

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE BIOQUÍMICA

Monografia de Projeto Final de Curso

Título do trabalho:

**“Produção de ácidos graxos por processos enzimáticos e químicos:
uma análise econômica comparativa”**

Aluna: Caroline Alexandre Barbosa

Orientadores:

Prof^a. Denise Maria Guimarães Freire (IQ/UFRJ)

PhD Jimmy Andrés López Jiménez (IQ/UFRJ)

“Produção de ácidos graxos por processos enzimáticos e químicos: uma análise econômica comparativa”

Por

Caroline Alexandre Barbosa

**Monografia apresentada ao curso de Química do
Instituto de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro como requisito final à obtenção do
grau de Químico com Atribuições Tecnológicas, sob
a orientação da Prof^ª. Denise Maria Guimarães
Freire e do PhD Jimmy Andrés López Jiménez.**

Universidade Federal do Rio de Janeiro

-Julho de 2012-

**PRODUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS POR PROCESSOS ENZIMÁTICOS E QUÍMICOS:
UMA ANÁLISE ECONÔMICA COMPARATIVA**

Caroline Alexandre Barbosa

Monografia apresentada ao curso de Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito final à obtenção do grau de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Avaliado por:

Rodrigo Octavio Mendonça Alves de Souza, D.Sc.

Elisa d'Avila Costa Cavalcanti, D.Sc.

Orientado por:

Denise Maria Guimarães Freire, D.Sc.

Jimmy Andrés López Jiménez, PhD.

Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Julho de 2012

*Dedico este trabalho aos meus pais, Nadiléa e José Carlos,
fonte de inspiração e exemplo de esforço e dedicação.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, em primeiro lugar, pela capacitação concedida, sem a qual não poderia ter sido realizada a presente pesquisa;

Aos meus pais, Nadiléa e José Carlos, o exemplo que são e o tempo que investiram em mim, e aos meus irmãos, Philipe e Vanessa, o carinho e incentivo sempre demonstrados. Ao meu namorado, o amor, incentivo e paciência nas ausências.

Amigos, Jéssica Lira, Laila Toledo, Michelle Colão, Ana Carolina Serra, Fernanda Martins, Jéssica Machado, Germana Rona, sempre presentes na minha vida dentro e fora da UFRJ;

Elisa Cavalcanti e Joab Souza, por toda ajuda que precisei durante essa caminhada, e pela paciência e explicações nos momentos de muitas dúvidas.

Aos Orientadores Jimmy e Prof^a. Denise pelo companheirismo, paciência, dedicação, amizade e pela maravilhosa contribuição e conhecimento compartilhado na minha formação.

RESUMO

PROJETO FINAL DE CURSO

TÍTULO: PRODUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS POR PROCESSOS ENZIMÁTICOS E QUÍMICOS: UMA ANÁLISE ECONÔMICA COMPARATIVA.

ALUNA: Caroline Alexandre Barbosa

ORIENTADORES: Denise Maria Guimarães Freire – DBQ – Instituto de Química –UFRJ e Jimmy Andrés López Jiménez – DBQ – Instituto de Química –UFRJ.

Os ácidos graxos formam um importante grupo de produtos, os quais são utilizados em uma gama de aplicações. Estes ácidos graxos são utilizados em uma grande variedade de indústrias, como por exemplo, cosméticos e produção de produtos farmacêuticos. Na indústria do petróleo n-alcanos, considerados como bons substitutos do diesel de petróleo podem ser produzidos a partir de ácidos graxos livres por meio de um processo de descarboxilação. Além da hidrólise química os óleos e gorduras podem ser hidrolisados por via enzimática. Neste trabalho, foram realizadas análises econômicas comparativas utilizando o Software SuperPro Designer V.8.0., de diferentes processos de produção de ácidos graxos por rotas enzimáticas, as quais foram comparadas com o processo químico de hidrólise convencional. A maior viabilidade econômica foi obtida com a rota biotecnológica de produção de AGL pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso pelo Preparado Enzimático Vegetal obtido da semente dormente de mamona. A planta simulada foi capaz de produzir um preparado enzimático a um custo de 1,18 \$/kg e um custo capital 24,80 milhões \$, para uma planta com produção de 51.000 ton/ano. Este resultado mostra que o processo apresenta grande potencial e sugere que estudos posteriores devem ser realizados visando seu desenvolvimento em um processo industrial.

ÍNDICE

1. Introdução	1
2. Objetivos	2
3. Revisão Bibliográfica.....	3
3.1. Produção de ácidos graxos livres.....	3
3.1.1. Processo Químico	4
3.1.2. Processo Enzimático	5
3.2. Lipases	6
3.2.1. Características Bioquímicas.....	7
3.2.2. Lipases Microbianas	7
3.2.3. Lipases vegetais	9
3.2.4. Vantagens e desvantagens do uso de lipases para a produção de ácidos graxos	10
3.3. Principais aplicações dos ácidos graxos e seus derivados	10
3.4. Principais aplicações do glicerol	12
3.5. Principais aplicações dos MAGs e DAGs	13
3.6. Análise econômica.....	13
4. Materiais e métodos	16
4.1. Análise dos custos	17
4.1.1. Processo Colgate Emery	18
4.1.2. Processo Enzimático	20
4.2. Análise de sensibilidade	20
5. Resultados e discussões.....	22
5.1. Processo Colgate Emery	22
5.2. Lipase Comercial de <i>T. lanuginosus</i>	24
5.2.1. Análise econômica	26
5.3. Lipase obtida do PEV oriundo do extrato acetônico da semente dormente de mamona....	31
5.3.1. Análise econômica	34
5.4. Lipase obtida do PEV oriundo do extrato acetônico da semente germinada de Pinhão Manso	40
5.4.1. Análise econômica	43

5.5. Comparação das análises de custos dos diferentes cenários da hidrólise enzimática	49
5.6. Comparação entre as análises de custos das hidrólises enzimática e química	54
6. Conclusão	56
7. Sugestão para trabalhos futuros	57
8. Bibliografia:	58
Anexo A1 – Custo e especificação dos principais equipamentos	64
Anexo A2 – Custo das matérias-primas	67
Anexo A3 – Custo de utilidades.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Formação e hidrólise de glicerídeos.....	3
Figura 2. Reação de esterificação, na qual R e R1 são radicais alquilas diferentes.....	11
Figura 3. Ilustração de um equipamento utilizado em hidrólises químicas (Processo Colgate-Emery).....	19
Figura 4. Fluxograma para a produção de ácidos graxos pela hidrólise química do óleo de sebo.....	23
Figura 5. Fluxograma para a produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pela lipase comercial de <i>Thermomyces lanuginosus</i> (TL 100L).....	25
Figura 6. Distribuição dos: (a) Custos dos equipamentos; (b) custos das matérias-primas; (c) custos de utilidades; (d) custos anuais de operação, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pela lipase comercial de <i>Thermomyces lanuginosus</i> (TL 100L).....	26
Figura 7. Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto em função do preço do óleo de pinhão manso em três diferentes preços do extrator líquido-líquido: - 50%, caso base (0%) e + 50%, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pela lipase comercial de <i>Thermomyces lanuginosus</i> (TL 100L).....	27
Figura 8. Análise de sensibilidade para o preço do produto como função do preço de venda do glicerol em quatro preços diferentes de venda de MAG e DAG: 0,0 \$/Kg, 58,85 \$/Kg, caso base (116,10 \$/Kg) e 232,19 \$/Kg (O custo capital não foi avaliado, pois a variação de preços de vendas, não o afeta) para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pela lipase comercial de <i>Thermomyces lanuginosus</i> (TL 100L).....	29

- Figura 9.** Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto em função do preço da produção anual de AGL em três diferentes tempos de hidrólise: 48h (caso base), 36h, 24h e 12h, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pela lipase comercial de *Thermomyces lanuginosus* (TL 100L).....30
- Figura 10.** Fluxograma para a produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de mamona.....32
- Figura 11.** Distribuição dos: (a) Custos dos equipamentos; (b) custos das matérias-primas; (c) custos de utilidades; (d) custos anuais de operação, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente dormente de mamona.....34
- Figura 12.** Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto em função do preço do óleo de pinhão manso em três diferentes preços do extrator líquido-líquido: - 50%, caso base (0%) e + 50%, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente dormente de mamona.....36
- Figura 13.** Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto como função do preço de compra da semente de mamona em quatro preços diferentes de venda do óleo de mamona: 0 \$/Kg, 1 \$/Kg, caso base (2 \$/Kg) e 4 \$/Kg (para o custo capital somente foi avaliado a variação no preço de compra da semente, pois a variação no preço de vendas não o afeta), para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente dormente de mamona.....38
- Figura 14.** Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto em função do preço da produção anual de AGL em três diferentes tempos de hidrólise: 48h (caso base), 36h, 24h e 12h, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente dormente de mamona.....39

- Figura 15.** Fluxograma para a produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de pinhão manso.....41
- Figura 16.** Distribuição dos: (a) Custos dos equipamentos; (b) custos das matérias-primas; (c) custos de utilidades; (d) custos anuais de operação, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente germinada de pinhão manso.....44
- Figura 17.** Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto em função do preço do óleo de pinhão manso em três diferentes preços do extrator líquido-líquido: - 50%, caso base (0%) e + 50%, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente germinada de pinhão manso.....45
- Figura 18.** Análise de sensibilidade para o preço do produto como função do preço de venda do glicerol em quatro preços diferentes de venda de MAG e DAG: 0,0 \$/Kg, 58,05 \$/Kg, caso base (116,11 \$/Kg) e 232,22 \$/Kg (O custo capital não foi avaliado, pois a variação de preços de vendas, não o afeta), para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente germinada de pinhão manso.....47
- Figura 19.** Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto em função do preço da produção anual de AGL em três diferentes tempos de hidrólise: 48h (caso base), 36h, 24h e 12h, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente germinada de pinhão manso.....48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Características bioquímica de algumas lipases.....	7
Tabela 2. Vantagens e desvantagens do uso de lipases para a produção de ácidos graxos.....	10
Tabela 3. Cálculo do custo capital para os três processos enzimáticos de produção de ácidos graxos livres para uma planta com capacidade de 51.000 toneladas/ano (preço em milhões \$).....	51
Tabela 4. O custo total dos ácidos graxos livres produzidos pela hidrólise do óleo de pinhão manso por diferentes tipos de lipase.....	52
Tabela 5. VPL e TIR das plantas de produção de ácidos graxos livres produzidos pela hidrólise do óleo de pinhão manso por diferentes tipos de lipase.....	54
Tabela 6. Custo e especificação dos principais equipamentos do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pela lipase comercial de <i>Thermomyces lanuginosus</i> (TL 100L).....	64
Tabela 7. Custo e especificação dos principais equipamentos do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de mamona.....	64
Tabela 8. Custo e especificação dos principais equipamentos do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de pinhão manso.....	65
Tabela 9. Custo das matérias-primas do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pela lipase comercial de <i>Thermomyces lanuginosus</i> (TL 100L).....	67
Tabela 10. Custo das matérias-primas do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de mamona.....	67
Tabela 11. Custo das matérias-primas do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de pinhão manso.....	67

Tabela 12. Custo de utilidades do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pela lipase comercial de <i>Thermomyces lanuginosus</i> (TL 100L).....	68
Tabela 13. Custo de utilidades do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de mamona.....	68
Tabela 14. Custo de utilidades do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de pinhão manso.....	68

1. Introdução

Óleos e gorduras são considerados umas das principais matérias primas renováveis da indústria química. Elas podem ser hidrolisadas em três ácidos graxos livres de um alto grau de pureza para serem utilizados em conversões químicas e para a síntese de compostos quimicamente puros (Metzger e Bornscheuer, 2006).

Estes ácidos graxos são também utilizados em uma grande variedade de indústrias, como por exemplo, cosméticos e produção de produtos farmacêuticos (Brockmann *et al.*, 2005). Na indústria do petróleo n-alcenos, considerados como bons substitutos do diesel de petróleo, podem ser produzidos a partir de ácidos graxos livres por meio de um processo de descarboxilação (Kubickova *et al.*, 2005).

Além da hidrólise química os óleos e gorduras podem ser hidrolisados por via enzimática. Esta reação de hidrólise pode ser interessante para a produção de biodiesel, pelo processo denominado de hidroesterificação. Este processo tem a vantagem de permitir o emprego de matérias primas com elevada acidez e de menor custo. O processo de hidroesterificação consiste na hidrólise dos óleos ou gorduras a ácidos graxos livres (AGLs) e glicerol. Em seguida, os AGLs podem ser esterificados gerando ésteres alquílicos (biodiesel) por meio da catálise química (ex. o catalisador ácido nióbio em pellets) ou catálise enzimática (ex. lipase comercial de *Candida antarctica* imobilizada).

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi realizar uma avaliação econômica comparativa, utilizando o Software SuperPro Designer V.8.0., de diferentes processos de produção de ácidos graxos por rotas enzimáticas, as quais foram comparadas com o processo químico de hidrólise convencional (Processo denominado Colgate-Emery) (Barnebey, 1948). Os processos enzimáticos utilizados neste estudo utilizaram como catalisadores:

- Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente dormente de mamona (*Ricinus communis*)
- Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente germinada de Pinhão Manso (*Jatropha curcas*);
- Lipase comercial de *Thermomyces lanuginosus* (TL 100L) – Fornecida pela empresa Novozymes.

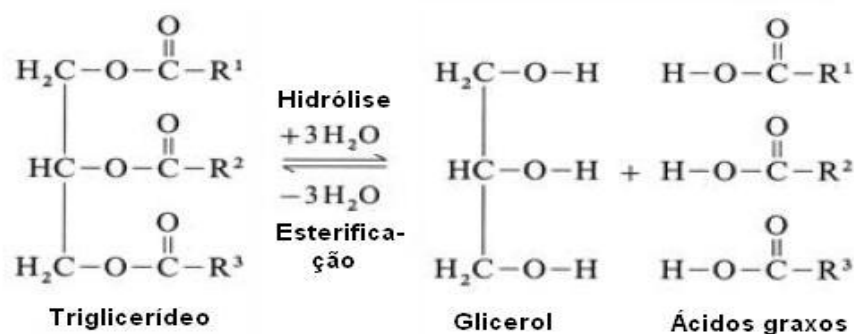
3. Revisão Bibliográfica

3.1. Produção de ácidos graxos livres

Os ácidos graxos são amplamente distribuídos na natureza como componentes de lipídios, tais como gorduras (ésteres de ácidos graxos com glicerol), ceras (ésteres de ácidos graxos com alcoóis gordos), ésteres de esterol e outros compostos minoritários (Anneken *et al.*, 2006).

Para a produção de ácidos graxos em escala comercial, somente óleos ou gorduras disponíveis em grandes quantidades são usadas como matérias-primas. Gorduras vegetais são obtidas principalmente de sementes. O termo “gordura” geralmente significa materiais de consistência sólida, enquanto materiais líquidos são referidos como “óleos”. As definições são indistintas, uma vez que o estado líquido-sólido das gorduras depende somente da temperatura de fusão delas. Muitas gorduras apresentam uma consistência semi-sólida a temperatura ambiente (Anneken *et al.*, 2006).

Os óleos e gorduras são ésteres de ácidos graxos do glicerol que também são conhecidos como triglicerídeos. Na hidrólise dos triglicerídeos, ácidos graxos e glicerol são obtidos. A reação inversa à hidrólise, chamada de esterificação, também pode ocorrer (Figura 1).



Fonte: Adaptado de Anneken *et al.*, 2006

Figura 1. Formação e hidrólise de glicerídeos.

Os processos catalíticos comumente empregados para produzir ácidos graxos são o químico e o enzimático.

3.1.1. Processo Químico

O processo de hidrólise química se caracteriza por ser homogêneo, utilizar temperaturas e pressões altas em tempos de residência variáveis.

Comercialmente, a hidrólise de óleos e gorduras é realizada em modo contínuo, ou batelada. Comparando os dois métodos, o processo em batelada possui menores custos iniciais e é mais apropriado para pequenas instalações. No entanto, os custos relativos à salários e espaço de operação, são elevados. Por outro lado no processo contínuo, a qualidade dos produtos é uniforme e o mesmo demanda menores custos com salários, utilidades, e ainda, requer uma menor área de operação. Este processo possui custo inicial maior do que o processo em batelada, porém é geralmente mais adequado para o processamento de grandes quantidades de óleos e gorduras onde as condições de operação podem ser mantidas constantes (Reinish, 1956).

O processo em batelada mais utilizado para a hidrólise de óleos e gorduras é o Processo Twitchell (Sonntag, 1979). Dentre outros, este é o processo mais citado como fonte de obtenção de ácidos graxos (Reinish, 1956; Anneken *et al.*, 2006; King *et al.*, 1999) . Nele, a gordura é hidrolisada por ebulição da água na presença de um catalisador composto de hidrocarbonetos aromáticos, ácido oleico e ácido sulfúrico concentrado (reagente Twitchell) (Anneken *et al.*, 2006). No processo Twichell original, a reação ocorre a quase 100°C na pressão atmosférica. O tempo de batelada é de 12-24h, e a eficiência da hidrólise atinge 80-85% (Anneken *et al.*, 2006).

Na hidrólise Twitchell, o óleo e o catalisador são adicionados na concentração de 25-50% (m/m) e 0,75-1,25% (m/m), respectivamente. Este processo tem a vantagem de utilizar tanques de reação simples e baratos, uma vez que a reação ocorre em uma temperatura moderada e a pressão atmosférica. A desvantagem é que necessita de tempos muito longos para a reação atingir elevadas conversões e demanda um alto consumo de vapor. Adicionalmente, os ácidos graxos produzidos neste processo possuem cor escura e necessita da adição de catalisadores e sua posterior remoção (Reinish, 1956).

Já no processo contínuo, água e óleo a elevada temperatura e pressão passam um pelo outro através de uma coluna de contracorrente a fim de formar ácidos graxos e glicerol. O glicerol se dissolve no excesso de água e é levado para fora da zona de reação, permitindo que a hidrólise ocorra quase completamente. O equipamento onde ocorre a hidrólise consiste em uma coluna onde a reação ocorrerá em alta temperatura e

pressão. A temperatura é mantida alta o suficiente para que a água se mantenha solúvel na fase oleosa (249-260 °C), e a pressão utilizada é alta o suficiente para prevenir a vaporização da água (4,9 -5,1 MPa). A água é adicionada a uma taxa de 0,5 kg/kg de óleo. O Óleo é adicionado próximo ao fundo da coluna enquanto a água é alimentada no topo da coluna (Reinish, 1956).

O processo contínuo de contracorrente tem as vantagens de proporcionar maiores rendimentos da hidrólise (96-99%) em menores tempos de reação (2-3h) e de não utilizar catalisadores em nenhuma etapa do processo. Esse pequeno tempo de exposição a altas temperaturas, resulta em formação de ácidos graxos de cores claras e menos degradados (Reinish, 1956).

A desvantagem deste processo é o alto custo inicial e a necessidade de altas temperaturas e pressões (Reinish, 1956), o que leva a custos operacionais muito altos.

3.1.2. Processo Enzimático

A hidrólise enzimática de óleos e gorduras é um processo tecnológico que permite a obtenção de ácidos graxos com alto valor agregado e baixo consumo energético. O catalisador enzimático utilizado são as lipases. Estas enzimas são definidas como carboxilesterases que hidrolisam acilgliceróis de cadeia longa, ou seja, com cadeia acila constituída por mais de 10 átomos de carbono (E.C.3.1.1.3) (Messias *et al.*, 2011). Elas podem ser obtidas de fontes de origem vegetal, animal ou microbiana e catalisam a hidrólise total ou parcial de óleos e gorduras (Aguiar *et al.*, 2010).

A hidrólise enzimática utiliza baixas temperaturas e pressões em meios reacionais específicos com variáveis controladas. Deste modo, os ácidos graxos obtidos sofrem pouca degradação e escurecimento.

A hidrólise enzimática dos óleos é de grande interesse atualmente, como um processo de baixa energia combinado com a vantagem de proporcionar um baixo nível de estresse térmico aos óleos sensíveis ao calor. Além disso, a hidrólise enzimática pode ser aplicada em óleos especiais, onde normalmente só seriam hidrolisados por saponificação e neutralização (Anneken *et al.*, 2006).

Algumas lipases possuem especificidades nas reações em certas posições ou por certos ácidos graxos. As duas variantes da especificidade posicional são:

- a) Capacidade de hidrolisar todas as três ligações éteres do triglicerídeo (hidrólise total);
- b) Capacidade de Hidrolisar somente nas posições 1 e 3 do triglicerídeo.

As lipases com especificidade para as posições 1 e 3, convertem triacilgliceróis (TAG) em diacilgliceróis (1,3) (DAG) e ácidos graxos. Os intermediários na posição 2 produzem, por migração do grupo acila, diglicerídeos e monoglicerídeos 1 ou 3. A migração do grupo acila ocorre devido à instabilidade química dos diglicerídeos (1,2) e (2,3) e um prolongado período de hidrólise leva ao acúmulo de glicerol e ácidos graxos com desaparecimento dos intermediários (Bueno, 2005)

Na hidrólise enzimática de óleos e gorduras são mencionadas a utilização de diversas lipases como catalizador, como por exemplo, as produzidas por *Aspergillus níger*, *Candida rugosa*, *Rhizopus arrhizus*, *Pseudomonas* sp. e lipase pancreática. Na reação de hidrólise é mais aconselhável utilizar enzimas não específicas como a de *Candida rugosa*, porque catalisam a hidrólise das três posições do triglicerídeo (Mukherjee, 1995).

3.2. Lipases

As lipases (glicerol ester hidrolases, E.C. 3.1.1.3) compreendem um grupo de enzimas hidrolíticas que atua geralmente na interface orgânico-aquosa, catalisando a hidrólise e a síntese de ésteres formados por glicerol e ácidos graxos de cadeia longa (Sharma *et al.*, 2001). As lipases são enzimas que catalisam a hidrólise total ou parcial de triacilglicerol (TAG) fornecendo diacilglicerol (DAG), monoacilglicerol (MAG), glicerol e ácidos graxos livres (Carvalho *et al.*, 2003).

A função biológica destas enzimas é primordialmente catalisar a hidrólise de triglicerídeos insolúveis para gerar AGLs, MAGs, DAGs e glicerol. Entretanto, em condições em que a disponibilidade de água no meio é reduzida, muitas das lipases podem exercer sua atividade catalítica reversa, catalisando também reações de esterificação e transesterificação, entre outras.

As lipases são capazes de catalisar diferentes reações e apresentam características de regio e enâncio seletividade. Por isso, além de sua utilização em áreas tradicionais, como a indústria de detergentes e alimentícia, elas vêm sendo intensamente empregadas nos mais diversos campos como a indústria farmacêutica, de química fina, óleoquímica, de couros, de polpa e papel e no tratamento de resíduos industriais (Freire e Castilho, 2000; Sharma *et al.*, 2001).

3.2.1. Características Bioquímicas

As lipases são encontradas na natureza em animais, vegetais e microrganismos. Recentemente, tem crescido muito o interesse pelas lipases microbianas, devido principalmente à sua maior estabilidade e diversidade quando comparadas a lipases de outras fontes. Assim, a descoberta de novas lipases, a partir da seleção de microrganismos, com características desejáveis e interessantes (estabilidade a altas temperaturas e amplas faixas de pH, alta especificidade em relação a certos ácidos graxos e enâncio seletividade), pode abrir promissoras perspectivas científicas e comerciais (Björkling *et al.*, 1991; Samad *et al.*, 1990).

A Tabela 1 apresenta algumas características bioquímica das lipases.

Tabela 1. Características bioquímica de algumas lipases.

Propriedades	Fontes de lipases					
	<i>Candida rugosa</i>	Lipase pancreática	<i>Geotrichum candidum</i>	<i>Humicola lanuginosa</i>	<i>Ricinus communis</i>	<i>Jatropha curcas</i>
Massa molecular (kDa)	65	50	54	27,5	60	~50
Temperatura ótima (°C)	40	45	40	60	30	40
pH ótimo	7,5	8,0	6,3	8,0	4,0	8,0

Fontes: Iwai eTsujiisaka (1984); Kazlauskas e Bornscheuer (1998); Abigor *et al.* (2002); Altaf *et al.* (1997); Hamarneh *et al.* (2010); Ory *et al.* (2010); Cavalcanti (2006); Cavalcanti *et al.* (2007).

Estas propriedades, entretanto, podem variar significativamente, dependendo da origem, ou mesmo entre isoformas produzidas por um mesmo organismo. Estas variações também dependem do método e do substrato utilizado e das condições do ensaio, como pH e temperatura, tornando difícil a comparação apenas com os dados disponíveis na literatura ou fornecidas pelos fabricantes.

3.2.2. Lipases Microbianas

As enzimas de origem microbiana possuem muitas vantagens sobre as equivalentes de origem animal ou vegetal, como a possibilidade de produção em larga escala em fermentadores industriais, além de oferecer um amplo espectro de características físico-químicas. A diversidade de microrganismos existentes justifica a busca por novos

produtores de enzimas (Carvalho *et al.*, 2005; Lima *et al.*, 2004). A identificação de novas fontes microbianas, principalmente não tóxicas ao organismo humano, é de interesse estratégico, pois, além de garantir o suprimento de enzimas aos mais variados processos industriais, tornam possível o desenvolvimento de novos sistemas enzimáticos que não podem ser realizados a partir de enzimas vegetais ou animais (Oliveira *et al.*, 2006).

As lipases microbianas constituem um importante grupo de enzimas, devido à versatilidade de suas propriedades e à fácil produção em massa. As lipases microbianas são amplamente diversificadas em suas propriedades enzimáticas e especificidade do substrato, o que as torna muito atrativas para a aplicação industrial (Hasan *et al.*, 2006).

Os fungos filamentosos são considerados bons produtores de enzimas (Maia *et al.*, 2001), e as lipases fúngicas são as preferidas para as aplicações industriais (Mahadik *et al.*, 2002).

As lipases provenientes de microrganismos são as mais utilizadas industrialmente porque além de apresentarem procedimentos mais simples de isolamento à partir do caldo fermentativo são, geralmente, mais estáveis e com propriedades bem mais diversificadas que as lipases de outras fontes. São, em sua maioria, extracelulares, favorecendo sua extração, isolamento e purificação (Borgston e Brockman, 1984). O interesse em utilizar estes biocatalisadores na modificação estrutural de óleos e gorduras tem recebido considerável atenção devido, em especial, à sua especificidade em relação ao substrato (Gunstone, 1999; Xu, 2000).

As lipases vem sendo utilizadas como catalisadores na forma solúvel e imobilizada. Elas são espontaneamente solúveis em soluções aquosas, porém seus substratos naturais não o são. Embora o uso de solventes orgânicos adequados ou de emulsificantes ajude a solucionar o problema do contato entre enzima e substrato, a formação destes sistemas pseudo-homogêneos apresenta desvantagens. Estas podem ser de natureza tecnológica, como a contaminação dos produtos pela enzima residual, ou ainda econômica, como a não reutilização da enzima (Balcão *et al.*, 1996).

A grande desvantagem da utilização de enzimas na forma solúvel é a sua separação para posterior aplicação, assim como a contaminação do produto desejado, pois enzimas são compostos solúveis em água. Desta forma, técnicas de imobilização têm sido empregadas com o objetivo de reutilizar as enzimas. Esta estratégia também é uma importante ferramenta para estabilizar e reduzir a inativação por distorção da sua

estrutura nativa por influência da temperatura, pH e de solventes orgânicos, o que pode ser atrativo para a aplicação de enzimas no setor industrial (Guisan, 2006).

O uso de biocatalisadores imobilizados está aumentando em escala industrial principalmente na indústria farmacêutica e alimentícia (Jaeger e Reetz, 1998; Sharma *et al.*, 2001; Villeneuve *et al.*, 2000). Estão disponíveis comercialmente lipases nativas imobilizadas e através de técnicas de imobilização de enzimas em sínteses e biotransformações, onde elas e as células são transformadas em catalisadores heterogêneos (Sharma *et al.*, 2001).

3.2.3. Lipases vegetais

Em função do alto custo associado ao isolamento e purificação de lipases microbianas e de origem animal, a aplicação dessas enzimas tem sido limitada em escala industrial. Para tentar equacionar este problema, vários estudos têm sido orientados ao uso de lipases vegetais em processos industriais (Foglia e Villeneuve, 1997), principalmente porque o seu custo de produção é significativamente menor. Além disso, as lipases vegetais também podem apresentar outras vantagens, pois além de possuírem elevada seletividade e especificidade (em alguns casos, similares às microbianas), podem ser obtidas com grande facilidade no mercado, na forma de extratos brutos e podem ser um co-produto obtido do óleo vegetal, diminuindo o seu custo (Caro *et al.*, 2000).

Comparado às de origem microbiana, o uso das lipases vegetais para a transformação de lipídios não está tão desenvolvido, porém em alguns casos essas enzimas podem, sim, ser consideradas como uma alternativa ao uso de enzimas de microrganismos. Vários estudos laboratoriais foram feitos mostrando o potencial de utilização das lipases vegetais como catalisador tanto de reações de hidrólise como de esterificação e transesterificação, com quimioespecificidade, regioespecificidade e estereoespecificidade (Villeneuve, 2003)

Além disso, as lipases vegetais podem ser obtidas a partir de material de baixo custo e a sua purificação parcial pode ser realizada por técnicas simples, o que as tornam catalisadores economicamente interessantes (Villeneuve, 2003).

3.2.4. Vantagens e desvantagens do uso de lipases para a produção de ácidos graxos

A tecnologia de produção de ácidos graxos com enzimas tem a vantagem de poder ser conduzida em temperaturas baixas e pressões próximas do normal, o que reduz o consumo de energia.

Ainda, pelo fato de o substrato e o produto serem expostos a condições reacionais mais brandas, previnem-se a ocorrência de reações indesejáveis e a contaminação do meio reacional. (Castro e Anderson, 1995).

A hidrólise enzimática é geralmente feita em bateladas utilizando enzimas livres. Esse método apresenta algumas desvantagens devido aos longos períodos de reação e grandes volumes de reatores. A Tabela 2 lista algumas vantagens e desvantagens do uso de lipases.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens do uso de lipases para a produção de ácidos graxos.

Vantagens:	Desvantagens:
<ul style="list-style-type: none">• Produtos com maior grau de pureza• Maior especificidade• Redução do gasto energético• Uso de condições brandas no processo• Possibilidade de reutilização da enzima.	<ul style="list-style-type: none">• Longo tempo de reação• Custo das enzimas

3.3. Principais aplicações dos ácidos graxos e seus derivados

Os ácidos graxos são utilizados em vários ramos da indústria, como ácidos graxos propriamente ditos, ou na forma de derivados, como sabões, ésteres, alcoóis ou amidas (Swern, 1979/1982; Pryde, 1979; Hui, 1966).

Uma das aplicações mais antigas de ácidos graxos é para a produção de velas. A estearina (ácido graxo saturado contendo de 16 a 18 carbonos) tem sido utilizada por mais de 150 anos como o material básico para este propósito. Porém, a estearina vem sendo substituída pela parafina (Anneken *et. al.*, 2006).

Álcoois graxos, amins graxas e ésteres de ácidos graxos representam intermediários importantes em muitos diferentes ramos de aplicação. As sínteses destes derivados são análogas aos de outros ácidos monocarboxílicos, e reatividade diminui com o aumento da massa molecular (Anneken *et a.l*, 2006).

Os glicerídeos parciais (mono e diglicerídeos) são usados na indústria alimentícia como emulsificantes em bolos, doces e sorvetes. Óleos éster são utilizados como lubrificantes para motores de automóveis e compressores, e fluidos hidráulicos (Gunstone e Hamilton, 2001).

As amins de ácidos graxos são empregadas como inibidores de corrosão na indústria de metal e para a flotação de minerais, e ainda são utilizados na indústria da borracha. O Ácido oleico vem sendo utilizado por muitos anos como lubrificante na indústria têxtil. A saponificação de ácido oleico conduz a sabões. Derivados de ácido oleico são utilizados com as funções nivelamento, agentes de acabamento e em muitas outras operações na indústria têxtil (Anneken *et. al.*, 2006).

Os ácidos graxos também podem ser utilizados para a produção de biodiesel pela reação de esterificação dos mesmos. O Biodiesel (ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos) é um combustível biodegradável, não-tóxico, de combustão limpa, produzido a partir de fontes renováveis e, portanto, tem se tornado cada vez mais importante devido à redução das reservas de petróleo e a poluição causada por combustíveis fósseis (Marchetti *et al.*, 2007; Ha *et al.*, 2007).

A esterificação é uma das reações utilizadas para a obtenção do biodiesel que consiste na reação entre os ácidos carboxílicos, com metanol ou etanol para formar ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente e água, conforme apresentada na Figura 2.



Fonte: Leite e Braga

Figura 2. Reação de esterificação, na qual R e R1 são radicais alquilas diferentes.

Como o sistema é reversível, ou seja, ocorre tanto a reação direta (esterificação) como a inversa (hidrólise dos ésteres), é necessário deslocar o equilíbrio em prol dos produtos. Para isto, pode-se remover a água, a qual é gerada na reação, ou utilizar o álcool em excesso. O álcool utilizado deve ser, preferencialmente, de baixo peso molecular; o metanol é o mais usado devido ao menor custo e facilidade de recuperação no processo. Também é possível utilizar o etanol hidratado, já que a água pode ser retirada do meio, fato o qual se torna de grande interesse nacional. (Leite e Braga).

3.4. Principais aplicações do glicerol

Atualmente, o glicerol possui ampla aplicação industrial, com destaque na fabricação de resinas sintéticas, gomas de éster, remédios, cosméticos, pastas de dentes. Também é utilizado em grandes quantidades no processamento de tabaco e alimentos.

Na indústria de alimentos o glicerol é utilizado como aditivo alimentar em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, emulsificantes e umectantes. Como produto farmacêutico sua aplicação se deve à sua alta viscosidade, o que permite sua utilização em xaropes (Morrison, 1994).

Também, é considerado como um agente crioprotetor para microrganismos, pois não permite a formação de cristais de gelo na célula, mantendo a estabilidade da parede celular e vitalidade da mesma durante o processo de congelamento para sua conservação (Brisson *et al.*, 2001; Nevoigt e Stahl, 1997). Além das aplicações na indústria de alimentos, terapêuticas e em diagnósticos, o glicerol é ainda empregado para produção de resinas e poliésteres devido à sua reatividade polifuncional e também como lubrificante na indústria têxtil (Morrison, 1994). Tem também um importante papel no processamento do tabaco, pois este ajuda a manter a umidade prevenindo o ressecamento deste produto, além deste poder ser utilizado como solvente de muitos compostos (Brisson *et al.*, 2001; Morrison, 1994; Wang *et al.*, 2001).

Recentemente novas aplicações do glicerol vêm sendo descobertas, como seu emprego como substrato para fermentações bacterianas com a finalidade de se obter produtos biotecnológicos como biopolímeros (Posada *et al.*, 2011), etanol (Posada e Cardona, 2010; Ito *et al.*, 2005) e hidrogênio (Ito *et al.*, 2005; Mangayil *et al.*, 2012).

3.5. Principais aplicações dos MAGs e DAGs

Atualmente, a conversão de gorduras e óleos em produtos de alto valor agregado, como monoacilgliceróis, ácidos graxos livres e derivados tem sido de grande interesse comercial. Os MAGs equivalem a 70% dos emulsificantes utilizados nas indústrias alimentícias, cosméticas e farmacêuticas. Além dos MAGs, os DAGs apresentam aplicação como emulsificantes não-iônicos e agentes texturizadores (Meng *et al.*, 2006).

Além das características emulsificantes dos DAGs similares aos MAGs por serem moléculas anfifílicas (apresentam em sua estrutura molecular uma parte polar e outra apolar), os DAGs são estruturalmente similares aos triacilgliceróis (TAGs), elementos majoritários (>95 %) nos óleos vegetais. Assim sendo, o óleo essencialmente de DAG pode ser incorporado na dieta humana uma vez que estes também apresentam propriedades similares ao óleo de TAG em relação ao cozimento de alimentos e estabilidade a altas temperaturas sem degradação do óleo, no caso de frituras (Hickman, 1943; Watanabe *et al.*, 2001).

Pesquisas realizadas com ratos relatam que, ao contrário dos TAGs que em excesso no organismo são estocados em forma de gordura localizada, os DAGs são facilmente utilizados pelo organismo como fonte de energia (Maki *et al.*, 2002; Yasunaga *et al.*, 2004).

3.6 Análise econômica

O SuperPro Designer 8.0 é um software para simulação de processos, com forte característica de aplicação para processos biotecnológicos. Possui um extenso banco de dados de substâncias, misturas e equipamentos, bem como mais de 140 modelos para descrição de fenômenos ocorridos em diversas operações unitárias, tais como meios reacionais (propagação de inóculo celular, fermentadores, biodigestores para tratamento de efluentes, dentre outros), separações sólido-líquido, sólido-gás e cromatográfica, transporte e pré-tratamento de sólidos, e operações genéricas (permutadores de calor, misturadores, etc.). O software também consta de diversas ferramentas para avaliação econômica de projetos (com a geração de 9 tipos de relatórios com informações da planta), bem como o agendamento de processos operando em batelada ou batelada alimentada.

O programa nos permite ainda escolher entre as opções de realizar uma determinada simulação no modo batelada ou no modo contínuo.

No final de cada simulação, o programa expõe relatórios finais para algumas seções, como:

- Balanço dos materiais nas correntes
- Avaliação econômica
- Custo detalhado
- Análise do rendimento
- Estudo do impacto ambiental
- Emissões

Para a avaliação econômica é levado em consideração todos os gastos da planta. Nos relatórios, são levados em consideração os seguintes itens:

- Custo de aquisição do equipamento, onde é avaliado, por exemplo: instalação, tubulação de processo e instrumentação.
- Custo direto total da planta, onde é avaliado, por exemplo: a engenharia e a construção da planta.
- Custos totais indiretos: A soma dos custos de engenharia e construção constitui o custo total indireto da planta.

O SuperPro Designer® facilita a estimativa do capital e os custos operacionais realizando uma avaliação econômica preliminar e análise de rentabilidade dos processos de fabricação e ambiental, gerando três tipos de relatórios de avaliação econômica: o relatório de avaliação econômica tradicional, o relatório de gastos e o relatório de análise de fluxo de caixa.

- Relatório de avaliação econômica: inclui informações sobre Custo de Capital Fixo, custo operacional e análise de rentabilidade. O SuperPro-Designer está equipado com correlações de custo de capitais para todos os equipamentos.

- Relatório de gastos: inclui informação sobre os vários custos (por exemplo, despesas gerais, matérias-primas, bens consumíveis, manutenção, tratamento e custos da eliminação de resíduos) que estão associados com cada etapa do processo.

- Relatório de análise de fluxo de caixa: inclui informações sobre a repartição dos fluxos de caixa para cada ano que a planta estiver em operação.

Para esse trabalho, é importante definir alguns parâmetros econômicos, que são considerados como sendo os mais importantes:

- Custo Capital: é composto pelo conjunto de custos associados a equipamento, construções, custos iniciais, capital de giro, e outro tipo de capital fixo.

- Capital de Giro: É o recurso utilizado para sustentar as operações do dia-a-dia da empresa, ou seja, é o capital disponível para condução normal dos negócios da empresa.

- Custos com utilidades: É todo o custo que vem da utilização de eletricidade, vapor, vapor de alta pressão, água de resfriamento, água de refrigeração e etc.

- Custo anual de operação: é a soma de todos os custos com utilidades, matérias-primas, custos dependentes de salários e custos com escritórios e prédios administrativos.

- Custo de produção: Está relacionado com o custo anual de operação e a capacidade da planta.

4. Materiais e métodos

A análise econômica e balanço de materiais e energia das plantas de produção de ácidos graxo livres, foram realizadas utilizando o software SuperPro Designer versão 8.0 (Intelligen Inc., Scotch Plains, NJ, 1 USA).

Para a simulação de uma planta de produção de ácidos Graxos pelos processos enzimático e químico, se faz necessária a determinação de alguns parâmetros que são característicos deste processo e que se encontram disponíveis na literatura (Cavalcanti, 2011; Barnebey, 1948).

A maioria destes parâmetros está relacionada diretamente com a hidrólise e os produtos gerados, e está relacionada à quantidade de insumos necessários, a conversão do óleo a ácido, o tempo de processo, entre outros. Após a determinação dos parâmetros do processo, foi realizada uma busca pelos parâmetros econômicos necessários, como preços dos insumos, preço de venda do produto final e de subprodutos, equipamentos e etc. Finalmente, de posse de todos os dados necessários, a síntese do processo e a avaliação econômica puderam ser realizadas.

As análises econômicas realizadas para os processos de hidrólise enzimática, foram baseadas em resultados experimentais obtidas no Laboratório de Biotecnologia Microbiana (LaBiM) durante a tese de doutorado de Cavalcanti (2011). Esses ensaios foram realizados com óleo de soja, porém em trabalhos publicados anteriores (Sousa *et al.*, 2010), observou-se que a hidrólise dos óleos de soja e pinhão manso possuem as mesmas conversões por possuírem composições químicas muito parecidas (principalmente ácidos oléico e linoleico). Portanto, neste trabalho, utilizou-se o óleo de pinhão manso como substrato para a obtenção de ácidos graxos livres, por se tratar de uma matéria-prima de menor custo quando comparada ao óleo de soja, uma vez que não compete com a indústria alimentícia devido à presença de compostos tóxicos e alergênicos (Cavalcanti, 2011).

Para o processo Colgate Emery (comercial) é indicado o uso de óleos de sebo, coco, palma ou peixe (Reinish, 1956). Neste trabalho foi utilizado o óleo de sebo por se tratar de um óleo mais barato e abundante dentre os citados anteriormente (Aliceweb e IBGE).

4.1. Análise dos custos

A análise técnico-econômica de quatro diferentes cenários foi realizada com o objetivo de determinar o custo capital, custo de operação e o preço final do produto, assumindo uma capacidade de produção de 51.000 ton/ano de ácidos graxos livres. Essa produção foi estimada a partir da Pesquisa Industrial Anual – Produto, ano de 2009, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), onde está informado que a produção de ácidos graxos monocarboxílicos industriais foi de 102.888 toneladas no ano de 2009. Estimou-se uma produção de aproximadamente metade desse valor para a simulação (uma vez que não seria possível assumir que todo o ácido graxo do país é originado de apenas de uma fonte).

As plantas foram projetadas para operar 24 horas/dia, 330 dias/ano (7.920 horas/ano). O cálculo do custo capital, custo de produção e preços dos equipamentos foram adaptados pelo uso de metodologias e correlações propostas por Blanch e Clark (1997). Quando estas equações não estavam disponíveis, utilizaram-se outros autores como referência (Maroulis e Saravacos, 2008; Peters e Timmerhaus, 1991). Os custos dos equipamentos foram calculados de acordo com a especificação de cada unidade (volume, área, pressão, materiais de construção). O cálculo da depreciação dos equipamentos foi realizada automaticamente pelo software SuperPro Designer, estando incluído nos cálculos finais das análises econômicas.

Os custos unitários empregados para água de refrigeração, água de resfriamento, vapor, vapor de alta pressão e eletricidade foram, respectivamente: 0,09 \$/tonelada, 0,01 \$/tonelada, 13,44 \$/tonelada, 20,00 \$/MT e 0.1 \$ kW/h.

O custo capital foi correlacionado por diferentes fatores envolvendo, principalmente o custo total dos equipamentos (Blanch and Clark, 1997). O capital de giro foi calculado levando em conta 1 mês de trabalho e 3 meses de matérias-primas, utilitários e tratamento de resíduos. O trabalho operacional foi estimado levando em consideração as exigências de trabalho para cada parte do processo dos equipamentos de acordo com os fatores recomendados por Maroulis e Saravacos (2008). O salário médio para os operadores técnicos foi assumido como 30 \$/h. Os custos adicionais relacionados aos salários dos trabalhadores foram estimados a partir do custo do trabalho operacional usando multiplicadores específicos.

Os custos relacionados com os escritórios e os prédios administrativos foram calculados como a soma dos custos associados com manutenção dos equipamentos,

depreciação do custo capital fixo, seguro, taxas locais e outros tipos de despesas de fábrica (Blanch e Clark, 1997; Peters e Timmerhaus, 1991).

A composição da semente germinada de pinhão manso foi a mesma considerada por Cavalcanti (2011): 40 % (m/m) casca e 60 % (m/m) amêndoa (futuro embrião), sendo 50 % (m/m) da amêndoa constituída por óleo.

Já a composição da semente de mamona foi considerada com 75% (m/m) de amêndoa e 25% (m/m) de casca, sendo 44% (m/m) da amêndoa constituída por óleo (Abrantes *et al.*, 2004)

Os preços utilizados para o óleo de Pinhão Manso foi 1.064,00 \$/tonelada e foi obtido por uma adaptação para grandes quantidades a partir de preços dos vendedores encontrados no site MF Rural em fevereiro 2012.

Para as cascas das sementes de Pinhão Manso e de Mamona, que podem ser vendidas como carvão vegetal, o preço empregado foi o mesmo por Cavalcanti (2011), de R\$ 380,00/tonelada (dólar a R\$ 1,86).

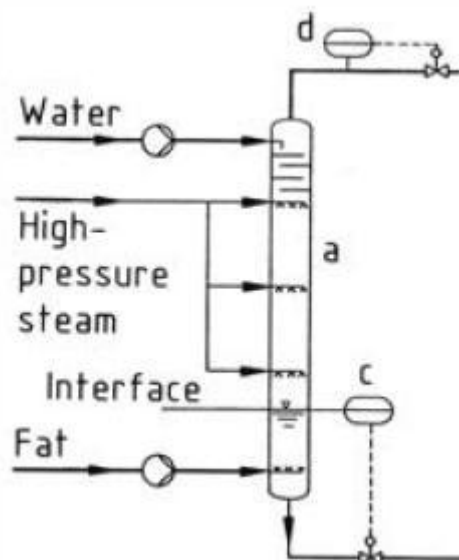
Os preços do glicerol e do hexano, 660 \$/tonelada e 1.1700 \$/tonelada respectivamente, foram obtidos no banco de dados Aliceweb (MDIC), para o período de janeiro/2011 a outubro/2011.

Os preços empregados para monoacilglicerol e diacilglicerol foram adaptados do SIGMA-ALDRICH e utilizados como 140,00 \$/Kg e 100,00 \$/Kg, respectivamente.

O preço empregado para acetona, 957,12 \$/tonelada, foi obtido no banco de dados Aliceweb (MDIC), referente ao preço de exportação, para o período de janeiro/2011 a dezembro/2011.

4.1.1 Processo Colgate Emery

Um dos desafios para a simulação deste processo está no equipamento utilizado para a reação de hidrólise, que consiste em uma coluna onde a reação ocorrerá em alta temperatura e pressão. Este equipamento deve ser confeccionado em aço inoxidável ou outro material apropriado, sendo necessariamente resistente á ação corrosiva dos ácidos graxos (que em condições drásticas, levam à corrosão) e água a altas temperaturas e pressões e ainda conter resistência suficiente para suportar as pressões elevadas utilizadas com uma ampla margem de segurança (Ittner, 1942). Uma ilustração do equipamento utilizado nos processos industriais encontra-se na Figura 3.



Fonte: Anneken *et al.* (2006)

Figura 3. Ilustração de um equipamento utilizado em hidrólises químicas (Processo Colgate- Emery).

O arranjo do equipamento deve ser tal que o óleo e a água tenham um longo contato e não haja nenhuma tendência de formar emulsão, isso é possível uma vez que o óleo e a água têm fluxos em contra-corrente. Deve haver a formação de uma interface entre os ácidos graxos e a solução de água e glicerina próxima ao fundo da coluna, na qual a glicerina e água são coletadas e descarregadas continuamente para manter o nível da interface constante. Para que isto ocorra, é necessário um controlador de nível (c).

No topo da coluna ocorre o mesmo: uma interface para a separação do ácido graxo da solução de glicerina água, e para isso ocorrer, deve haver um controlador de pressão (d) a fim de controlar a saída dos ácidos graxos. O ácido graxo deve sair a uma taxa controlada para manter a pressão constante na unidade (Reinish, 1956).

Devido à complexidade do equipamento, não foi possível encontrar correlações ou equações para o preço do mesmo. Portanto, assumiu-se um preço 100% maior do que preço convencional dos reatores agitados com impelidores.

O preço empregado para a o óleo de sebo foi de 923,7947 \$/tonelada e obtido no banco de dados Aliceweb (MDIC), referente ao preço de importação, para o período de janeiro/2011 a novembro/2011.

4.1.2. Processo Enzimático

O preço empregado para a Lipase TL 100L de *Termomyces lanuginosus* foi de 56,00 \$/Kg, baseado em Freire e Castilho (2000) com as devidas correções monetárias.

Para o Processo catalisado pela lipase obtida do PEV oriundo do extrato acetônico da semente dormente de mamona o preço utilizado para a semente de Mamona foi de 953 \$/tonelada. Este valor foi adaptado para grandes quantidades a partir de preços dos vendedores encontrados no site MF Rural em fevereiro 2012.

O preço empregado para o óleo de Mamona foi 2.000 \$/tonelada e pesquisado no banco de dados Aliceweb (MDIC) e obtido como uma média dos preços de importação e exportação para o período de janeiro/2011 a dezembro/2011.

Para o acetato de sódio, o preço utilizado de 698,89 \$/tonelada, foi obtido no banco de dados Aliceweb (MDIC), referente ao preço de importação, para o período de janeiro/2011 a dezembro/2011.

Para o processo catalisado pela lípase obtida do PEV oriundo do extrato acetônico da semente germinada de Pinhão Manso, o preço utilizado para a semente de Pinhão Manso, foi de 628,84 \$/tonelada. Este valor foi adaptado para grandes quantidades a partir de preços dos vendedores encontrados no site MF Rural em fevereiro 2012.

O preço empregado para o algodão, 2.090,81 \$/tonelada, foi obtido no banco de dados Aliceweb (MDIC), referente ao preço de exportação, para o período de janeiro/2011 a dezembro/2011.

O preço do ácido clorídrico e do tris, foram os mesmos utilizado por Cavalcanti (2011): R\$ 800,00/tonelada e R\$ 2.290,96/tonelada, respectivamente (dólar a R\$ 1,86).

4.2. Análise de sensibilidade

As análises de sensibilidade foram realizadas sobre os processos em condições iniciais, os quais serão chamados de “caso base”. Cinco fatores foram variados com o intuito de observar os seus efeitos no custo capital e no custo de produção de ácidos graxos livres.

Oito variáveis foram modificadas e seus correspondentes valores testados foram: capacidade da planta (30.000, 51.000, 110.000 e 150.000 toneladas/ano), preço do extrator líquido-líquido (-50%, caso base, +50%), preço de compra de óleo de pinhão manso (-50%, caso base, + 50%), Tempo de hidrólise (varia de acordo com o tempo de hidrólise de cada caso), preço de venda do óleo de mamona (0%, 50%, caso base, e

200%), preço de compra da semente de mamona (0%, 50%, caso base, e 200%), preço de venda do MAG e DAG (0%, 50%, caso base, e 200%) e preço de venda do glicerol (0%, 50%, caso base, e 200%).

5. Resultados e discussões

5.1. Processo Colgate Emery

Neste trabalho, foi avaliada a hidrólise do óleo de sebo utilizando o processo Colgate-Emery, que é um dos principais processos industriais utilizado para a produção de ácidos graxos. A Figura 4 ilustra um esquema da planta para a produção de ácidos graxos a partir da hidrólise do óleo de sebo pelo processo comercial.

Os dados para a construção do fluxograma foram retirados de Anneken *et al.* (2006) onde encontra-se descrito uma metodologia mais recente do processo. Este processo estudado também pode ser encontrado em Reinish (1956).

Óleo e água são pré-aquecidos pelos trocadores de calor (P-3 e P-2) e em seguida bombeados continuamente para a coluna onde ocorre a reação de hidrólise (P-4). A água é adicionada a uma taxa de 0,5 kg/kg de óleo (Reinish, 1956). O Óleo é adicionado próximo ao fundo da coluna, abaixo da interface. A água é alimentada ao topo da coluna. A zona de reação é aquecida até 250°C com uma pressão de 4,83MPa através da alimentação direta de vapor de alta pressão e ocorre durante 2 horas, obtendo-se 98% de conversão. O óleo sobe a coluna lentamente enquanto a água desce hidrolisando-o e dissolvendo a glicerina em um fluxo contracorrente.

No fundo da coluna, uma mistura de água e glicerol (com aproximadamente 10% de glicerol) é coletada e enviada a uma coluna de destilação (P-8), passando antes pelo trocador de calor (P-2), e atua como fonte aquecimento para o óleo que participa da reação de hidrólise (P-4). Água e glicerol são separados, onde a água é reenviada à coluna de hidrólise (P-4) e o glicerol é vendido.

No topo da coluna é coletado o ácido graxo, que ainda contém uma pequena quantidade de água. A separação ocorre na coluna de destilação (P-7), onde a água retorna à reação de hidrólise, obtendo-se ácido com aproximadamente 99% de pureza.

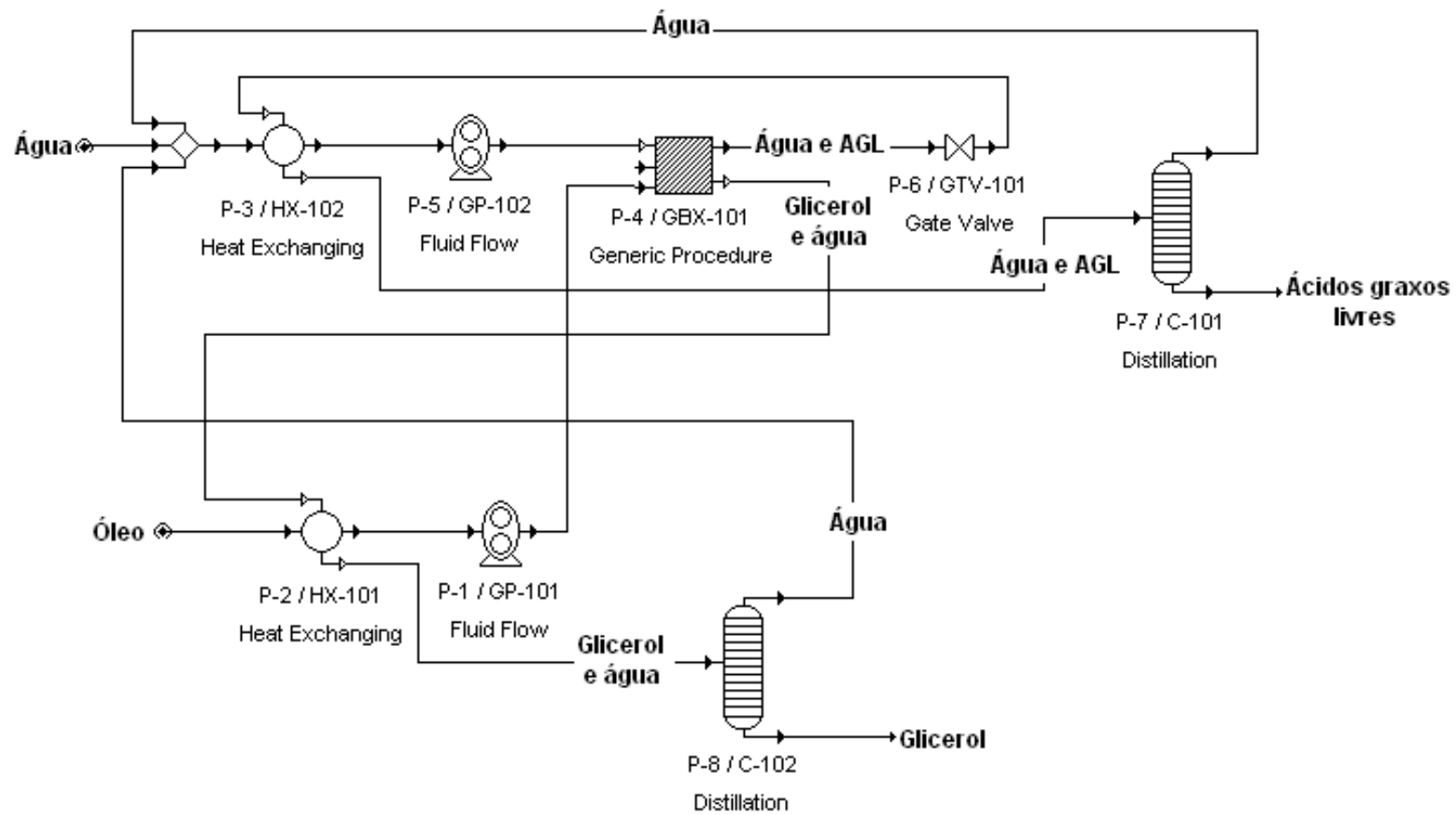


Figura 4. Fluxograma para a produção de ácidos graxos pela hidrólise térmica do óleo de sebo.

5.2. Lipase Comercial de *T. lanuginosus*

Inicialmente, foi avaliada a hidrólise do óleo de pinhão manso catalisada pela lipase comercial de *Thermomyces lanuginosus* (TL 100L). A lipase recomendada para hidrólise pela Novozymes é a TL 100L (www.novozymes.com).

A Figura 5 ilustra o esquema desenvolvido para a planta para de produção de ácidos graxos a partir da hidrólise do óleo de Pinhão manso, catalisado pela TL 100.

- Secção de hidrólise

A água, o óleo de Pinhão Manso e a lipase entram no reator de hidrólise (P-1). A reação é conduzida a 60 °C, com 2,3 % de lípase (v/v), 50 % (v/v) de matéria graxa e 50 % (v/v) de água, por 48h alcançando 89% de hidrólise (Cavalcanti, 2011). Dos 11% que não são hidrolisados, 90% foram considerados como sendo TAGs, 5% DAGs e os outros 5% MAGs.

- Secção de separação

Ao final da hidrólise, é realizada extração com hexano que ocorre em um extrator líquido-líquido (P-2), separando AGL, hexano e subprodutos (óleo de pinhão manso residual, MAGs e DAGs) dos demais componentes.

A corrente composta pelo AGL passa por uma coluna de destilação (P-3) a fim de separar o hexano e envia-lo ao extrator. Em seguida, AGL e subprodutos passam por uma segunda coluna de destilação (P-5) para a separação do AGL. Os DAGs e MAGs são separados do óleo de pinhão manso pela coluna de destilação (P-8), e vendidos juntos. O óleo de pinhão manso retorna ao reator de hidrólise (P-1).

A corrente composta pelo glicerol, água e extrato enzimático passa por uma centrifugação (P-4) para a remoção da enzima, na qual parte retorna ao reator de hidrólise (P-1) (a enzima é reaproveitada 10 vezes). Em seguida, o glicerol é concentrado na coluna de destilação (P-6) e vendido. A água retorna ao processo na reação de hidrólise.

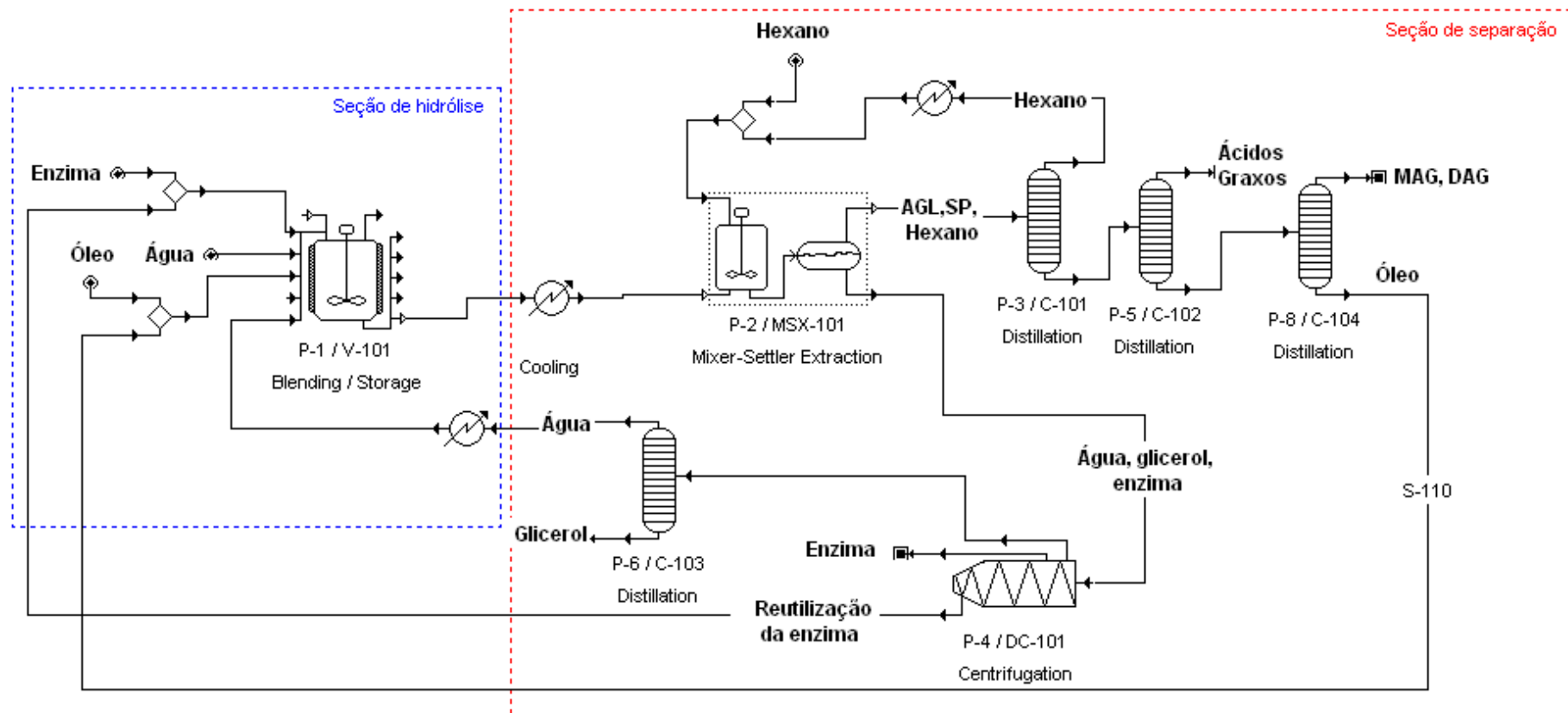


Figura 5. Fluxograma para a produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pela lipase comercial de *Thermomyces lanuginosus* (TL 100L).

5.2.1 Análise econômica

Na Figura 6, são apresentados detalhadamente os principais fatores que afetam os custos dos equipamentos, matérias-primas, utilidades e custos anuais de operação.

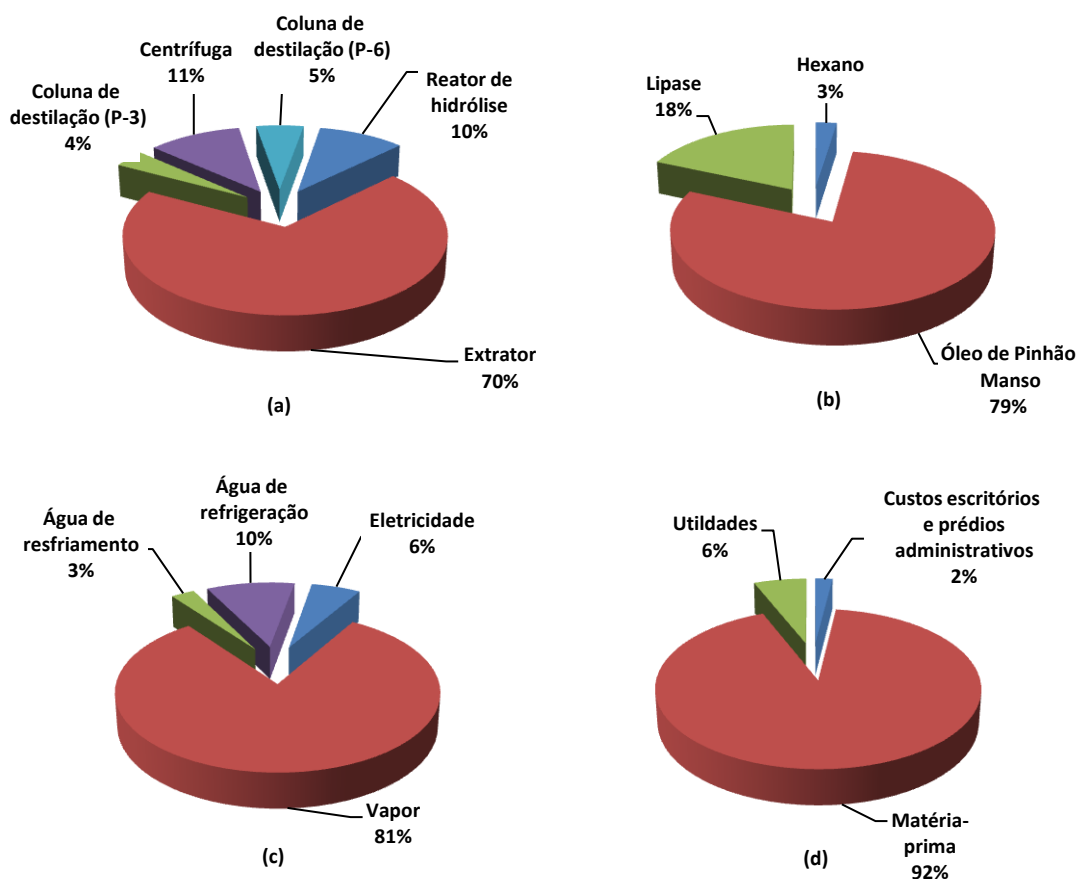


Figura 6. Distribuição dos: (a) Custos dos equipamentos; (b) custos das matérias-primas; (c) custos de utilidades; (d) custos anuais de operação, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pela lipase comercial de *Thermomyces lanuginosus* (TL 100L).

Observa-se que o extrator tem 70% (2,3 milhões \$/unidade – 1 unidade) de contribuição para os custos totais dos equipamentos e que o preço de compra do óleo de Pinhão Manso equivale a 79% (56,3 milhões \$/ano) dos preços das matérias-primas. Desta forma, há uma necessidade de verificar como o custo capital e o preço final do produto reagem a uma concomitante variação no preço do extrator e no preço do óleo de pinhão manso. Assim, uma análise de sensibilidade foi realizada a fim de definir essa relação.

Outros parâmetros variáveis que podem ser influenciados por fatores externos foram investigados através da análise de sensibilidade. Os parâmetros escolhidos foram: preço de venda do MAG e DAG, e preço de venda do glicerol.

Uma última análise de sensibilidade foi realizada com o intuito de mostrar a influência do tempo de hidrólise e a capacidade da planta, sobre o preço final do produto e custo capital.

Para a realização na análise de sensibilidade, o preço do extrator líquido-líquido obteve duas variações a partir do caso base: -50 % e + 50%.

A Figura 7 representa a variação do custo capital e do preço do produto em função dos preços do óleo de pinhão manso e extrator.

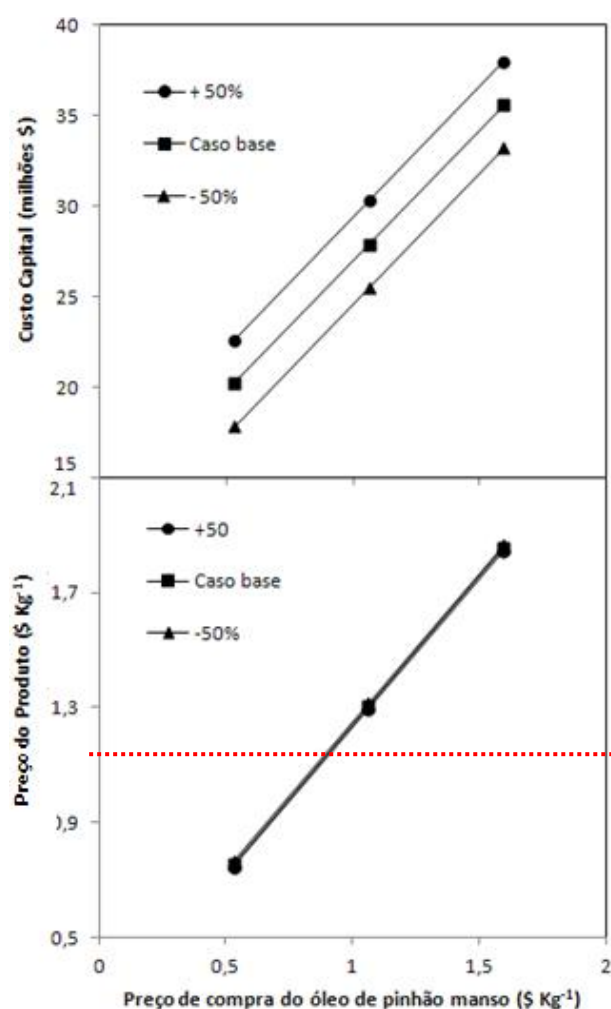


Figura 7. Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto em função do preço do óleo de pinhão manso em três diferentes preços do extrator líquido-líquido: - 50%, caso base (0%) e + 50%, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pela lipase comercial de *Thermomyces lanuginosus* (TL 100L).

Realizou-se uma pesquisa de mercado, onde obteve-se o preço médio dos ácidos graxos industriais no valor de 1,28 \$/kg. Nos gráficos das análises de sensibilidade, avaliando o preço do produto, foi traçado uma linha pontilhada em vermelho a fim de observar este valor. Neste caso, a matéria-prima é muito cara, e com isso, a influência do preço do extrator sobre o preço do produto é muito pequena, como pode ser observado na Figura 7. Um aumento ou uma diminuição de 50% no preço do extrator causa um aumento ou uma redução de aproximadamente 19% no custo capital.

Mantendo-se o preço do extrator fixo no caso base, um aumento ou uma diminuição de 50% no preço do óleo de pinhão manso (sendo de 0,53 \$/Kg quando há uma diminuição de 50% e 1,60 \$/Kg quando há um aumento de 50% no preço em relação ao caso base) causa um aumento ou uma diminuição de aproximadamente 28% no custo capital, e 42% no preço do produto. Este fato indica que pode existir um risco associado com a produção de AGL empregando-se a metodologia proposta.

Esta característica não é particular da estratégia empregada neste trabalho. Sabe-se que os lucros em diversos processos químicos e biotecnológicos dependem fortemente do valor que é pago pelas matérias-primas e no valor de venda dos produtos e subprodutos. Neste caso, estratégias necessitam ser direcionadas de modo a manter um nível consistente de preços que garanta a estabilidade econômica necessária para manter a produção normal da planta.

Outra análise de sensibilidade considerando dois principais parâmetros que podem variar consideravelmente dependendo do comportamento do mercado foi realizada com preço de venda dos MAGs e DAGs e o preço de venda do glicerol (Figura 8). Esta análise foi realizada somente com o preço do produto, uma vez que custos com produtos e subprodutos não afetam o custo capital.

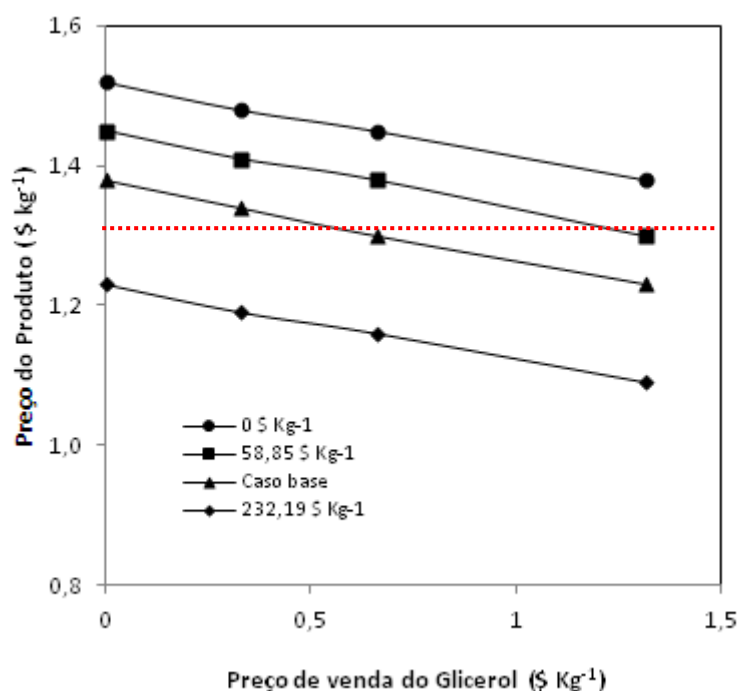


Figura 8. Análise de sensibilidade para o preço do produto como função do preço de venda do glicerol em quatro preços diferentes de venda de MAG e DAG: 0,0 \$/Kg, 58,85 \$/Kg, caso base (116,10 \$/Kg) e 232,19 \$/Kg (O custo capital não foi avaliado, pois a variação de preços de vendas, não o afeta) para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pela lipase comercial de *Thermomyces lanuginosus* (TL 100L).

Conforme o esperado, um aumento no preço de venda dos subprodutos, ocasiona uma queda no preço do produto, uma vez que este é calculado pela subtração das receitas sobre custo de produção. Na Figura 8 pode-se observar que a variação nos preços de venda dos MAGs e DAGs tem uma influência maior no preço do produto do que uma mesma variação no preço de venda do glicerol. Mantendo-se os preços de venda dos MAGs e DAGs fixos no caso base, um aumento no preço do glicerol de 0,0 a 1,32 \$/Kg, ocasiona uma queda de aproximadamente 11% no preço do produto, enquanto um aumento nos preços dos MAGs e DAGs de 0,0 a 232,19 \$/Kg ocasiona uma queda de 20% no preço do produto. A partir dessas informações pode-se observar que a variação nos preços de venda dos MAGs e DAGs tem uma influência maior no preço do produto do que uma mesma variação (em porcentagem) no preço de venda do glicerol.

Os MAGs e DAGs têm um grande número de aplicações nas indústrias alimentícias, cosméticas e farmacêuticas (Bornscheuer, 1995). MAGs podem ser utilizados para produção de pastas de dentes, aditivos em produtos de cabelos, na medicina e terapia (Li e

Ward, 1993; Akoh *et al.*1992), enquanto os DAGs podem ser utilizados como texturizadores (Meng *et al.*, 2006). Isto justifica o fato de seus preços unitários serem muito maiores do que o do glicerol.

A Figura 9 apresenta a variação do custo capital e do preço do produto como função da capacidade anual da planta e do tempo de hidrólise.

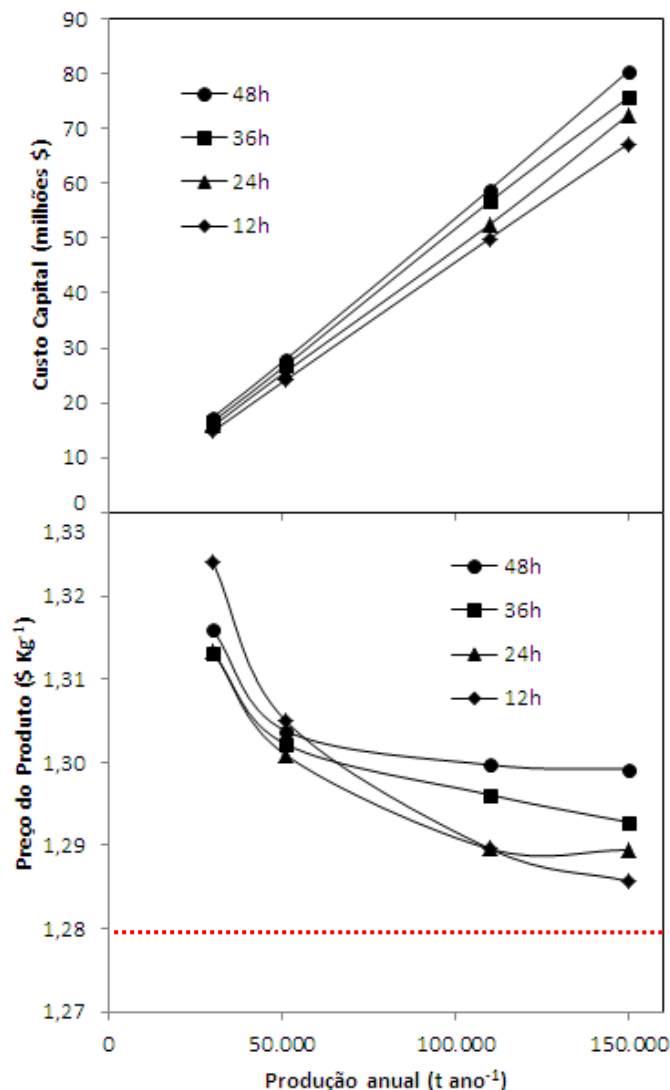


Figura 9. Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto em função do preço da produção anual de AGL em três diferentes tempos de hidrólise: 48h (caso base), 36h, 24h e 12h, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pela lipase comercial de *Thermomyces lanuginosus* (TL 100L).

Observa-se que conforme aumenta-se a produção anual, há conseqüentemente um aumento no custo capital e uma diminuição do preço do produto. O custo capital é diretamente proporcional à produção anual, enquanto que o preço do produto obteve uma tendência diferente.

No tempo de 48h, o preço do produto cai rapidamente entre 30.000 e 50.000 ton/ano e em seguida manteve-se com pequenas variações entre 50.000 e 150.000 ton/ano. Já no tempo de 36h, o preço do produto cai rapidamente entre 30.000 e 50.000 ton/ano e em seguida há uma desaceleração na queda do mesmo, porém pode-se considerar que ainda é uma queda significativa entre 50.000 e 150.000 t/ano. No tempo de 24h, o preço do produto cai rapidamente entre 30.000 e 110.000 ton/ano e em seguida manteve-se com pequenas variações entre 110.000 e 150.000 ton/ano. Já para o tempo de 12h, o preço do produto se comportou com uma rápida queda em todos os casos de produção anual analisados, diferente dos casos descritos anteriormente. Toda essa análise de sensibilidade descrita anteriormente indica que quanto menor o tempo de hidrólise, mais influência terá a produção anual sobre o preço do produto.

Este fato pode ser explicado da seguinte forma: uma diminuição do tempo de hidrólise (maior quantidade de bateladas) ocasiona um aumento nos custos dependentes de salários e uma redução nos custos com escritórios e prédios administrativos. Se esse aumento dos custos dos salários superar a redução nos custos com escritórios, o preço do produto aumentará conforme o tempo de hidrólise é reduzido (o preço do produto está diretamente relacionado com o custo anual de operação). E o inverso também ocorre.

Neste caso, para uma produção anual de 30.000 ton/ano de AGL, o aumento do custo dos salários é maior do que a redução nos custos com escritórios (com a diminuição do tempo de hidrólise), por isso observa-se na Figura 9 que hidrólises realizadas com tempos reduzidos ocasionam aumento no preço do produto (para o caso da capacidade da planta igual a 30.000 ton/ano). Entretanto, conforme aumenta-se a capacidade da planta, essa característica se perde.

5.3. Lipase obtida do PEV oriundo do extrato acetônico da semente dormente de mamona

Inicialmente, foi avaliada a hidrólise do óleo de pinhão manso catalisada pela lipase obtida do PEV oriundo do extrato acetônico da semente dormente de mamona.

A Figura 10 ilustra um esquema da planta para a produção de ácidos graxos a partir da hidrólise do óleo de Pinhão manso, catalisado pelo PEV de mamona.

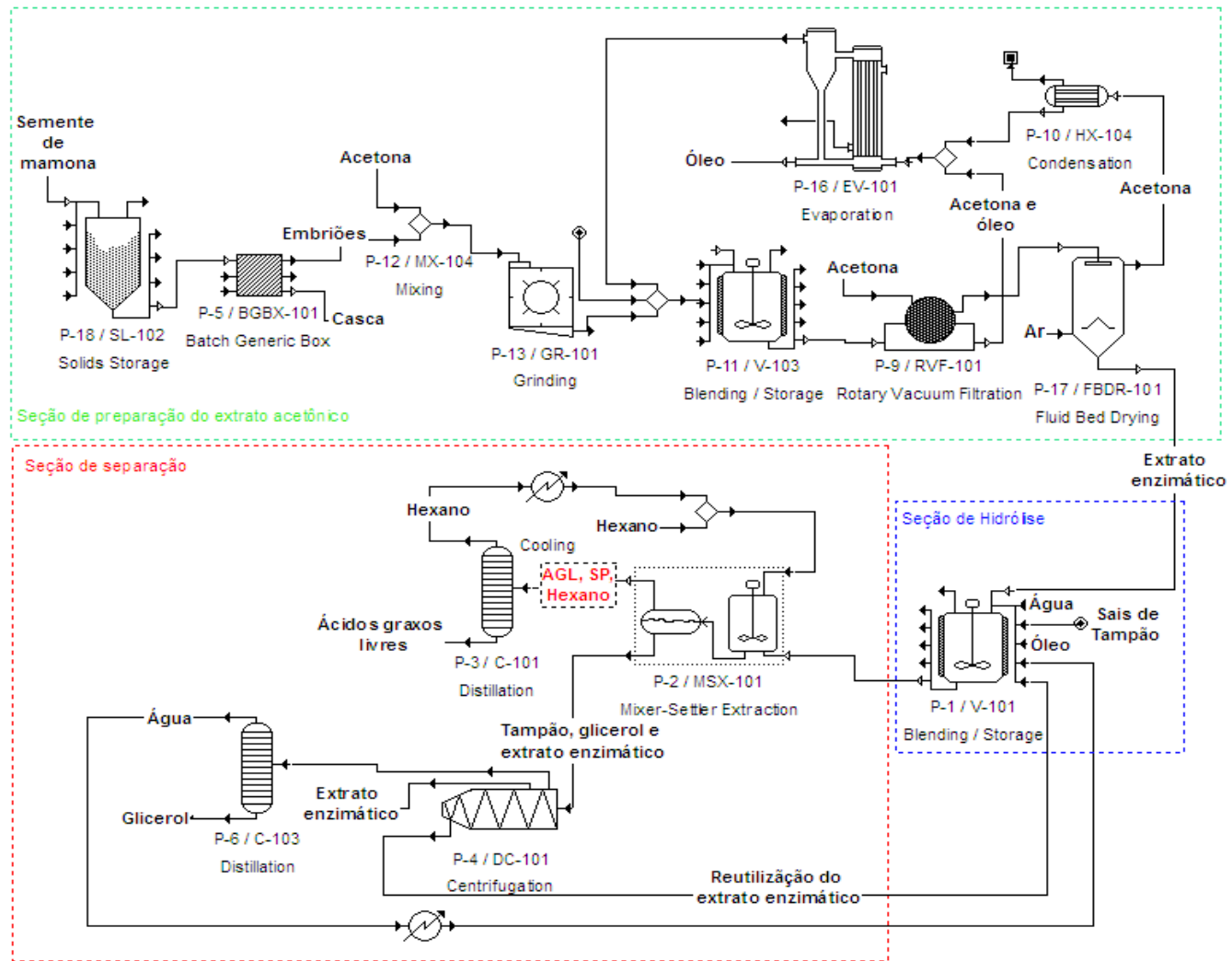


Figura 10. Fluxograma para a produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de mamona.

- Secção de preparação do extrato enzimático

As sementes saem do tanque de armazenamento (P-18) e são alimentadas ao descascador (P-5) onde são separadas as cascas dos embriões. Os embriões seguem para a produção do extrato enzimático e as cascas são vendidas como carvão vegetal. Os embriões são triturados junto com a acetona (P-13) e em seguida permanecem aproximadamente 10 horas a 4°C (P-11). O material triturado segue para o filtro a vácuo (P-9) onde são separados o extrato acetônico da acetona com óleo de mamona. A acetona com o óleo é alimentada ao evaporador (P-16), onde estes são separados. A acetona retorna para a produção do extrato enzimático, enquanto o óleo pode ser vendido. O material enzimático ainda contém uma pequena quantidade de acetona que deve ser removida através de um secador (P-17). A acetona passa por um condensador (P-10) e retorna ao evaporador (P-16), enquanto o extrato enzimático segue para a reação de hidrólise.

- Secção de hidrólise

Água, sais de tampão, óleo de Pinhão Manso e extrato enzimático entram no reator de hidrólise (P-1). A reação é conduzida a 30 °C, com 2,5 (m/v) % de extrato acetônico em tampão acetato 10 mM/pH 4,0, 50 % (v/v) de óleo de pinhão manso, por 24h alcançando 97% de hidrólise (Cavalcanti, 2011). Dos 3% que não são hidrolisados, 90% foram considerados como sendo TAGs, 5% DAGs e os outros 5% MAGs.

- Secção de Separação

Ao final da hidrólise, é realizada extração com hexano que ocorre em um extrator líquido-líquido (P-2), separando AGLs, hexano e subprodutos (óleo de pinhão manso residual, MAGs e DAGs) dos demais componentes. A corrente composta pelo AGL passa por uma coluna de destilação (P-3) a fim de separar o hexano e envia-lo ao extrator. Em seguida, os AGLs são vendidos com subprodutos, uma vez que a quantidade dos mesmos na corrente é muito pequena.

A corrente composta pelo glicerol, tampão e extrato enzimático, é centrifugado (P-4) para a remoção do extrato enzimático, na qual parte retorna ao reator de hidrólise (P-1) O PEV é reaproveitado 4 vezes, pois a lipase imobilizada no pó, ou seja, nos próprios componentes da semente pode, teoricamente, viabilizar a reutilização do biocatalizador. A atividade desses preparados enzimáticos normalmente apresentam grande estabilidade, podendo ser estocados a 4°C por alguns meses sem grandes alterações (pouca perda) na

atividade lipásica (Cavalcanti, 2011). A outra parte da enzima que não retorna ao tanque de reação pode ser vendida como fertilizante agrícola. Em seguida, a água é separada na coluna de destilação (P-6) e retorna ao processo na reação de hidrólise enquanto o glicerol é vendido juntamente com os sais de tampão.

5.3.1. Análise econômica

Na Figura 11, são apresentados detalhadamente os principais fatores que afetam os custos dos equipamentos, matérias-primas, utilidades e custos anuais de operação.

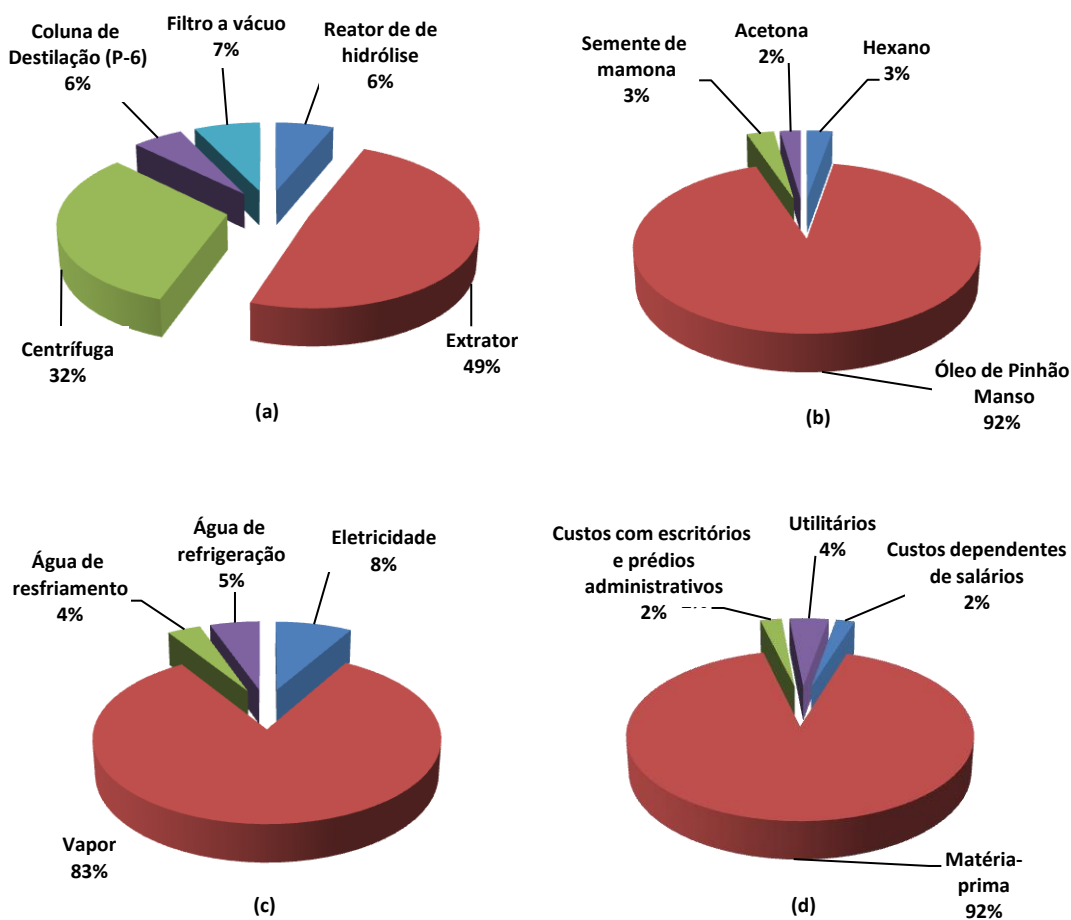


Figura 11. Distribuição dos: (a) Custos dos equipamentos; (b) custos das matérias-primas; (c) custos de utilidades; (d) custos anuais de operação, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente dormente de mamona.

Observa-se que o extrator apresenta 49% (1,6 milhões \$/unidade – 1 unidade) de contribuição nos custos totais dos equipamentos e que o preço de compra do óleo de Pinhão Manso equivale a 92% (59,5 milhões \$/ano) dos preços das matérias-primas. Desta forma, há uma necessidade de verificar como o custo capital e o preço final do produto reagem a uma concomitante variação no preço do extrator e no preço do óleo de pinhão manso. Uma análise de sensibilidade foi realizada a fim de definir essa relação.

Outros parâmetros variáveis que podem ser influenciados por fatores externos foram investigados através de uma análise de sensibilidade. Desta forma, os demais parâmetros escolhidos foram: preço de venda do óleo de mamona e preço de compra da semente de mamona.

Uma última análise de sensibilidade foi realizada com o intuito de mostrar a influência do tempo de hidrólise e a capacidade da planta, sobre o preço final do produto e custo capital. Para a realização na análise de sensibilidade, o preço do extrator líquido-líquido obteve duas variações a partir do caso base: -50 % e + 50%.

A Figura 12 representa a variação do custo capital e do preço do produto em função dos preços do óleo de pinhão manso e extrator.

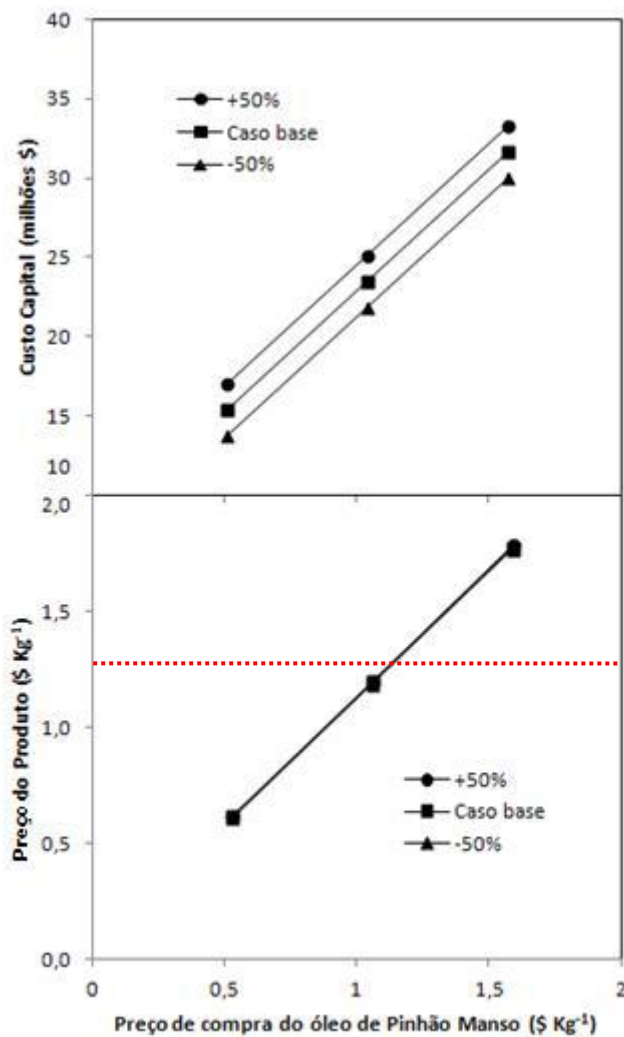


Figura 12. Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto em função do preço do óleo de pinhão manso em três diferentes preços do extrator líquido-líquido: - 50%, caso base (0%) e + 50%, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente dormente de mamona.

Neste caso, a matéria-prima apresenta elevado custo, e com isso, a influência do preço do extrator sobre o preço do produto é muito pequena. Um aumento ou uma diminuição de 50% no preço do extrator causa um aumento ou uma redução de aproximadamente 7% no custo capital. Sabendo-se que há uma variação entre os preços dos fabricantes dos extratores, os resultados encontrados indicam que não há um risco considerável envolvido com a produção de AGL pelo método empregado considerando este fator.

Mantendo-se o preço do extrator fixo no caso base, um aumento ou uma diminuição de 50% no preço do óleo de pinhão manso (sendo de 0,53 \$/Kg quando há uma diminuição de 50% e 1,60 \$/Kg quando há um aumento de 50% no preço em relação ao caso base) causa um aumento ou uma diminuição de aproximadamente 31% no custo capital, e 47% no preço do produto. Este fato indica que pode existir um risco associado com a produção de AGL empregando-se a metodologia proposta. Esta característica não é particular da estratégia empregada neste trabalho. Sabe-se que os lucros em diversos processos químicos e biotecnológicos dependem fortemente do valor das matérias-primas e no valor de venda dos produtos e subprodutos.

A Figura 13 apresenta a variação do custo capital e do preço do produto em função do preço de compra da semente de mamona e o preço de venda do óleo de mamona.

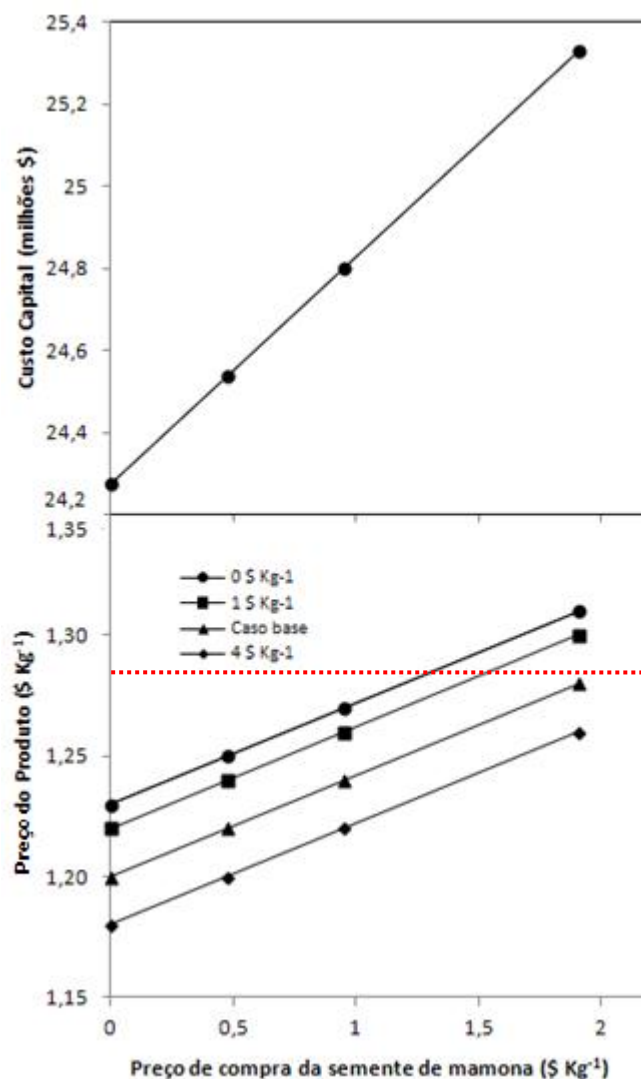


Figura 13. Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto como função do preço de compra da semente de mamona em quatro preços diferentes de venda do óleo de mamona: 0 \$/Kg, 1 \$/Kg, caso base (2 \$/Kg) e 4 \$/Kg (para o custo capital somente foi avaliado a variação no preço de compra da semente, pois a variação no preço de vendas não o afeta), para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente dormente de mamona.

Nesta análise de sensibilidade o custo capital foi avaliado somente com a variação do preço de compra da semente, pois uma variação no preço de vendas dos subprodutos, não o afetou. Como esperado, um aumento no preço de compra da semente de mamona, resultou em um aumento do preço do produto. Mantendo-se o preço de venda do óleo de mamona constante, um aumento no preço de compra da semente de mamona de 0,0 a 1,90 \$/Kg causa um aumento no preço do produto de 7% e de 4% no custo capital. Isto indica que não deve existir um risco associado com a produção de ácidos graxos empregando a

metodologia proposta. Fixando-se o preço de compra da semente no caso base, um aumento no preço de venda do óleo de mamona de 0 a 4 \$/Kg, causa uma diminuição no preço do produto de 4%, indicando que uma mudança neste preço, não tem grandes influências sobre o funcionamento da planta.

A Figura 14 apresenta a variação do custo capital e do preço do produto como função da capacidade anual da planta e do tempo de hidrólise.

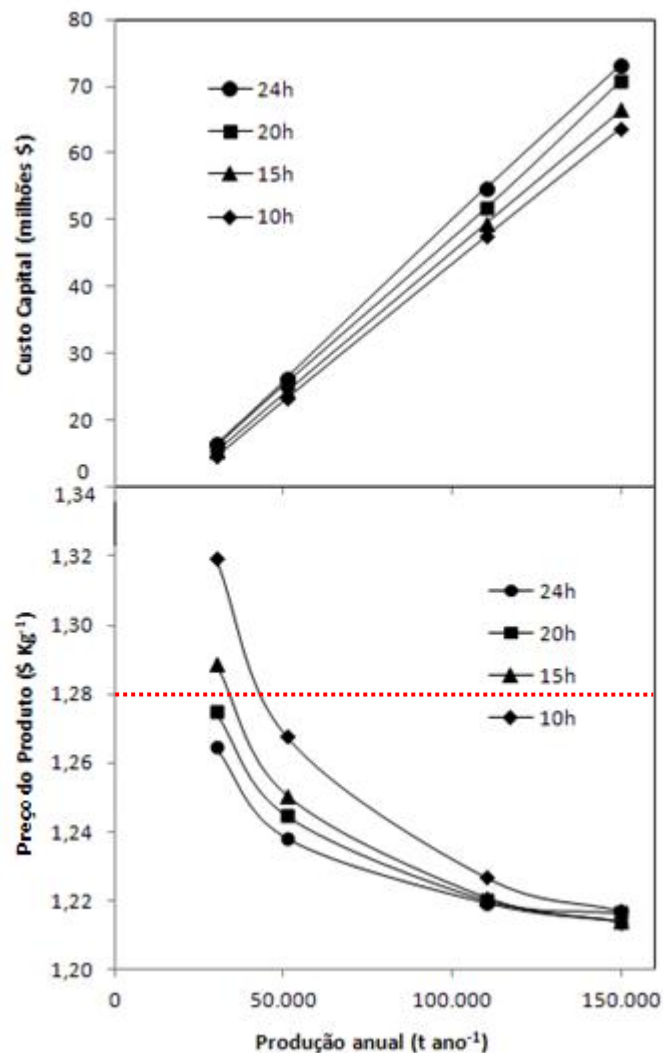


Figura 14. Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto em função do preço da produção anual de AGL em três diferentes tempos de hidrólise: 24h (caso base), 20h, 15h e 10h, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente dormente de mamona.

Observa-se que conforme se aumenta a produção anual, há conseqüentemente um aumento no custo capital e uma diminuição do preço do produto. Independentemente do

tempo em que a hidrólise ocorre, o custo capital é diretamente proporcional à produção anual, enquanto que o preço do produto obteve uma tendência diferente.

A Figura 14 indica que quanto menor o tempo de hidrólise, mais influência terá a produção anual sobre o preço do produto.

Este fato pode ser explicado da seguinte forma: uma diminuição do tempo de hidrólise (maior quantidade de bateladas) ocasiona um aumento nos custos dependentes de salários e uma redução nos custos com escritórios e prédios administrativos. Se esse aumento dos custos dos salários superar a redução nos custos com escritórios, o preço do produto aumentará conforme o tempo de hidrólise é reduzido (o preço do produto está diretamente relacionado com o custo anual de operação). E o inverso também ocorre.

Neste caso, para uma produção anual de 30.000 ton/ano de AGL, o aumento do custo dos salários é maior do que a redução nos custos com escritórios (com a diminuição do tempo de hidrólise), por isso observa-se na Figura 14 que hidrólises realizadas com tempos reduzidos ocasionam aumento no preço do produto (para o caso da capacidade da planta igual a 30.000 ton/ano). Entretanto, conforme aumenta a capacidade da planta, o preço do produto tende a se manter praticamente constante mesmo com a modificação dos tempos de hidrólise.

5.4. Lipase obtida do PEV oriundo do extrato acetônico da semente germinada de Pinhão Manso

Foi avaliada a hidrólise do óleo de pinhão manso catalisada pela lipase obtida do PEV oriundo do extrato acetônico da semente germinada de Pinhão Manso.

A Figura 15 ilustra um esquema da planta para a produção de ácidos graxos a partir da hidrólise do óleo de Pinhão manso, catalisado pelo PEV de pinhão manso.

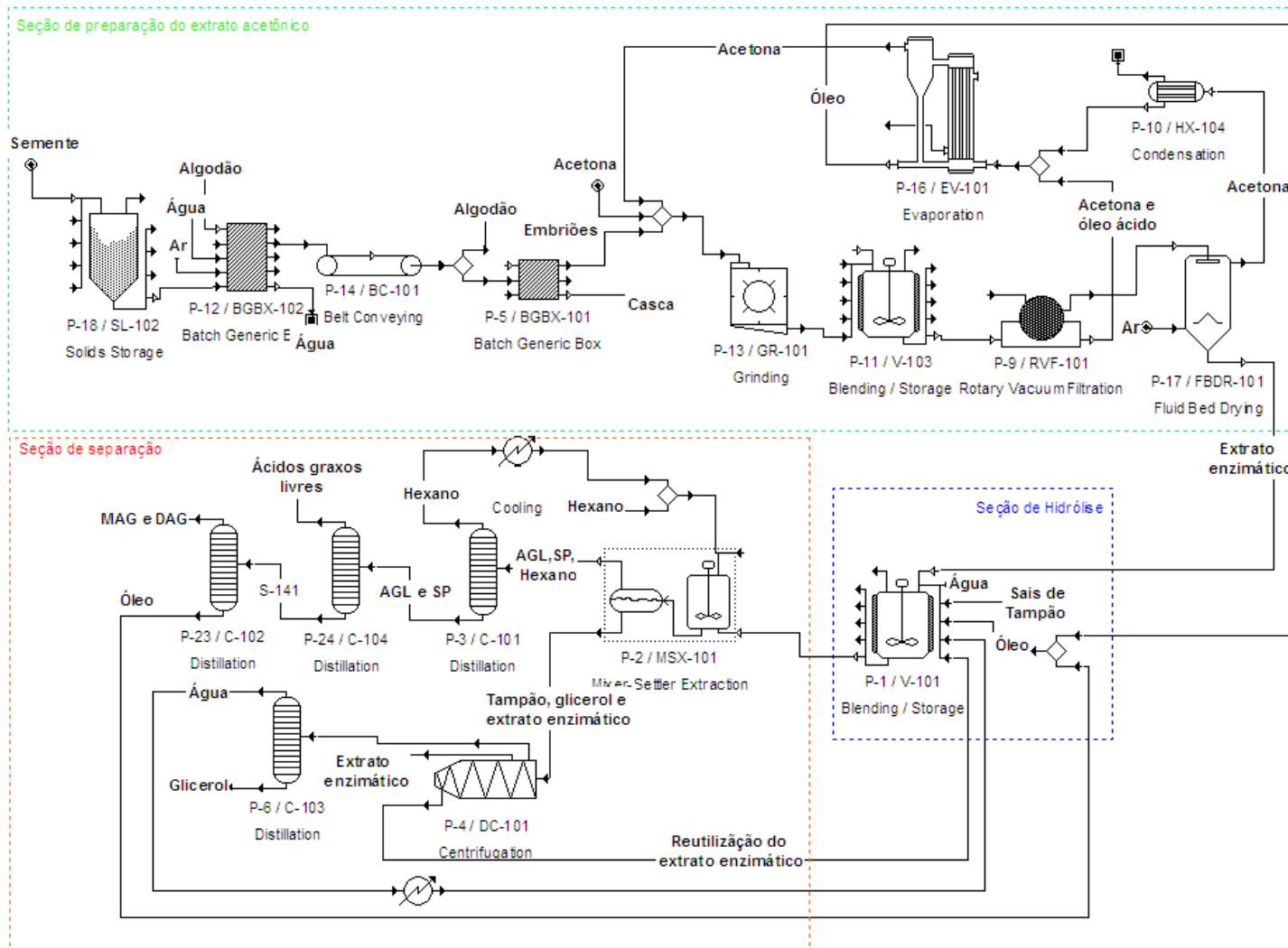


Figura 15. Fluxograma para a produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de pinhão manso.

- Secção de Preparação do extrato enzimático

As sementes saem do tanque de armazenamento (P-18) em direção à coluna de germinação (P-12). A água é alimentada à coluna (P-12) até a imersão total das sementes e após 30 minutos é escoada. Em seguida, as sementes são incubadas para germinação por 4 dias, período que garante a maior produção de lipase pelo embrião (Cavalcanti, 2011). Durante os 4 dias de germinação, ar umedecido é alimentado à coluna (P-12) para garantir o controle do oxigênio, umidade e temperatura dentro da coluna de germinação. A passagem contínua do ar à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) garante a manutenção da temperatura próxima a 30 °C na coluna de germinação (Cavalcanti, 2011).

Os embriões são triturados junto com a acetona (P-13) e em seguida permanecem aproximadamente 10 horas a 4°C (P-11)

As sementes germinadas passam por uma esteira (P-14) onde são separadas do algodão e em seguida alimentadas ao descascador (P-5) onde são separadas as cascas dos embriões. Os embriões seguem para a produção do extrato enzimático e as cascas são vendidas como carvão vegetal. Os embriões são triturados junto com a acetona (P-13) e em seguida permanecem aproximadamente 10 horas a 4°C (P-11)

O material triturado segue para o filtro a vácuo (P-9) onde é separado o extrato acetônico da acetona com óleo de pinhão manso. A acetona com o óleo é alimentada ao evaporador (P-16), onde estes são separados. A acetona retorna para a produção do extrato enzimático, enquanto o óleo segue para ser usado como matéria-prima na etapa de hidrólise. O material enzimático ainda contém uma pequena quantidade de acetona que deve ser removida através de um secador (P-17). A acetona passa por um condensador (P-10) e retorna ao evaporador (P-16), enquanto o extrato enzimático segue para a reação de hidrólise.

- Secção de Hidrólise

Água, sais de tampão, óleo de Pinhão Manso e extrato enzimático entram no reator de hidrólise (P-1). A reação é conduzida a 40 °C, com 2,5 % (m/v) de extrato acetônico da semente germinada em tampão tris-HCl 100 mM/pH 8,0, 50 % (v/v) de óleo de pinhão manso, por 48h alcançando 89% de hidrólise (Cavalcanti, 2011). Dos 11% que não são hidrolisados, 90% foram considerados como sendo TAGs, 5% DAGs e os outros 5% MAGs.

- Secção de Separação

Ao final da hidrólise, é realizada extração com hexano que ocorre em um extrator líquido-líquido (P-2), separando AGL, hexano e subprodutos (óleo de pinhão manso residual, DAG e TAG) dos demais componentes.

A corrente composta pelo AGL passa por uma coluna de destilação (P-3) a fim de separar o hexano e envia-lo ao extrator. Em seguida, AGL e subprodutos passam por uma segunda coluna de destilação (P-24) para a separação dos AGL. Os MAGs e DAGs são separados do óleo de pinhão manso pela coluna de destilação (P-23), e vendidos juntos. O óleo de pinhão manso retorna ao reator de hidrólise (P-1).

A corrente composta pelo glicerol, tampão extrato enzimático, é centrifugado (P-4) para a remoção do extrato enzimático, na qual parte retorna ao reator de hidrólise (P-1) (reaproveitamento de 4 vezes) e parte pode ser vendida como fertilizante agrícola. Em seguida, a água é separada na coluna de destilação (P-6) e retorna ao processo na reação de hidrólise enquanto o glicerol é vendido com sais de tampão.

5.4.1 Análise econômica

Na Figura 16, são apresentados detalhadamente os principais fatores que afetam os custos dos equipamentos, matérias-primas, utilidades e custos anuais de operação.

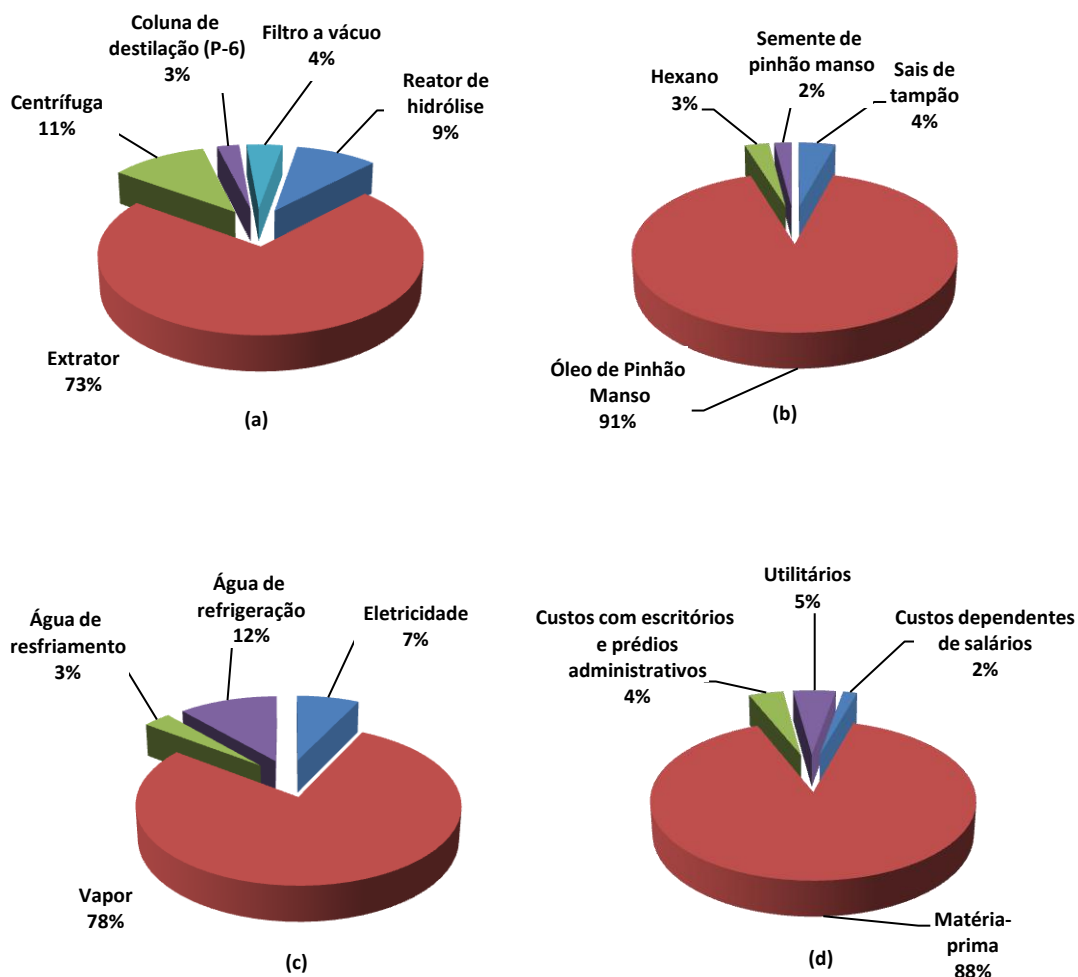


Figura 16. Distribuição dos: (a) Custos dos equipamentos; (b) custos das matérias-primas; (c) custos de utilidades; (d) custos anuais de operação, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente germinada de pinhão manso.

Observa-se que o extrator tem 73% (2,3 milhões \$/unidade – 2 unidades) de contribuição para os custos totais dos equipamentos e que o preço de compra do óleo de Pinhão Manso equivale a 91% (55,6 milhões \$/ano) dos preços das matérias-primas. Desta forma, há uma necessidade de verificar como o custo capital e o preço final do produto reagem a uma concomitante variação no preço do extrator e no preço do óleo de pinhão manso. Assim, uma análise de sensibilidade foi realizada a fim de definir essa relação.

Outros parâmetros variáveis que podem ser influenciados por fatores externos foram investigados através da análise de sensibilidade. Os parâmetros escolhidos foram: preço de venda dos MAGs e DAGs e preço de venda do glicerol.

Uma última análise de sensibilidade foi realizada com o intuito de mostrar a influência do tempo de hidrólise e a capacidade da planta, sobre o preço final do produto e custo capital.

Para a realização na análise de sensibilidade, o preço do extrator líquido-líquido obteve duas variações a partir do caso base: -50 % e + 50%.

A Figura 17 representa a variação do custo capital e do preço do produto em função dos preços do óleo de pinhão manso e extrator.

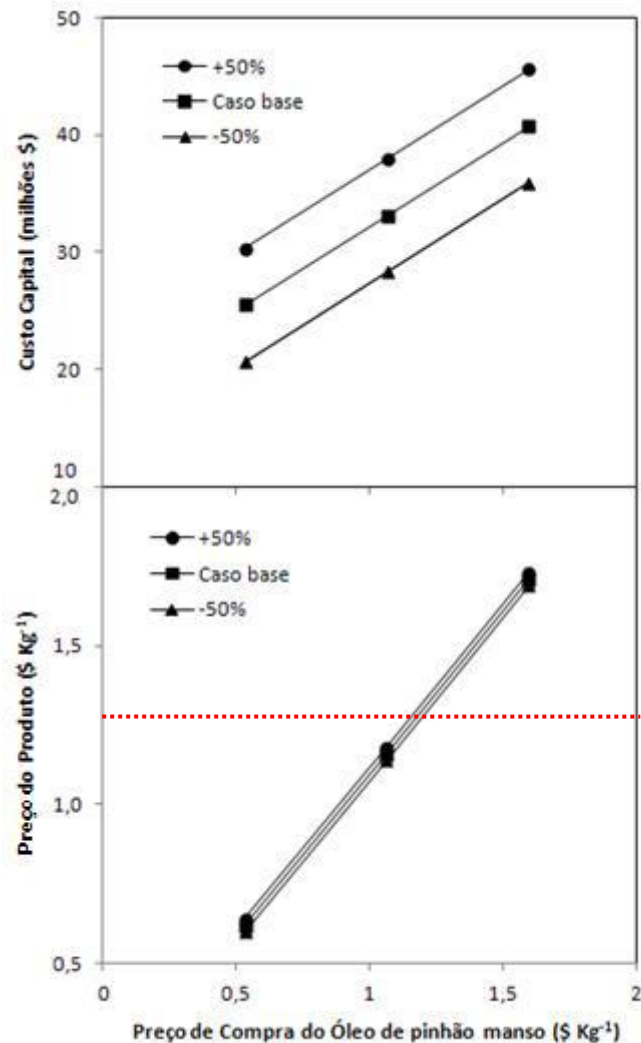


Figura 17. Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto em função do preço do óleo de pinhão manso em três diferentes preços do extrator líquido-líquido: - 50%, caso base (0%) e + 50%, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente germinada de pinhão manso.

Neste caso, a matéria-prima é muito cara, e com isso, a influência do preço do extrator sobre o preço do produto é muito pequena, como pode ser observado na Figura 17. Um aumento ou uma diminuição de 50% no preço do extrator causa um aumento ou uma redução de aproximadamente 13% no custo capital.

Mantendo-se o preço do extrator fixo no caso base, um aumento ou uma diminuição de 50% no preço do óleo de pinhão manso (sendo de 0,53 \$/Kg quando há uma diminuição de 50% e 1,60 \$/Kg quando há um aumento de 50% no preço em relação ao caso base) causa um aumento ou uma diminuição de aproximadamente 21% no custo capital, e 40% no preço do produto. Este fato indica que pode existir um risco associado com a produção de AGL empregando-se a metodologia proposta.

Esta característica não é particular da estratégia empregada neste trabalho. Sabe-se que os lucros em diversos processos químicos e biotecnológicos dependem fortemente do valor que é pago pelas matérias-primas e no valor de venda dos produtos e subprodutos. Neste caso, estratégias necessitam ser direcionadas de modo a manter um nível consistente de preços que garanta a estabilidade econômica necessária para manter a produção normal da planta.

Outra análise de sensibilidade considerando dois principais parâmetros que podem variar consideravelmente dependendo do comportamento do mercado foi realizada com preço de venda dos MAGs e DAGs e o preço de venda do glicerol (Figura 18). Esta análise foi realizada somente com o preço do produto, uma vez que custos com matérias-primas, produtos e subprodutos não afetam o custo capital.

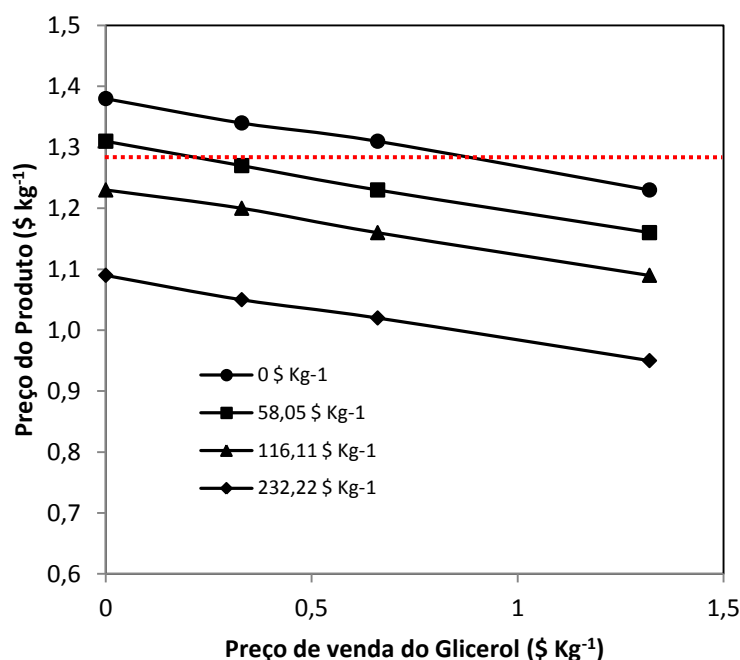


Figura 18. Análise de sensibilidade para o preço do produto como função do preço de venda do glicerol em quatro preços diferentes de venda de MAG e DAG: 0,0 \$/Kg, 58,05 \$/Kg, caso base (116,11 \$/Kg) e 232,22 \$/Kg (O custo capital não foi avaliado, pois a variação de preços de vendas, não o afeta), para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente germinada de pinhão manso.

Conforme o esperado, um aumento no preço de venda dos subprodutos, ocasiona uma queda no preço do produto, uma vez que este é calculado pela subtração das receitas sobre o custo de produção. Mantendo-se os preços de venda dos MAGs e DAGs fixos no caso base, um aumento no preço do glicerol de 0,0 a 1,32 \$/Kg, ocasiona uma queda de aproximadamente 10% no preço do produto, enquanto um aumento nos preços dos MAGs e DAGs de 0,0 a 232,22 \$/Kg ocasiona uma queda de 19% no preço do produto. A partir dessas informações pode-se observar que a variação nos preços de venda dos MAGs e DAGs tem uma influência maior no preço do produto do que uma mesma variação (em porcentagem) no preço de venda do glicerol. Os MAGs e DAGs têm um grande número de aplicações, o que explica o seu alto preço em comparação ao preço do glicerol.

A Figura 19 apresenta a variação do custo capital e do preço do produto como função da capacidade anual da planta e do tempo de hidrólise.

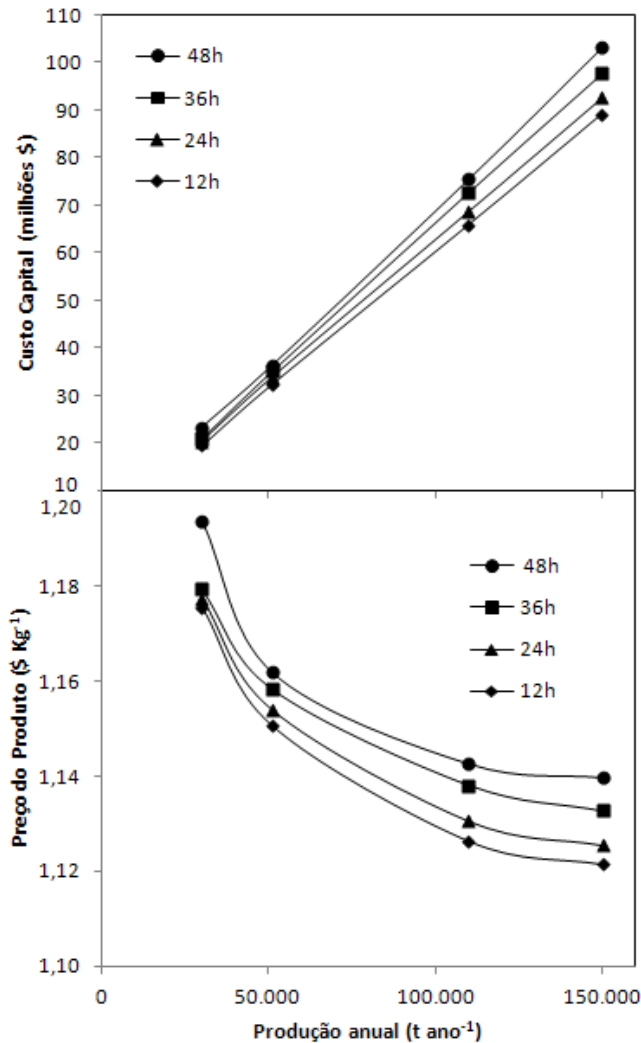


Figura 19. Análise de sensibilidade para o custo capital e preço do produto em função do preço da produção anual de AGL em três diferentes tempos de hidrólise: 48h (caso base), 36h, 24h e 12h, para uma planta de hidrólise enzimática do óleo de Pinhão Manso catalisada pelo Preparado Enzimático Vegetal (PEV) oriundo do extrato acetônico da semente germinada de pinhão manso.

Observa-se que conforme aumenta-se a produção anual, há conseqüentemente um aumento no custo capital e uma diminuição do preço do produto. Independentemente do tempo em que a hidrólise ocorre, o custo capital é diretamente proporcional à produção anual, enquanto que o preço do produto obteve uma tendência diferente. A Figura 19 mostra que quanto maior o tempo de hidrólise, mais influência terá a produção anual sobre o preço do produto.

Este fato pode ser explicado da seguinte forma: uma diminuição do tempo de hidrólise (maior quantidade de bateladas) ocasiona um aumento nos custos dependentes de salários e uma redução nos custos com escritórios e prédios administrativos. Se esse aumento dos custos dos salários superar a redução nos custos com escritórios, o preço do produto aumentará conforme o tempo de hidrólise é reduzido (o preço do produto está diretamente relacionado com o custo anual de operação, no qual uma pequena porção dos custos dos equipamentos também é considerada para o seu cálculo). E o inverso também ocorre.

Neste caso, para uma produção anual de 30.000 ton/ano de AGL, o aumento do custo dos salários é menor do que a redução nos custos com escritórios (com a diminuição do tempo de hidrólise), por isso observa-se na Figura 19 que hidrólises realizadas com tempos reduzidos ocasionam diminuição no preço do produto (para o caso da capacidade da planta igual a 30.000 ton/ano). Conforme aumenta a capacidade da planta, essa diferença fica mais expressiva.

5.5. Comparação das análises de custos dos diferentes cenários da hidrólise enzimática

Após a simulação do processo de produção de ácidos graxos catalisada por diferentes tipos de lipases, foi possível realizar uma comparação entre a análise dos custos dos processos. Uma modificação na configuração de produção de ácidos graxos pode ter impactos significantes na economia do processo, como pode ser observado nas Tabelas 3 e 4, que apresentam os principais aspectos econômicos necessários para analisar a viabilidade econômica dos diferentes processos. O cenário I representa o processo catalisado pela enzima comercial, II representa o processo catalisado pelo PEV de mamona e III o processo catalisado pelo PEV de pinhão manso.

A Tabela 3 apresenta os cálculos do custo capital, enquanto a Tabela 4 mostra os custos de produção e o custo final dos ácidos graxos livres.

A partir da Tabela 3, pode-se observar que o cenário que tem maior custo capital é o de produção de ácidos graxos livres catalisado pelo PEV de pinhão manso e esta diferença do custo capital deste cenário em relação aos demais é devido ao preço dos equipamentos. O número de bateladas por ano deste processo é menor em relação os outros, pois existe a etapa de germinação que é exclusiva deste processo e tem duração de 4 dias. Portanto, é necessária uma maior quantidade de matérias-primas por batelada para

alcançar a produção de ácidos graxos estabelecidas para os outros processos, resultando em equipamentos com maiores dimensões, e conseqüentemente, maiores preços. Como pode ser observado na Tabela 3, o custo capital é uma relação direta do capital de giro e dos preços dos equipamentos, uma vez que o investimento de capital fixo é calculado a partir de relações com o preço dos equipamentos.

Tabela 3. Cálculo do custo capital para os três processos enzimáticos de produção de ácidos graxos livres para uma planta com capacidade de 51.000 toneladas/ano (preço em milhões \$).

Item	Especificação	Cenário		
		I	II	III
Batelada por ano	Batelada/ano	163	322	81
Custo de aquisição de equipamentos listados	(1)	3,50	3,50	7,38
Custo de aquisição de equipamentos não listados	(2) = 0.1 × (1)	0,35	0,35	0,74
Custo total dos equipamentos	(3) = (1) + (2)	3,85	3,85	8,12
Taxas e contingências	(4) = 0.40 × (3)	1,54	1,54	3,25
Custo total de aquisição dos equipamentos	(5) = (3) + (4)	5,40	5,38	11,37
Custos com construções	(6) = 0.15 × (5)	0,81	0,81	1,71
Terrenos e desenvolvimento local	(7) = 0.07 × (5)	0,38	0,38	0,80
Custos iniciais	(8) = 0.10 × (5)	0,54	0,54	1,14
Investimento em capital fixo	(9) = (5) + ... + (8)	7,12	7,11	15,00
Capital de giro	(10)	20,70	17,70	18,12
Custo Capital	(11) = (9) + (10)	27,84	24,80	33,13

Tabela 4. O custo total dos ácidos graxos livres produzidos pela hidrólise do óleo de pinhão manso por diferentes tipos de lípase.

Item	Especificação	Cenário		
		I	II	III
Matérias-primas (milhões \$/ano)	(1)	71,08	61,51	61,66
Água de refrigeração (milhões \$/ano)	(2)	0,48	0,15	0,46
Água de resfriamento (milhões \$/ano)	(3)	0,13	0,09	0,13
Vapor (milhões \$/ano)	(4)	3,82	2,29	3,11
Eletricidade (milhões \$/ano)	(5)	0,27	0,24	0,29
Custos dependentes de salários (milhões \$/ano)	(6)	0,28	1,29	1,33
Custos com escritórios e prédios administrativos (milhões \$/ano)	(7)	1,54	1,55	3,26
Custos anuais de operação (milhões \$/ano)	(8) = (1) + ... + (7)	77,59	67,12	70,24
Taxa de receita (^a MAG e ^b DAG, 1.000 t/ano)	(9)	0,06	-	0,06
Receitas oriundas dos MAG e DAG (milhões \$/ano)	(10) = ^c MD x (9)	7,37	-	7,33
Taxa de receita (Glicerol, 1.000 t/ano)	(11)	5,54	5,27	5,54
Receitas oriundas do glicerol (milhões \$/ano)	(12) = ^d Gly x (11)	3,65	3,48	3,65
Taxa de receita (Óleo de mamona, 1.000 t/ano)	(13)	-	0,58	-
Receitas oriundas do Óleo de mamona (milhões \$/ano)	(14) = ^e CO x (13)	-	1,16	-
Taxa de receita (carvão vegetal, 1.000 t/ano)	(15)	-	0,77	0,78
Receitas oriundas do carvão vegetal (milhões \$/ano)	(16) = ^f CV x (15)	-	0,15	0,15
Receitas da produção (\$/kg)	(17) = (10) / ^g AFP + (12) / AFP + (14) / AFP + (16) / AFP	0,22	0,14	0,22
Custo unitário de produção (\$/kg)	(18) = (8) / AFP	1,52	1,32	1,38
Custo final do produto (\$/kg)	(19) = (18) - (17)	1,31	1,18	1,16

^aMAG = monoacilglicerol; ^bDAG = diacilglicerol; ^cMD = Preço de venda dos MAGs e DAGs em \$/Kg; ^dGly = Preço de venda do glicerol em \$/Kg; ^eCO = Preço de venda do óleo de mamona em \$/Kg; ^fCV = Preço de venda do carvão vegetal em \$/Kg; ^gAFP = Taxa anual de produção de ácidos graxos em Kg/ano.

Portanto, pode-se concluir que a produção de ácidos graxos catalisado pelo PEV de mamona é a proposta que representa abordagens mais rentáveis, em comparação com as outras metodologias, já que esta apresentou menores custos com utilidades e matérias-primas, associado a um menor investimento de capital fixo, contribuindo para o menor custo capital.

Na Tabela 4 é possível observar que a maior despesa associada aos custos anuais de operação e, portanto com o custo final do produto, foi o preço das matérias-primas que correspondeu a aproximadamente 87-92 % destes custos.

O efeito positivo da comercialização dos subprodutos, no custo final do produto fica também evidente. Para todos os cenários, a comercialização dos subprodutos desta rota representa aproximadamente uma redução de mais de 11% no preço dos AGLs. Este fato destaca a importância da utilização de estratégias capazes de gerar múltiplos produtos. Além da geração de lucros, a utilização de subprodutos gera bioprocessos mais sustentáveis com a redução na geração de efluentes.

Em termos de custo capital e preço do produto, a análise econômica sugere que a hidrólise do óleo de Pinhão Manso catalisado pelo PEV da semente dormente de mamona, é a estratégia mais competitiva. Neste processo se obtém uma maior conversão em AGL (97%), menor utilização de matérias-primas e redução nos preços dos equipamentos e dos custos anuais de operação, que refletiu em um baixo custo dos AGLs (1,18 \$/Kg).

A rota de produção de AGLs catalisada pelo PEV de pinhão manso gerou um preço do produto de 1,16 \$/Kg. Esta diferença entre os dois processos é muito pequena apesar deste possuir um custo capital muito maior. Este resultado é um reflexo da combinação de fatores favoráveis deste processo, como o menor tempo de reação de hidrólise (24h), comparado com os outros processos enzimáticos, e a maior conversão de AGL.

Realizou-se também um estudo do Valor Presente Líquido (VPL) e a Taxa Interna de Retorno (TIR). A taxa de interesse na qual o VPL foi calculado é de 7% e para o cálculo da TIR, foi estimado um tempo de vida do projeto de 15 anos. Os resultados obtidos a partir do software são mostrados na tabela abaixo:

Tabela 5. VPL e TIR das plantas de produção de ácidos graxos livres produzidos pela hidrólise do óleo de pinhão manso por diferentes tipos de lipase.

	VPL (\$)	TIR (%)
TL 100L	-22.287.463	N/A
PEV de Mamona	-3.367.615	4,92
PEV de Pinhão Manso	10.007.752	11,33

A partir da tabela, pode-se observar que as plantas de produção de AGLs catalisada pela lipase comercial e pelo PEV de mamona, possuem VPL negativo, o que indica que o retorno destes projetos é menor do que o investimento inicial. No caso da planta de produção de AGLs catalisada pelo PEV de pinhão manso, obteve um valor positivo, indicando que o valor obtido no projeto, pagará o seu investimento inicial, o que o torna viável.

5.6. Comparação entre as análises de custos das hidrólises enzimática e química

O processo comercial para a produção de ácidos graxos se difere dos processos enzimáticos por ser realizado continuamente e utilizar altas temperaturas e pressões onde ocorre a reação de hidrólise.

Efetuuou-se uma busca pelo preço comercial de ácidos graxos e de acordo com a pesquisa feita no banco de dados Aliceweb, o preço para a exportação de ácidos graxos monocarboxilados no período de janeiro-dezembro/2011, foi de 1,08 \$/kg enquanto o preço de importação obtido para o mesmo período ficou em 1,78 \$/Kg. Segundo a Pesquisa Industrial Anual – Produto, ano de 2009 realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o preço de venda dos ácidos graxos monocarboxilados para o ano de 2009 foi de 0,99 \$/Kg (com o dólar a R\$ 2,03). A fim de comparar o preço de venda dos ácidos graxos do processo comercial com o preço do mesmo obtido a partir do processo enzimático, realizou-se uma média aritmética desses preços encontrados e obteve-se um valor de \$ 1,28/kg. O preço encontrado para os AGL produzidos pela hidrólise do óleo de pinhão manso catalisado pelo PEV de mamona foi aproximadamente 8% menor (1,18 \$/Kg) do que o do processo comercial e esta diferença pode ser explicada pela venda dos subprodutos adicionais (casca e óleo de mamona, e PEV que é descartado ao após a reutilização), que são produzidos nesta rota. Esses subprodutos permitem que a receita

gerada pelo processo enzimático seja maior do que a receita gerada pelo processo comercial (glicerol somente), tornando o preço do AGL menor.

Realizando uma análise econômica do processo comercial, foi possível determinar um custo capital de 29,91 milhões \$. Este valor foi estipulado realizando uma simulação com o software SuperPro designer V.8.0 a partir de das termologias descritas nas literaturas (Anneken *et al*, 2006; Reinish, 1956). Portanto não se pode afirmar que este é de fato o custo capital de uma planta para a produção industrial de ácidos graxos, uma vez que não foi encontrada nenhuma referência que citasse esta informação.

Baseando-se neste valor encontrado e comparando-o com o valor obtido para a rota enzimática mais viável (24,80 milhões \$), pode observar que o processo comercial utilizado pelas indústrias atualmente são menos favoráveis economicamente. E isto pode ser explicado pela necessidade de utilização de grandes quantidades de vapor para chegar à temperatura necessária para ocorrer a reação de hidrólise química, e a utilização de grandes quantidades de água de resfriamento a fim de resfriar a corrente quente que sai da coluna de hidrolise a alta temperatura.

6. Conclusão

A partir dos dados da simulação do processo comercial e do processo enzimático, pode-se concluir que a maior viabilidade econômica foi obtida com a rota biotecnológica de produção de AGL pela hidrólise do óleo de pinhão manso pelo PEV obtido da semente dormente de mamona.

As análises de sensibilidade mostraram que o preço de compra do extrator, o preço de venda do subprodutos, o tempo de hidrólise, possuem uma influência razoável no custo capital e no custo final dos AGLs. Neste ponto, as estratégias da planta e a possibilidade de venda dos subprodutos representam pontos importantes, e devem ser garantidas para que se obtenha a viabilidade econômica do processo.

As análises de sensibilidade sobre a capacidade anual da planta e o preço do óleo de pinhão manso, mostram a importância desses dois parâmetros para a rentabilidade econômica destes projetos. Os resultados sugerem que um aumento na compra do óleo de pinhão manso, pode aumentar consideravelmente as principais despesas econômicas associado com a produção de AGLs.

7. Sugestão para trabalhos futuros

Como sugestão pode-se citar:

- A substituição da etapa de extração com hexano (dos processos de hidrólise enzimática) por uma centrifugação, uma vez que o extrator líquido-líquido é o equipamento que mais gera custos para a planta e o hexano pode ser considerado um solvente caro. Experimentos em escalas de bancada já estão sendo realizados no Laboratório de Biotecnologia Microbiana e estão apresentando resultados satisfatórios. Outra sugestão é a investigação de outras possíveis condições reacionais a fim de tentar estabelecer menores tempos de hidrólise.

- Durante a etapa de concentração do glicerol, as plantas de biodiesel utilizam um equipamento de evaporação. Simulações podem ser realizadas a fim de avaliar se a substituição da destilação pelo evaporador é mais viável economicamente.

- Nos casos onde a lipase é imobilizada (casos dos PEVs), esta pode ser facilmente separada por filtração (este equipamento deverá ser posto antes do equipamento de extração), e neste caso, o extrator deve ser substituído por um filtro. É possível que o número de reutilização dessa lipase seja maior.

- Como concluiu-se que MAG e DAG são boas receitas para estes processos, pode-se estudar futuramente a real composição desses subprodutos na corrente que não é hidrolisada.

- Incluir a reutilização das enzimas na análise de sensibilidade, pois é um fator que é sempre apontado como importante nos trabalhos de biocatálise.

- Avaliar a reação da lipase da semente germinada de pinhão manso em 3 dias de germinação, uma vez que a etapa de germinação é a etapa mais longa do processo, diminuindo assim, o número de batelada da planta.

- Como o óleo de Pinhão Manso é utilizado como matéria-prima para os processos enzimáticos, durante o processo catalisado pelo PEV de Pinhão Manso, pode-se avaliar a trituração da semente germinada diretamente com o tampão da reação, eliminando assim, a etapa de extração com acetona.

- Para o processo Colgate-Emery, a hidrólise deve ser avaliada utilizando-se o óleo de palma, que é o óleo mais abundante no Brasil, dentre os óleos que podem ser utilizados como matéria-prima deste processo.

8. Bibliografia:

1. Abigor, R. D.; Uadia, P. O.; Foglia, T. A.; Haas, M. J.; Scott, K.; Savary, B.J. 2002. Partial purification and properties of lipase from germinating seeds of *Jatropha curcas* L. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 79(11): 1123-1126.
2. Akoh, C. C.; Cooper, C.; Nwosu, C. V. 1992. Lipase G-Catalyzed synthesis of monoglycerides in organic solvent and analysis by HPLC. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 69, p.257-260.
3. Altaf, A.; Ankers, T. V.; Kaderbhai, N.; Mercer, E. I.; Kaderbhai, M. A. 1997. Acid lipase of castor bean lipid bodies: isolation and characterisation. *J. Plant Biochem. Biotechnol.* 6(1): 13-18.
4. Anneken, J. D.; Both S.; Christoph, R.; Fieg, G.; Steinberner, U.; Westfechtel, A. 2006. Fatty Acids. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. *Wiley-VCH*. v.14, p. 73-116.
5. Aguiar, R. O.; Mondardo, R. M.; Agnes, E. J.; Castro, H. F.; Pereira, E. B. 2010. Avaliação e comparação da eficiência de imobilização de lipase pancreática em quitosana para produção de ácidos graxos em frascos agitados. *Acta Scientiarum. Technology Maringá*, v. 32, n. 1, p. 15-19.
6. Barnebey, H. L.; Brown, A. C. 1948. Continuous fat splitting plants using the Colgate-Emery Process. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v. 25, p. 95-99.
7. Balcão, V. M.; Paiva, A. L.; Malcata, F. X. 1996. Bioreactors with immobilized lipases: State of the art. *J. Enzyme Microb. Technol.* v. 18, p. 392-416.
8. Björkling, F.; Godtfedsen, S. E.; Kirk, O. 1991. The future impact of industrial lipases. *TIBTECH*, v.9, p.360-363.
9. Blanch, H. W.; Clark, D. S. 1997. Biochemical engineering. *New York: Marcel Dekker*.
10. Borgston, B.; Brockman, H. L. 1984. Lipases, 4^a ed., Elsevier: Amsterdam,
11. Bornscheuer, U. T. 1995. Lipase-catalyzed syntheses of monoacylglycerols. *Enzyme and Microbial Technology*. v. 17, p. 578-586.
12. Brisson, D.; Vohl, M. C.; ST-Pierre, J.; Hudson, T. J.; Gaudet, D. 2001. Glycerol: a neglected variable in metabolic process. *BioEssays*. v.23, p. 534-542.
13. Brockmann, R.; Demmering, G.; Kreutzer, U.; Lindemann, M.; Plachenka, J.; Steinberner, U. 2005. *Fatty acids*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

14. Bueno, T. 2005. Obtenção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados por hidrólise enzimática do óleo de soja. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia química de Lorena. Departamento de engenharia química.
15. Caro, Y.; Villeneuve, P.; Pina, M.; Peynes, M.; Graille, J. 2000. Investigation of crude látex from various *Carica papaya* varieties for lipid bioconversions. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.77, n.8, p. 89-901.
16. Castro, H. F.; Mendes, A. A.; Santos, J. C.; Aguiar, C. L. 2004. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. *Química Nova*, v. 27, n. 1, p. 146-156,
17. Castro, H. F.; Anderson, W. A. 1995. Fine chemicals by biotransformation using lipases. *Química Nova*, v. 18, n. 16, p. 544-554.
18. Carvalho, P. O. *et al* (2003) Aplicação de lipases microbianas na obtenção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados. *Química Nova*. V.26, n. 1, p. 75-80.
19. Carvalho, P. O.; Calafatti, S. A.; Marassi, M.; Silva D. M.; Contesini F. J.; Bizaco R.; Macedo, G. A. 2005. Potencial de biocatálise enantiosseletiva de lipases microbianas. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 614-621,.
20. Carvalho, W.; Canilha, L.; Silva, S. S. 2006. Uso de biocatalisadores imobilizados: uma alternativa para a condução de bioprocessos. *Revista Analytica*. v. 23, p. 60-70.
21. Cavalcanti, E. D. C. 2006. Avaliação da atividade lipásica da semente dormente de *Ricinus communis*. Dissertação de M. Sc., programa de pós-graduação em Ciência de Alimentos, IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
22. Cavalcanti, E. D. C.; Maciel, F. M.; Villeneuve, P.; Lago, R. C. A.; Machado, O. L. T.; Freire, D. M. G. 2007. Acetone powder from dormant seeds of *Ricinus communis*. *L. Appl. Biochem. Biotechnol.*, v.137, p.57-65.
23. Cavalcanti, E. D. C. 2011. Produção de Biodiesel pela Rota de Hidroesterificação Catalisada por Lipases e Ácido Nióbico. Dissertação de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química.
24. Costa, H. M.; Ramos, V. D.; Abrantes, T. A. S.; Castro, D. F.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R.; Furtado, C. R. G. 2004. Efeito do óleo de mamona em composições de borracha natural contendo sílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 14, n. 1, p. 46-50.
25. Falcone, C. O. 2009. Avaliação de lípase bacteriana visando sua utilização na geração de biodiesel a partir de resíduos oleosos do saneamento. *Programa de graduação em engenharia ambiental*. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória.

26. Foglia, T. A.; Villeneuve, P. 1997. Carica papaya latex-catalyzed synthesis of structured triacylglycerols. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 74, n.11, p. 1447-1459.
27. Freire, D. M. G.; Castilho, L. R. 2000. Lipases produzidas por fermentação submersa e em meio sólido. *Rev. Bras. Farm.* 81(1/2), 48-56.
28. Guisan, J. M. 2006. Immobilization of Enzymes and Cells. *Humana Press: Totowa*, cap. 1.
29. Gunstone, F. D. J. *Sci. Food Agric.* 1999, 79, 1535.
30. Gunstone, F. D.; Hamilton R. J. 2001. *Oleochemical Manufacture and Applications*, *Sheffield Academic Press*, Sheffield.
31. Ha, S. H.; Lan, M. N.; Lee, S. H.; Hwang, S. M.; Koo, Y. M. 2007. Lipasecatalyzed biodiesel production from soybean oil in ionic liquids. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 41, p. 480-483.
32. Hamarneh, A. I.; Heeres, H. J.; Broekhuis, A. A.; Picchioni, F. 2010. Extraction of *Jatropha curcas* proteins and application in polyketone-based wood adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. v.30, p.615–625.
33. Hasan, F.; Shah, A. A.; Hameed, A. 2006. Industrial applications of microbial lipases. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 39, n. 2, p. 235-251.
34. Hickman, K. C. D. 1943. *Chem. Rev.*, 34, 51.
35. Hui, Y. H. 1966. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Wiley, Industrial and Consumer Nonedible Products from Oils and Fats, New York 5th ed, v. 5.
36. Ito, T.; Nakashimada, Y.; Senba, K.; Matsui, T.; Nishio, N. 2005. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. V. 100, p. 260-265.
37. Iwai, M.; Tsujisaka, Y. 1984. *Fungal lipases, Lipases*. Amsterdam: Edited by B. Borgston and H.L. Brockman, *Elsevier*, p.443-469.
38. Ittner, M. H. 1942. Hydrolysis of fats and oils. US 2139589.
39. Jaeger, K. E.; Reetz, M. T. 1998. Microbial lipases form versatile tools for biotechnology. *Tibtech*, v. 16, p. 396-403.
40. Kazlauskas, R. J.; Bornscheuer, U. T. 1998. Biotransformation with lipases, In: *A Multi-Volume Comprehensive Treatise in Biotechnology*, (ed.) Rehm, H.J., Pihler G., Stadler, A., Kelly, P.J.W., New York: *Wiley VCH Verlag*, v.8, p.37-192.
41. King, J. W.; Holliday, R. L; List, G. R. 1999. Hydrolysis of soybean oil in a subcritical water flow reactor. *Green Chem.* v. 1, p. 261-264.

42. Kubickova, I.; Snåre, M.; Eränen, K.; Mäki-Arvela, P.; Murzin, D. Y. 2005. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils. *Catalysis Today*, v.106, p.197–200.
43. Leite, O.; Braga, V. Esterificação e transesterificação: conheça as características dessa reação. Disponível em: <<http://educacao.uol.com.br/quimica/esterificacao-e-transesterificacao.jhtm>>. Acesso em: 5 de julho de 2012.
44. Li, Z. Y.; Ward, O. P. 1993. Lipase.Catalyzed Esterification of Glycerol and n-3 Polyunsaturated Fatty Acid Concentrate in Organic Solvent. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.70, p.745-748.
45. Lima, V. M. G. M. 2004. Produção e purificação da lipase de *Bacillus megaterium* CCOC-P2637 e sua aplicação em biocatálise em solventes orgânicos. Curitiba, 148 p. Tese (Doutorado em Bioquímica) – Universidade Federal do Paraná – UFPR.
46. Mahadik, N. D.; Puntambekar, U. S.; Bastawde, K. B.; Khire, J. M.; Gokhale, D. V. 2002. Production of acidic lipase by *Aspergillus niger* in solid state fermentation. *Process Biochemistry*, v. 38, n. 5, p. 715-721.
47. Maia, M. M. D.; Heasley, A.; Morais, M. M. C; Melo, E. H. M.; Morais, Jr M. A.; Ledingham, W. M.; Filho, J. L. L. 2001. Effect of culture conditions on lipase production by *Fusarium solani* in batch fermentation. *Bioresource Technology*, v. 76, n. 1, p. 23-27.
48. Maki, C. K.; Davidson, M.; Tsushima, R.; Matsuo, N.; Tokimitsu, I.; Umporowicz, D. N.; Dicklin, M. R.; Foster, G. S.; Ingram, K. A.; Anderson, B. D.; Frost, S. D.; Bell M. 2002. *Am. J. Clin. Nutr.* v. 76, p. 1230.
49. Mangayil, R.; Karp, M.; Santala, V. 2012. Bioconversion of crude glycerol from biodiesel production to hydrogen. *Hydrogen Energy*.
50. Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F. 2007. “Possible methods for biodiesel production”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, pp. 1300–1311.
51. Messias, J. M.; Costa, B. Z.; Lima, V. M. G.; Giese, E. C.; Dekker, R. F. H.; Barbosa, A. M. 2011. Lipases microbianas: Produção, propriedades e aplicações biotecnológicas. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*. v. 32, n. 2, p. 213-234.
52. Morrison, L. R. Glycerol. 1994. *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: Wiley, p. 921-932.
53. MDIC. Dezembro 2011, <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>.

54. Maroulis, Z. B.; Saravacos, G. D. 2008. Food plant economics. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
55. Meng, X.; Zou, D.; Shi, Z.; Duan, Z.; Mao, Z. 2006. Lipids, v.39, p.37
56. Metzger, J. O.; Bornscheuer, U. 2006. Lipids as renewable resources: Current state of chemical and biotechnological conversion and diversification. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 71, 13–22.
57. MF Rural: <http://www.mfrural.com.br/>
58. Mukherjee, K. D. 1995. Fats and oils biotechnology: present and future applications. *Congresso y Exposição Latinoamericano sobre Processamento de oleos e gorduras*, 6 ed. UNICAMP, p. 67-74.
59. Neves, F. J. Curso de tecnologia de sabão. Rio de Janeiro: Seropédica RJ, 2000.
60. Nevoigt, E.; Stahl, U. 1997. Osmoregulation and glycerol metabolism in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *FEMS Microbiology Reviews*. v.21, p. 231-241.
61. Oliveira, A. N.; Oliveira, L. A.; Andrade, J. S.; Júnior, A. F. C. Enzimas hidrolíticas extracelulares de isolados de *Rizóbia* nativos da Amazônia Central, Amazonas, Brasil. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 26, n. 4, p. 853-860, 2006.
62. Ory, R. L.; St. Angelo, A. J.; Altschul, A. M. 1962. The acid lipase of the castor beans. Properties and substrate specificity. *J. Lipid Res.* v.3, p.99-105.
63. Peters M. S.; Timmerhaus K. D. 1991. Plant design and economics for chemical engineers. New York: MacGraw-Hill.
64. Pesquisa Industrial Annual – Produto. 2009. IBGE. v.8, n.2
65. Posada, J. A.; Naranjo, J. M.; López, J. A.; Higueta, J. C.; Cardona, C. A. 2011. Design and analysis of poly-3-hydroxybutyrate production processes from crude glycerol. *Process Biochemistry*. V.46, p.310-317.
66. Posada, J. A.; Cardona, C. A.; Design and analysis of fuel ethanol production from rawglycerol. 2010. *Energy. The 3rd International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection*. v. 35, p. 5286
67. Pryde, E. H. 1979. Fatty Acids. *Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, ILL.
68. Queiroz, N. 2002. Síntese Enantiosseletiva de Amidas e Ésteres Catalisadas por lipases. *Centro de Ciências Físicas e Matemáticas - Universidade Federal de Santa Catarina*, Florianópolis.
69. Reinish, M. D. 1956. Fat-Splitting. , v. 33, n. 10, p. 516-520.

70. Rooney, D.; Weatherley, L. R. The effect of reaction conditions upon lipase catalysed hydrolysis of high oleate sunflower oil in a stirred liquid–liquid reactor. *Process Biochemisrty*, v.36, n. 10, p. 947-953, 2001.
71. Samad, M. Y. A.; Salleh, A. B.; Razak, C. N. A.; Ampou, K.; Yunus, W. M. Z.; Basri, M. 1990. A lipase from a newly isolated thermophylic *Rhizopus rhizopodiformis*. *Word J Microbiol Biotechnol*, 6, 390-394.
72. Sharma, R.; Chisti, Y.; Banerjee, U. C. 2001. Production, purification, characterization, and applications of lipases. *Biotechnol adv*, v.19, p.627-662.
73. Sousa, J. S.; Cavalcanti-Oliveira, E. D.; Aranda, D. A. G.; Freire, D. M. G. 2010. Application of lipase from the physic nut (*Jatropha curcas* L.) to a new hybrid (enzyme/chemical) hydroesterification process for biodiesel production. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 65, p. 133-137.
74. Sonntag, N. O. V. 1979. Fat splitting. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v. 56, n. 11, p. 729A – 732A.
75. Swern, D. 1979/1982. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. *Wiley-Interscience*, New York 4th ed., v. 1 + 2
76. Villeneuve, P.; Muderhwa, J. M.; Graille, J.; Haas, M. J. 2000. Customizing lipases for biocatalysis: a survey of chemical, physical and molecular biological approaches. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 9, p. 113-148.
77. Villeneuve, P. 2003. Plant lipases and their applications in oils and fats modification. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 105(6): 308-317.
78. Virkajarvi, I.; Linko, M. 1999. Immobilization: A revolution in traditional brewing. *Naturwissenschaften*, v. 86, p. 112-122.
79. Watanabe, H.; Onizawa, K.; Naito, S.; Taguchi, H.; Goto, N.; Nagao, T.; Matsuo, N.; Tokimitsu, I.; Yasukawa, T.; Tsushima, R.; Shimasaki, H.; Itakura, H. 2001. *Ann. Nutr. Metab.*, v. 45,p. 264.
80. Yasunaga, K.; Glinsmann, W. H.; Seo, Y.; Katsuragi, Y.; Kobayashi, S.; Flickinger, B.; Kennepohl, E.; Yasukawa, T.; Borzelleca, J. 2004. *Food Chem. Toxicol.* v. 42, p. 1419.
81. Wang, Z. X.; Zhuge J.; Fang H.; Prior B. A. 2001. Glycerol production by microbial fermentation: A review. *Biotechnology Advances.* v.19, p. 201-223.
82. Xu, X. B.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2000, 102, 287

Anexo A1 – Custo e especificação dos principais equipamentos

Tabela 6. Custo e especificação dos principais equipamentos do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pela lipase comercial de *Thermomyces lanuginosus* (TL 100L).

Quantidade	Nome	Descrição	Custo unitário (\$)	Custo (\$)
3	V-101	Blending Tank Volume = 268.89 m ³	111000,00	333000,00
3	MSX-101	Mixer-Settler Extractor Vazão = 168465.94 L/h	2326000,00	2326000,00
3	C-101	Distillation Column Volume = 14694.03 L	124000,00	124000,00
3	C-102	Distillation Column Volume = 1553.30 L	71000,00	71000,00
5	DC-101	Decanter Centrifuge Vazão = 94.13 L/min	72000,00	360000,00
1	C-103	Distillation Column Volume = 29839.24 L	182000,00	182000,00
1	C-104	Distillation Column Volume = 10.79 L	47000,00	47000,00
1	HX-101	Heat Exchanger Área= 144.19 m ²	38000,00	38000,00
1	HX-102	Heat Exchanger Área = 31.29 m ²	12000,00	12000,00
1	HX-103	Heat Exchanger Área = 28.67 m ²	11000,00	11000,00

Tabela 7. Custo e especificação dos principais equipamentos do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de mamona.

Quantidade	Nome	Descrição	Custo unitário (\$)	Custo (\$)
2	V-101	Blending Tank Volume = 207.38 m ³	99000,00	198000,00
1	MSX-101	Mixer-Settler Extractor Vazão = 99588.36 L/h	1526000,00	1526000,00
1	C-101	Distillation Column Volume = 1287.16 L	71000,00	71000,00
13	DC-101	Decanter Centrifuge Vazão = 5862.50 L/h	74000,00	962000,00

1	C-103	Distillation Column Volume = 26751.50 L	175000,00	175000,00
1	GR-101	Grinder Tamanho/Capacidade = 0.50 kg/s	25000,00	25000,00
1	FBDR-101	Fluid Bed Dryer Volume = 1.19 m3	23000,00	23000,00
1	SL-102	Silo/Bin Volume = 3907.87 L	9000,00	9000,00
1	V-103	Blending Tank Volume = 8.87 m3	24000,00	24000,00
1	HX-101	Heat Exchanger Área = 11.74 m2	6000,00	6000,00
1	HX-102	Heat Exchanger Área = 8.60 m2	5000,00	5000,00
1	HX-103	Heat Exchanger Área = 17.56 m2	8000,00	8000,00
3	RVF-101	Rotary Vacuum Filter Área = 8.80 m2	76000,00	228000,00
1	EV-101	Evaporator Área = 2.89 m2	112000,00	112000,00
1	HX-104	Condenser Área = 1.08 m2	35000,00	35000,00

Tabela 8. Custo e especificação dos principais equipamentos do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de pinhão manso.

Quantidade	Nome	Descrição	Custo unitário (\$)	Custo (\$)
5	V-101	Blending Tank Volume = 331.50 m3	122000,00	610000,00
1	C-101	Distillation Column Volume = 11.49 m3	115000,00	115000,00
1	C-104	Distillation Column Volume = 1.21 m3	71000,00	71000,00
10	DC-101	Decanter Centrifuge Vazão = 1559.19 cm3/s	72000,00	720000,00
1	C-103	Distillation Column Volume = 22.65 m3	165000,00	165000,00
1	C-102	Distillation Column	47000,00	47000,00

		Volume = 7.91 L		
1	BGBX-102	Batch Generic Box Volume = 29.16 m3	35000,00	35000,00
1	GR-101	Grinder Tamanho/Capacidade = 7243.01 kg/h	57000,00	57000,00
1	FBDR-101	Fluid Bed Dryer Volume = 4.58 m3	58000,00	58000,00
1	SL-102	Silo/Bin Volume = 0.49 m3	72000,00	72000,00
1	V-103	Blending Tank Volume = 30.93 m3	42000,00	42000,00
1	BC-101	Belt Conveyor Comprimento = 5.00 m	25000,00	75000,00
1	HX-102	Heat Exchanger Área = 290.16 m2	63000,00	63000,00
1	HX-103	Heat Exchanger Área = 56.00 m2	18000,00	18000,00
1	HX-101	Heat Exchanger Área = 38.31 m2	14000,00	14000,00
1	RVF-101	Rotary Vacuum Filter Área = 50.03 m2	134000,00	268000,00
1	EV-101	Evaporator Área = 10.87 m2	132000,00	132000,00
1	HX-104	Condenser Área = 3.69 m2	35000,00	35000,00
2	MSX-101	Mixer-Settler Extractor Vazão = 170955.36 L/h	2347000,00	4694000,00
1	HX-105	Heat Exchanger Área = 4.76 m2	3000,00	3000,00

Anexo A2 – Custo das matérias-primas

Tabela 9. Custo das matérias-primas do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pela lipase comercial de *Thermomyces lanuginosus* (TL 100L).

Matérias-primas	Custo unitário (\$)	Quantidade anual		Custo anual (\$)	%
Hexano	1,17	1477734,00	kg	1728949,00	2,43
Lipase	56,00	233745,00	kg	13089700,00	18,42
Óleo de Pinhão Manso	1,06	52875061,00	kg	56259065,00	79,15

Tabela 10. Custo das matérias-primas do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de mamona.

Matérias-primas	Custo unitário (\$)	Quantidade anual		Custo anual (\$)	%
Óleo de Pinhão Manso	1,06	53145789,00	kg	56547119,00	91,93
Acetato de sódio	0,70	47350,00	kg	33092,00	0,05
Hexano	1,17	1462194,00	kg	1710767,00	2,78
Semente	953,00	1925,00	MT	1834765,00	2,98
Acetona	0,96	1445756,00	kg	1383767,00	2,25

Tabela 11. Custo das matérias-primas do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de pinhão manso.

Matérias-primas	Custo unitário (\$)	Quantidade anual		Custo anual (\$)	%
TRIS HCl	2,87	905937,00	kg	2600040,00	4,22
Hexano	1,17	1477745,00	kg	1728962,00	2,80
Algodão	2,09	155039,00	kg	324157,00	0,53
Semente	0,63	1955614,00	kg	1229768,00	1,99
Acetona	0,96	173015,00	kg	165597,00	0,27
Óleo de Pinhão Manso	1,06	52267599,00	kg	55612726,00	90,19

Anexo A3 – Custo de utilidades

Tabela 12. Custo de utilidades do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pela lipase comercial de *Thermomyces lanuginosus* (TL 100L).

Utilidades	Custo unitário (\$)	Quantidade anual	Unidades	Custo Anual (\$)	%
Eletricidade	0,10	2681636,00	kW-h	268164,00	5,72
Vapor	13,44	283857,00	ton	3815041,00	81,33
Água de resfriamento	0,01	12903560,00	ton	129036,00	2,75
Água de refrigeração	0,09	5314756,00	ton	478328,00	10,20

Tabela 13. Custo de utilidades do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de mamona.

Utilidades	Custo unitário (\$)	Quantidade anual	Unidades	Custo Anual (\$)	%
Eletricidade	0,10	2376312,00	kW-h	237631,00	8,58
Vapor	13,44	170283,00	ton	2288608,00	82,63
Água de resfriamento	0,01	8795031,00	ton	87950,00	3,18
Água de refrigeração	0,09	1711217,00	ton	154010,00	5,56
Freon	0,15	9688,00	MT	1453,00	0,05

Tabela 14. Custo de utilidades do fluxograma de produção de ácidos graxos pela hidrólise enzimática do óleo de pinhão manso catalisada pelo PEV de pinhão manso.

Utilidades	Custo unitário (\$)	Quantidade anual	Unidades	Custo Anual (\$)	%
Eletricidade	0,10	2873997,00	kW-h	287400,00	7,21
Vapor	13,44	231532,00	ton	3111795,00	78,08
Água de resfriamento	0,01	12980648,00	ton	129806,00	3,26
Água de refrigeração	0,09	5056168,00	ton	455055,00	11,42
Freon	0,15	9402,00	MT	1410,00	0,04

