volta ao processo (Ardi, 2014).

Metanol e água podem ser facilmente removidos por evaporação à vácuo. Para a remoção do metanol, o glicerol bruto foi tratado sob condições à vácuo usando evaporador rotatório em uma faixa de temperatura de 50-90°C por mais de duas horas. É uma prática comum na indústria remover o álcool de ambas as fases (glicerol e biodiesel) utilizando um evaporador ou tambor de flash. De qualquer modo, devido a suscetibilidade de temperatura do glicerol, que pode resultar na sua decomposição, a utilização de evaporadores de filme descendente foi tido como método de remoção de metanol mais adequado e vantajoso, devido ao fato de manter menor tempo de contato da corrente a ser tratada com o equipamento. A pureza do glicerol bruto após a remoção de metanol será de aproximadamente 85% (Xiao, 2013)

2.3.3 Purificação via destilação a vácuo

A destilação, geralmente, não é aplicável a correntes de alimentação que são sensíveis a degradação térmica ou polimerizam em altas temperaturas. A operação da coluna sob vácuo pode ajudar a reduzir ou eliminar este problema. A polimerização do glicerol em poliglicerol pode ocorrer em situações em que a temperatura estiver mais alta que 200°C, em processos de desidratação em condições ligeiramente ácidas em temperaturas de 160°C, e em processos de oxidação de glicerol em glicerose, gliceraldeídos e dihidroxilacetona. A fim de prevenir a degradação do glicerol, a purificação tem de ser feita à vácuo onde pH, temperatura e pressão devem ser controlados. Isto é primariamente devido a uma reação adversa que causa a degradação do glicerol (Ardi, 2014).

O processo de destilação é uma tecnologia bem estabelecida, aplicável em pequena e larga escala de operações contínuas, apresenta baixo custo de agentes químicos bem como adaptabilidade de processo que permite várias qualidades de glicerol bruto e destilado. Por outro lado, deve-se também dizer que a destilação do glicerol bruto é um processo altamente energético. A operação é, geralmente, efetuada em evaporadores de múltiplos efeitos a baixas pressões (46,7 mmHg no 1º efeito e 18,67 mmHg no 2º efeito). O vácuo é utilizado porque a glicerina se degrada em 204°C. Durante a evaporação da água concentram-se o glicerol e o sal, este último começa a se cristalizar, por isso precisa ser continuamente removido, mediante uma saída no fundo do evaporador para evitar incrustações no equipamento. (OPPE et al., 2007). Para obter maior grau de pureza, a glicerina pode ser destilada novamente para remoção de resíduos de água, sais e matéria orgânica não glicerizada, além de outras impurezas, chegando ao grau USP.

2.3.4 Purificação com resinas de troca iônica

O processo de purificação da glicerina via troca iônica é igual ao processo citado anteriormente até a obtenção do filtrado neutralizado. Em seguida o material filtrado passa por sucessivos leitos de resina catiônica forte, resina aniônica fraca e de resinas mistas de cátion e ânion fortes. Deve-se ressaltar que as unidades de troca iônica funcionam com eficiência para soluções diluídas contendo de 20 a 40% de glicerina. Com a passagem do

material através do leito de resinas, ocorre a eliminação de traços de ácidos graxos livres, a cor, o odor e outras impurezas minerais presentes. (OPPE et al., 2007).

Entre as vantagens das resinas de troca iônica estão o baixo investimento de capital e a excepcionalmente alta qualidade do produto que as torna disponíveis para plantas de menor capacidade. Porém, estudos posteriores mostraram que esta técnica resulta em pobres separações do glicerol de biodiesel devido a poucos sítios de troca por unidade de volume (menor fator de exclusão). Melhorias baseadas nesta técnica para purificação do glicerol bruto da produção de biodiesel foram apresentadas, onde as esferas de resina de permuta iônica ácida tipo gel foram utilizadas para eliminar vários tipos de sais, tais como sais de ácidos graxos (5-50%), sais inorgânicos (1-5%) e íons livres. De qualquer modo, para a purificação de glicerol bruto vindo da produção de biodiesel ser viável, problemas referentes ao método de troca iônica tais como: incrustação de ácidos graxos, óleos e sabões, regeneração dos leitos e grandes quantidades de água produzidas precisam de melhorias posteriores. (M. S. Ardi, 2014)

Capítulo 3: Aspectos Econômicos

3.1 Mercado de Glicerina

O mercado de glicerina teve no ano de 2004 um ponto de virada devido a, chamada, “primeira revolução do biodiesel”. Desde aquela época, junto com o rápido desenvolvimento da indústria deste biocombustível, o processo de

transesterificação tornou-se a principal fonte de obtenção do glicerol em todo o mundo (Greenea, 2015). Atualmente, mais de 68% da produção mundial de glicerol é obtida através da produção de biodiesel. (Global Market Insights, 2016). Antes de 2004, a principal fonte de glicerina era a hidrólise usada para a fabricação de sabões e ácidos graxos. Mais tarde, o ano de 2010 trouxe o que nós chamamos de “segunda revolução do biodiesel”, que tornou mais forte e popular a problemática do glicerol (Greenea, 2015). Em resumo, até 1999 o principal fornecedor de glicerol era a indústria de oleoquímicos. Dez anos depois, a indústria de biodiesel tornou-se a principal fornecedora global (Ciriminna, 2014), como mostram os gráficos da Figura 12:

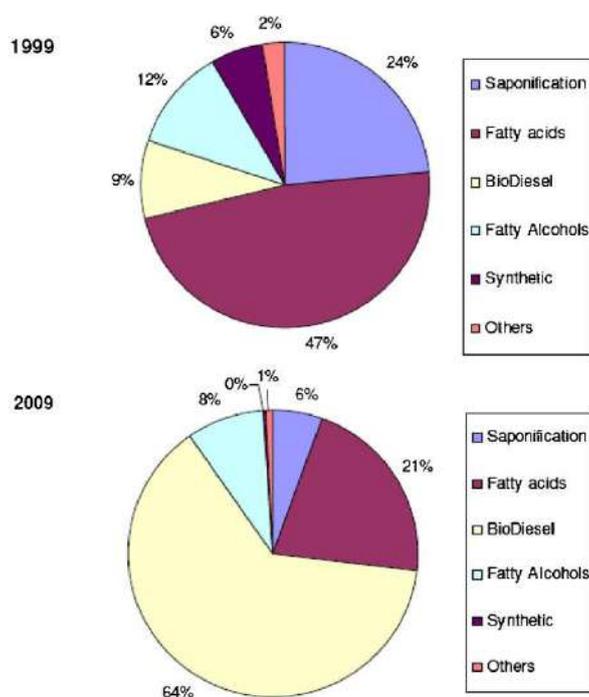


Figura 12: Principais produtores mundiais que fornecem glicerol antes (topo) e depois (fundo) do boom da indústria de biodiesel.

Fonte: Ciriminna, 2014

Devido ao rápido desenvolvimento da indústria de biodiesel, o volume de produção de glicerina mais do que duplicou nos últimos 10 anos causando fortes desequilíbrios entre oferta e demanda. Foi produzida uma quantidade maior de glicerina do que o mercado poderia absorver havendo, então, uma necessidade urgente de novos usos para este subproduto (Greenea, 2015)

Para absorver esse excedente, o desenvolvimento de novas aplicações para o glicerol como plataforma química tornou-se, de repente, urgente. O número de publicações científicas sobre novas utilidades para este composto divulgadas anualmente, entre 2000 e 2007, dobrou para mais de 7000, e uma série de novas rotas catalíticas para obtenção de produtos de alto valor agregado foram descobertas ou redescobertas, melhoradas e aplicadas, como no caso da rota catalítica de ácido acético para a obtenção de epicloridrina, agora produzida com sucesso pela Solvay e por várias outras empresas químicas na Ásia e na Europa (Ciriminna, 2014). O gráfico da Figura 14, feito em 2009, mostra a evolução prevista do mercado de glicerina refinada para 2015 de acordo com as novas aplicações descobertas e empregadas:

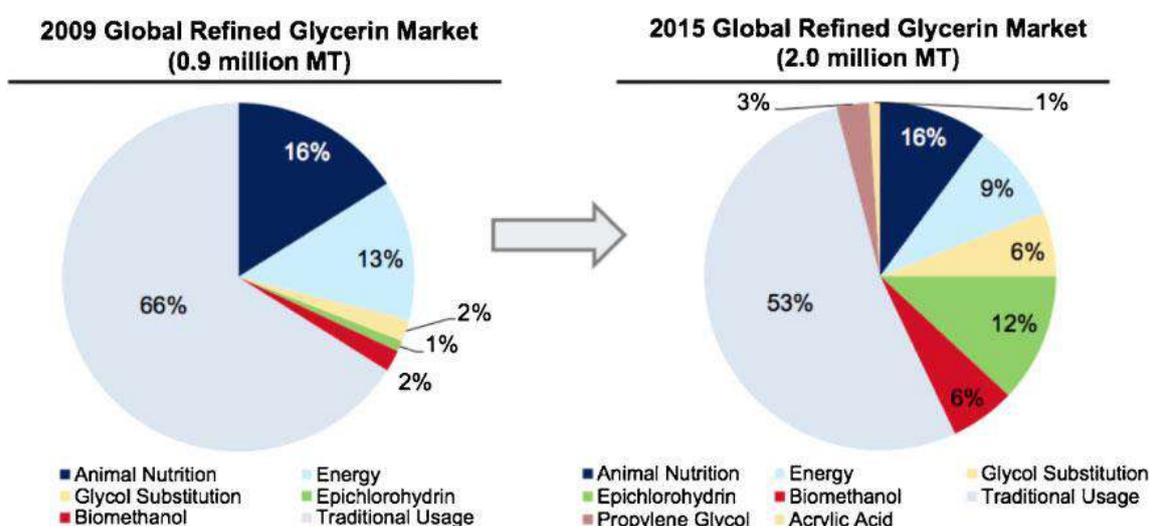


Figura 14: Previsão de aplicações da glicerina refinada de acordo com as novas utilidades descobertas 2009-2015

Fonte: Ciriminna, 2014

Para que fosse possível encontrar maior espaço nestes novos ramos da indústria e, principalmente, em aplicações alimentícias e farmacêuticas, a corrente de glicerol proveniente de biodiesel precisava, desta maneira, ser purificada até o grau exigido por estes setores (Greenea, 2015).

A glicerina refinada, geralmente, é vendida com uma pureza de 99,5% a 99,7%. O glicerol bruto vindo de biodiesel, ainda que apresentasse 80% pureza, não poderia ser utilizado em refinarias oleoquímicas tradicionais porque prejudicaria certas tubulações de alto custo, bem como seus

equipamentos de armazenamento. Antes de utilizá-lo, ele deve ser refinado a um nível de pureza aceitável, podendo em seguida ser vendido a um preço baixo como glicerol refinado "grau técnico" (95,5%) ou, mais convenientemente, mais refinado para grau USP (99,5%) ou Kosher (99,7%) (Ciriminna, 2014)

Uma análise realizada em 2011 que teve como objetivo estimar o custo do processo de purificação de glicerol até uma pureza de 98% em peso (pela combinação de neutralização, centrifugação, evaporação e coluna de destilação) concluiu que o menor custo para o processo foi de \$ 0,15 por kg. A purificação tradicional de glicerol bruto emprega alta temperatura e destilação a vácuo, uma vez que a glicerina se degrada a 290 ° C. O processo é altamente energético e, portanto, uma refinaria com custo-eficiente usando destilação requer uma operação em larga escala. Tal refinaria pode custar mais de \$ 20 milhões, o que exclui as plantas de biodiesel de pequena e média-escala (Posada, 2011).

3.2 Uma visão geral do mercado atual

A principal característica do mercado de glicerina é a falta de interdependência entre oferta e demanda. Como a glicerol é um subproduto, sua oferta depende, principalmente, do desempenho do mercado de biodiesel. Assim, uma maior demanda de glicerina não resulta em maior oferta desta. A oferta aumenta, somente, quando a demanda por biodiesel aumenta. Como resultado disso, o preço da glicerina bruta é fortemente dependente dos níveis de oferta atuais tornando o mercado muito volátil. Historicamente, o preço da glicerina sempre foi baixo devido ao excesso de oferta, no entanto, com a descoberta de novas aplicações e expansão do mercado, a demanda começou a crescer permitindo que os preços se recuperassem. Atualmente, a demanda dos países desenvolvidos, bem como das regiões em desenvolvimento, especialmente, o Sudeste Asiático está empurrando os preços para cima (Greenea, 2015).

Tabela de preços da glicerina grau USP (99,5%)	
Produtores	Faixa de preço (US\$/ton)
Europa	773-795
China	778-793
Sudeste Asiático	680-750
USA	771-815

Tabela 1: Faixa de preço da glicerina refinada grau USP (99,5%) em Junho/2017

Fonte: Oleoline

Atualmente, mais de 55% da demanda mundial de glicerina vem de duas regiões: Europa e Sudeste asiático. Enquanto a Europa é a maior compradora de glicerina bruta, a Ásia é o maior produtor e consumidor de glicerina refinada, usando aproximadamente 35% de todo o suprimento mundial, sendo destaque a China que no ano de 2014 consumiu 918.000 toneladas desta glicerina. A Europa consome 28% de glicerina refinada produzida, anualmente, em todo o mundo, enquanto que os USA consomem cerca de 19% (Greenea, 2015).

Em 2016, foram produzidos no Brasil, cerca de 342 mil m³ de glicerol provindo de biodiesel, um pouco menos do que em 2015, embora a tendência de produção ao longo dos anos tenha aumentado consideravelmente:

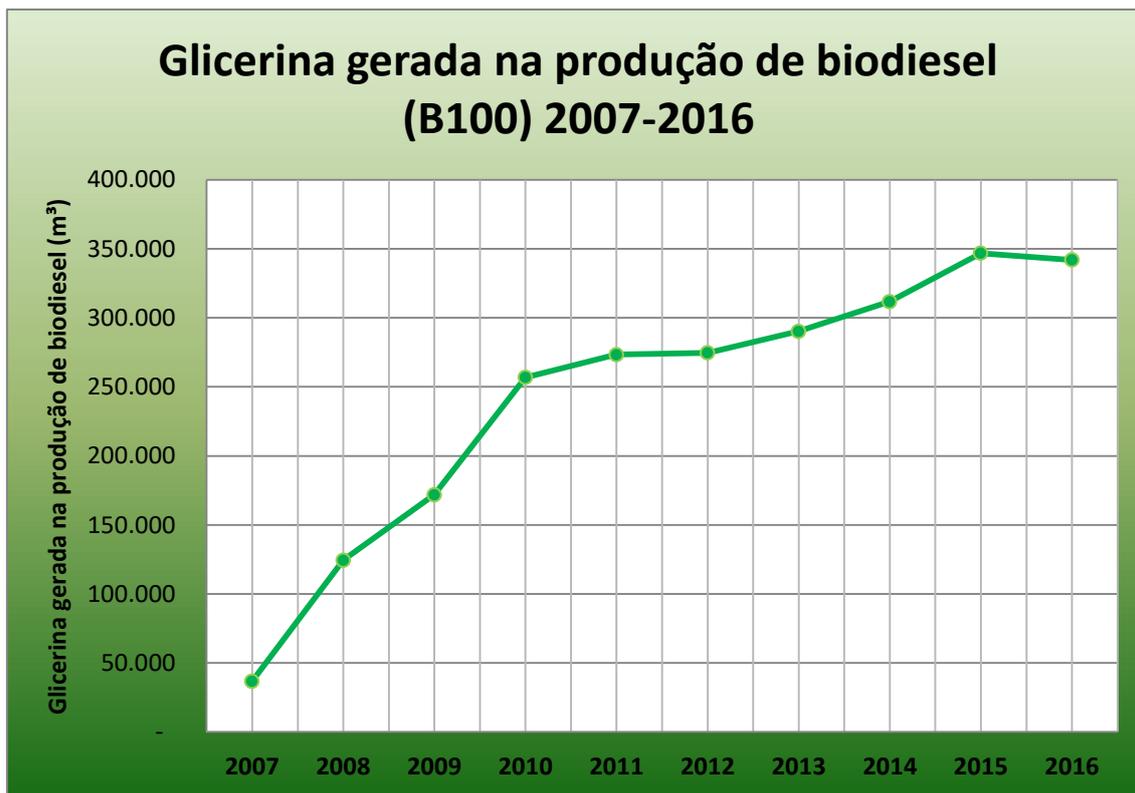


Figura 15: Série histórica da produção de glicerina vinda de biodiesel (B100) 2007-2016

Fonte: ANP (Anuário Estatístico-2017)

Em termos de exportação, os preços da glicerina refinada brasileira seguem a tendência internacional girando em torno de US\$720/ton, sendo o seu preço praticado no mercado interno cerca de R\$ 1850/ton. (Granol, 2017).

3.3 Previsão para o futuro

O tamanho do mercado global de glicerol, provavelmente, deve exceder os US\$ 3 bilhões em 2022. O impulso regulamentar para a promoção da produção de biodiesel deve impulsionar a demanda de glicerol durante o período de previsão. Além disso, espera-se que novos estudos para o desenvolvimento de novos produtos de glicerol da soja levem a novas aplicações nos próximos seis anos. No entanto, espera-se que a crescente demanda de alimentos afete o fornecimento de oleaginosas como matéria-prima para a produção de glicerol (Radian Insights, 2016).

A demanda de glicerol para aplicações na indústria de alimentos e bebidas deverá atingir US\$ 417,9 milhões até 2022, crescendo em mais de 8%. Além disso, por conta de sua natureza sustentável espera-se que aumente a demanda do mercado de glicerol como catalisador devido à adoção da tecnologia verde nas refinarias. A disponibilidade de matérias-primas como óleos de palma na Malásia e na Indonésia, de óleos de mamona e sementes de forragem na Índia, deverá atrair fabricantes para o Sudeste asiático. A produção crescente de biocombustíveis, particularmente na Europa, deverá fornecer vias de produção para os participantes (Global Market Insights, 2016).

Estima-se que a demanda do mercado asiático de glicerol alcance US\$ 1,45 bilhões em 2022, com ganhos em mais de 9% ao longo do período de previsão. A receita da indústria norte-americana foi estimada em US\$ 311,4 milhões em 2014, com previsão de US\$ 501,1 milhões até 2022. Já na Europa estima-se o crescimento em 5,5%, em termos de volume e espera-se que a demanda de cosméticos em países europeus, como Alemanha, França e Inglaterra, promova o uso de glicerol como hidratante em produtos de cuidados da pele (Radian Insights, 2016)

A indústria é muito dinâmica devido a fusões e aquisições frequentes por grandes empresas, a fim de expandir seus negócios geograficamente e aumentar sua capacidade de produção. A rivalidade da indústria que deverá ser alta durante o período de previsão. (Radian Insights, 2016)

4. Proposta de fluxograma

No desenvolvimento de técnicas destinadas ao projeto de processos industriais, é adequado que se façam estudos preliminares através de, por exemplo, softwares de simulação. Neste contexto, foi proposto o fluxograma de uma refinaria de glicerol de pureza superior a 99,5%. Este fluxograma foi proposto de modo a promover a integração e analisar a viabilidade econômica de uma refinaria de glicerol, utilizando a corrente de rejeito de uma refinaria de biodiesel como corrente principal de entrada para a purificação do produto de interesse, a fim de agregar valor comercial ao glicerol (subproduto) gerado na produção de biodiesel e reduzir o descarte de resíduos.

De modo a representar neste fluxograma o cenário mais próximo da realidade no Brasil referente a produção de biodiesel e consequente glicerina gerada no processo, a corrente principal de entrada escolhida para representação no fluxograma proposto foi a **corrente de subproduto (glicerol) gerado de uma planta de produção de biodiesel metílico via rota alcalina**.

Conforme já citado anteriormente no presente trabalho, 79% dos cerca de 3,8 bilhões de litros de biodiesel produzidos em 2016 pelas usinas instaladas pelo Brasil afora, utilizaram o óleo de soja como matéria-prima (ANP, 2017) e acredita-se que 95% de todo o biodiesel produzido no Brasil seja feito por via metílica, por razões técnicas de produção e econômicas (BIODIESELBR, 2008). A rota alcalina foi escolhida para o processo, utilizando como catalisador NaOH, devido a este apresentar alta atividade catalítica, baixo custo, cinética favorável e condições de operação moderadas, sendo estas algumas das razões pelas quais esta é a técnica mais utilizada para a fabricação de biodiesel no país.

As etapas selecionadas para a proposta do fluxograma foram baseadas nas etapas de purificação encontradas na literatura, de acordo com a finalidade do uso deste glicerol e do grau de pureza exigido. Portanto, o presente fluxograma apresenta três principais etapas no processo de purificação: **neutralização/separação, evaporação de metanol e destilação à vácuo**.

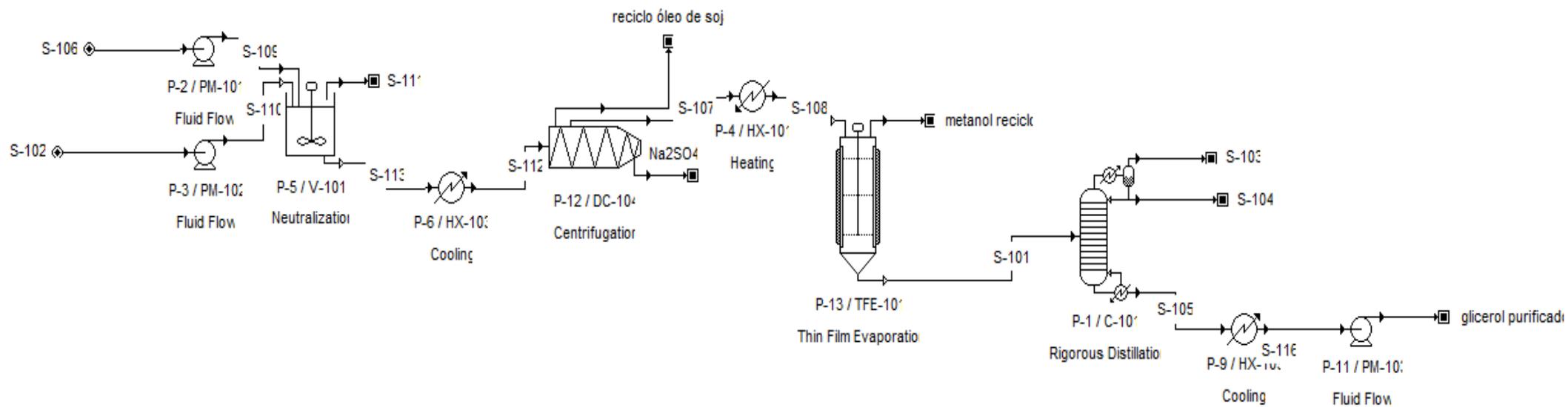


Figura 16: Fluxograma da planta de purificação do glicerol provindo da produção de biodiesel

5. Simulação do Processo

Foram realizadas simulações para o fluxograma proposto acima, na Figura 17, visando a purificação de glicerol oriundo da produção de biodiesel tendo como objetivo a obtenção de um grau de pureza superior a 99,5% para este. Lembrando que, quanto maior for o grau de pureza apresentado pelo glicerol, tanto maior será o seu potencial para inserção em novos mercados, bem como sua permanência nos mercados em que já se pré-estabeleceu. O objetivo da simulação é avaliar o potencial técnico e econômico do aproveitamento e purificação do glicerol que foi gerado como subproduto de uma planta de produção de biodiesel de óleo de soja.

O software escolhido para a realização da simulação do fluxograma proposto foi o SuperPro Designer®, licenciado e comercializado pela Intelligen, Inc. O SuperPro Designer® é um conjunto de ferramentas computacionais que possibilita a simulação de processos, avaliação econômica e recursos completos de simulação, incluindo balanços de massa e energia, bem como, dimensionamento de equipamentos.

Para que a simulação do processo possa ser realizada, primeiramente, devem ser elaboradas as etapas necessárias para a preparação do ambiente da simulação. Primeiramente, deve-se definir o modo de operação do processo (batelada ou contínuo), o tempo disponível anual de operação da planta, os componentes químicos que farão parte e estarão presentes em todo ou em algum momento do processo ao longo das simulações, a capacidade da planta, e as condições e vazões de entrada das correntes de processo. Somente, após esta etapa poderemos, então, seguir com a seleção dos equipamentos necessários a boa condução do processo de purificação proposto. Logo após esta etapa, pode-se, então, realizar a escolha dos modelos termodinâmicos adequados para representar as etapas do processo e as reações que ocorrem nos equipamentos. A análise realizada neste trabalho apresenta estimativas através do modelo termodinâmico NRTL (*Non-Random Two Liquids*), por ser um dos dois modelos de energia livre de Gibbs em excesso que melhor descrevem e representam o equilíbrio em sistemas em que há presença de compostos fortemente polares como: glicerol e metanol (Zhang, 2003). Os

parâmetros foram retirados da biblioteca de dados do PROII e os resultados apresentados pelo modelo NRTL na simulação estão de acordo com a literatura (Zhang, 2003).

5.1 Dados dos componentes químicos da simulação

Para se iniciar a simulação, todos os componentes que serão utilizados na planta devem ser inseridos no SuperPro Designer®, para que estes possam ser adicionados as correntes de entrada e saída.

Biodiesel, glicerol, metanol, água, hidróxido de sódio, sulfato de sódio, ácido sulfúrico e água estão disponíveis na base de dados de componentes SuperPro Designer® e não foram feitas alterações nos parâmetros físicos destes componentes. Os componentes: óleo de soja e metóxido de sódio tiveram de ser inseridos no banco de dados do Superpro, assim como suas constantes físicas.

5.2 Definição das condições de entrada do processo

O modo de operação escolhido para o processo foi “contínuo”, por ser o mais adequado ao se lidar com altos volumes de produção, apresentar baixo custo operacional em operações de larga escala, garantir uniformidade do produto e ser o que melhor se adequa a processos de refino. Foi determinado, um tempo anual de operação de 7.920 h/ano, assumindo-se que a planta opera durante 330 dias/ano.

Na tabela 2, apresentada a seguir, encontram-se os dados da corrente de entrada do processo estabelecidos para o presente trabalho, tendo como referência o trabalho de Delgado, 2014, em que foi simulada uma refinaria de biodiesel metílico via rota alcalina com capacidade instalada obtida pela média da capacidade instalada de todas as usinas registradas pela ANP. Lembrando que, a vazão da corrente de entrada escolhida trata-se da corrente de subproduto do processo do trabalho de Delgado, 2014. A escolha desta composição foi feita levando em conta um cenário conservador, uma vez que é conhecido através de dados da literatura que a variação média da composição

de glicerol gerado de biodiesel de óleo de soja apresenta uma faixa de 20-60% em peso de teor de glicerol (Xiaolan, 2016; Hu, 2014) .

Componentes	Composição (% mássica)
Biodiesel	0,6254
Glicerol	22,8573
Metanol	26,2267
Hidróxido de sódio	0,0129
Metóxido de sódio	0,0302
Sulfato de sódio	3,0762
Óleo de soja	43,4372
Ácido sulfúrico	0,0003
Água	3,7338
Fluxo total mássico	5385,489 Kg/h
Temperatura	78,20 °C
Referência	Delgado, 2014

Tabela 2: Composição mássica (%), fluxo mássico e temperatura da corrente de entrada do processo

5.3 Planta de purificação de glicerol

Para a purificação de glicerol a partir de uma corrente de subproduto da produção de biodiesel metílico via rota alcalina foram estabelecidas as seguintes etapas para o processo: neutralização, centrifugação, evaporação à vácuo e destilação à vácuo. Inicialmente, foram colocadas as bombas P-2 e P-3 com o objetivo de colocar as correntes de entrada na pressão necessária para a operação do processo.

5.3.1 Neutralização

A etapa de neutralização teve como objetivo principal a utilização de um ácido forte para remover todo catalisador e intermediário presente que foi utilizado na produção de biodiesel. Hajek et. al utilizou ácido sulfúrico 5%(w/w) para a etapa de neutralização da camada de glicerol na temperatura ótima de 70°C durante o tempo de 60 minutos, obtendo ótimos resultados, atingindo a meta de eliminação total do catalisador, bem como o seu intermediário. Por

isso, foram estabelecidas estas condições operacionais para a realização desta etapa conduzida no tanque de neutralização P-5 /V-101 sob agitação constante.

A vazão da corrente de ácido sulfúrico a ser adicionada ao tanque foi ajustada pelo software, de modo a se atingir concentração nula de hidróxido e metóxido de sódio na corrente de saída do tanque, obedecendo a estequiometria das seguintes reações representadas nas Figuras 17 e 18:

Reactants					Products				
	Component	Molar Coeff.	MW	Mass Coeff.		Component	Molar Coeff.	MW	Mass Coeff.
1	Sodium Hydroxid	2,0000	39,997	79,9940	1	Sodium Sulfate	1,0000	142,037	142,0370
2	Sulfuric Acid	1,0000	98,073	98,0730	2	Water	2,0000	18,015	36,0300

Total Mass: 178,0670

Stoichiometric Coefficients: Mass Molar

Figura 17: Estequiometria da reação de neutralização do hidróxido de sódio (catalisador)

Reactants					Products				
	Component	Molar Coeff.	MW	Mass Coeff.		Component	Molar Coeff.	MW	Mass Coeff.
1	Sodium Methoxyd	2,0000	54,030	108,0600	1	Methanol	2,0000	32,042	64,0840
2	Sulfuric Acid	1,0000	98,073	98,0730	2	Sodium Sulfate	1,0000	142,037	142,0370

Total Mass: 206,1330

Stoichiometric Coefficients: Mass Molar

Figura 18: Estequiometria da reação de neutralização do metóxido de sódio (intermediário)

As entalpias de reação foram fornecidas ao simulador, bem como as temperaturas das correntes de entrada, para que fosse calculada a quantidade de água de resfriamento necessária para se manter o reator operando de modo isotérmico a temperatura de 70°C. Após o processo de neutralização, todo o catalisador básico e seu intermediário são convertidos em sais de sulfato de sódio e água. A corrente de saída do reator, então, apresenta uma mistura de

três fases: óleo de soja e biodiesel residual no topo, camada rica em glicerol, metanol e água no meio e sais insolúveis no fundo.

5.3.2 Centrifugação

A etapa de centrifugação tem como objetivo a remoção de todos os óleos presentes na corrente de saída do processo de neutralização, bem como a remoção dos sais inorgânicos que se depositam no fundo. Para assegurar a alta eficiência na remoção dos óleos e sais presentes, a corrente de saída do reator foi resfriada no trocador de calor P-6/HX-103 até a temperatura de 20°C, de modo, a diminuir a solubilidade das fases entre si. A seguir, a corrente resfriada é introduzida na centrífuga decanter P-12/ DC-104, onde o óleo de soja e o biodiesel são removidos na corrente que sai do topo da centrífuga e os sais são removidos na corrente de fundo da mesma. A corrente de saída do meio da centrífuga, composta quase que exclusivamente de metanol, água e glicerol (43,9% em massa), é então aquecida no trocador de calor P-4/HX-101 com o auxílio de vapor até a temperatura de 80°C para, então, ser introduzida no evaporador de filme fino.

5.3.3 Evaporação à vácuo

A etapa de evaporação à vácuo tem como principal finalidade a remoção da maior parte do metanol presente na corrente de saída da centrífuga. A operação de evaporação é realizada no evaporador de filme fino descendente P-13/TFE-101 a temperatura de 80°C, no vácuo, a uma pressão de operação de 0,4 bar. A escolha do equipamento, assim como das condições operacionais foram feitas levando em conta a suscetibilidade à degradação térmica apresentada pela molécula de glicerol. O evaporador é mantido operando de modo isotérmico com o auxílio de vapor. A corrente de saída do evaporador agora apresenta teor de glicerol em torno de 87,37%, e segue para a destilação à vácuo para atingir o grau de pureza exigido de 99,5%.

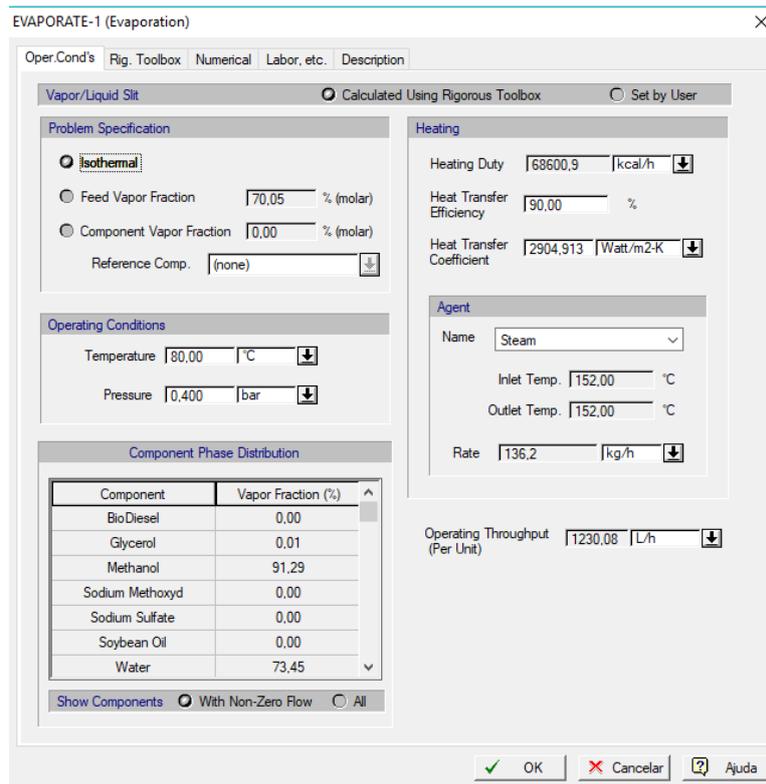


Figura 19: Condições de operação colocadas no simulador para o processo de evaporação de metanol

5.3.4 Destilação à vácuo

O processo de destilação tem como objetivo principal remover o restante do metanol que não foi eliminado no processo de evaporação, bem como a remoção da água presente na corrente de glicerol. Como a glicerina polimeriza e se decompõe em temperaturas superiores a 200°C, a destilação deve ser realizada a altos vácuos. A destilação rigorosa teve seus parâmetros estimados de acordo com os modelos NRTL e foi conduzida na coluna de destilação P1/C-101. A pressão de operação da coluna foi de 0,02 bar e, foi considerada a eficiência de estágios de 50%. O simulador calculou a necessidade de 3 estágios teóricos para a realização da purificação desejada. A corrente de saída da coluna apresenta teor de glicerol de 99,85% em massa e se encontra isenta de metanol e água.

Os resultados do balanço de massa das correntes se encontram no Anexo B do presente trabalho.

5.4 Avaliação Econômica do Processo

Para verificar o retorno financeiro para possíveis investidores da planta é importante realizar a avaliação econômica do processo. Avaliar um processo economicamente consiste em estimar o investimento de capital, os custos operacionais envolvidos, o lucro obtido com a venda dos produtos e os indicadores de atratividade de investimento, baseando-se no fluxo de caixa previsto para o empreendimento. Quanto maior a necessidade de precisão na estimativa do fluxo de caixa, mais detalhado deve ser o projeto (Petrides, 2003).

A avaliação econômica neste trabalho foi realizada no simulador SuperPro Designer®, a fim de analisar a viabilidade econômica da planta de purificação de glicerol. Para que se possam avaliar os gastos com matéria-prima e a receita com a venda de produtos se faz necessária a adição dos preços de compra e venda dos componentes da planta. Como, os componentes da corrente de entrada do processo são a corrente de subproduto (rejeito) do processo de biodiesel metílico via rota alcalina, o gasto com matérias-primas foi nulo, sendo apenas necessário realizar a compra do ácido sulfúrico necessário a neutralização do catalisador e do intermediário na primeira etapa do processo. Já o preço de venda do produto de interesse (glicerol 99,5%) foi estabelecido ao se entrar em contato direto com o departamento comercial das empresas no Brasil que possuem refinaria de glicerol associadas as suas plantas de biodiesel, uma vez que pelo fato de o refino de glicerol (99,5%) provindo de biodiesel ser uma realidade recente no Brasil, não foi possível achar o seu preço de venda na literatura. Foram consultadas as seguintes empresas: Granol, Olfar e Oleoplan. Ao serem consultados os preços de venda da glicerina purificada nas três empresas mencionadas acima, foi considerado para análise de viabilidade econômica deste trabalho o valor intermediário obtido desta consulta. Seguem na Tabela 3, os preços de matéria-prima utilizada e venda de produto final.

Componentes	Preço (US\$/Kg)	Referência
Ácido sulfúrico	0,03	AliceWeb
Glicerol purificado	0,72	Granol

Tabela 3: Preços de compra e venda dos componentes envolvidos no processo

Todos os custos envolvidos na análise deste trabalho foram estimados com base em um fator de operação de 7.920 h/ano, que corresponde a 330 dias trabalhados (cerca de 90 % dos dias do ano), valor encontrado na literatura (Peters and Timmerhaus, 1991) e padrão do SuperPro Designer®.

No que diz respeito a custo de aquisição de equipamentos, o SuperPro Designer® disponibiliza em seu banco de dados, os seguintes parâmetros: fixos de preço de equipamentos, parâmetros para correção do valor do equipamento no ano de análise, parâmetros para correção quanto a capacidade do equipamento exigida para o processo, parâmetros corrigidos para material de construção selecionado para o equipamento. Desta forma, o simulador calcula o preço total de aquisição de cada equipamento do fluxograma. O único parâmetro que o SuperPro não leva em consideração e não tem registrado em seu banco de dados é o fator de nacionalização (1,15) ajustado para o cálculo do equipamento no Brasil. Este fator foi introduzido no software na aba em que se realiza o cálculo total de custo dos equipamentos. O acréscimo deste fator foi feita introduzindo o valor de 0,15 multiplicado ao valor total de cada equipamento e, a seguir, somando-se este valor ao preço de custo dos referidos equipamentos já calculados pelo simulador ($0,15 \times PC + PC$), conforme mostra a Figura 23 . A simulação do fluxograma proposto no SuperPro Designer® foi feita com os equipamentos na opção “design mode”, que calcula automaticamente o dimensionamento dos mesmos.

Todos os parâmetros de avaliação econômica para a totalidade do projeto foram considerados no ano de análise de 2017, com uma planta com financiamento de 50% do capital fixo direto à inflação de 4% e um tempo de depreciação de 10 anos da planta. Os demais fatores seguiram a sugestão definida no simulador, como mostra a Figura 20 e 21.

Economic Evaluation Parameters for Entire Project

Time Valuation | Financing | Production Level | Misc.

Time Parameters

Year of Analysis: 2017

Year Construction Starts: 2018

Construction Period: 30 months

Startup Period: 4 months

Project Lifetime: 15 years

Inflation (to update equip. cost): 4.00 %

NPV Interest

Low: 7.00 %

Medium: 9.00 %

High: 11.00 %

OK Cancelar Ajuda

Figura 20: Parâmetros de avaliação econômica para a totalidade do projeto

Economic Evaluation Parameters for Entire Project

Time Valuation | Financing | Production Level | Misc.

Project Financing

	Debt %	Loan Period (Years)	Loan Interest %
DFC	50.00	10.0	9.00
Working Capital	0.00	6.0	12.00
Up Front R&D	0.00	6.0	12.00
Up Front Royalties	0.00	6.0	12.00

DFC Outlay

1st Year: 30.00 % DFC

2nd Year: 40.00 % DFC

3rd Year: 30.00 % DFC

4th Year: 0.00 % DFC

5th Year: 0.00 % DFC

Depreciation

Calculation Method:

- Straight Line
- Declining Balance
- Sum-Of-The-Years-Digit

Depreciation Period: 10 years

Salvage Value: 5.00 % DFC

Is Depreciation Subtracted from Net Profit?

OK Cancelar Ajuda

Figura 21: Parâmetros de avaliação econômica para a totalidade do projeto

No investimento total de capital estão incluídos o capital fixo direto e o indireto. O capital fixo direto está relacionado ao custo dos equipamentos, instalação, edifícios, instalações elétricas, instrumentação, tubulações e etc.

Enquanto que o capital fixo indireto está relacionado ao custo com a construção, engenharia, contingente e etc. Já no custo operacional estão inclusas as matérias-primas, mão-de-obra, utilidade, laboratórios, etc. Segundo Seider, et al. (2003), este método de estimativa do estudo possui um grau de incerteza de 35 %.

Com a finalidade de realizar a estimativa do investimento total o SuperPro Designer® usa o método de fatores baseados no preço de aquisição dos equipamentos (PC). Os fatores utilizados para estimar o custo fixo de capital direto, custo fixo de capital indireto e o custo para instalação na planta de purificação de glicerol oriundo de biodiesel a glicerol 99,5% são aqueles referentes a uma planta que realiza processamento de fluidos (líquidos), obtidos da literatura em Peters e Timmerhaus (1991), como mostra a Figura 22:

Item	Percent of delivered equipment cost for		
	Solid-processing plant ‡	Solid-fluid-processing plant ‡	Fluid-processing plant ‡
Direct costs			
Purchased equipment-delivered (including fabricated equipment and process machinery) §	100	100	100
Purchased-equipment installation	45	39	47
Instrumentation and controls (installed)	9	13	18
Piping (installed)	16	31	66
Electrical (installed)	10	10	11
Buildings (including services)	25	29	18
Yard improvements	13	10	10
Service facilities (installed)	40	55	70
Land (if purchase is required)	6	6	6
Total direct plant cost	264	293	346
Indirect costs			
Engineering and supervision	33	32	33
Construction expenses	39	34	41
Total direct and indirect plant costs	336	359	420
Contractor's fee (about 5% of direct and indirect plant costs)	17	18	21
Contingency (about 10% of direct and indirect plant costs)	34	36	42
Fixed-capital investment	387	413	483
Working capital (about 15% of total capital investment)	68	74	86
Total capital investment	455	487	569

Figura 22: Fatores para estimar itens de investimento de capital com base no custo dos equipamentos

(Fonte: Peter and Timmerhaus, 1991)

Os valores apresentados, na tabela da Figura 22, são aplicáveis aos principais itens a serem adicionados nos cálculos de custo da planta de processo para um local já existente onde o terreno necessário está disponível através da compra ou propriedade atual. Os valores são baseados em investimentos de capital fixo que variam de US \$ 1 milhão a mais de US \$ 20 milhões. (Peter and Timmerhaus, 1991)

Os parâmetros considerados para ajustes de custos de capital, o fator de nacionalização incluso e os fatores pelos quais os custos diretos (DC), os custos indiretos (IC), e os outros custos (OC), que são multiplicados em relação ao custo de aquisição do equipamento (PC), na planta de purificação de glicerol são apresentados na Figura 23:

Section: 'Main Section' (Capital Investment) X

DFC Cost Alloc Misc

Direct Fixed Capital (DFC) 7947,94 thous. \$

DFC Estimation Options

Set by User

Estimated Based on Total Equipment Purchase Cost (PC)

PC = Listed Equipment Purchase Cost + Unlisted Equipment Purchase Cost

Unlisted Equipment Purchase Cost 0,15 x PC

PC Factor Options

Using a Composite PC Factor: DFC = 4,00 x PC

Using a Distributed Set of PC-Factors

Direct Fixed Capital (DFC) = Direct Cost (DC) + Indirect Cost (IC) + Other Cost (OC)

Direct Cost (DC)	Use Site Data	Indirect Cost (IC)	Use Site Data
Piping (A) 0,66 x PC	<input type="checkbox"/>	Engineering (H) 0,33 x DC	<input type="checkbox"/>
Instrumentation (B) 0,18 x PC	<input type="checkbox"/>	Construction (I) 0,41 x DC	<input type="checkbox"/>
Insulation (C) 0,06 x PC	<input type="checkbox"/>		
Electrical Facilities (D) 0,11 x PC	<input type="checkbox"/>		
Buildings (E) 0,18 x PC	<input type="checkbox"/>		
Yard Improvement (F) 0,10 x PC	<input type="checkbox"/>		
Auxiliary Facilities (G) 0,70 x PC	<input type="checkbox"/>		

Installation = Installation of Listed Equip. + Installation of Unlisted Equip.

Unlisted Equip. Installation Cost 0,47 x Unlisted Equip. PC

DC = PC + Installation + A+B+C+D+E+F+G

Other Cost (OC) Use Site Data

Contractor's Fee 0,21 x (DC + IC)

Contingency 0,42 x (DC + IC)

OK Cancelar Ajuda

Figura 23: Parâmetros de ajuste de capital para a planta de purificação do glicerol

6. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados da simulação no SuperPro Designer® e da avaliação econômica das plantas.

A planta de purificação de glicerol provindo da produção de biodiesel metílico possui capacidade de produzir cerca de 22 ton/dia de glicerol purificado com pureza de 99,85%, acima do grau que foi exigido e proposto para o projeto (99,5%), dentro de um horizonte de operação da planta de 7920 h/ano correspondente a 330 dias/ano, uma vez que ao utilizar dois estágios teóricos na coluna de destilação obteve-se uma porcentagem ligeiramente inferior ao grau de pureza proposto, sendo então necessário 3 estágios de separação para que se alcançasse a pureza mínima de 99,5%.

Os equipamentos foram dimensionados, de acordo, com as especificações feitas para o processo. Todos os equipamentos do processo foram feitos em aço inox de modo a se adequar a natureza de operação da planta (refino). O resultado do dimensionamento dos equipamentos encontra-se no ANEXO C.

A análise econômica preliminar para o processo com os preços base de cada componente apontou a viabilidade econômica do projeto, visto que, se obteve lucro no horizonte de operação da planta capaz de pagar o investimento necessário para a construção. Obtendo assim, um retorno do investimento de 28,68 % e tempo de retorno de 3,49 anos.

Análise de rentabilidade	Planta de purificação de glicerol
Investimento Direto Fixo (US\$)	7.948.000
Capital de Giro (US\$)	110.000
Custo de Startup (US\$)	397.000
Investimento Total (US\$)	8.455.000
Receitas	
Glicerol purificado (Kg/ano)	7.359.373
Glicerol Purificado (US\$/kg)	0.72
Glicerol purificado (US\$/ano)	5.313.134
Custo Operacional Anual (US\$/ano)	
Custo Unitário de Produção (US\$/ano)	0.34
Lucro Bruto (US\$/ano)	2.783.000
Imposto de Renda (40%)	1.113.000
Lucro Líquido (US\$/ano)	2.425.000
Margem Bruta	52.37%
Retorno do Investimento	28.68%
Tempo de Retorno (ano)	3.49

Tabela 4: Resultados econômicos da simulação

Uma análise mais detalhada dos resultados econômicos da simulação pode ser encontrada no ANEXO A.

A viabilidade econômica determinada através do presente estudo esta coerente com o cenário atual no Brasil onde algumas empresas já estão implantando refinarias de glicerina em conjunto com suas usinas de biodiesel (BIODIESELBR, 2014_a). Porém, associado a este fenômeno observamos que apenas as empresas de grande porte o estão fazendo (BIODIESELBR, 2014_b). Isto poderia ser explicado pelo alto investimento fixo total que a planta requer para a sua implementação, talvez tornando não viável para empresas de pequeno e médio porte a implantação da refinaria de glicerina.

Dentro deste cenário, foi obtido um custo de produção unitário de glicerol purificado de 0,34 US\$/kg. Sendo que, foi levada em consideração na análise que não há gasto com matérias-primas para o processo de purificação, uma vez que a corrente principal de entrada do processo de purificação do glicerol é a corrente de subproduto (rejeito) da produção de biodiesel metílico de soja via rota alcalina. O único gasto com matéria-prima se dá por meio da compra de ácido sulfúrico necessário para a etapa de neutralização, equivalente a 0,02% do custo operacional total. Portanto, a representação de gastos com materiais se dá de maneira mais expressiva no processo com o

custo de utilidades. Para a planta de purificação de glicerol pode-se verificar que o custo de instalações elétricas (custo com energia para manter a planta operando) é o que mais contribui para os gastos anuais de operação da planta, representando quase que a metade dos custos operacionais anuais totais, o que pode ser observado através da Figura 24.

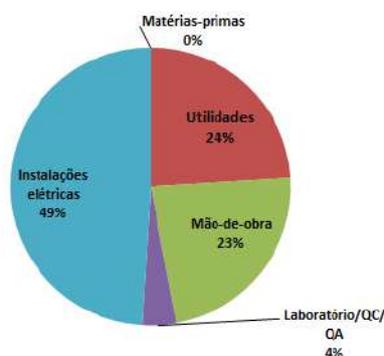


Figura 24: Distribuição percentual do custo operacional anual

7. Conclusão

Projetou-se uma refinaria utilizando como corrente de entrada, a corrente de subproduto gerada na produção de biodiesel metílico de soja via rota alcalina. A escolha da corrente de entrada do processo de purificação da glicerina e da rota de produção de biodiesel característica que a gera foi feita de modo a retratar, o mais próximo da realidade possível, o cenário atual do biodiesel e, da conseqüente glicerina gerada no Brasil, bem como buscar soluções para o problema do esgotamento de glicerol no cenário brasileiro.

O dimensionamento e a simulação da planta de purificação do glicerol foi realizada através do software SuperPro Designer®. O fluxograma proposto por este trabalho e simulado no software mostrou-se bastante eficiente e tecnicamente viável para a obtenção do grau de pureza desejado para o glicerol, atingindo no final do processo uma pureza superior àquela antes proposta e ampliando a inserção deste produto nos mais diversos setores do mercado.

A planta produção de glicerol purificado apresentou-se economicamente viável, uma vez que, apresenta investimento total razoável, baixo custo de

operação associado ao gasto quase nulo com matérias-primas, além do maior valor agregado ao produto de pureza superior. Além disso, existem grandes benefícios ambientais no processo de purificação para obter glicerol com maior pureza, como o presente trabalho já mostrou. Este conjunto de informações e resultados estimados evidencia o potencial econômico e ambiental que há em realizar a purificação de glicerina gerada no processo de obtenção do biodiesel.

Entende-se que um estudo de viabilidade econômica prescinde de uma análise de sensibilidade, por isso ressalta-se a análise de sensibilidade desta planta como sugestão para outros trabalhos, assim como o estudo de viabilidade econômica da associação de uma planta de purificação de glicerina, tecnicamente e energeticamente, integrada a uma planta de produção de biodiesel.

Referências Bibliográficas:

Alhanash A, Kozhevnikova E F, Kozhenikov IV. Gas phase dehydration of Glycerol to acrolein catalyzed by caesium heteropoly salt. Applied Catalysis 2010.

Ampaitepin S, Tetsuo T. A perspective on incorporation of glycerin purification Process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. Energy 2010;

Anitha M., Kamarudin S. K., Kofli N.T., The potential of glycerol as a value-added commodity, 2016

ANP: http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017#Seção_4, Anuário Estatístico – 2017 acessado em 24 de Outubro de 2017

Ardi, Aroua, Hashim; Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review; Department of Chemical Engineering, University of Malaya, 2014.

BIODIESELBR: Por que fazemos biodiesel de soja, 2007, <https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.htm>, acessado em 13 de Março de 2017

BIODIESELBR: Metanol ou Etanol, algumas considerações, 2008, <https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/suarez/metanol-ou-etanol-consideracoes-20-02-08.htm>, acessado em 13 de Março de 2017

BIODIESELBR: Utilização da glicerina em pequena escala com viabilidade, 2010, <https://www.biodieselbr.com/revista/016/glicerina-afogamento-4.htm>, acessado em 15 de Abril de 2017

BIODIESELBR: Custo-benefício de uma planta de refino de glicerina, 2014_a, <https://www.biodieselbr.com/noticias/eventos/conferencia-biodieselbr-2014/custo-beneficio-planta-refino-glicerina-191114.htm>, acessado em 22 de Dezembro de 2017

BIODIESELBR: Cargill vai acrescentar refino de glicerina a usina de Três Lagoas, 2014_b, <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/info/cargill-acrescentar-refino-glicerina-usina-tres-lagoas-150514.htm>

BIOMERCADO: <http://biomercado.com.br/> acessado em 13 de Março de 2017

Boletim Mensal do Biodiesel, ANP – 2017, http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal_do_Biodiesel/2017/Boletim_Biodiesel_FEVEREIRO_2017.pdf, acessado em 15 de Abril de 2017

Cai Tianfeng LH, Hua Zhao, Kejian Liao, Purification of crude glycerol from Waste cooking oil based biodiesel production by orthogonal test method, 2013

Ciriminna, Cristina Della Pina, Michele Rossi and Mario Pagliaro. Understanding the glycerol Market, 2014

Claudio J. A. Mota,* Carolina X. A. da Silva e Valter L. C. Gonçalves; GLYCEROCHEMISTRY: NEW PRODUCTS AND PROCESSES FROM GLYCERIN OF BIODIESEL PRODUCTION; Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2009

Contreras-Andrade, Avella-Moreno, Sierra-Cantor, Carlos Alberto Guerrero-Fajardo, José Ricardo Sodr ; Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by 1H NMR; Pontifical Catholic University of Minas Gerais, Department of Mechanical Engineering; 2015

Delgado, Bernadete E. Pereira da Costa Delgado, Produ o de Biodiesel via etanol se supercr tica e/ou enzim tica, Coordenador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa D.Sc, PNPd/CAPES: AUX-PE-PNPd 2152/2009, 2014

FERREIRA, M. O.:. Purifica o da Glicerina Bruta Obtida a partir da Transesterifica o do  leo de Algod o. Disserta o de Mestrado. Universidade do Rio Grande do Norte, 2009

Global Market Insights, <https://www.gminsights.com/industry-analysis/glycerol-market-size> acessado em 27 de Setembro de 2017

Greenea, <https://www.greenea.com/publication/glycerine-market-lack-of-interdependence-between-supply-and-demand/> acessado em 27 de Setembro de 2017.

H jek M, Skopal F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. Bioresour Technol 2010;101:3242–5.

Hu, S., Luo, X., Wan, C., Li, Y., 2012a. Characterization of crude glycerol from biodiesel plants. J. Agric. Food Chem. 60, 5915–5921.

ICIS: <http://www.radiantinsights.com/research/glycerol-market>, acessado em 27 de Setembro de 2017

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; et. al.. Manual do biodiesel. 1^a Ed. S o Paulo: Edgard Blucher, 2006.

Kongjao S, Damronglerd S, Hunsom M. Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant, 2010

Luz C S C, L.P.C. Monteiro, A.C.A. Souza, A.L.B.R. Santos ,M.C. Lima e M.V. Ferro, Compara o de Oleaginosas para a produ o de Biodiesel. COBEQ: <http://biomassaworld.com.br/wp-content/uploads/2016/04/comparao-de->

oleaginosas-para-a-produo-de-biodiesel.pdf, acessado em 13 de Março de 2017

Oleoline,

<http://www.hbint.com/datas/media/590204fd077a6e381ef1a252/sample-quarterly-glycerine.pdf>

OPPE, E. E. G., SALVAGNINI, W. M., TAQUEDA, M. E. S.: Redução da demanda energética na desidratação da glicerina obtida. 8o Congresso Ibero Americano de Engenharia Mecânica. Escola Politécnica de Engenharia Química, São Paulo, 2007

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza, 2003.

Peters, Max Stone and Klaus D. Timmerhaus, Plant design and economics for chemical engineers, 4th ed, 1991.

Posada, J. A., Higueta, J. C., Cardona, C. A., Optimization on the use of crude glycerol from the biodiesel to obtain poly-3-hydroxybutyrate, 2011

Quispe, Coronado, Carvalho Jr.; Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion; São Paulo State University, Guaratinguetá Campus; 2013

Radian Insights, <https://www.radiantinsights.com/press-release/global-glycerol-market>, acessado em 26 de Setembro de 2017

Ciriminna, Cristina Della Pina, Michele Rossi and Mario Pagliaro. Understanding the glycerol Market, 2014

SÁ, Tatiana Nunes Mascarenhas, Produção de Ácido Cítrico Utilizando Glicerol Residual da Produção de Biodiesel como Substrato, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2011.

Tan, Aziz, Aroua, Glycerol production and its applications as a raw material: A review; Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Malaya; 2013

Ubrabio: <http://www.ubrablo.com.br/sites/1700/1729/00000201.pdf>, acessado em 24 de Março de 2017

Xiao Y, Xiao G, Varma A, A universal procedure for crude glycerol purification from diferente feedstocks in biodiesel production: experimental and simulation study, 2013

Xiaolan Luo, Xumeng Ge, Shaoqing Cui, Yebo Li, Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers, 2016

Yong KC, Ooi TL, Dzulkefly K, Wan Yunus WMZ, Hazimah AH, Refining of crude glycerine recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation, 2001

Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D. e Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil, 2003

ANEXO A:

Economic Evaluation Report for oficial1

February 14, 2018

1. EXECUTIVE SUMMARY (2017 prices)

Total Capital Investment	8,455,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	8,455,000 \$
Operating Cost	2,530,000 \$/yr
Revenues	5,313,000 \$/yr
Cost Basis Annual Rate	7,379,353 kg MP/yr
Unit Production Cost	0.34 \$/kg MP
Net Unit Production Cost	0.34 \$/kg MP
Unit Production Revenue	0.72 \$/kg MP
Gross Margin	52.37 %
Return On Investment	28.68 %
Payback Time	3.49 years
IRR (After Taxes)	29.77 %
NPV (at 7.0% Interest)	9,400,000 \$

MP = Total Flow of Stream 'glicerol purificado'

2. MAJOR EQUIPMENT SPECIFICATION AND FOB COST (2017 prices)

Quantity/ Standby/ Staggered	Name	Description	Unit Cost (\$)	Cost (\$)
1 / 0 / 0	DC-104	Decanter Centrifuge Throughput = 5664.90 L/h	256,000	256,000
1 / 0 / 0	TFE-101	Thin Film Evaporator Film Area = 0.38 m ²	109,000	109,000
1 / 0 / 0	C-101	Rigorous Distillation Column Column Volume = 6216.13 L	69,000	69,000
1 / 0 / 0	PM-101	Centrifugal Pump Pump Power = 0.01 kW	11,000	11,000
1 / 0 / 0	PM-102	Centrifugal Pump Pump Power = 0.15 kW	11,000	11,000
1 / 0 / 0	HX-103	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 12.46 m ²	41,000	41,000
1 / 0 / 0	HX-105	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 2.66 m ²	16,000	16,000
1 / 0 / 0	PM-103	Centrifugal Pump Pump Power = 0.03 kW	11,000	11,000
1 / 0 / 0	HX-101	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 3.97 m ²	21,000	21,000
1 / 0 / 0	V-101	Neutralizer Vessel Volume = 4299.77 L	167,000	167,000
		Unlisted Equipment		126,000
			TOTAL	838,000

3. FIXED CAPITAL ESTIMATE SUMMARY (2017 prices in \$)

3A. Total Plant Direct Cost (TPDC) (physical cost)	
1. Equipment Purchase Cost	838,000
2. Installation	298,000
3. Process Piping	553,000
4. Instrumentation	151,000
5. Insulation	50,000
6. Electrical	92,000
7. Buildings	151,000
8. Yard Improvement	84,000
9. Auxiliary Facilities	586,000
TPDC	2,802,000
3B. Total Plant Indirect Cost (TPIC)	
10. Engineering	925,000
11. Construction	1,149,000
TPIC	2,074,000
3C. Total Plant Cost (TPC = TPDC+TPIC)	
TPC	4,876,000
3D. Contractor's Fee & Contingency (CFC)	
12. Contractor's Fee	1,024,000
13. Contingency	2,048,000
CFC = 12+13	3,072,000
3E. Direct Fixed Capital Cost (DFC = TPC+CFC)	
DFC	7,948,000

4. LABOR COST - PROCESS SUMMARY

Labor Type	Unit Cost (\$/h)	Annual Amount (h)	Annual Cost (\$)	%
Operator	50.00	11,880	594,000	100.00
TOTAL		11,880	594,000	100.00

5. MATERIALS COST - PROCESS SUMMARY

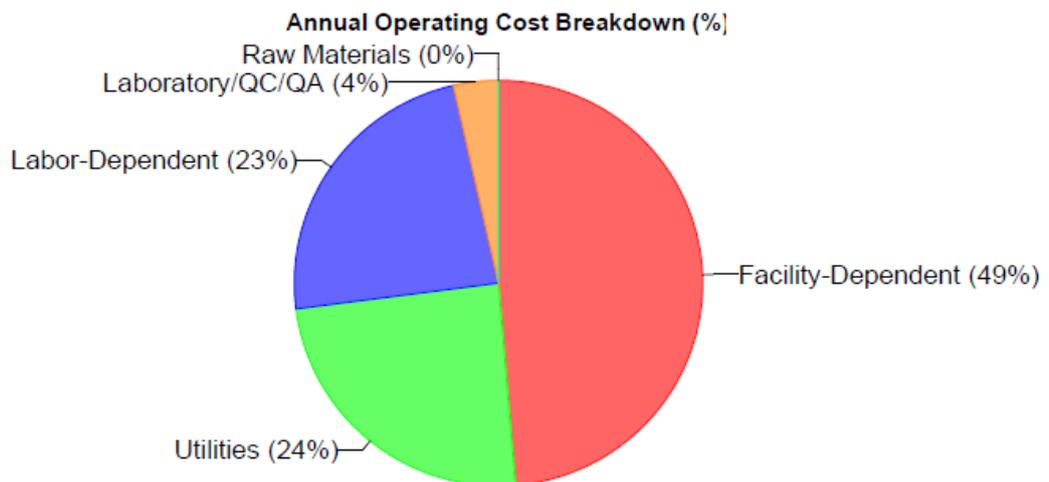
Bulk Material	Unit Cost (\$)	Annual Amount		Annual Cost (\$)	%
BioDiesel	0.000	266,752	kg	0	0.00
Glycerol	0.000	10,747	ton	0	0.00
Methanol	0.000	11,186,493	kg	0	0.00
Sodium Hydroxid	0.000	5,502	kg	0	0.00
Sodium Methoxyd	0.000	12,881	kg	0	0.00
Sodium Sulfate	0.000	1,312,094	kg	0	0.00
Soybean Oil	0.000	18,527,301	kg	0	0.00
Sulfuric Acid	0.030	18,564	kg	557	100.00
Water	0.000	1,942,871	kg	0	0.00
TOTAL				557	100.00

8. UTILITIES COST (2017 prices) - PROCESS SUMMARY

Utility	Unit Cost (\$)	Annual Amount	Ref. Units	Annual Cost (\$)	%
Std Power	0.138	427,224	kW-h	58,957	9.59
Steam	0.002	8,753,233	kg	17,506	2.85
Steam (High P)	0.010	4,378,215	kg	43,782	7.12
Cooling Water	0.000	316,470,445	kg	15,824	2.57
Chilled Water	0.400	1,197,028	MT	478,811	77.87
TOTAL				614,880	100.00

9. ANNUAL OPERATING COST (2017 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	1,000	0.02
Labor-Dependent	594,000	23.47
Facility-Dependent	1,232,000	48.68
Laboratory/QC/QA	89,000	3.52
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	615,000	24.30
Transportation	0	0.00
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	2,530,000	100.00



10. PROFITABILITY ANALYSIS (2017 prices)

A.	Direct Fixed Capital	7,948,000 \$
B.	Working Capital	110,000 \$
C.	Startup Cost	397,000 \$
D.	Up-Front R&D	0 \$
E.	Up-Front Royalties	0 \$
F.	Total Investment (A+B+C+D+E)	8,455,000 \$
G.	Investment Charged to This Project	8,455,000 \$

H.	Revenue/Savings Rates	
	glicerol purificado (Main Revenue)	7,379,353 kg /yr

I.	Revenue/Savings Price	
	glicerol purificado (Main Revenue)	0.72 \$/kg

J.	Revenues/Savings	
	glicerol purificado (Main Revenue)	5,313,134 \$/yr
1	Total Revenues	5,313,134 \$/yr
2	Total Savings	0 \$/yr

K.	Annual Operating Cost (AOC)	
1	Actual AOC	2,530,000 \$/yr
2	Net AOC (K1-J2)	2,530,000 \$/yr

L.	Unit Production Cost /Revenue	
	Unit Production Cost	0.34 \$/kg MP
	Net Unit Production Cost	0.34 \$/kg MP
	Unit Production Revenue	0.72 \$/kg MP

M.	Gross Profit (J-K)	2,783,000 \$/yr
N.	Taxes (40%)	1,113,000 \$/yr
O.	Net Profit (M-N + Depreciation)	2,425,000 \$/yr

	Gross Margin	52.37 %
	Return On Investment	28.68 %
	Payback Time	3.49 years

MP = Total Flow of Stream 'glicerol purificado'

ANEXO B:

Materials & Streams Report for oficial1

February 15, 2018

1. OVERALL PROCESS DATA

Annual Operating Time	7,920.00h
Unit Production Ref. Rate	7,379,353.21kg MP/yr
Operating Days per Year	330.00

MP = Total Flow of Stream 'glicerol purificado'

3. STREAM DETAILS

Stream Name	S-102	S-110	S-106	S-109
Source	INPUT	P-3	INPUT	P-2
Destination	P-3	P-5	P-2	P-5
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	78.20	78.24	25.00	25.04
Pressure (bar)	1.01	2.01	1.01	5.01
Density (g/L)	4.22	8.36	1,017.91	1,017.90
Total Enthalpy (kW-h)	663.31	663.38	1.31	1.31
Specific Enthalpy (kcal/kg)	105.97	105.99	24.13	24.17
Heat Capacity (kcal/kg-°C)	0.29	0.29	0.97	0.97
Component Flowrates (kg/h averaged)				
BioDiesel	33.681	33.681	0.000	0.000
Glycerol	1,230.977	1,230.977	0.000	0.000
Methanol	1,412.436	1,412.436	0.000	0.000
Sodium Hydroxid	0.695	0.695	0.000	0.000
Sodium Methoxyd	1.626	1.626	0.000	0.000
Sodium Sulfate	165.668	165.668	0.000	0.000
Soybean Oil	2,339.306	2,339.306	0.000	0.000
Sulfuric Acid	0.016	0.016	2.328	2.328
Water	201.083	201.083	44.229	44.229
TOTAL (kg/h)	5,385.489	5,385.489	46.556	46.556
TOTAL (L/h)	1,275,614.387	643,995.084	45.737	45.738

Stream Name	S-113	S-112	reciclo óleo de soja	S-107
Source	P-5	P-6	P-12	P-12
Destination	P-6	P-12	OUTPUT	P-4
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	70.00	20.00	28.98	28.98
Pressure (bar)	2.01	2.01	1.01	2.01
Density (g/L)	8.64	958.89	913.32	963.77
Total Enthalpy (kW-h)	652.44	45.71	5.64	58.70
Specific Enthalpy (kcal/kg)	103.34	7.24	1.96	18.10
Heat Capacity (kcal/kg-°C)	0.30	0.36	0.07	0.62
Component Flowrates (kg/h averaged)				
BioDiesel	33.681	33.681	33.647	0.034
Glycerol	1,230.977	1,230.977	6.155	1,224.822
Methanol	1,413.401	1,413.401	70.670	1,342.731
Sodium Hydroxid	0.000	0.000	0.000	0.000
Sodium Methoxyd	0.000	0.000	0.000	0.000
Sodium Sulfate	169.040	169.040	0.000	0.169
Soybean Oil	2,339.306	2,339.306	2,338.136	1.170
Sulfuric Acid	0.016	0.016	0.008	0.000
Water	245.625	245.625	24.562	221.062
TOTAL (kg/h)	5,432.045	5,432.045	2,473.179	2,789.988
TOTAL (L/h)	629,030.482	5,664.902	2,707.903	2,894.872

Stream Name	Na2SO4	S-108	metanol reciclo	S-101
Source	P-12	P-4	P-13	P-13
Destination	OUTPUT	P-13	OUTPUT	P-1
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	28.98	80.00	80.00	80.00
Pressure (bar)	1.01	2.01	0.40	0.40
Density (g/L)	2,499.24	4.56	0.40	1,157.41
Total Enthalpy (kW-h)	1.89	625.95	620.08	77.62
Specific Enthalpy (kcal/kg)	9.61	193.04	384.32	47.65
Heat Capacity (kcal/kg-°C)	0.33	0.50	0.37	0.60
Component Flowrates (kg/h averaged)				
BioDiesel	0.000	0.034	0.000	0.034
Glycerol	0.000	1,224.822	0.158	1,224.664
Methanol	0.000	1,342.731	1,225.718	117.013
Sodium Hydroxid	0.000	0.000	0.000	0.000
Sodium Methoxyd	0.000	0.000	0.000	0.000
Sodium Sulfate	168.871	0.169	0.000	0.169
Soybean Oil	0.000	1.170	0.000	1.170
Sulfuric Acid	0.008	0.000	0.000	0.000
Water	0.000	221.062	162.378	58.684
TOTAL (kg/h)	168.879	2,789.988	1,388.254	1,401.734
TOTAL (L/h)	67.572	612,399.577	3,469,794.625	1,211.095

Stream Name	S-103	S-104	S-105	S-116
Source	P-1	P-1	P-1	P-9
Destination	OUTPUT	OUTPUT	P-9	P-11
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	50.00	50.00	175.72	25.00
Pressure (bar)	0.02	0.02	0.02	0.02
Density (g/L)	0.02	1,231.89	0.05	1,257.59
Total Enthalpy (kW-h)	1.51	10.14	291.02	15.56
Specific Enthalpy (kcal/kg)	421.72	29.07	268.74	14.37
Heat Capacity (kcal/kg-°C)	0.37	0.58	0.39	0.58
Component Flowrates (kg/h averaged)				
BioDiesel	0.000	0.003	0.031	0.031
Glycerol	0.000	293.656	930.367	930.367
Methanol	2.262	2.473	0.000	0.000
Sodium Methoxyd	0.000	0.000	0.000	0.000
Sodium Sulfate	0.000	0.000	0.169	0.169
Soybean Oil	0.000	0.000	1.170	1.170
Water	0.817	3.985	0.000	0.000
TOTAL (kg/h)	3.079	300.116	931.737	931.737
TOTAL (L/h)	155,764.231	243.623	18,851,528.396	740.893

Stream Name	glicerol purificado
Source	P-11
Destination	OUTPUT
Stream Properties	
Activity (U/ml)	0.00
Temperature (°C)	25.01
Pressure (bar)	1.02
Density (g/L)	1,257.58
Total Enthalpy (kW-h)	15.57
Specific Enthalpy (kcal/kg)	14.38
Heat Capacity (kcal/kg-°C)	0.58
Component Flowrates (kg/h averaged)	
BioDiesel	0.031
Glycerol	930.367
Methanol	0.000
Sodium Methoxyd	0.000
Sodium Sulfate	0.169
Soybean Oil	1.170
Water	0.000
TOTAL (kg/h)	931.737
TOTAL (L/h)	740.899

ANEXO C:

Equipment Report for official1

February 15, 2018

1. EQUIPMENT SUMMARY (2017 prices)

Name	Type	Units	Standby/ Staggered	Size (Capacity)	Material of Construction	Purchase Cost (\$/Unit)
DC-104	Decanter Centrifuge	1	0/0	5,664.90 L/h	SS316	256,000
TFE-101	Thin Film Evaporator	1	0/0	0.38 m2	SS316	109,000
C-101	Rigorous Distillation Column	1	0/0	6,216.13 L	SS316	69,000
PM-101	Centrifugal Pump	1	0/0	0.01 kW	SS316	11,000
PM-102	Centrifugal Pump	1	0/0	0.15 kW	SS316	11,000
HX-103	Heat Exchanger	1	0/0	12.46 m2	CS	41,000
HX-105	Heat Exchanger	1	0/0	2.67 m2	CS	16,000
PM-103	Centrifugal Pump	1	0/0	0.03 kW	SS316	11,000
HX-101	Heat Exchanger	1	0/0	3.97 m2	CS	21,000
V-101	Neutralizer	1	0/0	4,299.77 L	SS316	167,000

2. ITEMIZED EQUIPMENT LIST

DC-104 (Decanter Centrifuge)

Equipment size was calculated		
Number of Units	1.00	
Number of Standby Units	0.00	
Number of Staggered Units	0.00	
Installation Factor	0.50	
Maintenance Factor	0.10	
Cost Allocation Factor	1.00	
Usage Rate	100.00	\$/equipment-h
Availability Rate	100.00	\$/h
Material of Construction		SS316
Purchase Cost (system model for Decanter Centrifuge)	256,000.00	\$/unit
Rated Throughput	5,664.90	L/h
The unit is not aseptic		

TFE-101 (Thin Film Evaporator)

Equipment size was calculated		
Number of Units	1.00	
Number of Standby Units	0.00	
Number of Staggered Units	0.00	
Installation Factor	0.20	
Maintenance Factor	0.10	
Cost Allocation Factor	1.00	
Usage Rate	100.00	\$/equipment-h
Availability Rate	100.00	\$/h
Material of Construction		SS316
Purchase Cost (system model for Thin Film Evaporator)	109,000.00	\$/unit
Heat Transfer Area	0.38	m2

C-101 (Rigorous Distillation Column)

Equipment size was calculated		
Number of Units	1.00	
Number of Standby Units	0.00	
Number of Staggered Units	0.00	
Installation Factor	0.00	
Maintenance Factor	0.10	
Cost Allocation Factor	1.00	
Usage Rate	100.00	\$/equipment-h
Availability Rate	100.00	\$/h
Material of Construction		SS316
Purchase Cost (system model for Rigorous Distillation Column)	69,000.00	\$/unit
Design Pressure	1.50	bar
Actual No. of Stages	6.00	
Column Height	2.40	m
Column Diameter	1.82	m

PM-101 (Centrifugal Pump)

Equipment size was calculated		
Number of Units	1.00	
Number of Standby Units	0.00	
Number of Staggered Units	0.00	
Installation Factor	0.50	
Maintenance Factor	0.10	
Cost Allocation Factor	1.00	
Usage Rate	100.00	\$/equipment-h
Availability Rate	100.00	\$/h
Material of Construction		SS316
Purchase Cost (system model for Centrifugal Pump)	11,000.00	\$/unit
Power	0.01	kW

PM-102 (Centrifugal Pump)

Equipment size was calculated		
Number of Units	1.00	
Number of Standby Units	0.00	
Number of Staggered Units	0.00	
Installation Factor	0.50	
Maintenance Factor	0.10	
Cost Allocation Factor	1.00	
Usage Rate	100.00	\$/equipment-h
Availability Rate	100.00	\$/h
Material of Construction		SS316
Purchase Cost (system model for Centrifugal Pump)	11,000.00	\$/unit
Power	0.15	kW

HX-103 (Heat Exchanger)

Equipment size was calculated		
Number of Units	1.00	
Number of Standby Units	0.00	
Number of Staggered Units	0.00	
Installation Factor	0.50	
Maintenance Factor	0.10	
Cost Allocation Factor	1.00	
Usage Rate	100.00	\$/equipment-h
Availability Rate	100.00	\$/h
Material of Construction		CS
Purchase Cost (system model for Heat Exchanger)	41,000.00	\$/unit
Heat exchanger type is Plate and Frame		
Heat Transfer Area	12.46	m ²

HX-105 (Heat Exchanger)

Equipment size was calculated		
Number of Units	1.00	
Number of Standby Units	0.00	
Number of Staggered Units	0.00	
Installation Factor	0.50	
Maintenance Factor	0.10	
Cost Allocation Factor	1.00	
Usage Rate	100.00	\$/equipment-h
Availability Rate	100.00	\$/h
Material of Construction		CS
Purchase Cost (system model for Heat Exchanger)	16,000.00	\$/unit
Heat exchanger type is Plate and Frame		
Heat Transfer Area	2.66	m2

PM-103 (Centrifugal Pump)

Equipment size was calculated		
Number of Units	1.00	
Number of Standby Units	0.00	
Number of Staggered Units	0.00	
Installation Factor	0.50	
Maintenance Factor	0.10	
Cost Allocation Factor	1.00	
Usage Rate	100.00	\$/equipment-h
Availability Rate	100.00	\$/h
Material of Construction		SS316
Purchase Cost (system model for Centrifugal Pump)	11,000.00	\$/unit
Power	0.03	kW

HX-101 (Heat Exchanger)

Equipment size was calculated		
Number of Units	1.00	
Number of Standby Units	0.00	
Number of Staggered Units	0.00	
Installation Factor	0.50	
Maintenance Factor	0.10	
Cost Allocation Factor	1.00	
Usage Rate	100.00	\$/equipment-h
Availability Rate	100.00	\$/h
Material of Construction		CS
Purchase Cost (system model for Heat Exchanger)	21,000.00	\$/unit
Heat exchanger type is Plate and Frame		
Heat Transfer Area	3.97	m2

V-101 (Neutralizer)

Equipment size was calculated		
Number of Units	1.00	
Number of Standby Units	0.00	
Number of Staggered Units	0.00	
Installation Factor	0.20	
Maintenance Factor	0.10	
Cost Allocation Factor	1.00	
Usage Rate	100.00	\$/equipment-h
Availability Rate	100.00	\$/h
Material of Construction		SS316
Purchase Cost (system model for Neutralizer)	167,000.00	\$/unit
Volume	4,299.77	L
Diameter	1.30	m
Height	3.25	m
Design Pressure	1.52	bar
Vessel is constructed according to ASME standards		