



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**

**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CAIO BRAGA DE SOUSA**

**SIMULAÇÃO, PROJETO E ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA DA  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE DENDÊ EM ROTA DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA**

**FORTALEZA**

**2015**

CAIO BRAGA DE SOUSA

SIMULAÇÃO, PROJETO E ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA DA  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE DENDÊ EM ROTA DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

---

S696s

Sousa, Caio Braga de.

Simulação, projeto e análise de viabilidade econômica da produção de biodiesel de óleo de dendê em rota de transesterificação catalítica heterogênea / Caio Braga de Sousa. – 2015.

127 f. : enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2015.

Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

1. Engenharia Química. 2. Investimentos. 3. Custos de produção. I. Título.

CAIO BRAGA DE SOUSA

SIMULAÇÃO, PROJETO E ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA DA  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE DENDÊ EM ROTA DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

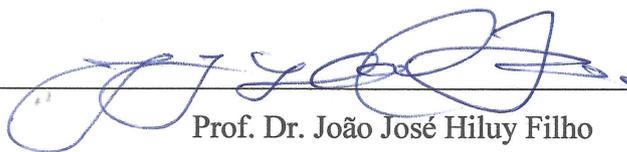
Aprovada em: 23/02/2015.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. João José Hiluy Filho

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva

Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

A Deus.

Aos meus pais, Raimundo e Maria.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, pela minha gloriosa existência.

A minha mãe – a Dona Maria – por ter me apoiado incondicionalmente em todas as realizações de minha vida.

Ao meu falecido Pai – Seu Sousa –, quanta saudades eu sinto do senhor!

Aos meus irmãos, Ramon e Cintia, pelo carinho, companheirismo, e sonhos compartilhados.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena, pelas inestimáveis contribuições intelectuais fornecidas e pela paciência em me orientar.

Aos professores doutores, João José Hiluy e Francisco Wilton Miranda da Silva, pelo apoio e pronta disposição em participarem da minha banca examinadora, contribuindo para enriquecer ainda mais este trabalho.

A minha namorada – minha amada –, Gabriela, pelo apoio, dedicação e paciência em corrigir meu texto muitas vezes falho.

Ao amigo e futuro financista, Peri Reis, pelas dúvidas tiradas sobre avaliação econômica de projetos.

Aos amigos: Pedro Henrique Rodrigues e sua esposa Lorena Barroso, Armando Gonçalves, João Igor Leitão, Victor Aias, Bruna Cavalcante, Pedro Felipe, Hugo Peixoto, Djany Souza, Aline Bessa e a todos que contribuíram de alguma forma com esse trabalho. Obrigado a todos!

Lei 90/90:

“Os primeiros 10% da tarefa consomem 90% do tempo. Os 90% restantes demorarão os 10% do tempo que restou.” (Desconhecido *apud* David M. Himmelblau)

## RESUMO

Uma unidade de produção contínua de biodiesel com carga de  $8000 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$  de óleo de dendê e metanol, com o uso da rota de transesterificação heterogênea foi simulada, projetada e analisada economicamente com o uso do software Aspen HYSYS 7.3 e de planilhas de cálculo. O pacote termodinâmico NRTL foi empregado para representar as propriedades de todos os fluidos na simulação. Reatores de leito fixo foram dimensionados utilizando simulações numéricas para atingirem 97,3% de conversão do óleo no processo. Os reatores foram operados isotermicamente a  $64,8^\circ\text{C}$  e com razão álcool/óleo de 17,5. Uma coluna de destilação foi projetada para recuperar 99% do metanol em excesso. Um decantador para separar as fases biodiesel e glicerina foi dimensionado através do cálculo do tempo de residência  $t$ . Uma segunda coluna de destilação a vácuo foi projetada para purificar a fase biodiesel até atingir 99,97%  $m/m$ , de acordo com as especificações da ANP. A fase glicerina foi purificada em uma coluna de destilação flash a vácuo até 99,53%  $m/m$ . O Investimento Total  $I_{TOTAL}$  da unidade foi estimado pelo Método Fatorial Detalhado, resultando em um valor de US\$ 5,798,469. Os Custos Variáveis de Produção ( $VCOP$ ) foram estimados utilizando a precificação de matérias primas, de catalisador e utilidades, enquanto que as receitas anuais foram calculadas com uso das precificações do biodiesel e da glicerina. Os Custos Fixos de Produção ( $FCOP$ ) foram orçados considerando os custos com mão de obra operacional, custos de supervisão, custos de manutenção e reparos, despesas corporativas e seguro. Para o cálculo do fluxo de caixa do projeto foi considerado o regime tributário vigente no Brasil, com a inclusão do PIS/COFINS a uma taxa segundo a regra geral e a redução de 69% deste para empresas que adquiram o selo social, uma taxa de 12% para o ICMS incididos sobre as receitas, 25% de IRPJ e 9% de CSLL incididos sobre o Lucro Líquido antes do Imposto de Renda ( $LAIR$ ). Foi obtido um Lucro Líquido após Impostos ( $LL$ ) de US\$ 2,340,889, valor este positivo em comparação com processos convencionais que utilizam óleo de soja virgem. A viabilidade econômica do projeto foi analisada pelo cálculo do Valor Presente Líquido ( $VPL$ ) e pela Taxa Interna de Retorno ( $TIR$ ). Foram obtidos um  $VPL$  de US\$ 21.36 milhões de dólares e  $TIR$  de 39,0%, valores que demonstraram a viabilidade econômica do projeto. A análise de sensibilidade de preços de matérias primas demonstrou também que o processo é viável desde que os preços do óleo dendê não aumentem ou os do biodiesel não diminuam, ambos em 3%.

**Palavras-chave:** Biodiesel. Óleo de dendê. Transesterificação heterogênea. Análise econômica.

## ABSTRACT

A continuous biodiesel production plant with an 8000  $kg/h$  inlet of palm oil and methanol, using the heterogeneous transesterification route was simulated, designed and economically assessed with the software Aspen HYSYS 7.3 and spreadsheets. The thermodynamic fluid package NRTL was selected in order to represent all properties of the fluids through the simulation. Packed-bed reactors were designed using numerical simulation to achieve an oil conversion of 97.3% in the process. The reactors were operated isothermally at  $64.8^{\circ}C$  and with an alcohol/oil ratio of 17.5. A vacuum distillation column was designed to recovery 99% of the methanol in excess. A decanter to separate the biodiesel and glycerin phases was designed through the calculation of residence time  $t$ . A second vacuum distillation column was designed to purify the biodiesel phase until a 99.97 wt%, in accordance with the ANP specifications. The glycerin phase was purified in a vacuum flash distillation column until a 99.53 wt%. The Total Capital Invested  $I_{TOTAL}$  on the plant was estimated using the Detailed Factorial Method presenting the amount of US\$ 5,798,469 was found. The Variable Costs of Production ( $VCOP$ ) were estimated using the prices of raw materials, catalysts and utilities, whereas the annual revenues were calculated using the prices of biodiesel and glycerin. The Fixed Costs of Production ( $FCOP$ ) were calculated using the operating labor costs, supervision, maintenance, corporate overheads and insurance. In order to calculate the cash flow of the project, the current tax regime in Brazil was used, including PIS/COFINS with a rate following the general rule and the reduction of 69% on it to companies with the social stamp, 25% of IRPJ and 9% of CSLL on the Net Profit before Income Taxes ( $NPIT$ ). A Net Profit after Taxes ( $NP$ ) of US\$ 2,340,889 was obtained, a positive figure if compared to conventional processes using virgin soybean oil. The economic viability of the project was analyzed by calculating the Net Present Value ( $NVP$ ) and Internal Rate of Return ( $IRR$ ). A  $NVP$  of US \$ 21.36 million and  $IRR$  of 39.0% were obtained, showing the economic viability of the project. The raw material price sensitivity analysis also showed that the process is feasible as long as palm oil prices do not increase or biodiesel do not decrease more than 3%.

**Keywords:** Biodiesel. Palm oil. Heterogeneous transesterification. Economic assessment.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Reação de transesterificação .....	01
Figura 1.2 – Evolução os preços internacionais de óleos vegetais .....	02
Figura 2.1 – Evolução anual da produção mensal, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país .....	10
Figura 2.2 – Mapa da distribuição das plantas de biodiesel autorizadas pela ANP .....	13
Figura 2.3 – Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional) .....	15
Figura 2.4 – Evolução da produção de soja por país .....	15
Figura 2.5 – Diagrama de bloco do processo industrial de processamento dos frutos da palma .....	18
Figura 2.6 – Diagrama de bloco para a rota homogênea .....	22
Figura 2.7 – Reações envolvidas no processo de saponificação .....	22
Figura 2.8 – Mecanismo de reação para a transesterificação homogênea catalisada por uma base .....	23
Figura 2.9 – Mecanismo de reação para a transesterificação homogênea catalisada por um ácido .....	26
Figura 2.9 – Mecanismo de reação para a transesterificação homogênea catalisada por um ácido (continua) .....	27
Figura 2.10 – Fluxograma proposto para um processo heterogêneo .....	28
Figura 2.11 – Fluxograma de processo para a transesterificação heterogênea do óleo residual .....	29
Figura 2.12 – Fluxograma de processo para a transesterificação heterogênea do óleo de girassol .....	30
Figura 2.13 – Sistema experimental para reações de transesterificação do óleo de dendê em leito fixo .....	33

Figura 2.14 – Resultados para o teste de resistência do catalisador para a desativação .....	33
Figura 2.15 – Variação do $LHSV$ . $T = 343\text{ K}$ e $m = 22,73$ .....	34
Figura 2.16 – Variação da razão álcool/óleo $m$ . $LHSV = 0,25\text{ h}^{-1}$ e $T = 338\text{ K}$ .....	34
Figura 2.17 – Variação da temperatura $T$ . $LHSV = 0,25\text{ h}^{-1}$ e $m = 22,73$ .....	35
Figura 2.18 – Mecanismo de reação para a transesterificação supercrítica .....	36
Figura 2.19 – Influência do preço do óleo .....	39
Figura 2.20 – Influência do preço da glicerina .....	39
Figura 2.21 – Influência do preço do biodiesel .....	40
Figura 3.1 – Diagrama de blocos das etapas do processo simulado .....	43
Figura 3.1 – Diagrama de blocos das etapas do processo simulado (continua) .....	44
Figura 3.2 – Volume de controle selecionado para a realização dos balanços .....	45
Figura 3.3 – Diagrama de fluxo de caixa líquido de um empreendimento .....	57
Figura 4.1 – Diagrama de fluxo de processo .....	61
Figura 4.2 – PDF para o processo de mistura .....	62
Figura 4.3 – Variação do $LHSV$ . $T = 343\text{ K}$ e $m = 22,73$ .....	64
Figura 4.4 – Variação da razão álcool/óleo $m$ . $LHSV = 0,25\text{ h}^{-1}$ e $T = 338\text{ K}$ .....	65
Figura 4.5 – Variação da temperatura $T$ . $LHSV = 0,25\text{ h}^{-1}$ e $m = 22,73$ .....	65
Figura 4.6 – Diagrama de instrumentação e tubulação para os dois reatores em paralelo .....	68
Figura 4.7 – Percentuais de participação dos itens de custo sobre o $ISBL$ .....	75
Figura 4.8 – Participação em termos percentuais sobre o $CCOP$ para cada item custo .....	78
Figura 4.9 – Fluxo de caixa do projeto em função do tempo .....	81

Figura 4.10 – <i>VPL</i> em função da taxa de juros $i$ (%) .....	83
Figura 4.11 – Influência da variação do preço do óleo ( $PO$ ) sobre o <i>VPL</i> .....	86
Figura 4.12 – Influência da variação do preço do metanol ( $PM$ ) sobre o <i>VPL</i> .....	87
Figura 4.13 – Influência da variação do preço do biodiesel ( $PB$ ) sobre o <i>VPL</i> .....	87
Figura 4.14 – Influência da variação do preço da glicerina ( $PG$ ) sobre o <i>VPL</i> .....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Especificações para o biodiesel segundo a ASTM, a EN e a ANP .....	08
Tabela 2.2 – Plantas autorizadas para operação e comercialização .....	11
Tabela 2.2 – Plantas autorizadas para operação e comercialização (continua) .....	12
Tabela 2.3 – Comparação entre as rotas metflica e etflica .....	20
Tabela 2.4 – Parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius <sup>a</sup> obtidos por Nouredini e Zhu (1997) e Narváez <i>et al.</i> (2007) .....	25
Tabela 2.5 – Parâmetro cinéticos a diferentes temperaturas .....	32
Tabela 2.6 – Requisitos das rotas de transesterificação supercrflica e alcalina .....	36
Tabela 2.7 – Constantes de velocidade <i>k</i> em função da temperatura e da pressão .....	37
Tabela 3.1 – Propriedades dos componentes utilizados na simulação .....	41
Tabela 3.2 – Parâmetros cinéticos e do leito fixo .....	43
Tabela 3.3 – Correlações para o cálculo do custo de aquisição $C_e$ de equipamentos de processo .....	51
Tabela 3.4 – Fatores típicos para a estimativa do <i>ISBL</i> .....	54
Tabela 4.1 – Resultados para o volume molar na temperatura de ebulição .....	62
Tabela 4.2 – Resultados para a difusividade em diferentes razões álcool/óleo a 298 <i>K</i> .....	62
Tabela 4.3 – Resultados para a difusividade em diferentes razões álcool/óleo a 318 <i>K</i> .....	63
Tabela 4.4 – Resultados para a difusividade em diferentes razões álcool/óleo a 328 <i>K</i> .....	63
Tabela 4.5 – Resultados para a difusividade em diferentes razões álcool/óleo a 338 <i>K</i> .....	63
Tabela 4.6 – Resultados para a difusividade em diferentes razões álcool/óleo a 347 <i>K</i> .....	64
Tabela 4.7 – Potências para as bombas .....	70

Tabela 4.8 – Dimensões, especificações e condições de operação dos reatores .....	70
Tabela 4.9 – Dimensões e condições de operação para colunas de destilação .....	71
Tabela 4.10 – Dimensões e especificações para trocadores de calor .....	72
Tabela 4.11 – Dimensões e especificações para condensadores e refeedores .....	73
Tabela 4.12 – Dimensões e condições de operação para o decantador e o flash .....	74
Tabela 4.13 – Itens de custo para composição do capital total investido .....	75
Tabela 4.14 – Custos de: matérias primas, catalisador, utilidades e precificação de produtos .....	77
Tabela 4.15 – Custos de produção para a unidade .....	78
Tabelas 4.16 – Resultados para o fluxo de caixa no primeiro ano do projeto .....	80
Tabela 4.17 – Resultados para o fluxo de caixa do projeto durante tempo de vida útil .....	82
Tabela 4.18 – Influência da variação do preço do óleo ( <i>PO</i> ) .....	84
Tabela 4.19 – Influência da variação do preço do metanol ( <i>PM</i> ) .....	85
Tabela 4.20 – Influência da variação do preço do biodiesel ( <i>PB</i> ) .....	85
Tabela 4.21 – Influência da variação do preço da glicerina ( <i>PG</i> ) .....	86

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abradee	Associação Brasileira de Distribuidores de Energia Elétrica
AEC	Custos Anualizados do Investimento Total
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASME	The American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
BOLETIM	Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis
BOLETIM	Boletim Mensal do Biodiesel
BWG	Birmingham Wire Gauge
CCOP	Custos de Produção
CE	Chemical Engineering Plant Cost Index
CEN	European Committee for Standardization
COFINS	Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social
CSLL	Contribuição Social sobre o Lucro Líquido
CSTR	Reator Contínuo de Tanque Agitado
DOE	United States Department of Energy
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EN	Norma Europeia
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FC	Fluxo de Caixa
FCI	Capital Fixo de Investimento

FCOP	Custos Fixos de Produção
ICMS	Imposto Sobre Mercadorias e Serviços
INPI	Instituto de Propriedade Industrial
IPS	Iron Pipe Size
IRPJ	Imposto de Renda sobre Pessoa Jurídica
ISBL	Inside Battery Limits
LAIR	Lucro Líquido antes do Imposto de Renda
LB	Lucro Bruto
LHSV	Velocidade Espacial Horária de Líquido
LL	Lucro Líquido após Impostos
MB	Margem Bruta
MME	Ministério de Minas e Energia
NRTL	Nonrandom Two-Liquid
OSBL	Outside Battery Limits
PBD	<i>Payback</i> Descontado
PBR	Reatores Catalítico de Leito com Recheio
PB	Preço do biodiesel
PBS	<i>Payback</i> Simples
PFD	Diagrama de Fluxo de Processo
PFR	Reatores de Escoamento Empistonado
PG	Preço da glicerina

P & ID	Diagrama de Instrumentação e Tubulação
PIS	Programa de Integração Social
PM	Preço do metanol
PNPB	Programa Brasileiro de Produção e Uso do Biodiesel
PO	Preço do óleo
PRÓ-ÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool
PRÓ-ÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos
SUFRAMA	Superintendência da Zona Franca de Manaus
TIR	Taxa Interna de Retorno
TEMA	Tubular Exchanger Manufacturers Association
TMA	Taxa Mínima de Atratividade
UNIFAC VLE	Universal Functional Activity Coefficient
VCOP	Custos Variáveis de Produção
VF	Valor Futuro
VP	Valor Presente
VPL	Valor Presente Líquido
WC	Capital de Giro

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Área superficial por unidade volume de sólido
$A$	Área de seção transversal
$A_B$	Fator pré-exponencial de $K_B$
$A_C$	Fator pré-exponencial de $K_C$
$A_k$	Fator pré-exponencial de $k$
$A_{k-1}$	Fator pré-exponencial de $k_{-1}$
$A_t$	Área de troca térmica em trocadores de calor
$C$	Margem para corrosão em cascos de vasos de pressão
$C_{A0}$	Concentração molar do óleo na entrada do reator ( $z = 0$ )
$C_{bi}$	Concentração molar do $i$ -ésimo componente na fase fluida
$\bar{C}_{si}$	Concentração molar média na fase fluida nos poros do catalisador do $i$ -ésimo componente em equilíbrio com $\bar{q}_i$
$C_A$	Concentração molar do óleo
$C_B$	Concentração molar do metanol
$C_C$	Concentração molar do glicerol
$C_D$	Concentração molar do biodiesel
$C_{BM}$	Custo bare bare-módulo de bombas, de motores elétricos e de trocadores de calor
$C_{BT}$	Custo bare-módulo de pratos de destilação
$C_{biodiesel}$	Custo de produção do biodiesel
$C_{contingência}$	Custos de contingência

$C_{engenharia}$	Custos de projeto
$C_{PL}$	Custo bare-módulo de plataformas e escadas para as torres de destilação
$C_e$	Custo de aquisição f.o.b – free on board
$C_V$	Custo bare-módulo de vasos de pressão
$dH_b$	Taxa de aquecimento em caldeiras
$d_p$	Diâmetro de partícula do catalisador
$D_i$	Difusividade do $i$ -ésimo componente na fase fluida
$D_{fi}$	Difusividade efetiva do $i$ -ésimo componente nos poros do catalisador
$D_V$	Diâmetro interno de cascos em vasos de pressão
$e$	Espessura de chapa
$E$	Coefficiente de eficiência de solda
$E_B$	Energia de ativação de $K_B$
$E_C$	Energia de ativação de $K_C$
$E_k$	Energia de ativação de $k$
$E_{k-1}$	Energia de ativação de $k_{-1}$
$f_c$	Fator de custo de trabalho de engenharia civil
$f_{er}$	Fator de custo de soerguimento
$f_{el}$	Fator de custo de instalações elétricas
$f_i$	Fator de custo de instrumentação e controle de processos
$f_l$	Fator de custo de instalação de atrasos, isolamento térmico e pintura
$f_p$	Fator de custo de instalação de tubulações

$f_s$	Fator de custo de estruturas e prédios
$F_L$	Fator de correção para o comprimento de tubos em trocadores de calor
$F_M$	Fator para o material de construção de diferentes equipamentos
$F_{NT}$	Fator de correção para número de pratos
$F_P$	Fator de forma para o tipo de rotor de bombas centrífugas
$F_{TM}$	Fator para o material de construção de pratos de destilação
$F_T$	Fator de forma para o tipo de rotor
$F_{TT}$	Fator para o tipo de prato na destilação
$H$	Altura de carga
$i$	Taxa de juros anual
$I_{TOTAL}$	Investimento total para construir e dar o start up na unidade
$j$	Contagem dos anos
$k$	Constante de velocidade para a reação direta
$k_{-1}$	Constante de velocidade para a reação inversa
$K_B$	Constantes de equilíbrio de adsorção na superfície do catalisador para o metanol
$K_C$	Constantes de equilíbrio de adsorção na superfície do catalisador para o glicerol
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio da reação
$K_{LSi}$	Coefficiente de transferência de massa na película do $i$ -ésimo componente
$L$	Comprimento entre tangentes em vasos de pressão
$L_t$	Comprimento de tubos em trocadores de calor
$m$	Razão molar álcool/óleo

$m_c$	Massa de catalisador
$\dot{m}_{sv}$	Vazão mássica de vapor saturado
$M$	Massa molar
$M_s$	Massa molar do solvente
$n$	Tempo médio de vida útil dos equipamentos
$N_t$	Número de tubos em trocadores de calor
$N_T$	Número de pratos em colunas de destilação
$N_v$	Número de válvulas por prato na destilação
$P$	Pressão manométrica no casco em trocadores de calor
$P_B$	Potência de bombas
$P_{BFW}$	Preço da água a ser alimentada na caldeira
$P_c$	Pressão crítica
$P_{CM}$	Potência de consumo em motores
$P_F$	Preço do combustível
$P_{HPS}$	Custo do vapor saturado
$P_V$	Pressão interna de operação em vasos de pressão
$Q$	Vazão volumétrica
$\dot{Q}$	Carga térmica
$\bar{q}_i$	Concentração média na fase adsorvida na superfície do catalisador em equilíbrio com a fase fluida
$r$	Velocidade de reação desprezando os efeitos da transferência de massa

$r_e$	Velocidade de reação considerando os efeitos externos de transferência de massa
$r_{ei}$	Velocidade de reação considerando os efeitos da transferência de massa interna e externa
$R$	Constante universal dos gases ideias
$R_{biodiesel}$	Receita obtida com a venda do biodiesel
$R_{glicerina}$	Receita obtida com a venda da glicerina
$R_{total}$	Receita total
$S$	Parâmetro de dimensão característica de bombas centrífugas
$S_{m\acute{a}x}$	Tensão máxima admissível para materiais de construção
$t_r$	Tempo de residência para separação de fases do decantador gravitacional
$T$	Temperatura absoluta
$T_b$	Temperatura de ebulição normal
$T_c$	Temperatura crítica
$u$	Velocidade intersticial para o escoamento no leito
$V$	Volume do reator
$\bar{V}$	Velocidade espacial média de escoamento no reator
$V_c$	Volume molar crítico
$V_i$	Volume molar do $i$ -ésimo componente na temperatura de ebulição
$W$	Massa de cascos e de tampos em vasos de pressão
$\dot{W}_b$	Potências para as bombas
$X$	Conversão

$\delta$	Tortuosidade
$\Delta H_{sv}^{vap}$	Entalpia de vaporização do vapor d'água
$\varepsilon$	Porosidade do leito
$\eta$	Fator de efetividade interno da partícula de catalisador
$\eta_B$	Eficiência da caldeira
$\eta_e$	Fator de efetividade externo
$\eta_M$	Eficiência de motores elétricos
$\eta_P$	Eficiência de bombas centrífugas
$\theta$	Porosidade na partícula do catalisador
$\mu$	Viscosidade dinâmica
$\nu$	Vazão volumétrica de líquido a montante do reator
$\xi_i$	Coefficiente estequiométrico do $i$ -ésimo componente
$\rho$	Massa específica de fluidos de processo
$\rho_p$	Massa específica das partículas de catalisador
$\rho_s$	Massa específica do aço-carbono
$\tau$	Tempo espacial
$\phi$	Módulo de Thiele
$\varphi_s$	Fator de associação do solvente
$\phi_c$	Diâmetro externo do casco
$\phi_t$	Diâmetro externo dos tubos

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	01
1.1	Objetivo Geral .....	04
1.1.1	Objetivos Específicos .....	04
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	06
2.1	Biodiesel .....	06
2.2	Panorama da produção de Biodiesel no Brasil .....	09
2.3	Matérias Primas para Produção de Biodiesel .....	14
2.3.1	Óleo e Gorduras .....	14
2.3.2	Álcoois .....	19
2.4	Rotas para Produção de Biodiesel .....	20
2.4.1	Transesterificação Homogênea .....	21
2.4.2	Transesterificação Heterogênea .....	27
2.4.3	Transesterificação com Metanol Supercrítico.....	35
2.5	Avaliação Econômica da Produção de Biodiesel .....	37
<b>3</b>	<b>MODELOS E MÉTODOS</b> .....	41
3.1	Simulação do Processo .....	41
3.2	Análise e Projeto de Equipamentos .....	44
3.3	Análise Econômica .....	50
3.3.1	Estimativas do Capital Total Investido e dos Custos Anualizados .....	50
3.3.2	Custos Variáveis e Fixos de Produção .....	55

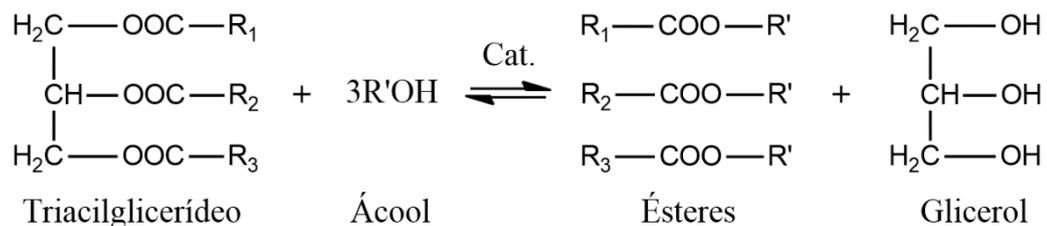
3.3.3 Margem e Lucros .....	55
3.3.4 Valor Presente Líquido ( <i>VPL</i> ) e Taxa Interna de Retorno ( <i>TIR</i> ) .....	56
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>60</b>
4.1 Simulação do Processo .....	60
4.1.1 Carga e Preparação.....	60
4.1.2 Sistema Reacional .....	60
4.1.3 Recuperação do Metanol .....	66
4.1.4 Purificação do Biodiesel .....	67
4.1.5 Purificação da Glicerina .....	67
4.2 Projeto e Especificações de Equipamentos .....	67
4.3 Análise Econômica .....	74
4.3.1 Capital Total Investido e Custos Anualizados .....	74
4.3.2 Custos Variáveis e Fixos de Produção .....	76
4.3.3 Custos de Produção do Biodiesel .....	79
4.3.4 Impostos e Taxas .....	79
4.3.5 Margem e Lucros .....	79
4.3.6 Fluxo de Caixa, Valor Presente Líquido ( <i>VPL</i> ) e Taxa Interna de Retorno ( <i>TIR</i> ) .....	81
4.3.7 Análise de Sensibilidade .....	83
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>90</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>92</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em virtude de motivos econômicos, ambientais e geopolíticos, diversos países têm concentrado esforços em pesquisa científica visando a reformulação de suas matrizes energéticas, em geral fortemente dependentes dos combustíveis fósseis: petróleo, gás natural e carvão mineral. As atenções têm-se voltado para as fontes renováveis de energia que, diferentemente das fontes fósseis, não estão atreladas a prazos de esgotamento. Dentre as diversas opções de energias renováveis, tem ganhado destaque o biodiesel, um promissor substituto do óleo diesel derivado de petróleo (LEE; POSARAC; ELLIS, 2011).

O biodiesel é produzido a partir de uma reação de transesterificação, geralmente em meio catalítico, onde moléculas de triacilglicerídeos presentes em óleos vegetais e gorduras reagem com um álcool de cadeia curta, em geral metanol ou etanol, para produzirem mono-álquil ésteres e glicerol, como esquematizado na Figura 1.1.

Figura 1.1 – Reação de transesterificação



Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando o triacilglicerol reage com um álcool – como por exemplo o metanol – as três cadeias de ácidos graxos ligados ao glicerol são liberadas e estas combinam-se com moléculas do álcool para produzirem mono-álquil ésteres. Quando o metanol é utilizado, os mono-álquil ésteres são denominados como FAME (Fatty Acid Methyl Ester) (ZHANG *et al.*, 2003a).

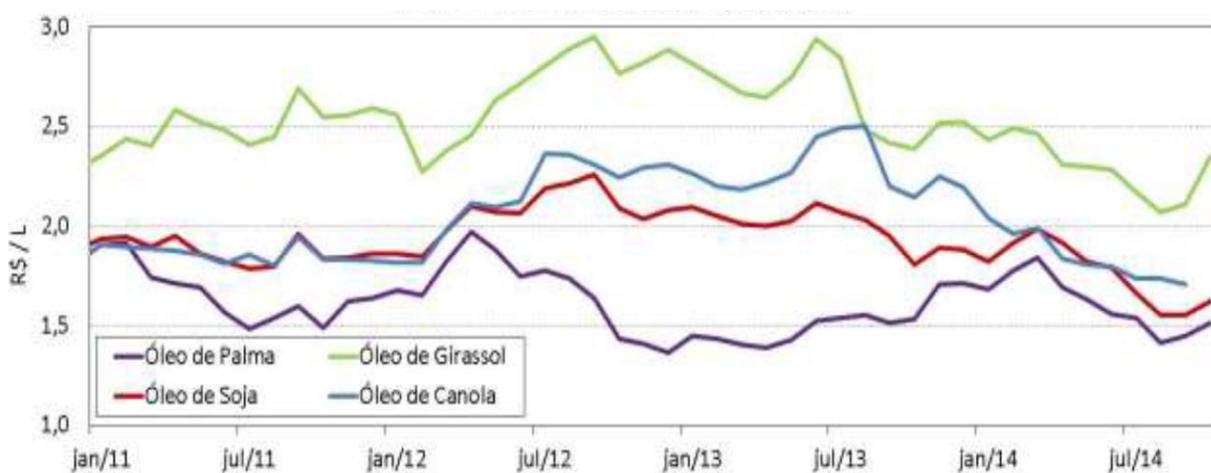
O processo convencional de produção de biodiesel, responsável atualmente pela maior parte da produção, é a transesterificação de óleos vegetais refinados usando metanol como álcool de cadeia curta e um catalisador alcalino homogêneo, principalmente o hidróxido de sódio (NaOH) (DI SERIO *et al.*, 2008). Este processo é conhecido como rota homogênea básica, ou simplesmente rota homogênea.

Contudo, embora o processo de transesterificação pela rota homogênea básica conduza a altas conversões do óleo vegetal em mono-alquil ésteres, este apresenta uma série de desvantagens: é energético-intensivo; o catalisador deve ser removido do efluente do reator, o que implica o uso de processos de purificação complexos, com a produção de consideráveis volumes de água residual; e os ácidos graxos livres presentes no óleo interferem no processo, em virtude da ocorrência de reações competitivas de saponificação (KARAOSMANOĞLU *et al.*, 1996; ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011; FALCÃO, 2011).

Outro problema comum no processo convencional é a utilização de óleo vegetal refinado, de modo que o custo desta matéria prima graxa pode representar mais de 70% dos custos totais de produção (HAAS *et al.*, 2005; MORAIS *et al.*, 2010). No cenário brasileiro, a maioria das plantas opera com óleo de soja, que tende a ser mais caro no mercado, o que causa um déficit econômico, sendo este suprido somente por subsídios governamentais. Entretanto, a diversificação das matérias primas pode ser uma saída para o impasse, pois algumas fontes de matéria prima, como o óleo de dendê, apresentam grandes disponibilidades de óleo, a um preço menor.

A Figura 1.2, extraída do Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, publicado em Novembro de 2014 pelo Ministério de Minas e Energia (MME), mostra a evolução dos preços internacionais de alguns óleos vegetais, incluindo os óleos de soja e de dendê – também conhecido no mercado como óleo de palma (BOLETIM, 2014).

Figura 1.2 – Evolução os preços internacionais de óleos vegetais



Fonte: Boletim (2014).

A exceção do fato de que o óleo de dendê ser mais barato em relação ao óleo de soja, conforme a Figura 1.2, – embora a diferença não seja elevada, mas sim considerável –, a

palmeira de dendê pode chegar a níveis de produção de até 5 *ton/ha/ano*, o que representa de 5 a 10 vezes mais que qualquer outro cultivo comercial de óleo vegetal, o que pode contribuir para o decréscimo nos preços deste óleo, caso sua produção seja incentivada (BIODIESELBR, 2014a).

Em um contexto complementar, a tecnologia de transesterificação usando catalisadores heterogêneos, ou rota heterogênea, apresenta vantagens sobre a rota homogênea. A mais importante delas refere-se a exclusão de seguidas etapas de purificação, que envolvem a neutralização do meio reacional, lavagem e secagem do biodiesel, que na catálise homogênea são etapas fundamentais. Como consequência, há uma redução no número de equipamentos de processo, redução na quantidade de água requerida, diminuição na quantidade de efluentes com baixos custos ambientais e uma queda drástica na taxa corrosão em equipamentos (XIAO *et al.*, 2012). Além disso o processo também produz glicerina com elevada pureza, com pelo menos 98% *m/m*, sendo que esta possui um maior valor agregado, o que compensa parte dos custos variáveis de produção (DI SERIO *et al.*, 2008; TOWLER; SINNOT, 2008).

Nos últimos anos houve uma elevada quantidade de trabalhos publicados sobre simulação de processos para produção de biodiesel, a citar os trabalhos de Zhang *et al.* (2003a) e Zhang *et al.* (2003b), Haas *et al.* (2005), Marchetti, Miguel e Errazu (2008), West, Posarac e Ellis (2008), Apostolakou *et al.* (2009), Santana *et al.* (2009), Lee, Posarac e Ellis (2011), Cho *et al.* (2012), e mais recentemente os trabalhos de Souza *et al.* (2014) e de Tasić, Stamenković e Veljković (2014). Todos estes trabalhos, além de resultados de simulação, publicaram dados econômicos relativos as plantas projetadas.

Todavia, existem poucos trabalhos publicados sobre simulações de plantas de processo usando a rota heterogênea na produção de biodiesel. O trabalho de West, Posarac e Ellis (2008) propôs um modelo de processo com a utilização software Aspen HYSYS com o uso do catalisador heterogêneo óxido de estanho (SnO) para transesterificação de óleo residual. Entretanto, tal modelo tem por inconveniente o uso de um reator de conversão, um módulo de cálculo contido na maioria dos simuladores de processo, sendo utilizado somente como uma primeira aproximação em cálculos de projeto. O reator de conversão realiza cálculos de reações químicas baseados somente na estequiometria das reações químicas (TOWLER; SINNOT, 2008). Em simulações de processo mais realísticas, reatores contínuos de tanque agitado (CSTR), reatores de escoamento empistonado (PFR) ou reatores catalítico de leito com

Recheio (PBR) – ou Leito Fixo – devem ser utilizados. No entanto, o uso destes reatores requer obrigatoriamente a disponibilidade de dados cinéticos das reações de interesse.

Não obstante, o trabalho de West, Posarac e Ellis (2008) demonstrou que o processo usando catálise heterogênea apresentou um menor capital total de investimento e menores custos de operação quando comparados a outras tecnologias estudadas no trabalho, sendo estas: um processo de esterificação de ácido graxos livres presentes em óleo residual com o uso de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) como catalisador, seguida de uma transesterificação com o uso de metanol e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) como catalisador; um processo de transesterificação (metanólise) com o uso do ácido sulfúrico como catalisador; e um processo de transesterificação com o uso metanol em condições supercríticas.

Tasić, Stamenković e Veljković (2014) propuseram um modelo no software Aspen PLUS 7.3 para o processo de transesterificação do óleo de girassol com a utilização do óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) como catalisador heterogêneo em um reator CSTR. Neste caso, os autores utilizaram um modelo de reação de transesterificação mais realístico, com o uso de dados cinéticos disponíveis. Esse trabalho mostrou também que o processo heterogêneo necessitava um menor capital total de investimento e um menor preço de venda para o biodiesel quando comparado a um outro processo estudado no mesmo trabalho: a metanólise homogênea do óleo de girassol com o uso do hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ) como catalisador.

Portanto, os trabalhos supracitados lançaram uma hipótese que foi o fundamento deste trabalho de dissertação: o uso da rota heterogênea, que possui vantagens sobre a rota homogênea, se aliada a redução ou mesmo a manutenção dos preços atuais de mercado do óleo de dendê, é uma excelente alternativa quando comparada a rota homogênea.

## **1.1 Objetivo Geral**

Simular, projetar e analisar a viabilidade econômica de um processo de produção de biodiesel com carga de óleo de dendê e metanol, utilizando a rota de transesterificação heterogênea, e demonstrar que esta rota é viável técnica e economicamente como alternativa a rota homogênea.

### **1.1.1 Objetivos Específicos**

- Utilizar os dados cinéticos e de constantes de equilíbrio do modelo de Eley-Rideal para o catalisador heterogêneo obtidos do trabalho de Xiao *et al.* (2010);

- Projetar os equipamentos de processo utilizando-se de modelagem e simulação numérica, de ferramentas implementados no software Aspen HYSYS 7.3 e de correlações da literatura implementadas em planilhas de cálculo;
- Estimar o Investimento Total da unidade por intermédio do Método Fatorial Detalhado descrito por Towler e Sinnott (2008), utilizando o conjunto de dados de projeto como entrada;
- Estimar os Custos Anualizados do Investimento de modo a calcular o custo de produção do biodiesel;
- Levantar os custos de matérias primas, de catalisador e de utilidades industriais;
- Obter preços de mercado para a venda de biodiesel e de glicerina;
- Estimar os Custos Variáveis e Fixos de Produção;
- Prever o fluxo de caixa para quinze anos de vida útil do projeto levando em consideração o regime de tributação no Brasil, e estimar os índices econômicos Valor Presente Líquido (*VPL*) e Taxa Interna de Retorno (*TIR*), comparando estes com os obtidos para a rota homogênea na literatura;
- Efetuar uma análise de sensibilidade para obter informações sobre a influência dos preços das matérias primas sobre os índices econômicos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biodiesel

Em 1911, Rudolph Diesel, inventor do motor a ciclo diesel, afirmou que: “o motor pode ser alimentado com óleo vegetais, e isto ajudará consideravelmente no desenvolvimento da agricultura nos países que irão usá-lo” (DERMIBAS, 2005). Esta afirmação se refere a sua tentativa inicial em utilizar o óleo de amendoim em seu invento.

Todavia, a utilização de óleos vegetais diretamente em motores diesel se mostra infrutífera, em virtude da alta viscosidade destas substâncias – que dificulta a atomização –, fato este que ocasiona inúmeros problemas mecânicos, principalmente a deposição de coque nos cilindros de combustão (SANTANDER, 2010).

Neste contexto, têm sido estudadas quatro vias tecnológicas possíveis para redução da viscosidade de óleos vegetais, de forma a empregá-los para obtenção de energia térmica em motores diesel, a citar: a mistura com combustíveis fósseis; a pirólise; as microemulsões e a transesterificação a biodiesel (ARDILA, 2009; SANTANDER, 2010). Destas vias, de acordo com a literatura, somente a transesterificação se mostra promissora, pois esta tem a capacidade de reduzir a viscosidade de óleos vegetais pela produção de biodiesel, tornando possível o emprego direto deste em motores do ciclo diesel de forma eficaz e sem nenhuma modificação mecânica (DERMIBAS, 2008).

Historicamente, um dos primeiros usos de óleos vegetais transesterificados a biodiesel foi na propulsão de motores de veículos pesados na África do Sul antes da 2ª Guerra Mundial (DERMIBAS, 2005). No período posterior a 1973, no ápice da primeira crise do petróleo, o uso de óleos vegetais como combustíveis renováveis alternativos em substituição ao óleo diesel foi novamente proposto na década de 1980 (ZHANG *et al.*, 2003b; DERMIBAS, 2005). Em 1980, o INPI – Instituto de Propriedade Industrial, homologou a Patente PI – 8007957, a primeira a nível mundial para o biodiesel (PARENTE, 2003).

Nos dias atuais, o biodiesel tem ganhado destaque como um substituto ao óleo diesel mineral derivado do petróleo, principalmente por causa do apelo ambiental em reduzir os impactos do aquecimento global, provocados majoritariamente pelas emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). De modo complementar, o uso deste combustível possui as seguintes vantagens (DERMIBAS, 2008; FARIAS, 2008; FALCÃO, 2011; MIRANDA, 2011):

- É renovável;
- Substitui completamente o óleo diesel derivado de petróleo;
- Emite menos hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono (CO), material particulado e elimina as emissões de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>);
- Pode auxiliar na redução do aquecimento global, pois as fontes utilizadas em sua produção absorvem mais dióxido de carbono do que o emitido na combustão;
- Apresenta baixo risco de explosão – ponto de fulgor elevado;
- Apresenta elevado número de cetano – média de 55;
- Melhora a lubrificação;
- Não é tóxico;
- É biodegradável.

Entretanto, possui as seguintes desvantagens (MIRANDA, 2001):

- Instabilidade a oxidação;
- Aumento das emissões de NO<sub>x</sub>;
- Custo elevado de produção;
- Competição da maioria das fontes de óleos vegetais com commodities alimentícias.

Existem pelos menos duas definições técnicas para o biodiesel, e que estão relacionadas a especificações de qualidade. A ASTM (American Society for Testing and Materials), a partir da norma ASTM D6751, define o biodiesel como “um combustível formado por mono-alquil ésteres de cadeia longa derivados de ácidos graxos de óleos vegetais ou gorduras animais” (ASTM, 2013). A norma europeia EN 14214, proposta pelo CEN (European Committee for Standardization), define o biodiesel como “um combustível adequado para o uso em motores de ignição por compressão, sendo constituído por mono-alquil ésteres derivados de fontes biológicas, incluindo óleos vegetais, gorduras animais e microalgas” (EN, 2008).

A importância dessas definições e das normas se justifica no fato de que estas impõem padrões técnicos para o que pode ser chamado de biodiesel, sendo estes padrões adotados pelo mercado. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), baseia-se nestas duas normas para estabelecer um padrão nacional. A Tabela 2.1 mostra as especificações de qualidade das normas ASTM e EN, e as da portaria da ANP válida no território nacional (RESOLUÇÃO ANP N° 45, 2014).

Tabela 2.1 – Especificações para o biodiesel segundo a ASTM, a EN e a ANP

Propriedade	Unidade	ASTM <sup>a</sup> (EUA)	EN <sup>b</sup> (Europa)	ANP <sup>c</sup> (Brasil)
Aspecto	-	-	-	LII <sup>d</sup>
Ponto de fulgor, mín.	°C	93	101	100
Teor de éster	% (m/m)	-	96,5	96,5
Água e sedimentos	% Vol.	0,05	500 mg/kg	200 mg/kg
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	1,9-6,0	3,5-5,5	3,0-6,0
Cinzas sulfatadas, máx.	% (m/m)	0,02	0,02	0,02
Enxofre, máx.	mg.kg <sup>-1</sup>	15 ppm	10	10
Corrosividade ao cobre (1 a 5)	-	3	1	1
Número de cetano, mín.	-	47	51	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-	-	9
Ponto de névoa	°C	Anotar	-	-
Resíduo de carbono, máx.	% (m/m)	0,05	0,3	0,05
Índice de acidez, máx.	mg KOH.g <sup>-1</sup>	0,5	0,5	0,5
Glicerol livre, máx.	% (m/m)	0,02	0,02	0,02
Glicerol total, máx.	% (m/m)	0,24	0,25	0,25
Massa específica, 20°C	kg.m <sup>-3</sup>	-	860-900 a 15°C	850-900
Fósforo, máx.	% (m/m)	0,001	0,001	10 mg/kg
Destilação (90%), máx.	°C	360	-	-
Metanol (etanol/Brasil), máx.	% (m/m)	-	0,2	0,2
Na + K, máx.	mg.kg <sup>-1</sup>	-	5	5
Ca + Mg, máx.	mg.kg <sup>-1</sup>	-	5	5
Índice de iodo, máx.	g/100 g	-	120	Anotar
Monoacilglicerol, máx.	% (m/m)	0,40	0,8	0,7
Diacilglicerol, máx.	% (m/m)	-	0,2	0,2
Triacilglicerol, máx.	% (m/m)	-	0,2	0,2
Estabilidade à oxidação a 110°C	hora	3	6	6

<sup>a</sup> ASTM (2013); <sup>b</sup> EN (2008); <sup>c</sup> RESOLUÇÃO ANP N° 45 (2014); <sup>d</sup> LII: Límpido e Isento de Impurezas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As especificações definem, portanto, um padrão para o mercado, de modo que, todas as plantas de produção devem ser projetadas e operadas de forma que as especificações sejam atendidas.

## 2.2. Panorama da Produção de Biodiesel no Brasil

Segundo Falcão (2011), o uso de óleos vegetais como recurso energético foi proposto no Brasil em 1975 com a criação do PRÓ-ÓLEO (Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos), durante a primeira crise do petróleo. No entanto, o programa não foi implementado de fato, sendo substituído posteriormente pelo PRÓ-ÁLCOOL (Programa Nacional do Alcool) (LIMA, 2013).

No final de 2004, o Governo Brasileiro lançou o Programa Brasileiro de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com o objetivo de reduzir a dependência do diesel importado, diversificar a matriz energética e brasileira incorporando um combustível renovável e incluir sócio-economicamente agricultores familiares na cadeia produtiva do Biodiesel (SANTANA, 2008). Em janeiro de 2005 foi sancionada a Lei nº 11.097 que garantiu a inclusão do biodiesel na matriz energética brasileira (LIMA, 2013). Os principais objetivos do PNPB são (Padula *et al.*, 2012):

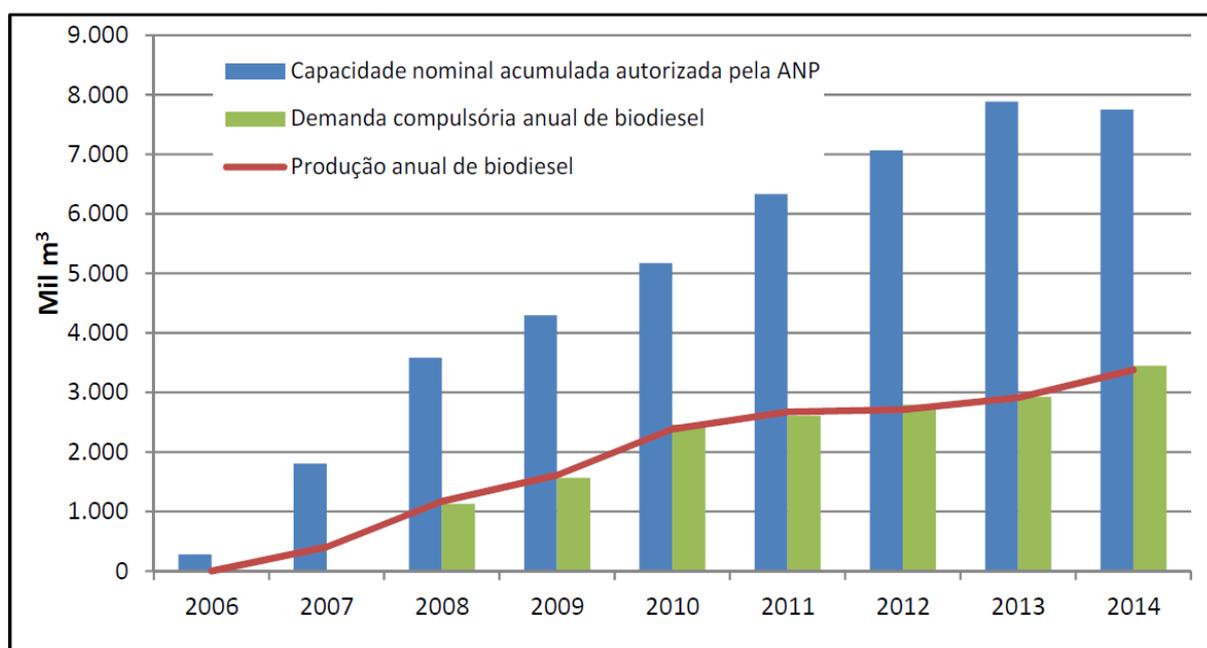
- Implementar um programa sustentável;
- Assegurar a competitividade nos preços, na qualidade e no suprimento de biodiesel;
- Produzir biodiesel de diferentes matérias-primas e em diferentes regiões do país.

As principais justificativas para a produção de biodiesel são os benefícios sociais e ambientais. O **Selo Combustível Social** nasceu com o PNPB para garantir a distribuição de renda junto com o crescimento do mercado. A iniciativa consiste principalmente em oferecer reduções sobre a carga tributária, mais precisamente sobre o PIS/COFINS, para usinas que utilizem matérias-primas oriundas da agricultura familiar (BIODIESELBR, 2014b).

Segundo Rathmann, Szklo e Schaeffer (2012), outra justificativa para implementação do PNPB foi a melhora da balança comercial, desde que o país iniciou a importação de óleo diesel. Em 2009, US\$ 1.67 bilhões de dólares foram dispendidos para importar 3,51 bilhões de litros de biodiesel, representando cerca de 7,9% do óleo diesel consumido no país. A partir da introdução da obrigatoriedade da adição do biodiesel, houve uma queda de 39,7% nas importações de diesel de 2008 para 2009.

Uma das primeiras ações resultantes do PNPB foi o estabelecimento da mistura de biodiesel ao diesel, com percentual mínimo correspondendo a 2% *v/v* em 2008, chegando a 7% em 2013, através Resolução ANP N° 50, de 23 de dezembro de 2013 (SANTANA, 2008; RESOLUÇÃO ANP N° 50, 2013; LIMA, 2013). Esse aumento gradual no percentual de biodiesel implicou em um grande salto na produção mensal entre os anos de 2006 e 2014, como ilustrado na Figura 2.1. Em 2010, o Brasil já estava entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel no mundo (FALCÃO, 2011). A capacidade instalada em Janeiro de 2015, segundo o Boletim Mensal do Biodiesel da ANP, encontrava-se em  $7722184 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ . Em 2010 eram  $2400000 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$  (BOLETIM, 2015).

Figura 2.1 – Evolução anual da produção mensal, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país



Fonte: Boletim (2015).

A Tabela 2.2 mostra os dados de localização e de capacidade de produção das 58 plantas de biodiesel autorizadas pela ANP para operação e comercialização. Já a Figura 2.2 ilustra um mapa da distribuição territorial de acordo com os dados da Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Plantas autorizadas para operação e comercialização

Empresa	Município	UF	Capacidade ( $m^3 \cdot dia^{-1}$ )	Capacidade <sup>a</sup> ( $kg \cdot h^{-1}$ )
ABDIESEL	Varginha	MG	2,4	87,00
ABDIESEL	Araguari	MG	6	217,5
ADM	Rondonópolis	MT	1352	49010
ADM	Joaçaba	SC	510	18488
AMAZONBIO	Ji-Paraná	RO	90	3263
BARRALCOOL	Barra dos Bugres	MT	190,46	6904
BIACHINI	Canoas	RS	900	32625
BIG FRANGO	Rolândia	PR	6	217,5
BINATURAL	Formosa	GO	450	16313
BIO BRAZILIAN	Barra do Garças	MT	98	3553
BIO ÓLEO	Cuiabá	MT	150	5438
BIO PETRO	Araraquara	SP	194,44	7048
BIO VIDA	Várzea Grande	MT	18	652,5
BIOCAMP	Campo Verde	MT	300	10875
BIOCAPITAL	Charquedá	SP	400	14500
BIOCAR	Dourados	MS	30	1088
BIONASA	Porangatu	GO	653	23671
BIOPAR	Rolândia	PR	120	4350
BIOPAR	Nova Marilândia	MT	338	12253
BIOTINS	Paraíso do Tocantins	TO	81	2936
BOCCHI	Muitos Capões	RS	300	10875
BSBIOS	Passo Fundo	RS	444	16095
BSBIOS	Marialva	PR	580	21025
BUNGE	Nova Mutum	MT	413,79	15000
CAMERA	Ijuí	RS	650	23563
CARAMURU	Ipameri	GO	625	22656
CARAMURU	São Simão	GO	625	22656
CARGILL	Três Lagoas	MS	700	25375
CESBRA	Volta Redonda	RJ	166,7	6043
COOPERBIO	Cuiabá	MT	460	16675
COOPERFELIZ	Feliz Natal	MT	10	362,5

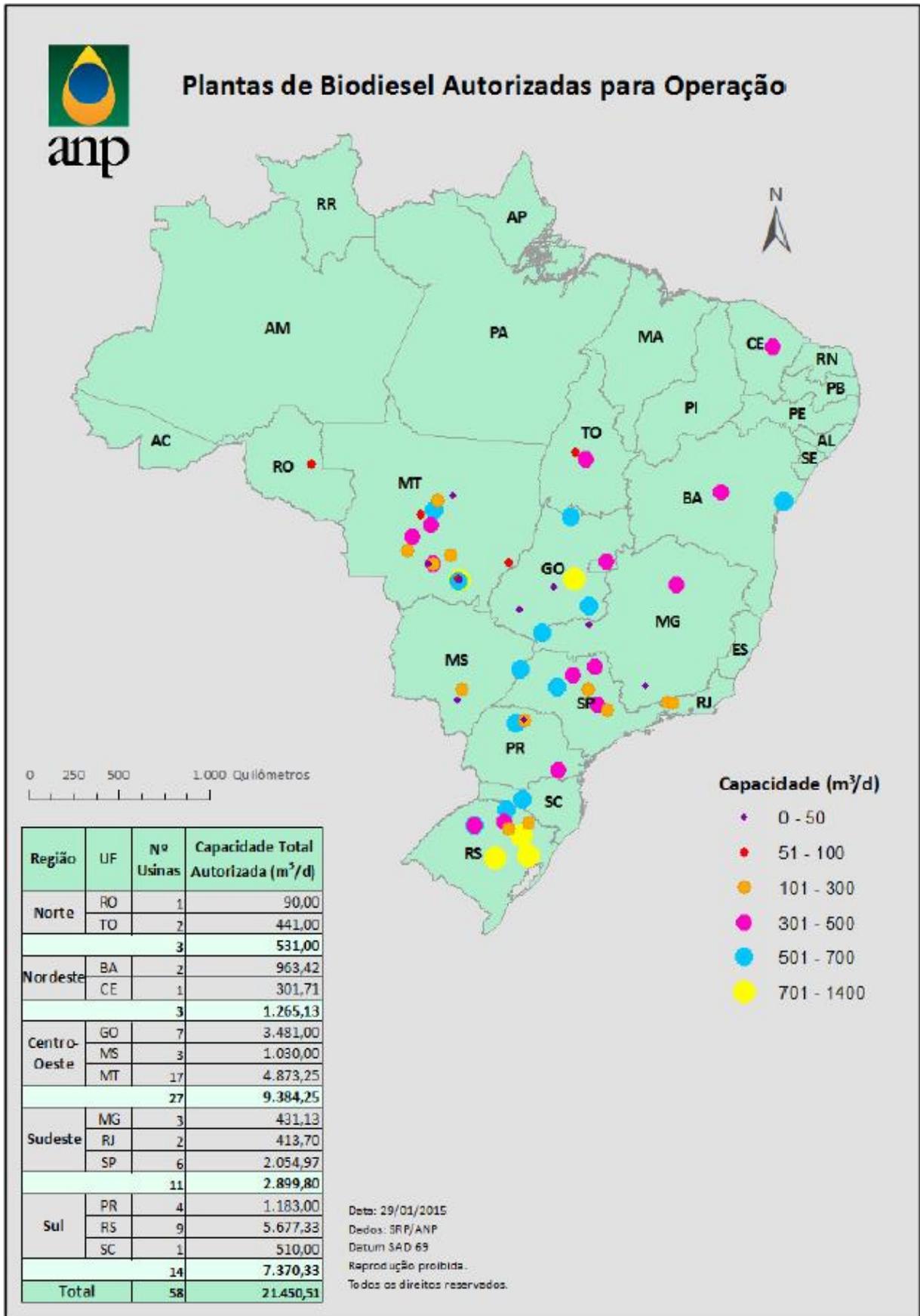
Tabela 2.2 – Plantas autorizadas para operação e comercialização (continua)

DELTA	Rio Brilhante	MS	300	10875
FERTIBOM	Catanduva	SP	333,3	12082
FIAGRIL	Lucas do Rio Verde	MT	563	20409
FUGA COUROS	Camargo	RS	300	10875
GRAND VALLE	Porto Real	RJ	247	8954
GRANOL	Porto Nacional	TO	360	13050
GRANOL	Anápolis	GO	1033	37446
GRANOL	Cachoeira do Sul	RS	933,33	33833
GRUPAL	Sorriso	MT	120	4350
JATAÍ	Jataí	GO	50	1813
JBS	Lins	SP	560,23	20308
MINERVA	Palmeiras de Goiás	GO	45	1631
NOBLE	Rondonópolis	MT	600	21750
OLEOPLAN	Veranópolis	RS	1050	38063
OLEOPLAN NORDESTE	Iraquara	BA	360	13050
OLFAR	Erechim	RS	600	21750
ORLÂNDIA	Orlândia	SP	367	13304
PETROBRAS BIOCOMBUSTÍVEIS	Montes Claros	MG	422,73	15324
PETROBRAS BIOCOMBUSTÍVEIS	Quixadá	CE	301,71	10937
PETROBRAS BIOCOMBUSTÍVEIS	Candeias	BA	603,42	21874
POTENCIAL	Lapa	PR	477	17291
RONDOBIO	Rondonópolis	MT	10	362,5
SPBIO	Sumaré	SP	200	7250
SSIL	Rondonópolis	MT	50	1813
TAUÁ	Nova Mutum	MT	100	3625
TRANSPORTADORA CAIBIENSE	Rondonópolis	MT	100	3625
TRÊS TENTOS	Ijuí	RS	500	18125

<sup>a</sup> Dados convertidos para  $kg \cdot h^{-1}$  considerando a massa específica igual a  $870 kg \cdot m^{-3}$ .

Fonte: Boletim (2015).

Figura 2.2 – Mapa da distribuição das plantas de biodiesel autorizadas pela ANP



Fonte: Boletim (2015).

A região centro-oeste possui a maior capacidade de produção, seguida das regiões Sul e Sudeste, respectivamente. As regiões Norte e Nordeste possuem as menores capacidades instaladas, embora elas tenham recebido atenção especial do PNPB, com ações e medidas destinadas a beneficiá-las pela promoção da diversificação da produção de biodiesel entre as regiões (PADULA, 2012).

A ANP autorizou ainda a construção de duas novas usinas, uma da empresa CAMERA, localizada no município de Estrela, no Rio Grande do Sul (RS), e outra da PETROBRAS BIOCOMBUSTÍVEL, localizada no município de Guamaré, no Rio Grande do Norte. Essas novas plantas possuem capacidades de 650 e 56  $m^3.dia^{-1}$  de biodiesel, respectivamente. Adicionalmente, as plantas das empresas GRUPAL, GRANOL e MINERVA, dispostas na Tabela 2.2 tiveram capacidades acrescidas em 80, 140 e 155  $m^3.dia^{-1}$ , respectivamente (BOLETIM, 2015).

Esses novos projetos mostram que há um investimento constante no aumento da capacidade produtiva, principalmente para acompanhar a elevação do teor de biodiesel no diesel de petróleo, de acordo com a resolução da ANP.

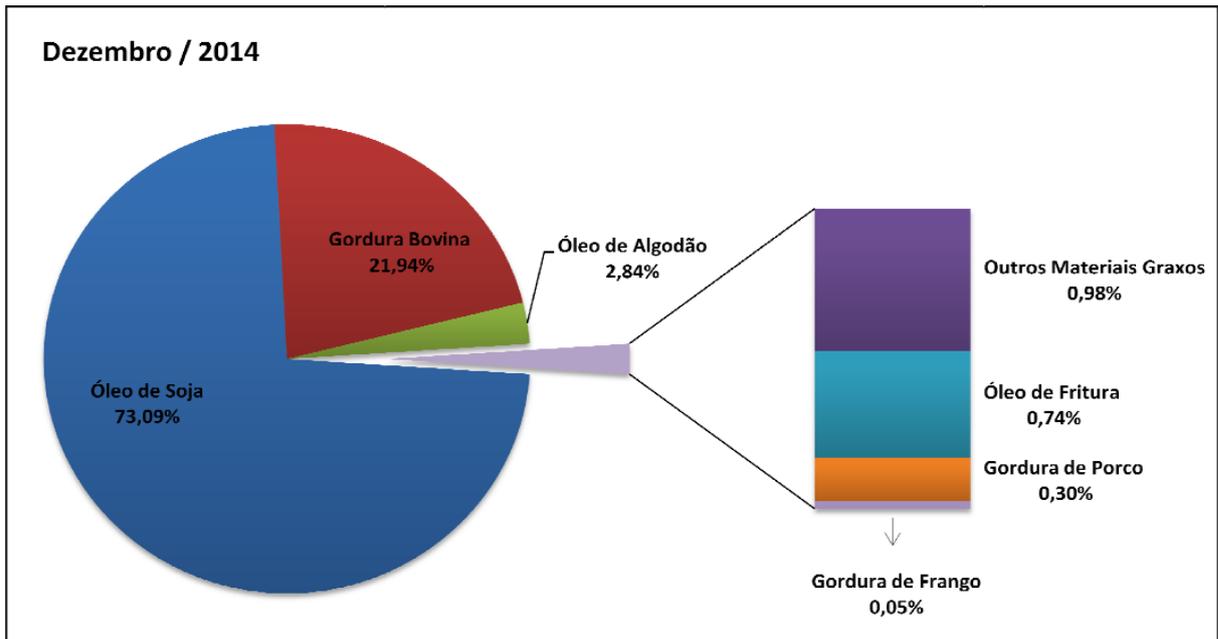
## **2.3 Matérias Primas para Produção de Biodiesel**

### **2.3.1 Óleos e Gorduras**

As principais matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil são os óleos vegetais, as gorduras animais e os óleos residuais – ou de fritura. A polpa do dendê – palma –, a baga da mamona, a amêndoa do coco babaçu, o caroço de algodão, o grão de amendoim, a semente de canola, a polpa de abacate, o grão de soja, o nabo forrageiro, as amêndoas ou polpas, dentre outras, destacam-se como fontes de extração de óleo vegetal. As gorduras de boi, de porco e de frango são as fontes de gorduras animais (LIMA, 2013, BOLETIM, 2015).

A Figura 2.3 ilustra o percentual de participação para cada tipo de matéria prima graxa na produção de biodiesel no Brasil, onde a soja ainda é a principal matéria-prima para geração do biocombustível, pois esta oleaginosa é a única fonte de matéria graxa disponível para produzir grandes quantidades de biodiesel (LIMA, 2013).

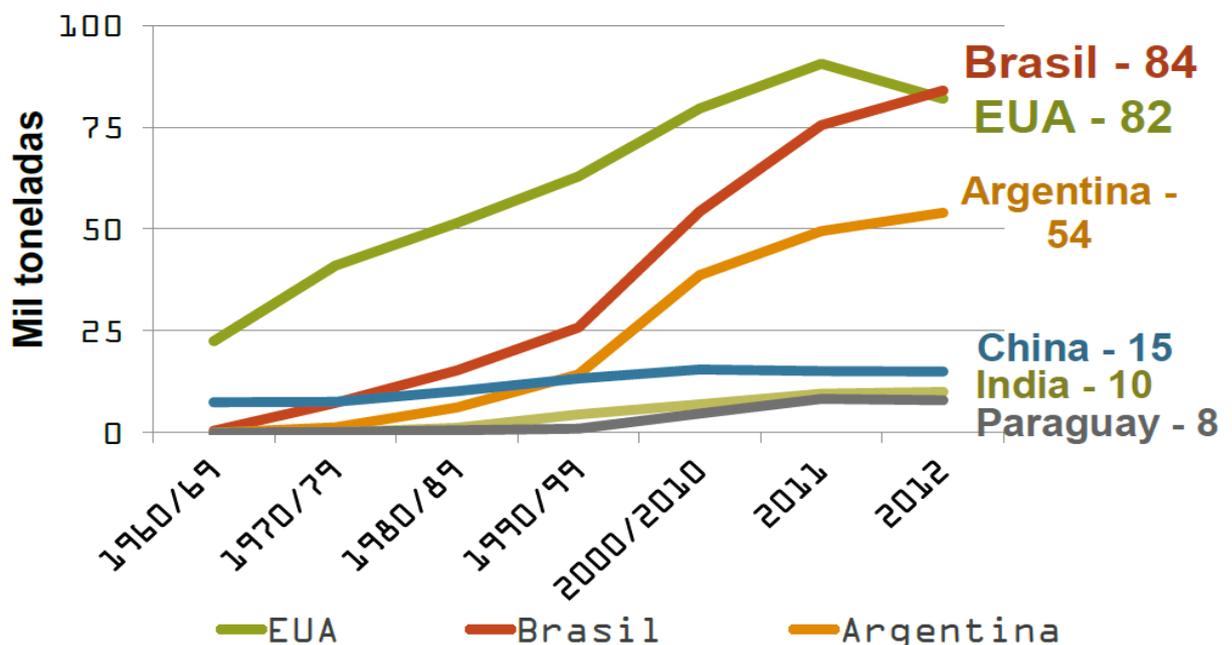
Figura 2.3 – Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional)



Fonte: Boletim (2015).

Em nível global, o Brasil é o maior produtor de soja, seguido pelos Estados Unidos. Na safra 2013/2014, foram produzidos no Brasil 89,507 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2014?, *apud* TURRA, 2014?). Segundo o Ministério da Agricultura, a soja é a cultura agrícola brasileira que mais cresceu nas últimas décadas e corresponde a 49% da área plantada em grãos no país. A Figura 2.4 ilustra a evolução da produção da soja de 1960 a 2012.

Figura 2.4 – Evolução da produção de soja por país



Fonte: EMBRAPA (2014? *apud* TURRA, 2014?).

Contudo, mesmo com os sucessivos recordes de safra para o grão de soja, o preço elevado do óleo continua sendo o principal obstáculo ao seu uso. O trabalho de Lima (2013) demonstrou que somente uma redução de 50% no preço deste óleo, com um valor original de R\$ 2,40/L, tornaria um processo convencional pela rota homogênea – a principal rota tecnológica empregada no Brasil – economicamente viável. De acordo com a Figura 1.2 da seção 1, o preço atual está em torno R\$ 1,70/L, o que torna a maioria dos projetos viáveis somente com subsídios governamentais.

O óleo de dendê – ou de palma –, embora ocupe uma posição inferior em relação as outras matérias primas, pois responde por somente 0,72% na participação das matérias-primas para produção de biodiesel, apresenta diversas vantagens que, se fossem aproveitadas, poderiam incrementar a produção do biocombustível no país (BOLETIM, 2015). A primeira delas se refere a produtividade em óleo da planta, alcança 5 *ton/ha/ano*, o que representa de 5 a 10 vezes mais que qualquer outro cultivo comercial de óleo vegetal (BIODIESELBR, 2014a). A outra vantagem se refere ao tempo de vida da planta, pois embora a palmeira comece a produzir óleo somente a partir o terceiro ano de semeadura, esta alcança uma vida econômica de 20 a 30 anos (GARCIA, 2007).

A Malásia é o maior produtor mundial do óleo de dendê, onde o desenvolvimento da agroindústria de palma tem sido significativamente marcante, o que justifica o forte desenvolvimento em pesquisa científica no intuito de sua utilização para produção de biodiesel. No Brasil, as áreas produtoras são encontradas no Pará, Amazonas, Amapá e Bahia, sendo o Pará o maior produtor e onde se concentra mais de 80% da área plantada (BIODIESELBR, 2014a).

Segundo o portal **biodieselbr.com**, o Pará possui um parque industrial composto por 10 empresas, sendo este o maior produtor brasileiro, responsável por aproximadamente 85% do total do óleo de palma produzido no Brasil. Essas empresas utilizam as seguintes etapas para o processamento dos frutos da palma para obtenção do óleo (SANTANA, 2008; BIODIESELBR, 2014a):

- Os frutos são cozidos a uma temperatura em torno de 135°C sob pressão de 2 a 3  $kgf.cm^{-2}$  (196,1 a 294,2  $kPa$ ), por aproximadamente uma hora. Essa etapa inicial tem o objetivo de eliminar as enzimas responsáveis pela degradação do fruto e pela consequente produção de ácidos graxos livres; soltar os frutos dos cachos; amolecer

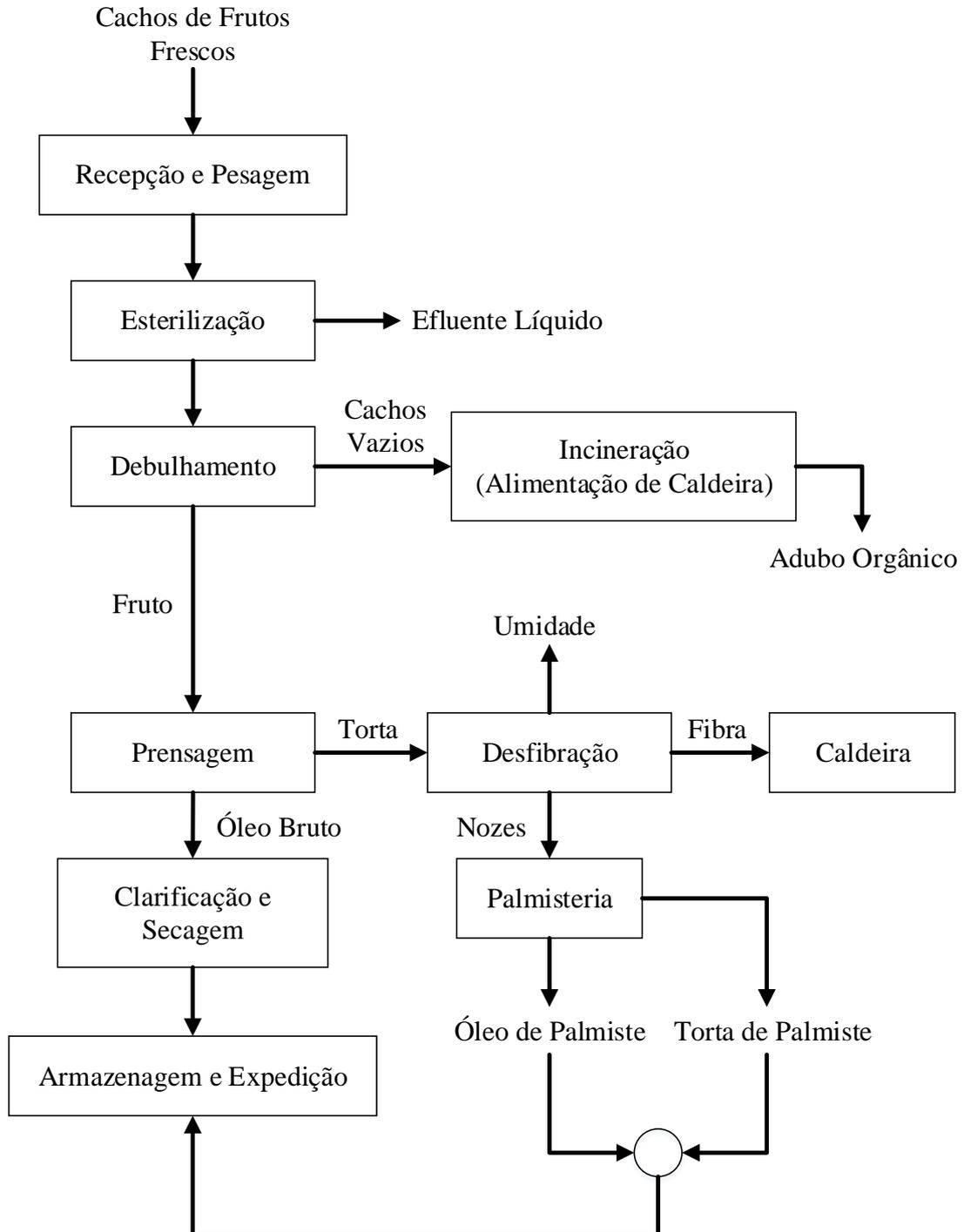
a polpa para facilitar a extração do óleo; e encolher parcialmente as amêndoas para facilitar a separação da casca;

- Após cozidos e esterilizados os frutos passam pelo debulhador, onde ocorre a separação dos cachos e frutos;
- Os frutos são direcionados para a etapa de digestão onde são continuamente umedecidos, amassados e aquecidos a uma temperatura de  $96^{\circ}\text{C}$ . O resultado dessa etapa é uma massa uniforme;
- Posteriormente, os frutos são prensados mecanicamente por uma prensa contínua para a retirada do óleo do mesocarpo carnoso. O óleo bruto obtido na prensagem é transferido para o desaerador – onde são retiradas as partículas pesadas – e depois clarificado e purificado para a remoção de umidade, sujeira e outras impurezas;
- A torta resultante deste primeiro processo de prensagem é processada no transportador onde ocorre a secagem da fibra. A fibra seca é utilizada como combustível na caldeira a vapor. As nozes são polidas para retirada do resíduo das fibras;
- A seguir são transferidas para o moinho quebrador. As amêndoas são separadas das cascas. Estas são destinadas para combustível ou matéria prima para carvão ativado;
- As amêndoas do fruto da palma são quebradas, e em seguida são laminadas. A pasta produzida na laminação é cozida e prensada. O óleo bruto desta etapa, conhecido como óleo de palmiste, passa pelo filtro prensa e a seguir é transferido para o tanque de armazenagem, extraído mecanicamente ou por solvente. A torta é retirada do filtro prensa e armazenada em sacos.

A Figura 2.5 ilustra de forma simplificada o diagrama de blocos do processo para o beneficiamento industrial dos frutos da palma e obtenção do óleo de dendê – óleo de palma.

Um aspecto importante que merece atenção é o período entre a colheita e a extração do óleo que não pode ser superior a 24 horas. Isso porque após a colheita, as enzimas presentes nos frutos levam os triglicerídeos a formarem ácidos graxos livres. A produção destes eleva a acidez do óleo e na transesterificação alcalina ocorre a reação de saponificação – descrita na seção 2.4.1 –, o que provoca dificuldades na purificação do biodiesel. Caso seja utilizada a catálise ácida, a enzimática, a ácida heterogênea ou o processo supercrítico, tal fato não representará um problema (SANTANA, 2008).

Figura 2.5 – Diagrama de bloco do processo industrial de processamento dos frutos da palma



Fonte: SUFRAMA (2003).

Segundo Lima (2013), embora a utilização dos óleos residuais no Brasil seja ainda limitada em escala industrial principalmente por questões relacionadas à deficiência no sistema de coleta e armazenamento, o aproveitamento destes óleos e gorduras saturadas seria de extrema importância, pois evitaria o lançamento destes nos esgotos domésticos, no solo e em cursos

d'água. Adicionalmente, o custo do óleo residual é muito inferior ao custo do óleo virgem, em geral 2 a 3 vezes mais barato (MORAIS *et al.*, 2010).

A grande limitação para a utilização dos óleos residuais é o teor de ácidos graxos livres, que em geral é muito superior a 0,5% *m/m*, valor estipulado máximo para que não ocorra o processo saponificação (ZHANG *et al.*, 2003a). No entanto, processos que utilizem a rota de transesterificação com metanol supercrítico podem corrigir essa limitação, visto que esta não é sensível ao teor de ácidos graxos livres, como será demonstrado na seção 2.4.3.

### 2.3.2 Álcoois

A razão álcool/óleo *m* é considerada a variável mais importante no processo de conversão de óleos vegetais a biodiesel (FERREIRA, 2007).

Estequiometricamente, a reação requer uma razão molar 3:1 de álcool para óleo ou gordura. Entretanto, tal razão estequiométrica é inadequada para se atingir altas conversões em relação ao óleo no reator, pois a reação tende para um equilíbrio termodinâmico. Portanto, é necessária a utilização de uma estratégia para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos, de acordo com o princípio de Le Chatelier (KASTEREN; NISWORO, 2007). Do ponto de vista econômico, a estratégia mais adequada consiste no uso de um excesso de álcool, em virtude de seu menor custo (WEST; POSARAC; ELLIS, 2008). Entretanto, um grande excesso de álcool deve ser evitado, pois isto dificulta a separação dos produtos uma vez que há um aumento da solubilidade da glicerina no biodiesel (LIMA, 2013).

Os álcoois mais utilizados para produção de biodiesel são o metanol (CH<sub>4</sub>O) e o etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), embora o primeiro seja o mais utilizado em escala global. Quando o metanol é utilizado, a rota é dita metílica. Quando o etanol é utilizado, diz-se que a rota é etílica.

Além de apresentar um menor risco ambiental e de toxicidade, o biodiesel produzido a partir o etanol possui um maior índice de cetano, maior lubricidade e maior calor específico. Todavia, segundo Santana (2008), a reação com etanol forma uma emulsão mais estável se comparada a reação com metanol. Também, o uso de etanol na produção de biodiesel tem alguns inconvenientes como a dificuldade de purificação dos ésteres etílicos, pois estes são mais miscíveis na glicerina (CHAVES, 2008).

Adicionalmente, a maioria das plantas no Brasil foram projetadas para produzir biodiesel via rota metílica. Estas unidades vêm trabalhando com esta rota em virtude do menor custo do metanol e a utilização de uma menor razão álcool/óleo no processo (LIMA, 2013).

Segundo Parente (2003), sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é muito mais vantajosa que a reação via etanol. A Tabela 2.3 evidencia as vantagens da rota metílica sobre a rota etílica.

Tabela 2.3 – Comparação entre as rotas metílica e etílica

Quantidades e Condições Usuais Médias Aproximadas	Rotas de Processo	
	Metílica	Etílica
Quantidade consumida de álcool por 1000 L de biodiesel (kg)	90	130
Preço médio do álcool (US\$/ton)	268.71 <sup>a</sup>	445 <sup>b</sup>
Excesso recomendado de álcool, recuperável, por destilação, após reação (%)	100	650
Temperatura recomendada de reação (°C)	60	240,8
Tempo de reação (min)	45	90

<sup>a</sup> Lee, Posarac e Ellis (2011).

<sup>b</sup> Santana *et al.* (2009).

Fonte: Parente (2003).

## 2.4 Rotas para Produção de Biodiesel

Em geral, as rotas de produção de biodiesel são classificadas no que se refere a utilização ou não de um catalisador para favorecer a reação. Quanto ao processo catalítico, estudos diversos mostram que existem pelo menos quatro rotas possíveis: a transesterificação homogênea, que pode ser básica ou ácida; a transesterificação heterogênea, com a utilização de bases ou ácidos de Lewis; a transesterificação enzimática; e a esterificação ácida (ZHANG *et al.*, 2003a; DI SERIO *et al.*, 2007; XIAO *et al.*, 2012). O único processo não catalítico reportado na literatura é o de transesterificação com metanol ou etanol supercrítico (KUSDIANA e SAKA, 2001).

### 2.4.1 Transesterificação Homogênea

A transesterificação homogênea é o processo de produção de biodiesel em que o catalisador se encontra na mesma fase da mistura reacional, de forma que o catalisador encontra-se totalmente dissolvido. Enquadra-se nesta categoria a catálise homogênea básica, que emprega uma base forte, em geral o NaOH ou KOH, e a catálise ácida, que emprega em geral o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).

A Figura 2.6 ilustra um diagrama de blocos para o processo de produção do biodiesel utilizando a rota homogênea básica, que também pode ser empregada para a rota ácida, muito embora em alguns casos a ordem de operações unitárias não seja seguida rigorosamente.

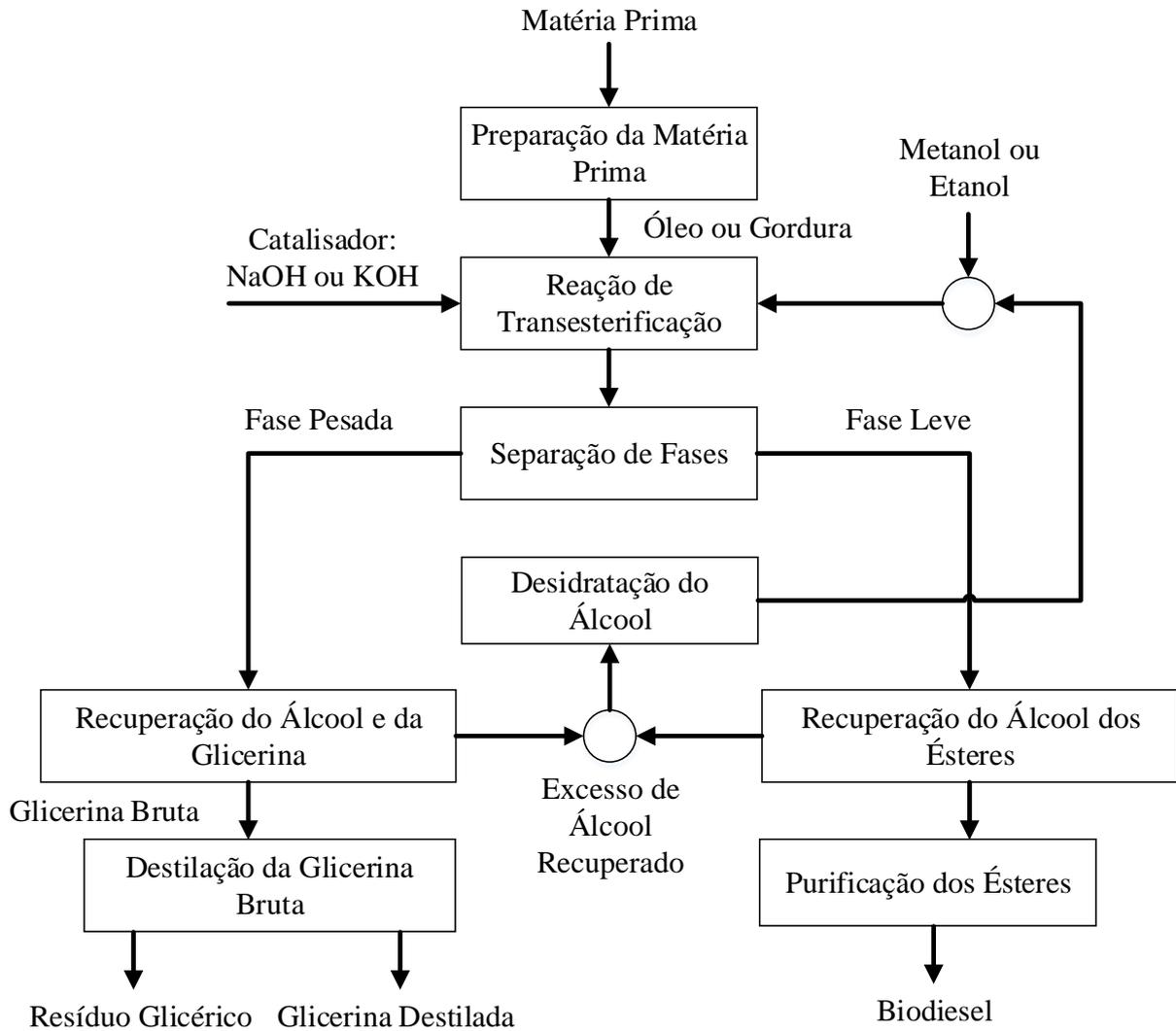
Se a transesterificação ocorrer em meio básico, a **Matéria Prima** – o óleo vegetal ou a gordura – tem que atender ao requisito mínimo de acidez, como disposto na seção 2.3.1. De acordo com Lima (2013), o alto índice de acidez nos óleos e nas gorduras pode favorecer reações de saponificação que competem com a transesterificação do óleo, consumindo o catalisador e levando a um menor rendimento de biodiesel obtido. Além disso, a água contida no óleo favorece a reação de formação de ácidos graxos por hidrólise dos triacilglicerídeos, fato este que potencializa o fenômeno da saponificação. As reações envolvidas no processo estão esquematizadas na Figura 2.7.

Todavia, se a reação ocorrer em meio ácido, o requisito de baixo teor de acidez não é necessário, pois no processo ocorre tanto a reação de transesterificação dos triglicerídeos quanto a reação de esterificação dos ácidos graxos.

Durante a **Preparação da Carga**, bombas de engrenagens são utilizadas para impelir óleos e gorduras, em virtude da elevada viscosidade destas substâncias.

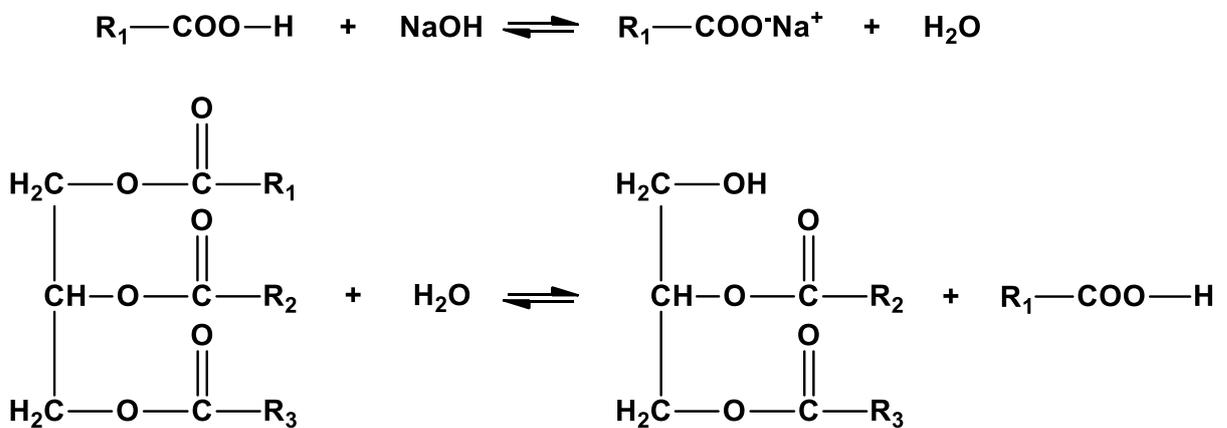
Na **Reação de Transesterificação**, com a utilização de metanol ( $CH_4O$ ) em meio básico, as condições ótimas de operação são: pressão atmosférica; aquecimento a  $60^\circ C$ ; 1% *m/m* de catalisador e razão molar álcool/óleo *m* igual a 6 (WEST; POSARAC; ELLIS, 2008). A Figura 2.8 ilustra o mecanismo de reação de transesterificação em meio básico, em que um triacilglicerídeo *TG* reage com uma molécula de álcool para produzir uma molécula de monoalquil éster e uma de diacilglicerídeo *DG*.

Figura 2.6 – Diagrama de bloco para a rota homogênea



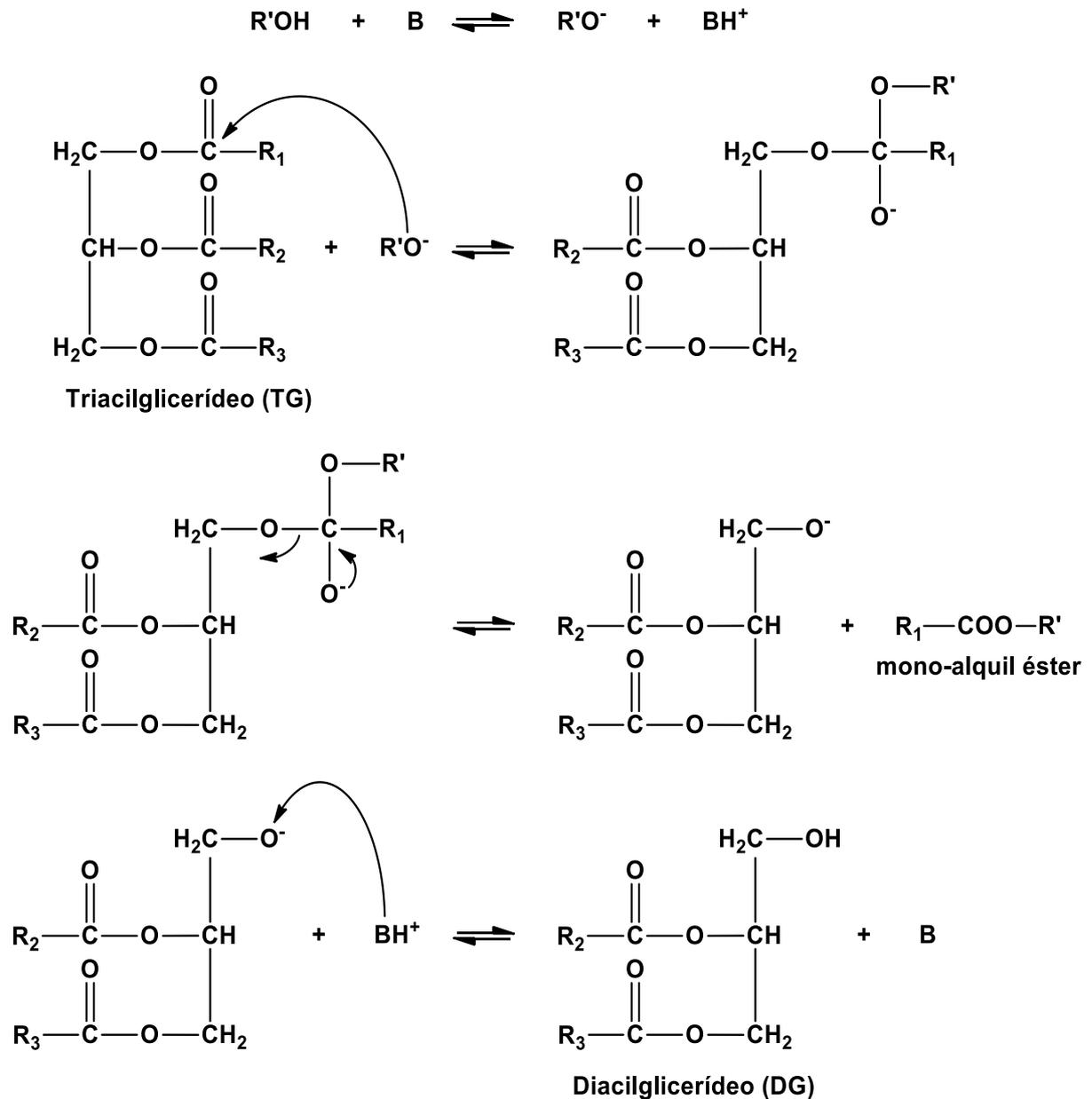
Fonte: Parente (2003).

Figura 2.7 – Reações envolvidas no processo de saponificação



Fonte: Atadashi, Aroua e Aziz (2011).

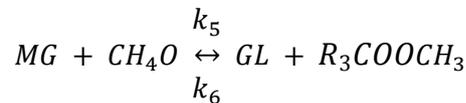
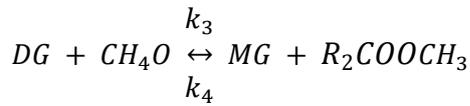
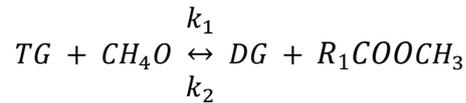
Figura 2.8 – Mecanismo de reação para a transesterificação homogênea catalisada por uma base



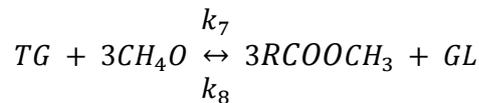
Fonte: Valle (2009).

Numa primeira etapa, um álcool reage com a base  $B$  de Brønsted-Lowry para produzir o íon alcóxido  $R'O^-$ , que atuará como agente nucleofílico que, do ponto de vista cinético, como catalisador sobre o carbono do grupo éster da molécula de triacilglicerídeo  $TG$  para ativá-la. Na etapa seguinte há a eliminação do grupo  $R_1 - COO - R'$ , que constituirá a molécula de um mono-álquil éster, constituinte do biodiesel. Na etapa final, o ácido conjugado de Brønsted-Lowry  $BH^+$  doará o íon  $H^+$  para a espécie  $TG^-$ , com a formação de uma hidroxila nesta molécula e a regeneração da base  $B$ .

Noureddini e Zhu (1997) e Narváez, Rincón e Sánchez (2007) estudaram a cinética de transesterificação do óleo de soja e do óleo de dendê, respectivamente, com metanol ( $CH_4O$ ) utilizando o NaOH como base forte para produzir o catalisador metóxido de sódio ( $CH_3ONa$ ). De acordo com os autores, o processo de transesterificação seria descrito pelas seguintes reações elementares reversíveis com cinética de segunda ordem:



E para reação global:



Em que  $TG$ ,  $DG$  e  $MG$  são os tri, di, monoacilglicerídeos, e  $GL$  a glicerol livre;  $k_1$ ,  $k_3$ ,  $k_5$  e  $k_7$  são as constantes de velocidade das reações diretas; e  $k_2$ ,  $k_4$ ,  $k_6$  e  $k_8$  as constantes de velocidade das reações inversas. Os autores utilizaram um modelo matemático para um sistema reativo em batelada, no intuito de obter os valores dos parâmetros fator pré-exponencial  $A_k$  e de energia de ativação  $E_k$  da equação de Arrhenius. A Tabela 2.4 mostra os resultados obtidos pelos autores. Com estes, é possível projetar os reatores para transesterificação dos óleos de soja ou dendê em processos industriais que utilizem o metanol e o NaOH. Esse projeto poderá ser efetuado por exemplo pelo uso de simuladores de processo que possuam modelos implementados para reatores CSTR ou PFR.

Adicionalmente, como a composição em termos de ácidos graxos para os óleos de soja e de dendê é diferente, os parâmetros cinéticos tendem a ser diferentes, mas em geral não mais que uma ordem de grandeza.

Tabela 2.4 – Parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius<sup>a</sup> obtidos por Nouredini e Zhu (1997) e Narváez *et al.* (2007)

Reações	Óleo de Soja – Nouredini e Zhu (1997)		Óleo de Dendê – Narváez, Rincón e Sánchez (2007)	
	$A_k$ ( $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E_k^b$ ( $kJ.kmol^{-1}$ )	$A_k$ ( $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E_k^c$ ( $kJ.kmol^{-1}$ )
$TG \rightarrow DG$	$6,481 \times 10^5$	54999	$9,717 \times 10^5$	56484
$DG \rightarrow TG$	$9,570 \times 10^3$	41555	$1,568 \times 10^4$	43095
$DG \rightarrow MG$	$9,703 \times 10^{10}$	83094	$1,883 \times 10^{10}$	72802
$MG \rightarrow DG$	$1,631 \times 10^8$	61250	$1,717 \times 10^8$	67781
$MG \rightarrow GL$	8,884	26865	3,000	25941
$GL \rightarrow MG$	356,4	40116	$2,667 \times 10^4$	49790

<sup>a</sup>  $k = A_k e^{-E_k/RT}$ .

<sup>a</sup> Dados convertidos do trabalho original com unidades de  $cal.mol^{-1}$ .

<sup>b</sup> Dados convertidos do trabalho original com unidades de  $kcal.mol^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Segundo Lima (2013), a reação de transesterificação também pode ser catalisada por ácido, porém esta reação é consideravelmente mais lenta do que a reação alcalina. A Figura 2.9 ilustra um mecanismo de reação para catálise ácida.

Comparando as Figuras 2.8 e 2.9, é possível notar que o mecanismo de reação para a catálise ácida é mais extenso, com maior número de etapas, o que explica a maior lentidão desta rota em comparação com a rota homogênea básica. Por exemplo, para um sistema usando óleo refinado, razão álcool/óleo  $m$  igual a 6, temperatura de  $60^\circ C$ , e 0,5%  $m/m$  de metóxido de sódio, obtém-se uma conversão de 98% em 1  $h$ . Por outro lado, utilizando 3%  $m/m$  de ácido sulfúrico, 48 e 96  $h$  são necessárias para obter uma conversão de 87,8 e 95,1%, respectivamente (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986; CANAKCI e GERPEN, 1999).

A **Separação de Fases** é realizada em geral utilizando decantadores gravitacionais, pois a glicerina é facilmente separada do biodiesel formado, constituindo assim duas fases imiscíveis, desde que não tenha ocorrido de modo significativo o fenômeno da saponificação no reator. A fase mais pesada é composta por glicerina bruta, impregnada com os excessos de álcool e com presença de água e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme o tipo de álcool originalmente empregado, e também contaminado de excesso de álcool e impurezas (PARENTE, 2003).

Figura 2.9 – Mecanismo de reação para a transesterificação homogênea catalisada por um ácido

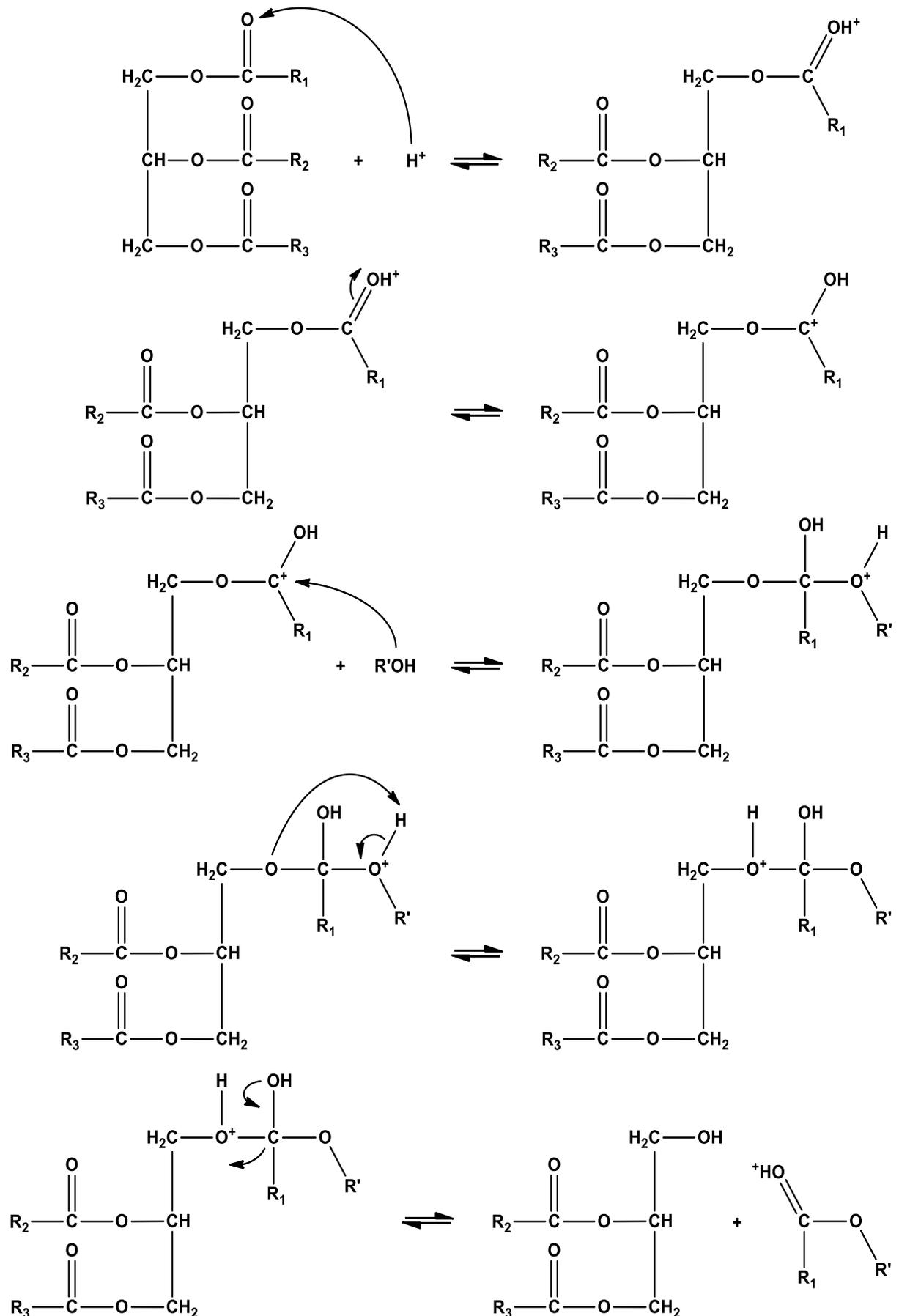
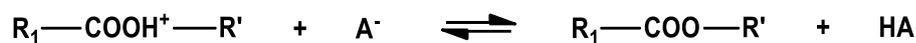


Figura 2.9 – Mecanismo de reação para a transesterificação homogênea catalisada por um ácido (continua)



Fonte: Valle (2009).

A **Recuperação do Álcool da Glicerina** é realizada por evaporação, normalmente em uma destilação flash a vácuo. A **Recuperação do Álcool dos Ésteres** é realizada da mesma forma. A **Desidratação do Álcool** é normalmente feita por uma destilação multiestágios também a vácuo. No caso da desidratação do metanol, o processo é bastante simples, visto que a volatilidade relativa entre o metanol e a água é relativamente elevada ( $\alpha_{CH_4O/H_2O} > 1$ ). No caso do etanol, o processo é mais complexo, em virtude da formação de azeótropo, em que a volatilidade relativa entre este componente e a água é igual a 1 ( $\alpha_{C_2H_6O/H_2O} = 1$ ) (PARENTE, 2003; KORETSKY, 2007). Posteriormente as correntes de álcool em excesso são recicladas para o processo juntamente com uma corrente de **make up**.

A **Purificação dos Ésteres** é realizada inicialmente pela lavagem do biodiesel com água em uma torre de extração líquido-líquido multiestágios para a retirada de catalisador, de ácidos graxos livres, de metanol e de glicerina residuais, e de sabão possivelmente formado na reação. Os resultados do trabalho Karaosmanoğlu *et al.* (1996) mostraram que a melhor forma de purificar o biodiesel seria com a utilização de água aquecida a 50°C. Posteriormente o biodiesel é desumidificado a vácuo para retirada de água de modo a atender as especificações técnicas. Já a purificação da glicerina é realizada normalmente por destilação, flash ou multiestágios, para a retirada de metanol, de água e de outras impurezas (LIMA, 2013).

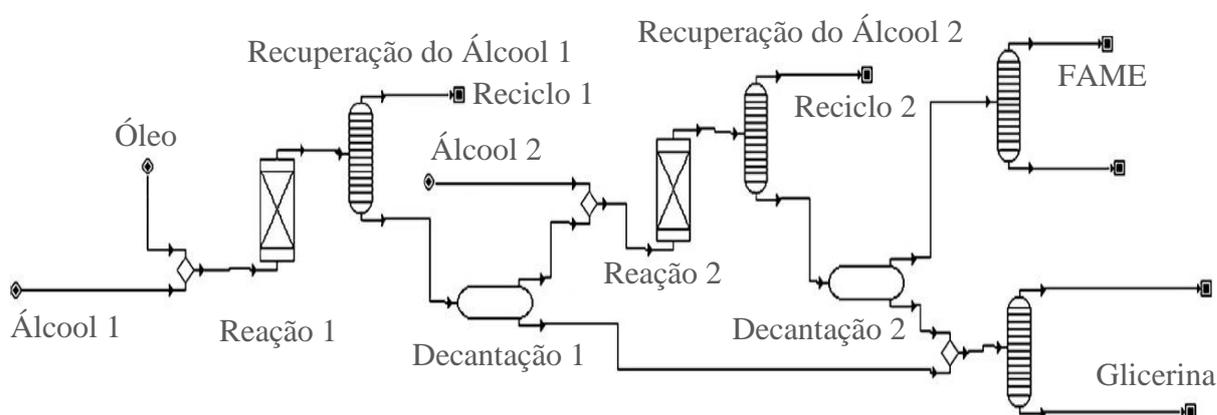
#### 2.4.2 Transesterificação Heterogênea

O processo heterogêneo, ou rota heterogênea, tem-se destacado no cenário científico ao longo dos anos, pois é consideravelmente mais simples que a rota homogênea, de modo que algumas etapas de purificação do biodiesel ilustradas na Figura 2.6 são praticamente eliminadas. A Figura 2.10 esquematiza um fluxograma de processo proposto por Marchetti, Miguel e Errazu (2008) para um processo heterogêneo utilizando metanol.

Óleo e metanol, na corrente Álcool 1, são misturados e alimentados em um reator leito fixo, em que o catalisador, segundo os autores, poderia ser uma resina ácida ou básica, ou

uma enzima imobilizada. Posteriormente, o efluente do reator alimenta uma coluna de destilação, em que a maior parte do álcool é recuperado para servir como corrente de reciclo – Reciclo 2. O produto de fundo da coluna alimenta um decantador, onde ocorre a separação da glicerina e do biodiesel em duas fases. A fase superior, constituída de ésteres e de óleo não consumido na primeira etapa, é novamente misturada com uma corrente de metanol e alimentada em um segundo reator.

Figura 2.10 – Fluxograma proposto para um processo heterogêneo



Fonte: Marchetti, Miguel e Errazu (2008).

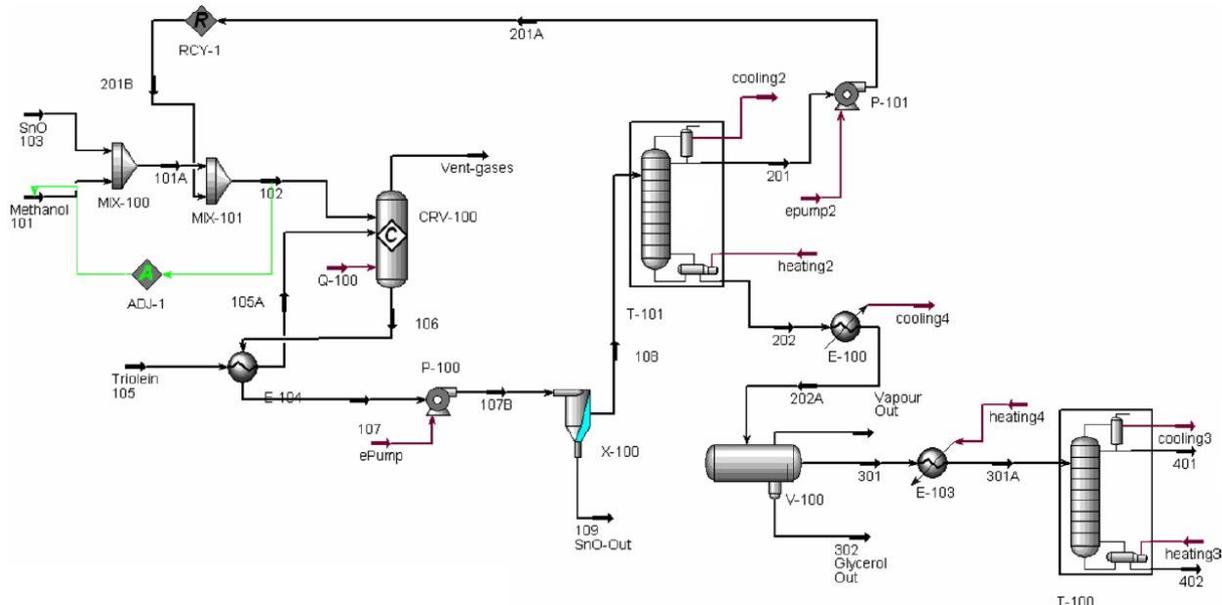
O efluente deste segundo reator é enviado para uma segunda coluna de destilação para recuperar o metanol em excesso. O produto de fundo desta segunda coluna alimenta um segundo decantador para separar o biodiesel e a glicerina. A segunda fase superior de decantação alimenta uma coluna de destilação para purificar o biodiesel pela retirada de componentes não reagidos do óleo e pequenas quantidades de glicerina. As duas fases inferiores dos dois decantadores são finalmente destiladas para obter uma corrente glicerina com elevada pureza.

Comparando os processos descritos pelas Figura 2.6 e 2.10, observa-se que o processo que utiliza a rota heterogênea é mais simples em comparação com o que faz uso da rota homogênea, e esta simplicidade caracteriza um menor capital total de investimento da planta (WEST; POSARAC; ELLIS, 2008). Adicionalmente, segundo Di Serio *et al.* (2008), como custo de processo também influencia no custo final do biodiesel, uma planta de menor porte como no caso da rota heterogênea poderia contribuir para reduzir os custos de operação. Ainda segundo o mesmo autor, a glicerina obtida seria mais pura, com pelo menos 98% *m/m*

e consequentemente com um valor agregado maior, o que compensaria parte dos custos variáveis de produção, como citado na seção 1.

West, Posarac e Ellis (2008) propuseram um modelo de processo no software Aspen HYSYS 3.2 com o uso do catalisador heterogêneo óxido de estanho ( $\text{SnO}$ ) para transesterificação de óleo residual, também citado na seção 1. A Figura 2.11 mostra um fluxograma de processo para simulação.

Figura 2.11 – Fluxograma de processo para a transesterificação heterogênea do óleo residual



Fonte: West, Posarac e Ellis (2008).

Uma corrente de metanol foi misturada com o catalisador  $\text{SnO}$ , resultando na corrente 101A que alimenta o reator de conversão CRV-100 operado a pressão de  $101,3 \text{ kPa}$ , aquecido a temperatura de  $60^\circ\text{C}$  e com uma razão álcool/óleo  $m$  igual a 4,5. A corrente 106 do reator foi refrigerada com o uso do trocador de calor caso e tubos E-104, ao mesmo tempo em que aqueceu a corrente Triolein 105, utilizada para representar o óleo residual. A corrente 107 foi bombeada até o hidrociclone X-100, onde o catalisador gasto foi recuperado. Posteriormente, a corrente 108 alimentou a coluna de destilação T-100, operada a vácuo para recuperar e reciclar o álcool em excesso para alimentação.

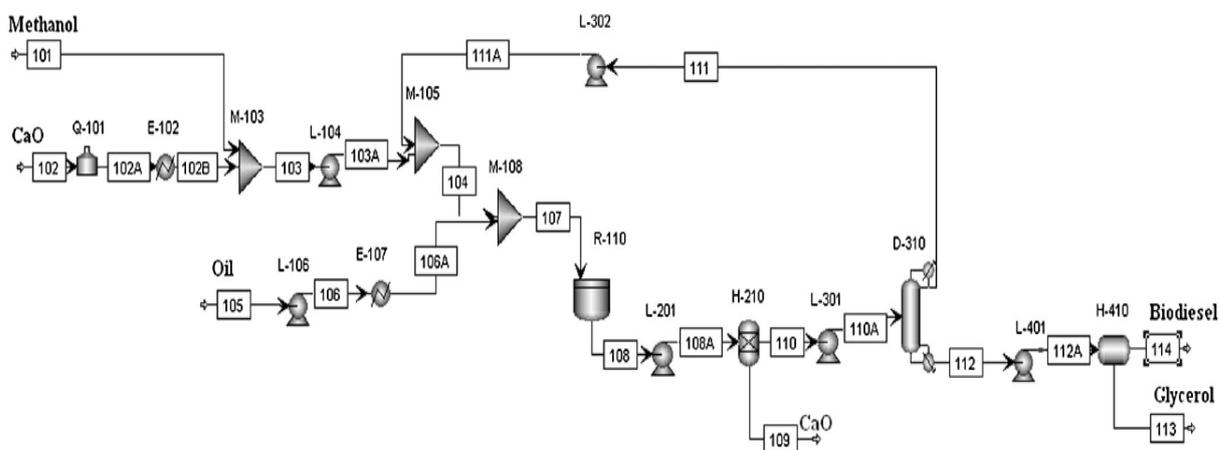
O produto de fundo da coluna – corrente 202 – foi refrigerado no trocador de calor E-100 e enviado para um decantador gravitacional para separar o biodiesel e a glicerina em duas fases. A fase superior foi aquecida e enviada para a coluna de destilação a vácuo para obter

uma corrente de topo, com teor de 99,97%  $m/m$  em metil-oleato, que constituiu a corrente de biodiesel. A glicerina como fase inferior do decantador, foi obtida com pureza de 98,65%  $m/m$ .

Entretanto, o modelo proposto teve o inconveniente de utilizar um reator de conversão no processo, um módulo de cálculo contido na maioria dos simuladores de processo, sendo utilizado somente como uma primeira aproximação em cálculos de projeto. Essa aproximação não permite, portanto, o dimensionamento real do reator. Em simulações de processo mais realísticas, reatores do CSTR, PFR ou PBR devem ser utilizados. No entanto, o uso destes reatores requer obrigatoriamente a disponibilidade de dados cinéticos das reações de interesse.

Tasić, Stamenković e Veljković (2014) propuseram um modelo no software Aspen PLUS 7.3 para o processo de transesterificação do óleo de girassol com o uso de óxido de cálcio (CaO) como catalisador heterogêneo, com dados cinéticos previamente conhecidos em um reator CSTR. A Figura 2.12 esquematiza um fluxograma de processo para simulação.

Figura 2.12 – Fluxograma de processo para a transesterificação heterogênea do óleo de girassol



Fonte: Tasić, Stamenković e Veljković (2014).

Uma corrente de catalisador CaO – corrente 102 –, foi calcinada a  $550^{\circ}\text{C}$  no forno Q-101 para ativar o catalisador, transformando qualquer carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) presente em CaO. Esta corrente foi posteriormente arrefecida no trocador de calor E-102 e misturada com uma corrente de metanol – corrente 101 – para ser combinada no mixer estático M-108 com uma corrente de óleo – corrente 106A – previamente aquecida no trocador E-107. A mistura foi utilizada como alimentação do reator R-110 operado a pressão de  $100\text{ kPa}$ , aquecido  $60^{\circ}\text{C}$  e com uma razão álcool/óleo  $m$  igual a 6. O efluente do reator – corrente 108 – foi

bombeado e enviado para um hidrociclone H-210 para retirar o CaO. A corrente 110 foi novamente bombeada e enviada a uma coluna de destilação para recuperar e reciclar o metanol em excesso.

O produto de fundo da coluna – corrente 112 – foi bombeado e enviado para um decantador com a finalidade de separar o biodiesel e a glicerina em duas fases. A fase superior foi retirada com um teor de 100%  $m/m$  em metil-oleato, que constituiu a corrente de biodiesel. A glicerina, como fase inferior do decantador, foi obtida com pureza de 99,9%  $m/m$ .

Neste caso, os autores utilizaram o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, com valores dos parâmetros previamente conhecidos. Este procedimento permitiu o uso do modelo de reator continuamente agitado, com volume calculado em  $1,52 \text{ m}^3$  ( $D_V = 0,76 \text{ m}$  e  $L = 3,35 \text{ m}$ ).

Na literatura, existem poucos trabalhos publicados sobre simulações de plantas de processo usando a rota heterogênea na produção de biodiesel. Esse número se deve muito provavelmente à pequena quantidade de publicações que apresentam dados referentes a catalisadores novos sintetizados. Existe uma profusão de trabalhos que reportam a síntese de novos catalisadores, com obtenção de propriedades texturais e de dados de conversão para diferentes óleos (DI SERIO *et al.*, 2008; ARANSIOLA *et al.*, 2014). No entanto, sem dados cinéticos disponíveis, o projeto de unidades industriais que utilizem a rota heterogênea torna-se inviável tecnicamente.

Nesse contexto, os trabalhos de Xiao *et al.* (2010) e de Xiao *et al.* (2012), são uma exceção, pois reportam dados cinéticos experimentais para a transesterificação do óleo de dendê com metanol utilizando o catalisador heterogêneo hidrotalcita KF/Ca – Mg – Al. Além disso, os autores publicaram dados referentes ao comportamento de um reator experimental utilizado por eles para efetuar os experimentos de transesterificação e resultados da modelagem do reator.

No primeiro trabalho dos autores supracitados, os dados cinéticos foram levantados em função da temperatura para o modelo cinético de Eley-Rideal representado pela seguinte equação:

$$r = \frac{k \left( C_A C_B - \frac{1}{K_{eq}} \frac{C_C^3 C_D}{C_B^2} \right)}{1 + K_B C_B + K_C C_C} \quad (1)$$

Em que  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  e  $C_D$  são as concentrações molares de óleo, metanol, glicerol e biodiesel, respectivamente, em  $kmol.m^{-3}$ ;  $k$  a constante de velocidade para a reação direta, em  $m^6.kmol^{-1}.kg\ cat.s^{-1}$ ;  $K_{eq}$  a constante de equilíbrio; e  $K_B$  e  $K_C$  as constantes de equilíbrio de adsorção na superfície do catalisador para o metanol e o glicerol, respectivamente, em  $m^3.kmol^{-1}$ . Esse modelo leva em consideração que a reação ocorre entre o triacilglicerídeo presente na fase fluida no poro do catalisador e o metanol adsorvido na superfície do mesmo (FOGLER, 2012). A Tabela 2.5 mostra os resultados para os valores dos parâmetros cinéticos e das constantes de equilíbrio em função da temperatura.

Tabela 2.5 – Parâmetro cinéticos a diferentes temperaturas

$T (K)$	$k (L^2.mol^{-1}.g^{-1}.min^{-1})$	$K_{eq}$	$K_B (L.mol^{-1})$	$K_C (L.mol^{-1})$
333	0,00112	0,220	0,52	1,04
328	0,00045	0,140	0,82	1,84
325	0,00026	0,080	0,90	2,94
318	0,00014	0,064	1,03	3,65
313	0,00008	0,043	1,35	4,34

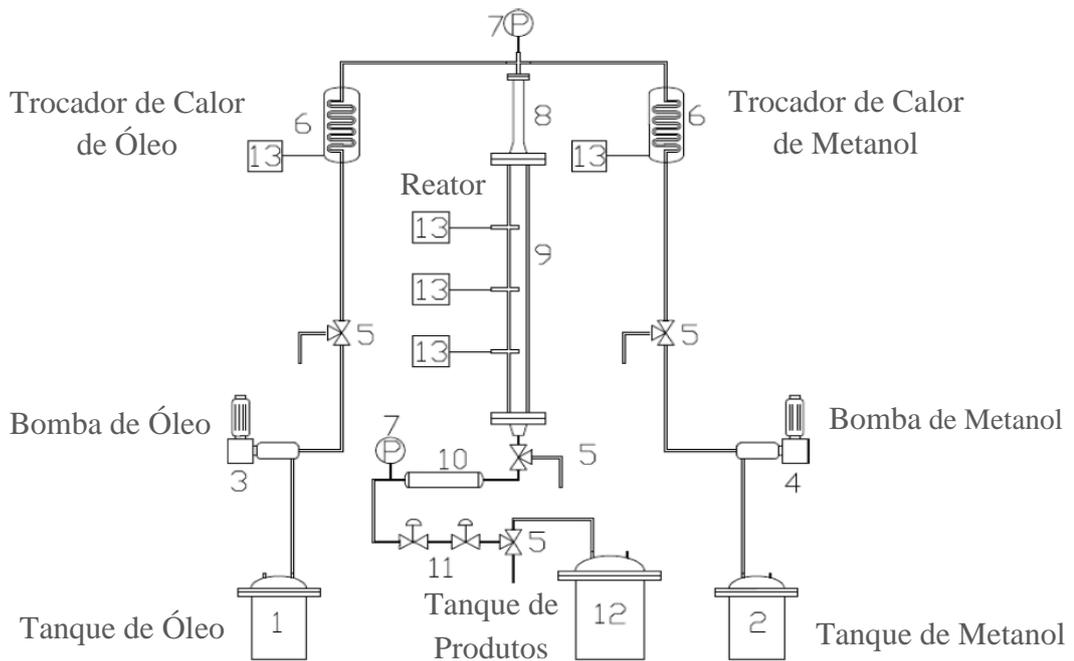
Fonte: Xiao *et al.* (2010).

No segundo trabalho, os autores realizaram experimentos para um reator em leito fixo, ilustrado na Figura 2.13.

Correntes de óleo de dendê e metanol foram impelidas em bombas de deslocamento positivo do tipo pistão. Posteriormente foram aquecidas em trocadores de calor até a temperatura de reação e misturadas para formarem a corrente 8. A mistura resultante alimentou o reator em leito fixo, construído em aço-inox 304, e os produtos foram coletados e analisados por cromatografia gasosa (GC).

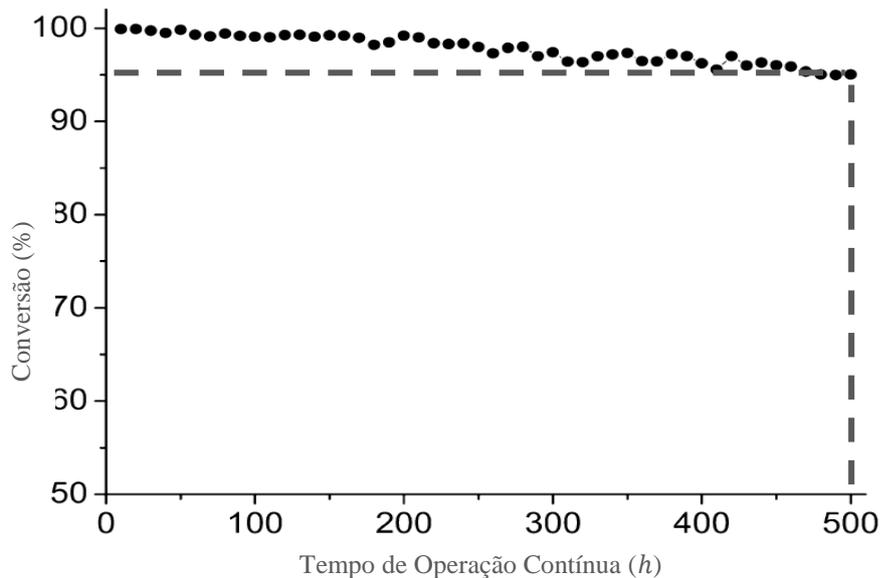
Além dos testes de reação, os autores realizaram testes de resistência do catalisador em relação a desativação, no intuito de levantar a influência desta na conversão do óleo por um período de 500 h ( $\approx 21$  dias). Durante o período de teste, a conversão em óleo utilizando o mesmo leito decresceu em 5%, de forma que o catalisador se manteve estável, com conversão superior ou igual a 95%. A Figura 2.14 ilustra os resultados obtidos para esse teste.

Figura 2.13 – Sistema experimental para reações de transesterificação do óleo de dendê em leito fixo



Fonte: Xiao *et al.* (2012).

Figura 2.14 – Resultados para o teste de resistência do catalisador para a desativação

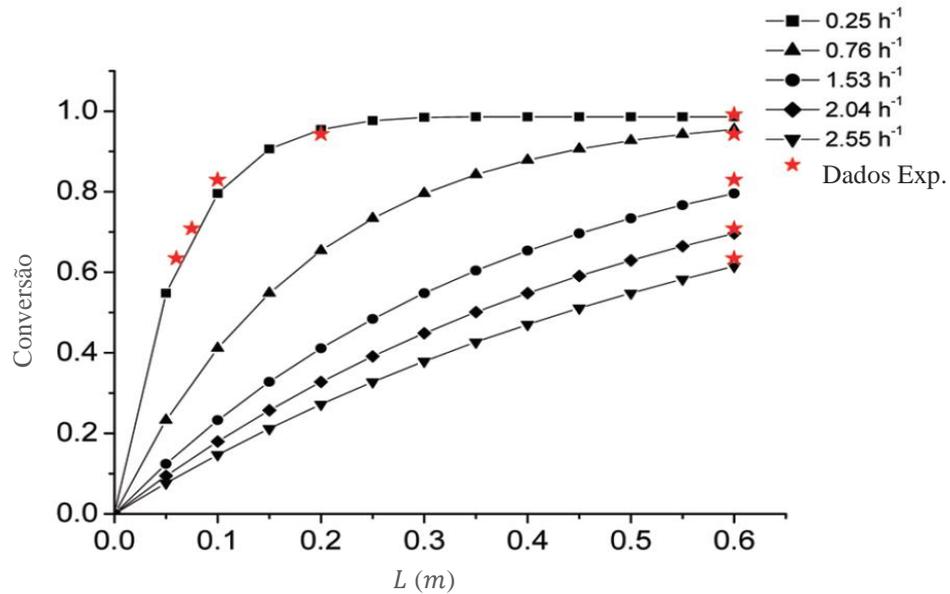


Fonte: Xiao *et al.* (2012).

Os autores desenvolveram um modelo matemático que levou em consideração a transferência de massa inter e inraparticular e o modelo cinético de Eley-Rideal. As Figuras

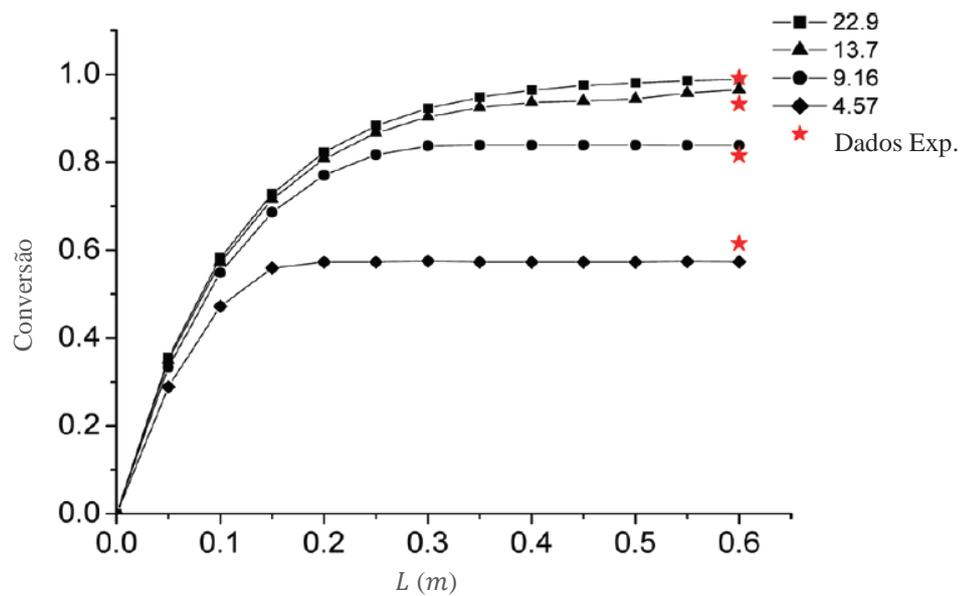
2.15 a 2.17 ilustram os resultados experimentais dos testes de reação e os resultados da simulação numérica do modelo, em que  $LHSV$  é a **Velocidade Espacial Horária de Líquido**, igual ao inverso do tempo espacial  $\tau$  em relação a alimentação a  $60^\circ F$  (FOGLER, 2012).

Figura 2.15 – Variação do  $LHSV$ .  $T = 343 K$  e  $m = 22,73$



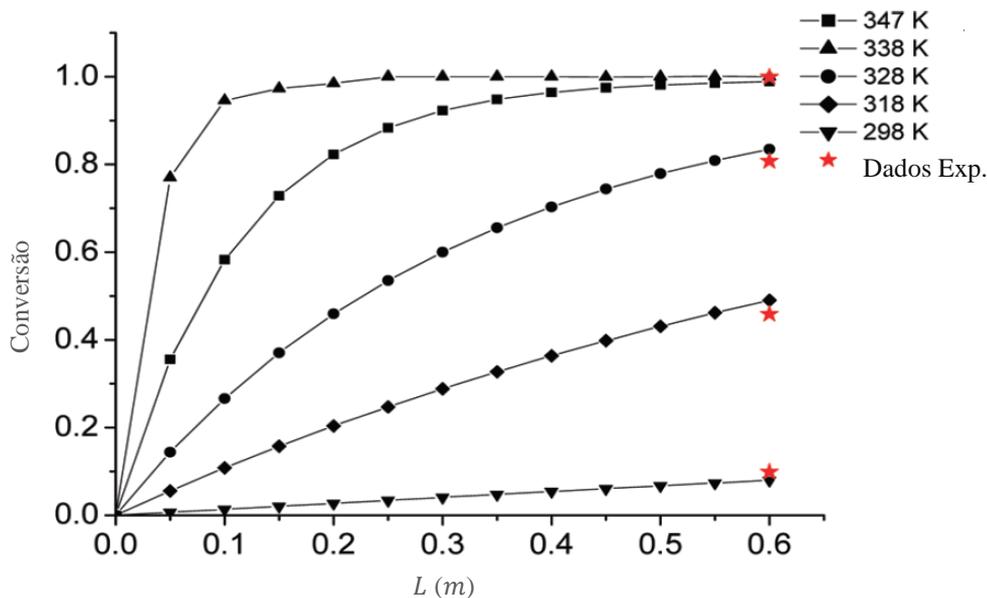
Fonte: Xiao *et al.* (2012).

Figura 2.16 – Variação da razão álcool/óleo  $m$ .  $LHSV = 0,25 h^{-1}$  e  $T = 338 K$



Fonte: Xiao *et al.* (2012).

Figura 2.17 – Variação da temperatura  $T$ .  $LHSV = 0,25 h^{-1}$  e  $m = 22,73$



Fonte: Xiao *et al.* (2012).

Com estes resultados, os autores reportaram que as condições otimizadas para reação foram as seguintes:  $LHSV = 0,76-0,25 h^{-1}$ ; razão álcool/óleo  $m$  de 9,16-13,7 e temperatura de 338-347 K.

### 2.4.3 Transesterificação com Metanol Supercrítico

Neste processo, metanol em condições de temperatura e pressão acima do seu ponto crítico ( $T_c = 239^\circ C$ ,  $P_c = 8,09 MPa$ ) é posto para reagir com o óleo ou com a gordura. A grande vantagem desta rota é a não utilização de um catalisador para diminuir a energia de ativação da reação, permitindo a obtenção de um biodiesel com elevada pureza, o que exclui completamente as etapas de purificação comumente utilizadas na rota homogênea. Outra importante vantagem refere-se a tolerância que a rota supercrítica tem no que se refere a presença de ácidos graxos livres e de água nos óleos ou nas gorduras. Os ácidos graxos livres são esterificados na presença do álcool em condições supercríticas (JOELIANINGSIH *et al.*, 2008). Esse fato torna possível a aplicação direta de óleos residuais para produção de biodiesel.

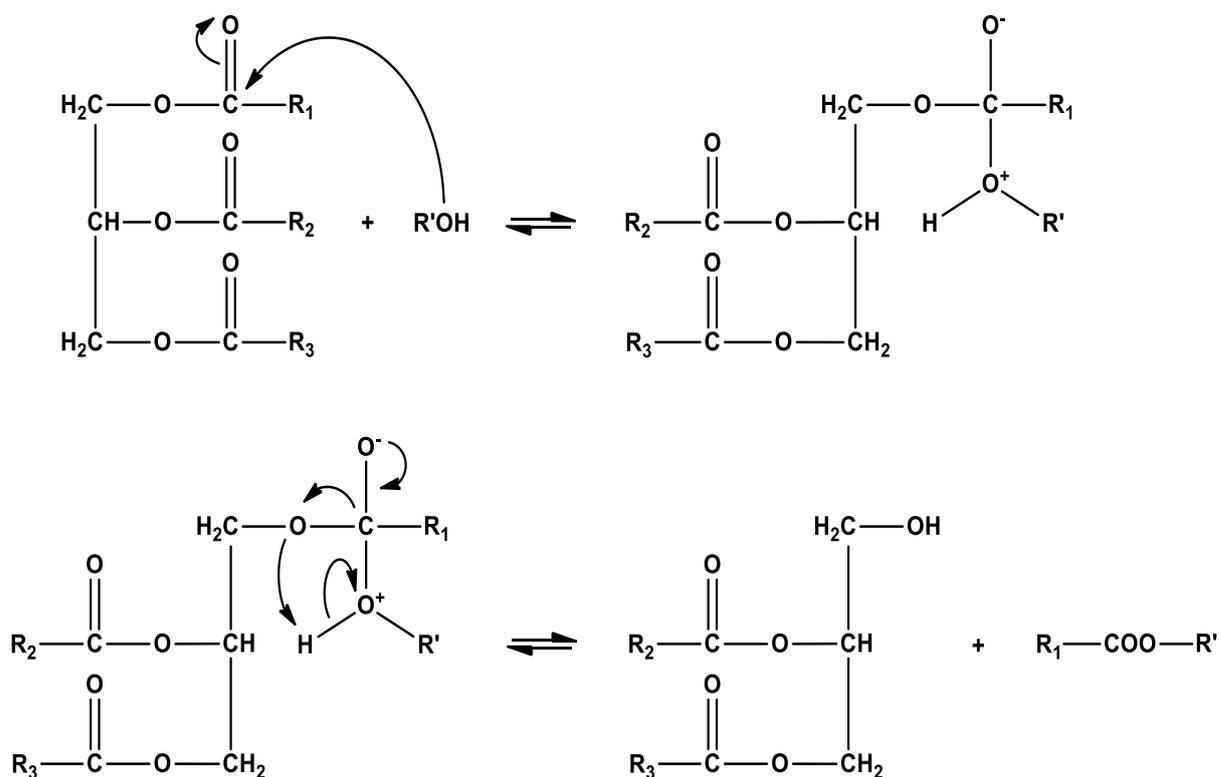
A Tabela 2.6, construída com base nos trabalhos de van Kasteren e Nisworo (2007) e de Lim *et al.* (2009), compara os requisitos dos processos de transesterificação supercrítica e de transesterificação alcalina. A Figura 2.18 ilustra o mecanismo de reação para a transesterificação supercrítica.

Tabela 2.6 – Requisitos das rotas de transesterificação supercrítica e alcalina

Propriedades	Supercrítico	Alcalino
Presença de catalisador	Não	Sim
Tempo	<i>s – min</i>	<i>min – h</i>
Temperatura (°C)	200-300/ <sup>a</sup> (200-400)	50-80
Pressão ( <i>bar</i> )	100-200/ <sup>a</sup> (200-400)	1
Sensibilidade ao teor de ácidos graxos livres	Não	Sim
Sensibilidade ao teor de água	Não	Sim
Pré-tratamento	Não	Sim
Remoção de catalisador	Não	Sim
Remoção de sabão	Não	Sim

Fonte: Lima (2013).

Figura 2.18 – Mecanismo de reação para a transesterificação supercrítica



Fonte: Valle (2009).

No caso, a molécula do álcool ataca diretamente o átomo da carbonila dos tri, di e monoacilglicerídeos (LIMA, 2013). Esse caminho de reação é bem mais simples do que as rotas

homogêneas, o que garante um tempo de reação curto, da ordem de segundos a minutos, como demonstrado na Tabela 2.6.

Kusdiana e Saka (2001) propuseram um modelo cinético de primeira ordem para o processo, onde a Tabela 2.7 mostra os dados experimentais para a constante de velocidade  $k$  como função da temperatura e da pressão de operação no sistema reacional.

Tabela 2.7 – Constantes de velocidade  $k$  em função da temperatura e da pressão

Condições de Reação		$k$ ( $s^{-1}$ )
Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Pressão (MPa)	
200	7	0,0002
230	9	0,0003
270	12	0,0007
300	14	0,0071
350	19	0,0178
385	65	0,0249
431	90	0,0503
487	105	0,0803

Fonte: Kusdiana e Saka (2001).

Entretanto, as principais desvantagens deste processo são justamente as condições severas de temperatura e de pressão utilizadas, de modo que o processo demanda equipamentos com elevado custo de instalação de operação.

## 2.5 Avaliação Econômica da Produção de Biodiesel

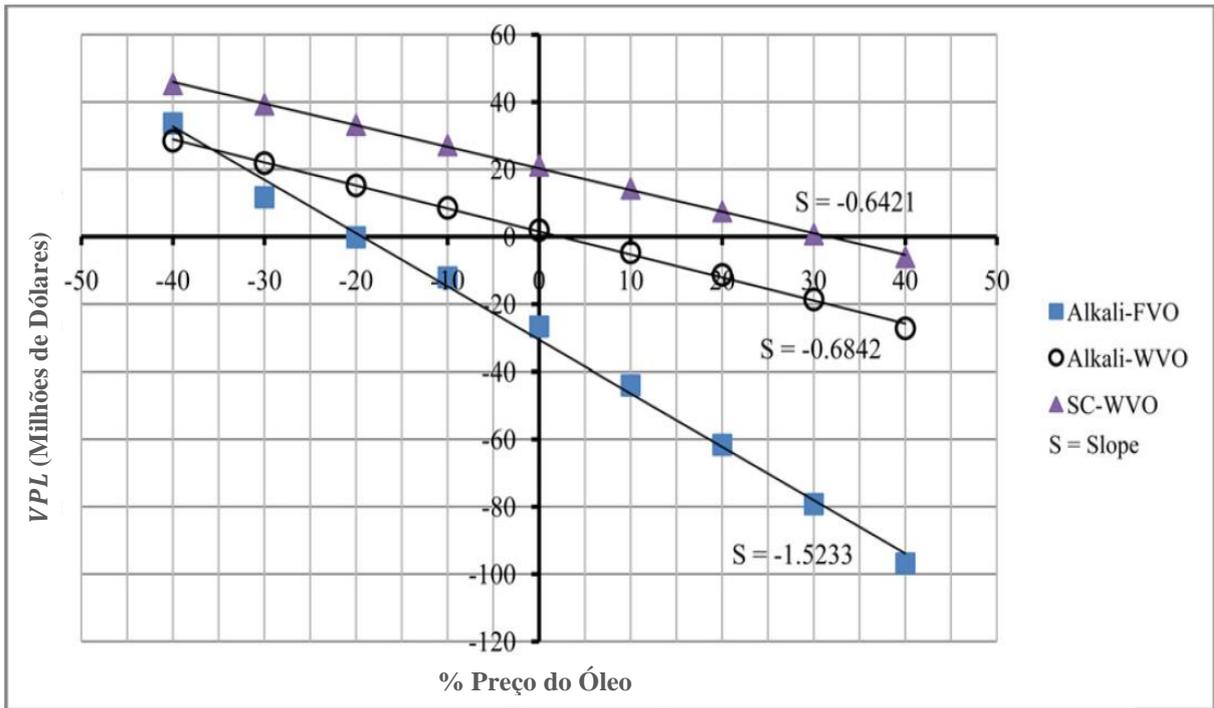
Um dos primeiros trabalhos a reportar dados econômicos para a produção de biodiesel foi publicado por Zhang *et al.* (2003b). Os autores realizaram uma análise de custo de quatro plantas com capacidade de 8000 *ton/ano* de biodiesel em quatro rotas distintas: transesterificação alcalina com NaOH de óleo fresco com metanol (processo I); transesterificação alcalina com NaOH de óleo residual pré-tratado por esterificação ácida com  $H_2SO_4$  até um teor de 0,5% *m/m* de ácidos graxos livres e com o uso de metanol (processo II); transesterificação ácida com  $H_2SO_4$  de óleo residual com metanol (processo III); e a transesterificação ácida com  $H_2SO_4$  de óleo residual com metanol utilizando extração com hexano ( $C_2H_6$ ) (processo IV).

Os processos analisados pelos autores apresentaram lucros anuais após impostos e taxas de retorno de investimento negativas, iguais a - 85,27%, - 51,18%, - 15,63% e - 21,48%, respectivamente. As análises de sensibilidade sobre os processos mostraram que a capacidade da planta, os preços dos óleos e do biodiesel foram os principais fatores que impactaram sobre a viabilidade econômica.

West, Posarac e Ellis (2008) analisaram o custo de produção de biodiesel de quatro plantas com capacidade de 8000 *ton/ano* utilizando óleo residual e as seguintes rotas: transesterificação alcalina com NaOH de óleo residual pré-tratado por esterificação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e com o uso de metanol; transesterificação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de óleo residual com metanol; transesterificação de óleo residual com metanol e uso de um catalisador heterogêneo ácido; e a transesterificação de óleo residual com metanol supercrítico. A planta que obteve maior viabilidade econômica foi a de transesterificação heterogênea utilizando óleo residual, com taxa de retorno após impostos de 58,76%. Para os outros processos, as taxas foram negativas, com valores iguais a - 22,2%, - 8,71% e - 0,90% para a primeira, segunda e quarta planta, respectivamente.

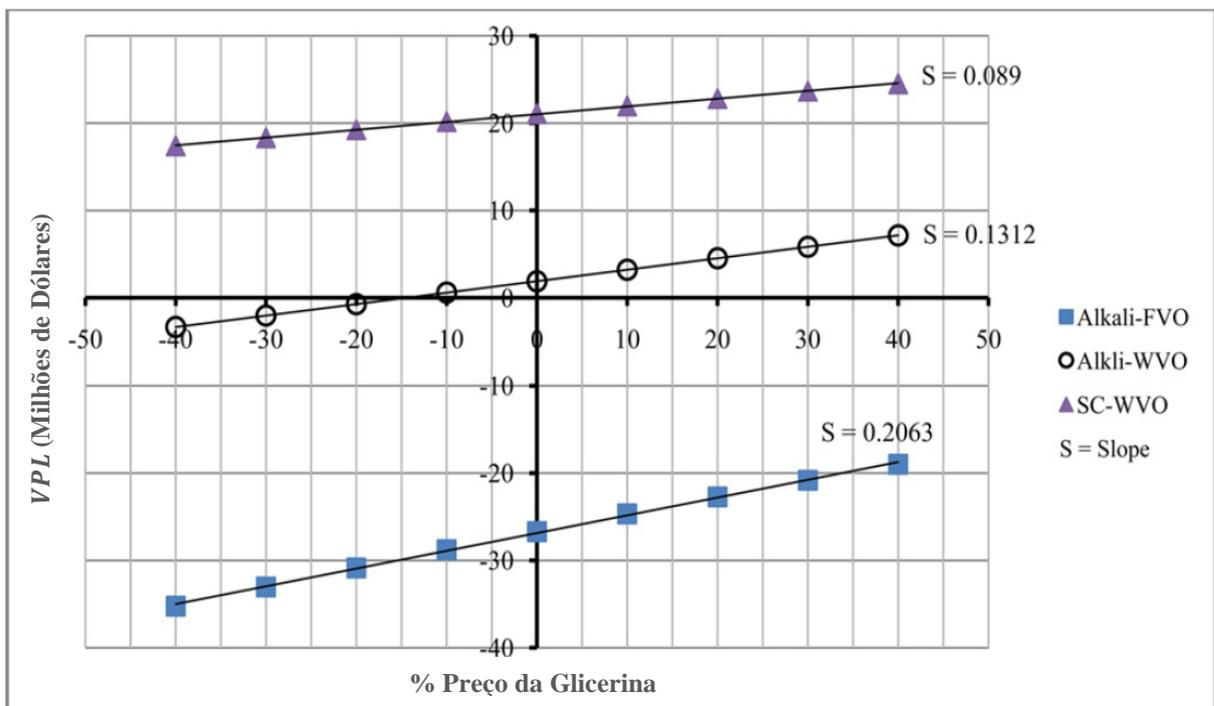
Lee, Posarac e Ellis (2011) estudaram a viabilidade econômica de três plantas com capacidade de 40000 *ton/ano* utilizando as seguintes rotas: transesterificação alcalina com NaOH de óleo de canola fresco com metanol (Alkali-FVO); transesterificação alcalina com NaOH de óleo residual pré-tratado por esterificação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e com o uso de metanol (Alkali-WVO); e a transesterificação de óleo residual de canola com metanol supercrítico (SC-WVO). Neste trabalho, a planta SC-WVO foi a que apresentou os índices econômicos Taxa Interna de Retorno (*TIR*) e Valor Presente Líquido (*VPL*) com os melhores valores, iguais 49,6% e US\$ 21.086 milhões de dólares, respectivamente. O segundo melhor projeto em relação à *TIR* e o *VPL* foi o da planta Alkali-FVO, com índices iguais a 22,4% e 1,9 milhões de dólares. Os autores concluíram que o preço do óleo corresponde a aproximadamente 84, 64 e 76% dos custos de manufatura ou de produção. Também realizaram análises de sensibilidade para os preços do óleo, do glicerol e do biodiesel sobre o *VPL*. As Figura 2.19 a 2.21 ilustram os resultados obtidos.

Figura 2.19 – Influência do preço do óleo



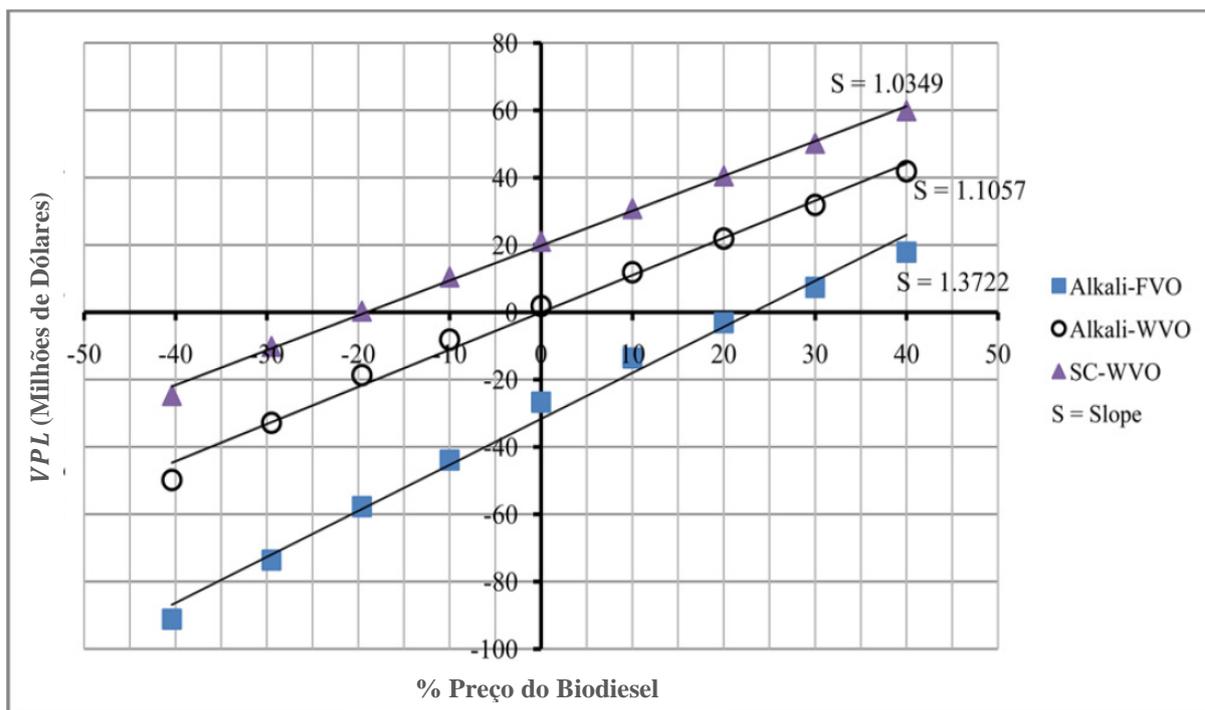
Fonte: Lee, Posarac e Ellis (2011).

Figura 2.20 – Influência do preço da glicerina



Fonte: Lee, Posarac e Ellis (2011).

Figura 2.21 – Influência do preço do biodiesel



Fonte: Lee, Posarac e Ellis (2011).

Lima (2013) projetou e analisou a viabilidade econômica de três plantas pela seguintes rotas transesterificação: alcalina convencional com o uso de NaOH para o processamento de óleo fresco (P-01); alcalina com o uso de NaOH e de óleo residual pré-tratado por destilação a vácuo (P-02); e supercrítica de óleo residual (P-03). Os valores para o capital total investido, calculados pelo método do fator individual de Guthrie, foram 14, 16,4 e 20 milhões de reais para as plantas P-01, P-02 e P-03, respectivamente. A análise dos índices econômicos *TIR* e *VPL* indicou que a unidade P-03 seria a mais rentável, com valores de 36% e R\$ 13,79 milhões de reais. As outras unidades apresentaram índices negativos. Análises de sensibilidade foram realizadas pela variação do preço do óleo, do biodiesel e do glicerol sobre a *TIR* e o *VPL*. No caso de P-01, somente uma redução de 50% faria com que essa planta fosse economicamente viável, com mencionado na seção 2.3.1.

### 3 MODELOS E MÉTODOS

#### 3.1 Simulação do Processo

A simulação do processo foi realizada com a utilização do software licenciado Aspen HYSYS 7.3 ®. Os componentes químicos metanol (CH<sub>4</sub>O), glicerol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) e palmitato de metila (C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>) – para representar o biodiesel – foram selecionados pelo **Simulation Basis Environment** do software. O óleo de dendê não constava na base de dados, entretanto este foi representado como um pseudocomponente do triglicerídeo tripalmitina (C<sub>51</sub>H<sub>98</sub>O<sub>6</sub>). O pseudocomponente foi construído e suas propriedades termodinâmicas foram calculadas através do Método de Twu do Aspen HYSYS 7.3 (ASPEN HYSYS, 2011). Os dados de entrada para os cálculos foram a massa molar da tripalmitina  $M$  e a temperatura de ebulição normal  $T_b$ , sendo este último obtido do trabalho de Lee, Posarac e Ellis (2011). As propriedades de todos os componentes estão listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades dos componentes utilizados na simulação

Propriedades	Componentes			
	Metanol <sup>a</sup>	Glicerol <sup>a</sup>	Palmitato de Metila <sup>a</sup>	Tripalmitina
$M$ (kg.kmol <sup>-1</sup> )	32,04	92,10	270,45	807,33
$T_b$ (°C)	64,65	288,9	326,15	409,3 <sup>b</sup>
$T_c$ (°C)	239,4	451,9	489,85	581,0 <sup>c</sup>
$P_c$ (kPa)	7376	6670	1650	1226 <sup>c</sup>
$V_c$ (m <sup>3</sup> .kmol <sup>-1</sup> )	0,127	0,255	0,837	1,238 <sup>c</sup>
$\omega$	0,557	1,508	0,924	0,897 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Propriedades do banco de dados do Aspen HYSYS 7.3.

<sup>b</sup> Obtido do trabalho de Lee, Posarac e Ellis (2011).

<sup>c</sup> Obtidos pelo Método de Twu do Aspen HYSYS 7.3 (ASPEN HYSYS, 2011).

Fonte: Elaborada pelo autor.

O modelo de NRTL (Nonrandom Two-Liquid) foi escolhido para representar o comportamento da fase líquida em virtude da presença de componentes altamente polares. O método UNIFAC VLE (Universal Functional Activity Coefficient) foi utilizado para calcular os parâmetros de interação binária em falta no banco de dados do software (SANTANA *et al.*, 2009).

A cinética de reação foi caracterizada no software através da utilização do modelo de Eley-Rideal, representado pela Equação (1) da seção 2.4.2 deste trabalho, e dados cinéticos e de constante de equilíbrio experimentais do trabalho de Xiao *et al.* (2010) para o catalisador heterogêneo hidrotalcita KF/Ca – Mg – Al. Os dados de  $k$ ,  $K_B$  e  $K_C$  da Tabela 2.6 da mesma seção foram ajustados de acordo com as seguintes equações, no formato da equação de Arrhenius (ASPEN HYSYS, 2011):

$$k = A_k e^{-E_k/RT} \quad (2)$$

$$K_B = A_B e^{-E_B/RT} \quad (3)$$

$$K_C = A_C e^{-E_C/RT} \quad (4)$$

Em que  $A_k$ ,  $A_B$  e  $A_C$  são os fatores de frequência;  $E_k$ ,  $E_B$  e  $E_C$  as energias de ativação em  $kJ.kmol^{-1}$ ;  $R$  a constante dos gases ideais, em  $kJ.kmol^{-1}.K^{-1}$ ; e  $T$  a temperatura absoluta em kelvin. Dados de constante de velocidade para a reação inversa  $k_{-1}$  foram obtidos da relação entre a constante de equilíbrio  $K_{eq}$  e a constante de velocidade para a reação direta  $k$ , dada pela Equação (5) (FOGLER, 2012). Posteriormente os dados foram ajustados de acordo com a Equação (2) para obtenção dos parâmetros  $A_{k_{-1}}$  e  $E_{k_{-1}}$ .

$$k_{-1} = \frac{k}{K_{eq}} \quad (5)$$

Neste trabalho foi empregado um modelo de reatores em leito fixo, com parâmetros do leito obtidos do trabalho de Xiao *et al.* (2012), sendo estes a massa específica das partículas de catalisador  $\rho_p$  e a porosidade do leito  $\varepsilon$ . Todos os dados necessários para o desenvolvimento da simulação estão mostrados na Tabela 3.2.

Após a inserção dos dados supracitados, a simulação foi desenvolvida introduzindo-se operações unitárias de preparação de carga, mistura, reação, destilação para recuperar o álcool em excesso e destilação para purificar o biodiesel e a glicerina. A Figura 3.1 apresenta um diagrama de blocos com as principais etapas do processo.

Tal concepção do processo foi influenciada pela configuração da planta heterogênea proposta por West, Posarac e Ellis (2008), ilustrada pela Figura 2.11 e discutida na seção 2.4.2. Os detalhes do processo proposto serão discutidos de forma mais detalhada na seção 4 de Resultados e Discussão.

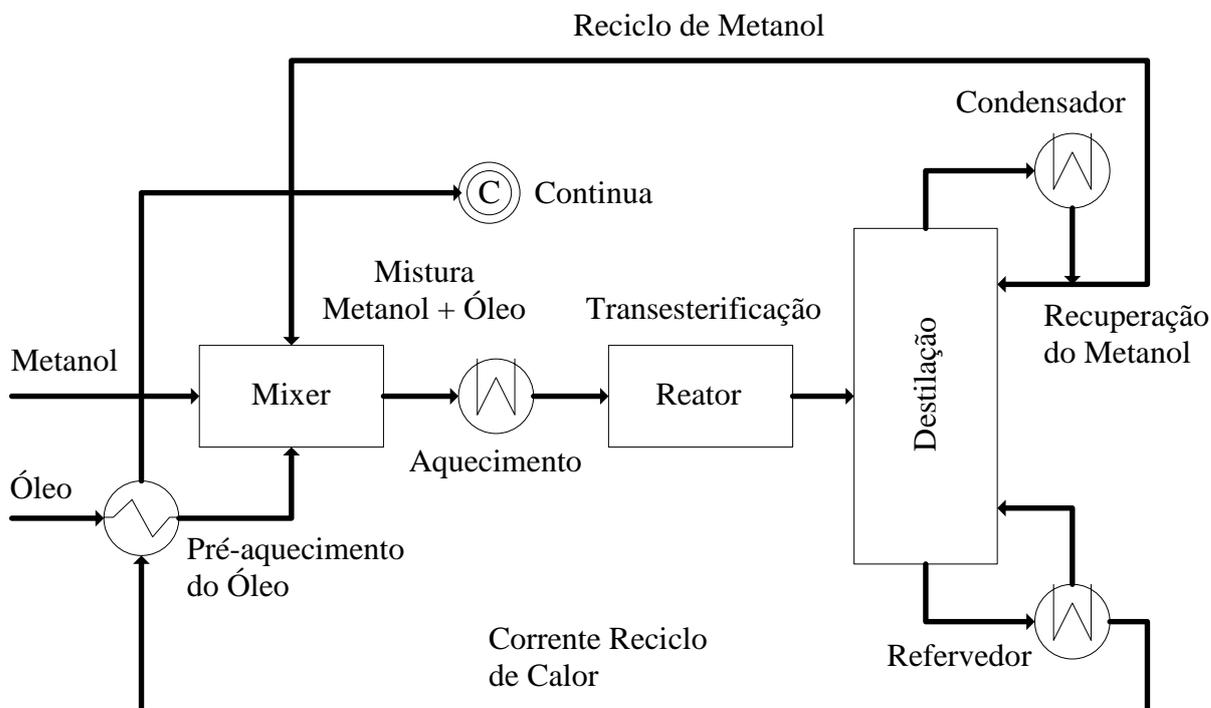
Tabela 3.2 – Parâmetros cinéticos e do leito fixo

Dados Cinéticos e de Constantes de Equilíbrio	
$A_k$ ( $m^6 \cdot kmol^{-1} \cdot kg \text{ cat.} \cdot s^{-1}$ ): fator pré-exponencial de $k^b$	$8,69 \times 10^{15}$
$E_k$ ( $kJ \cdot kmol^{-1}$ ): energia de ativação de $k^c$	112923
$A_{k_{-1}}$ ( $m^6 \cdot kmol^{-1} \cdot kg \text{ cat.} \cdot s^{-1}$ ): fator pré-exponencial de $k_{-1}$	$4,31 \times 10^5$
$E_{k_{-1}}$ ( $kJ \cdot kmol^{-1}$ ): energia de ativação de $k_{-1}$	42747
$A_B$ ( $m^3 \cdot kmol^{-1}$ ): fator pré-exponencial de $K_B^d$	$7,63 \times 10^{-07}$
$E_B$ ( $kJ \cdot kmol^{-1}$ ): energia de ativação de $K_B^e$	- 37536,6
$A_C$ ( $m^3 \cdot kmol^{-1}$ ): fator pré-exponencial de $K_C^f$	$3,27 \times 10^{-10}$
$E_C$ ( $kJ \cdot kmol^{-1}$ ): energia de ativação de $K_C^g$	- 61238,9
$K_{eq}$ : constante de equilíbrio a $64,8^\circ C^h$	0,289
Parâmetros do Leito Reacional	
$\rho_p$ ( $kg/m^3$ ): massa específica das partículas <sup>i</sup>	2306,4
$\varepsilon$ : porosidade do leito <sup>j</sup>	0,52

b, c, d, e, f, g, h Xiao *et al.* (2010); i, j Xiao *et al.* (2012).

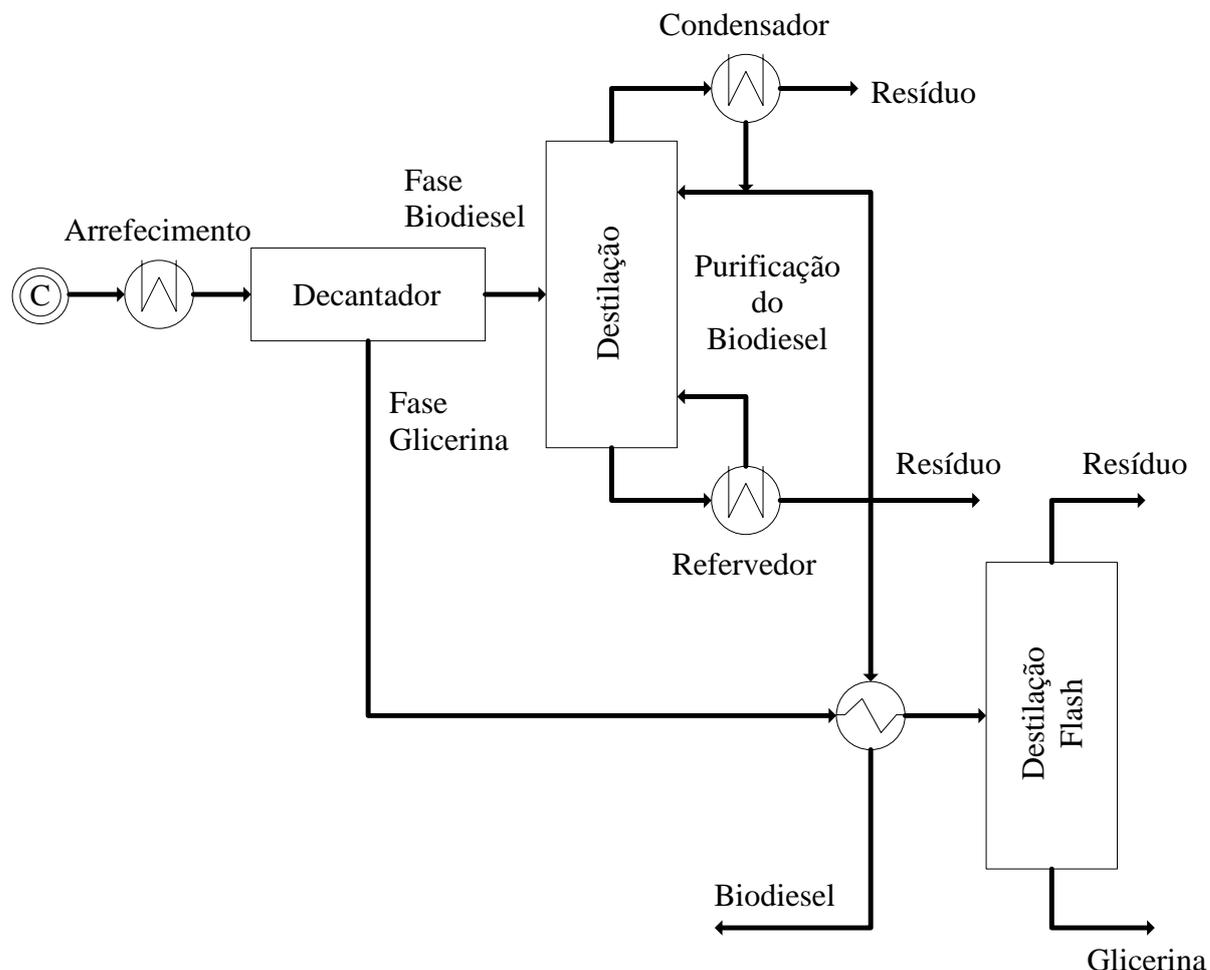
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.1 – Diagrama de blocos das etapas do processo simulado



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.1 – Diagrama de blocos das etapas do processo simulado (continua)



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2 Análise e Projeto dos Equipamentos

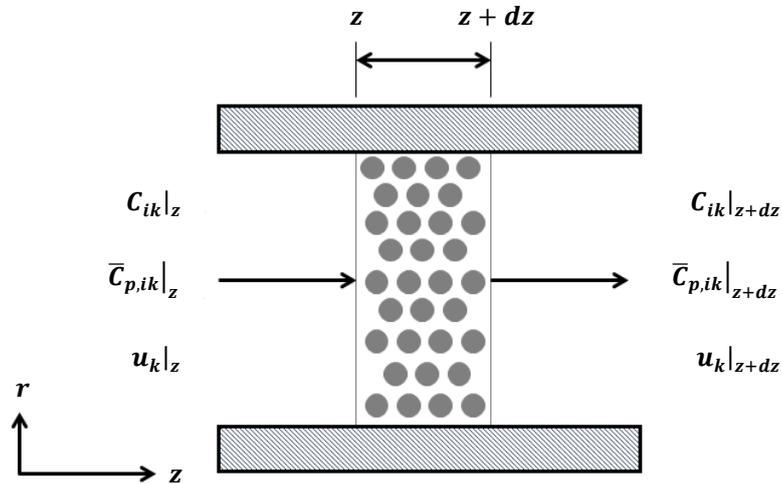
Um modelo matemático para análise e projeto de reatores do tipo leito fixo foi inicialmente desenvolvido, considerando as seguintes hipóteses simplificadoras:

- Regime permanente;
- Modelo de força motriz linear para transferência de massa inter e intraparticular;
- Velocidade intersticial e porosidade constantes;
- Operação isotérmica sem dispersão axial.

Tal modelo foi utilizado para estimar as dimensões do reator que foram inseridas no software Aspen HYSYS, pois o tipo de reator catalítico disponível não levava em consideração os mecanismos de transferência de massa.

Uma seção transversal do reator de comprimento  $dz$  e área  $A$  constantes foi tomada como volume de controle conforme esquematizado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Volume de controle selecionado para a realização dos balanços



Fonte: Elaborada pelo autor.

Um balanço molar geral para o  $i$ -ésimo componente no reator foi escrito da seguinte forma:

$$[\text{acúmulo}]_i = [\text{entrada}]_i - [\text{saída}]_i + [\text{reage}]_i \quad (6)$$

Aplicando esta equação para efetuar um balanço molar na fase fluida para qualquer componente, o termo entrada foi avaliado da seguinte forma:

$$[\text{entrada}]_i = \bar{V}AC_{bi}|_z = (\epsilon u AC_{bi})|_z \quad (7)$$

Em que  $\bar{V}$  e  $u$  são, respectivamente, a velocidade espacial média e a velocidade intersticial para o escoamento no leito, em  $m \cdot s^{-1}$ ;  $A$  a área de seção transversal, em  $m^2$ ;  $C_{bi}$  a concentração molar do  $i$ -ésimo componente na fase fluida, em  $kmol \cdot m^{-3}$ . O termo de saída foi avaliado com o uso de uma Série de Taylor truncada no 2º termo, escrita da seguinte forma (LUYBEN, 1996):

$$f_{z+dz} = f_z + \left( \frac{\partial f}{\partial z} \right)_z dz \quad (8)$$

Avaliando o termo de saída de acordo com a Equação (8), obteve-se:

$$[saída]_i = (\varepsilon u A C_{bi})|_z + \left[ \frac{\partial}{\partial z} (\varepsilon u A C_{bi}) \right] \Big|_z dz + TM \quad (9)$$

O termo  $TM$  na Equação (9), considerado como um termo de transferência de massa da fase fluida para a fase sólida, foi avaliado de acordo com o Modelo de Força Motriz Linear para a Transferência de Massa, onde este foi representado pela seguinte equação (CAVALCANTE JR., 1998):

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_{LSi} a (C_{bi} - \bar{C}_{si}) \quad (10)$$

Em que  $\bar{q}_i$  é a concentração média do  $i$ -ésimo componente na fase adsorvida na superfície do catalisador em equilíbrio com a fase fluida, em  $kmol.m^{-3}$ ;  $K_{LSi}$  o coeficiente de transferência de massa na película para o  $i$ -ésimo componente, em  $m.s^{-1}$ ;  $a$  a área superficial por unidade volume de sólido, em  $m^2.m^{-3}$ ; e  $\bar{C}_{si}$  a concentração molar média na fase fluida nos poros do catalisador do  $i$ -ésimo componente em equilíbrio com  $\bar{q}_i$ , em  $kmol.m^{-3}$ . Para manter a consistência dimensional, pois  $\partial \bar{q}_i / \partial t$  possuía dimensões de  $kmol/volume\ de\ sólidos \times tempo$ , a Equação (10) foi multiplicada pelo termo  $(1 - \varepsilon)Adz$ , que representou o volume de sólidos no volume de controle, obtendo-se:

$$(1 - \varepsilon)Adz \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_{LSi} a (C_{bi} - \bar{C}_{si}) (1 - \varepsilon)Adz \quad (11)$$

Substituindo as Equações (7), (9) e (11) na Equação (6), com a hipótese de regime permanente ( $[acúmulo]_i = 0$ ) e considerando que a taxa de reação é nula na fase fluida ( $[reage]_i = 0$ ), obteve-se:

$$(\varepsilon u A C_{bi})|_z - (\varepsilon u A C_{bi})|_z - \left[ \frac{\partial}{\partial z} (\varepsilon u A C_{bi}) \right] \Big|_z dz - K_{LSi} a (C_{bi} - \bar{C}_{si}) (1 - \varepsilon)Adz = 0 \quad (12)$$

Rearranjando os termos da Equação (12) e aplicando as hipóteses de velocidade intersticial e porosidade constantes, obteve-se que:

$$-\varepsilon u \frac{dC_{bi}}{dz} = (1 - \varepsilon) K_{LSi} a (C_{bi} - \bar{C}_{si}) \quad (13)$$

A Velocidade Espacial Horária de Líquido ( $LHSV$ ) foi definida como (FOGLER, 2012):

$$LHSV = \frac{1}{\tau} = \frac{v}{V} \quad (14)$$

Em que  $v$  é a vazão volumétrica, em  $m^3 \cdot s^{-1}$ ; e  $V$  o volume total do reator, em  $m^3$ .

Da definição de velocidade intersticial e da equação da continuidade obteve-se:

$$u = \frac{\bar{V}}{\varepsilon} \quad (15)$$

$$v = \bar{V}A \quad (16)$$

Combinando as Equações (14), (15) e (16) e a equação de cálculo do volume do reator (*Volume do Reator = Área da Seção × Comprimento*) obteve-se:

$$u = \frac{LHSV (h^{-1}) \times L}{\varepsilon} \times \left( \frac{1 h}{3600 s} \right) \quad (17)$$

Em que  $L$  é o comprimento entre tangentes do reator em metros (TELLES, 1996).

Substituindo (17) em (13), obteve-se portanto:

$$- (LHSV \times L) \frac{dC_{bi}}{dz} = 3600(1 - \varepsilon)K_{LSi}a(C_{bi} - \bar{C}_{si}) \quad (18)$$

Um balanço molar em regime permanente na fase sólida foi realizado tomando como partida a Equação (6). Os termos deste balanço foram avaliados da seguinte forma:

$$[acúmulo]_i = 0 \quad (19)$$

$$[entrada]_i = (1 - \varepsilon)K_{LSi}a(C_{bi} - \bar{C}_{si})Adz \quad (20)$$

$$[saída]_i = 0 \quad (21)$$

$$[reage]_i = \xi_i \rho_p \eta r_e (1 - \varepsilon)Adz \quad (22)$$

Em que  $\xi_i$  é o coeficiente estequiométrico do  $i$ -ésimo componente;  $\eta$  o fator de efetividade interno da partícula de catalisador; e  $r_e$  a velocidade de reação incluindo os efeitos externos de transferência de massa. Substituindo as Equações (19) à (22) em (6), obteve-se:

$$K_{LSi}a(C_{bi} - \bar{C}_{si}) = \xi_i \rho_p \eta r_e \quad (23)$$

Finalmente, substituindo a Equação (23) na Equação (13), teve-se que:

$$-(LHSV \times L) \frac{dC_{bi}}{dz} = 3600(1 - \varepsilon)\xi_i\rho_p\eta r_e \quad (24)$$

Considerando a conversão para uma reação em fase líquida, obteve-se (FOGLER, 2012):

$$X = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (25)$$

Em que  $C_{A0}$  e  $C_A$  são concentrações molares de óleo na entrada ( $z = 0$ ) e ao longo do reator [ $C_A = f(z)$ ], respectivamente. O fator de efetividade externo  $\eta_e$  foi definido a partir da seguinte relação  $r_e$  e a velocidade de reação desprezando todos os efeitos da transferência de massa  $r$ :

$$\eta_e = \frac{r_e}{r} \quad (26)$$

E o fator de efetividade interno  $\eta$  foi definido a partir da seguinte relação entre  $r_e$  e a velocidade de reação considerando os efeitos da transferência de massa interna e externa  $r_{ei}$ :

$$\eta = \frac{r_{ei}}{r_e} \quad (27)$$

A seguinte equação foi utilizada para obter os valores de  $\eta$  como função do Módulo de Thiele  $\phi$  (FOGLER, 2012):

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left[ \frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right] \quad (28)$$

E  $\phi$  foi calculado pelas seguintes equações (XIAO *et al.*, 2012; WELTY; RORRER; FOSTER, 2013):

$$\phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{r_e}{C_{A0}D_{fi}}} \quad (29)$$

$$\frac{D_i\mu_f}{T} = \frac{1,17 \times 10^{-16}(\varphi_s M_s)^{1/2}}{V_i^{0,6}} \quad (30)$$

$$D_{fi} = \frac{D_i}{\delta} \theta \quad (31)$$

Em que  $d_p$  é o diâmetro da partícula, igual a 0,01 m, valor típico para um catalisador industrial (PERRY e GREEN, 2008);  $D_i$  a difusividade do  $i$ -ésimo componente na fase fluida, em  $m^2 \cdot s^{-1}$ ;  $\mu_f$  a viscosidade dinâmica da fase fluida, em Pa.s, calculada com uso do software Aspen HYSYS (ASPEN HYSYS, 2011);  $\varphi_s$  o fator de associação do solvente, igual a 1,9 para o metanol;  $M_s$  a massa molar do solvente – o metanol –, em  $kg \cdot kmol^{-1}$ ;  $V_i$  o volume molar do  $i$ -ésimo componente na temperatura de ebulição, calculado pelo método de contribuição de grupos de Le Bas, em  $m^3 \cdot kmol^{-1}$  (WELTY, RORRER; FOSTER, 2013);  $D_{fi}$  a difusividade efetiva do  $i$ -ésimo componente nos poros do catalisador;  $\delta$  a tortuosidade, igual a 4,1; e  $\theta$  a porosidade na partícula do catalisador, igual a 0,0713 (XIAO *et al.*, 2012).

A Equação (24) do modelo, juntamente com as Equações (1) e (25) à (31), foi resolvida computacionalmente pelo método de Runge-Kutta de 4º ordem, implementado no Software Polymath 6.1 ®, disponível em versão de teste juntamente com o livro **Elementos de Engenharia das Reações Química** de **H. Scott Fogler**. Foram realizados estudos de caso com a variação dos parâmetros  $LHSV$ , razão molar álcool/óleo  $m$  e temperatura isotérmica de reação  $T$ . A variação destes parâmetros seguiu o mesmo padrão apresentado no trabalho Xiao *et al.* (2012), discutido na seção 2.4.2, de forma a comparar os resultados deste trabalho com os do autor.

O comprimento entre tangentes do reator  $L$  foi obtido da resolução numérica do modelo como o valor superior ao máximo em um gráfico de conversão do óleo  $X$  versus  $L$  no equilíbrio termodinâmico  $X_{eq}$ , em que não houve mais variação na conversão. Posteriormente, o comprimento  $L$  foi utilizado como dado de entrada na simulação do processo. Já o diâmetro  $D_V$  foi obtido diretamente da simulação de forma a evitar uma perda de carga excessiva.

Trocadores de calor casco e tubos usados na simulação foram dimensionados de acordo com a ferramenta **EDR – Shell&Tube** implementada no software e as colunas de destilação a vácuo foram projetadas de acordo com o método **Tray Sizing Utility**. A unidade de destilação flash foi projetada utilizando o método **Vessel Sizing** também do software (ASPEN HYSYS, 2011). O decantador gravitacional utilizado para separar as fases biodiesel e glicerina foi projetado de acordo com a seguinte equação para o cálculo do tempo de residência  $t_r$ , em horas necessário para separação de fases (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2005):

$$t_r = \frac{100\mu}{\rho_A - \rho_B} \quad (32)$$

Em que  $\rho_A$  e  $\rho_B$  são as massas específicas das fases biodiesel e glicerina respectivamente, em  $kg.m^{-3}$ ; e  $\mu$  a viscosidade dinâmica da alimentação do decantador, em  $cP$ . Com o valor de  $t_r$  foi possível obter o volume em  $m^3$  do equipamento. Por fim o diâmetro  $D_V$  em metros foi obtido como cinco vezes o comprimento entre tangentes  $L$  (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2005).

Bombas foram dimensionadas pelo cálculo da potência necessária  $\dot{W}_b$  levando em consideração uma eficiência de 75%.

### 3.3 Análise Econômica

#### 3.3.1 Estimativas do Capital Total Investido e dos Custos Anualizados

Utilizou-se o procedimento de análise econômica disposto em Towler e Sinnott (2008). Numa primeira etapa foi utilizado o **Método Fatorial Detalhado**, que possui uma acurácia de  $\pm 30\%$ , para o cálculo do Capital Fixo de Investimento (*FCI*). Este pôde ser obtido pela seguinte equação:

$$FCI = ISBL + OSBL + C_{engenharia} + C_{contingência} \quad (33)$$

Em que o *ISBL*, conhecido como **Inside Battery Limits**, incluiu os custos de aquisição e instalação de todos os equipamentos de processo da unidade, em US\$; o *OSBL*, conhecido como **Outside Battery Limits**, ou **Offsite Cost**, incluiu os custos de aquisição de todos os equipamentos para suprir utilidades, tanques de armazenagem de matérias primas e produtos, custos com instalação de salas de controle, laboratórios e escritórios, em US\$; o  $C_{engenharia}$ , conhecido como Custos de Projeto, ou **Home Office Costs**, inclui todos os custos relacionados ao projeto detalhado da unidade, em R\$; e o  $C_{contingência}$ , conhecido como Custos de Contingência, para permitir variações repentinas nos custos do projeto, e que não poderiam ser controladas (PERLINGEIRO, 2005; TOWLER; SINNOT, 2008).

Tabela 3.3 – Correlações para o cálculo do custo de aquisição  $C_e$  de equipamentos de processo

Equipamento	Correlações <sup>a</sup>
Bombas centrífugas	$C_{BM} = \exp\{9,7171 - 0,6019[\ln(S)] - 0,0519[\ln(S)]^2\}$ $S = Q(H)^{0,5}; C_e = F_T F_M C_{BM}$
Bombas de engrenagens	$C_{BM} = \exp\{9,6964 + 0,1986[\ln(Q)] + 0,0291[\ln(Q)]^2\}$ $C_e = F_M C_{BM}$
Motores elétricos	$P_{CM} = \frac{QH\rho}{33000\eta_P\eta_M}; C_e = F_T C_{BM}$ $\eta_P = -0,316 + 0,24016[\ln(Q)] - 0,01199[\ln(Q)]^2$ $\eta_M = 0,80 + 0,24016[\ln(P_B)] - 0,01199[\ln(P_B)]^2$ $C_{BM} = \exp\{5,8259 + 0,13141[\ln(P_{CM})]$ $+ 0,053255[\ln(P_{CM})]^2 + 0,028628[\ln(P_{CM})]^3$ $- 0,0035549[\ln(P_{CM})]^4\}$
$F_T = 1,00; F_M = 1,35$	
Trocadores de calor AEU	$C_{BM} = \exp\{11,147 - 0,9186[\ln(A_t)] + 0,09790[\ln(A_t)]^2\}$
Trocadores de calor AES	$C_{BM} = \exp\{11,667 + 0,8709[\ln(A_t)] + 0,09005[\ln(A_t)]^2\}$
Condensadores	$C_{BM} = \exp\{11,147 - 0,9186[\ln(A_t)] + 0,09790[\ln(A_t)]^2\}$
Refervedores	$C_{BM} = \exp\{11,967 - 0,8709[\ln(A_t)] + 0,09005[\ln(A_t)]^2\}$
$F_P = 0,9803 + 0,018\left(\frac{P}{100}\right) + 0,0017\left(\frac{P}{100}\right)^2; F_M = a_i + \left(\frac{A_t}{100}\right)^{b_i}$ $a_i = 1,75; b_i = 0,3; F_L = 1,25; C_e = F_P F_M F_L C_{BM}$	
Reator	$C_V = \exp\{8,9552 - 0,2330[\ln(W)] + 0,04333[\ln(W)]^2\}$
Torres de destilação	$C_V = \exp\{7,2756 + 0,18255[\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)]^2\}$
Decantador	$C_V = \exp\{8,9552 - 0,2330[\ln(W)] + 0,04333[\ln(W)]^2\}$
Flash	$C_V = \exp\{7,0132 - 0,18255[\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)]^2\}$
$W = \pi(D_V + e)(L + 0,8D_V)e\rho_s; F_M = 1,00; C_e = F_M C_V + C_{PL}$	
Plataformas e escadas	$C_{PL} = 300,9(D_V)^{0,63316}(L)^{0,80161}$
Pratos da destilação	$C_{BT} = 468 \exp(0,1739D_V); C_e = N_T F_{NT} F_{TT} F_{TM} C_{BT}$ $F_{NT} = \frac{2,25}{1,0414^{N_T}}; F_{TT} = 1,18; F_{TM} = 1,189 + 0,0577D_V$

<sup>a</sup> Seider *et al.* (2009).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o Cálculo do *ISBL* no método fatorial foi necessário inicialmente estimar o Custo de Aquisição f.o.b – Free on Board – ( $C_e$ ) de cada equipamento projetado utilizando os métodos descritos na seção 3.2. Os custos de aquisição de bombas, trocadores de calor, reatores, torres de destilação, decantador e de destilação flash foram estimados de acordo com as correlações dispostas em Seider *et al.* (2009), mostradas na Tabela 3.3.

Nestas correlações,  $C_{BM}$  é o custo bare-módulo de bombas, de motores elétricos e de trocadores de calor, em US\$;  $S$  é um parâmetro que representa uma dimensão característica de bombas centrífugas, sendo calculado por intermédio da vazão volumétrica através da bomba  $Q$ , em  $gal.min^{-1}$ , e pela altura de carga  $H$ , em  $ft$ ;  $\rho$  é a massa específica dos fluidos de processo, em  $lb/gal$ ; para as bombas,  $F_T$  é o fator de forma para o tipo de rotor, sendo igual a 1 para rotores com um único estágio, e  $F_M$  o fator para o material de construção, sendo igual a 1,35 para rotores em aço-carbono (Cast Iron);  $P_{CM}$  é a potência de consumo do motor, e  $P_B$  a potência da bomba, em  $hp$ ;  $\eta_P$  é a eficiência da bomba e  $\eta_M$  a eficiência do motor elétrico.

Para trocadores de calor,  $A_t$  é a área de troca térmica, em  $ft^2$ ;  $F_P$  é o fator de pressão como função da pressão manométrica no casco  $P$ , em  $psig$ ,  $F_L$  o fator de correção para o comprimento dos tubos, e  $F_M$  o fator para o material de construção, sendo calculado como função da área de troca térmica  $A_t$ , e dos parâmetros  $a_i$  e  $b_i$ , que para cascos em aço-carbono e tubos em aço-inox, iguais a 1,75 e 0,13, respectivamente (SEIDER *et al.*, 2009).

Para reatores, torres de destilação, decantador e destilação flash,  $C_V$  é o custo bare-módulo, em US\$, como vasos de pressão;  $W$  é a massa do casco e dos tampos, em  $lb$ ;  $D_V$  é o diâmetro interno do casco e  $L$  o comprimento entre tangentes, em  $ft$  (TELLES, 1996);  $e$  é espessura de chapa do casco e dos tampos em  $ft$ ;  $\rho_s$  é massa específica do aço-carbono, igual a  $7750 kg.m^{-3}$  (SEIDER *et al.*, 2009); para vasos de pressão,  $F_M$  é o fator para o material de construção, igual 1,0 para o aço-carbono;  $C_{PL}$  é o custo bare-módulo de plataformas e escadas para as torres de destilação, em US\$.

Para pratos de destilação,  $C_{BT}$  é o custo bare-módulo, em US\$;  $F_{NT}$  é o fator de correção para número de pratos (para  $N_T < 20$ );  $F_{TT}$  o fator que leva em conta o tipo de prato, igual 1,18 para pratos valvulados; e  $F_{TM}$  o fator para o material de construção do prato, especificado para ser em aço-inox 303 e calculado como função do diâmetro interno  $D_V$ .

Como observado, as colunas de destilação e de destilação flash, os reatores e o decantador tiveram seus custos de aquisição tomados como função da massa dos cascos e dos tampos. Portanto, para estes equipamentos, foi necessário considerar o cálculo da espessura de chapa para fabricação. Como os reatores e o decantador são operados a uma pressão acima da atmosférica – equipamento submetido a pressão interna –, a espessura de chapa foi calculada pela seguinte equação do código ASME, Seção VIII, Divisão 1, para cascos cilíndricos (TELLES, 1996):

$$e = \frac{P_V D_V}{2S_{m\acute{a}x} E - 1,2P_V} + C \quad (34)$$

Em que  $e$  é a espessura de chapa, em  $mm$ ;  $P_V$  é a pressão interna de operação do equipamento, em  $N \cdot mm^{-2}$ ;  $D_V$  o diâmetro interno do casco, em  $mm$ ;  $S_{m\acute{a}x}$  a tensão máxima admissível do material, em  $N \cdot mm^{-2}$ ;  $E$  o coeficiente de eficiência de solda, considerado igual a 1 para todos os projetos; e  $C$  a margem para corrosão, considerada igual a  $1,5 \text{ mm}$  em todos os projetos. A espessura de chapa de trabalho foi obtida como sendo igual 1,1 vezes a calculada pela Equação (34) (TOWLER; SINNOT, 2008).

Todavia, para os processos de destilação, a metodologia de cálculo foi alterada, pois os equipamentos estiveram submetidos a pressões absolutas menores que a pressão atmosférica – equipamentos submetidos a pressão externa. O método de cálculo usado para este caso está baseado no código ASME, Seção VIII, Divisão 1, sendo em descrito por Telles (1996, p.231-235) está completamente descrita no Anexo A.

O custo de aquisição do mixer estático foi estimado com o uso do gráfico disposto em Peters, Timmerhaus e West (2003), que mostra  $C_e$  como função do diâmetro do equipamento. Tal gráfico está contido no Anexo E deste trabalho.

Os custos de aquisição obtidos com as correlações da Tabela 3.3 foram baseados em valores para o ano de 2006, conforme o **Chemical Engineering Plant Cost Index** ( $CE = 499,6$ ). Já o custo de aquisição no gráfico do Anexo E esteve baseado em valores de Janeiro de 2002 ( $CE = 390,4$ ). Para corrigir a defasagem de preços devido a inflação entre os anos de 2002 e 2014 ou 2006 e 2014, os valores calculados de  $C_e$  foram corrigidos conforme a equação (COKER, 2007):

$$C_e(2014) = C_e(2002 \text{ ou } 2006) \times \frac{CE(2014)}{CE(2006 \text{ ou } 2002)} \quad (35)$$

Em que  $C_e(2014)$  é o custo de aquisição referente ao ano de 2014, em US\$;  $C_e(2002 \text{ ou } 2006)$  é o custo de aquisição obtido pelo gráfico de Peters, Timmerhaus e West (2003) ou pelas correlações da Tabela 3.3 para os anos de 2002 ou de 2006, respectivamente, em US\$; e  $CE(2014)$  o índice para Julho de 2014, igual a 576,9 (CHEMICAL ENGINEERING, 2014).

O *ISBL* total da unidade foi finalmente calculado pela seguinte equação do método fatorial (TOWLER; SINNOT, 2008):

$$ISBL = \sum_{i=1}^{i=N} C_{e,i} (1 + f_p + f_{er} + f_i + f_c + f_s + f_l)_i = \sum_{i=1}^{i=N} ISBL_i \quad (36)$$

Em que  $f_p$ ,  $f_{er}$ ,  $f_i$ ,  $f_c$ ,  $f_s$  e  $f_l$ , são os fatores que contribuem individualmente para o custo total instalação de cada equipamento, mostrado na Tabela 3.4, juntamente com seus valores;  $C_{e,i}$  é o custo de aquisição do  $i$ -ésimo equipamento da unidade, corrigido para o ano base de 2014; e  $N$  o último equipamento de processo contabilizado.

Tabela 3.4 – Fatores típicos para a estimativa do *ISBL*

Fatores	Valores <sup>a</sup>
$f_p$ : tubulações	0,8
$f_{er}$ : soerguimento	0,3
$f_{el}$ : instalações elétricas	0,2
$f_i$ : instrumentação e controle de processos	0,3
$f_c$ : trabalho de engenharia civil	0,3
$f_s$ : estruturas e prédios	0,2
$f_l$ : atrasos, isolamento térmico e pintura	0,1

<sup>a</sup> Towler e Sinnott (2008).

Fonte: Elaborada pelo autor.

$OSBL$ ,  $C_{engenharia}$  e  $C_{contingência}$  foram estimados como sendo iguais a 30% do *ISBL*, 20% do somatório do *ISBL* com o *OSBL*, e 10% do somatório do *ISBL* com o *OSBL*, respectivamente. O Capital de Giro  $WC$ , que é definido como o custo adicional além do custo de instalação, e que é necessário para ao **start up** da unidade e operá-la até esta começar a gerar receita, foi estimado como 15% do *ISBL*. O Investimento Total ( $I_{TOTAL}$ ), necessário para construir e dar o start up na unidade, foi então calculado pela seguinte equação:

$$I_{TOTAL} = FCI + WC \quad (37)$$

Os Custos Anualizados do Investimento Total (*AEC*), definido como o custo anual do investimento total, foi calculado pela seguinte equação (SANTANA *et al.*, 2009):

$$AEC = I_{TOTAL} \left[ \frac{(1+i)^n i}{(1+i)^n - 1} \right] \quad (38)$$

Em que *AEC* representa custo equivalente anual, em US\$; *n* é o tempo médio de vida útil dos equipamentos, em anos; e *i* é a taxa de juros anual. Para este trabalho, foi tomado um tempo de vida útil igual a 15 anos, e uma taxa de juros anual igual a 20% (*i* = 0,2) (LEE; POSARAC; ELLIS, 2011; LIMA, 2013; TASIĆ; STAMENKOVIĆ; VELJKOVIĆ, 2014).

### 3.3.2 Custos Variáveis e Fixos de Produção

Os Custos Variáveis de Produção (*VCOP*) – ou Custos Diretos –, em US\$ e com um ano operacional de 360 dias, foram calculados considerando os custos de matérias primas, catalisador e utilidades, enquanto que as Receitas (*R<sub>i</sub>*) anuais foram calculadas com uso das precificações de mercado para o biodiesel e a glicerina.

Já os Custos Fixos de Produção (*FCOP*) – ou Custos Indiretos – foram calculados a partir dos seguintes itens: mão de obra operacional, estimada a partir do gráfico do Anexo F deste trabalho; custos de supervisão, calculados como 25% dos custos de operação; custos de manutenção e reparos, que foram tomados como sendo iguais a 6% do capital total investido (ZHANG *et al.*, 2003b); despesas corporativas, que foram estimadas como sendo iguais a 65% dos custos de operação mais supervisão; e custos com seguro da unidade, que foram tomados como 2% do *ISBL*.

### 3.3.3 Margem e Lucros

A Margem Bruta (*MB*) foi calculada a partir da receita total obtida com a venda do biodiesel e da glicerina ( $R_{total} = R_{biodiesel} + R_{glicerina}$ ) menos o custo com matérias primas ( $C_{matprima}$ ) de acordo com a seguinte equação (PERLINGEIRO, 2005; TOWLER; SINNOT, 2008):

$$MB = R_{total} - C_{matprima} \quad (39)$$

Os Custos de Produção (*CCOP*), também chamados de Cash Costs of Production, foram então calculados de acordo a seguinte equação (TOWLER; SINNOT, 2008):

$$CCOP = VCOP + FCOP \quad (40)$$

O Lucro Bruto (*LB*) foi então calculado através da equação abaixo (PERLINGEIRO, 2005; TOWLER; SINNOT, 2008):

$$LB = R_{total} - CCOP \quad (41)$$

Neste trabalho, o regime tributário praticado no Brasil foi utilizado para o cálculo do fluxo de caixa livre do empreendimento. Do lucro bruto foram deduzidos os impostos PIS/PASEP (Programa de Integração Social) juntamente com o COFINS (Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social) – *PIS & COFINS* – e o ICMS (Imposto Sobre Mercadorias e Serviços). A depreciação foi calculada conforme modelo linear para obter o Lucro Líquido antes do Imposto de Renda (*LAIR*) (PERLINGEIRO, 2005):

$$LAIR = LB - PIS \& COFINS - ICMS - depreciação \quad (42)$$

Em que:

$$depreciação = (1/n)(ISBL + OSBL) \quad (43)$$

O Lucro Líquido após Impostos (*LL*) foi obtido pela dedução do Imposto de Renda sobre Pessoa Jurídica (*IRPJ*) e da Contribuição Social sobre o Lucro Líquido (*CSLL*):

$$LL = LAIR - IRPJ - CSLL \quad (44)$$

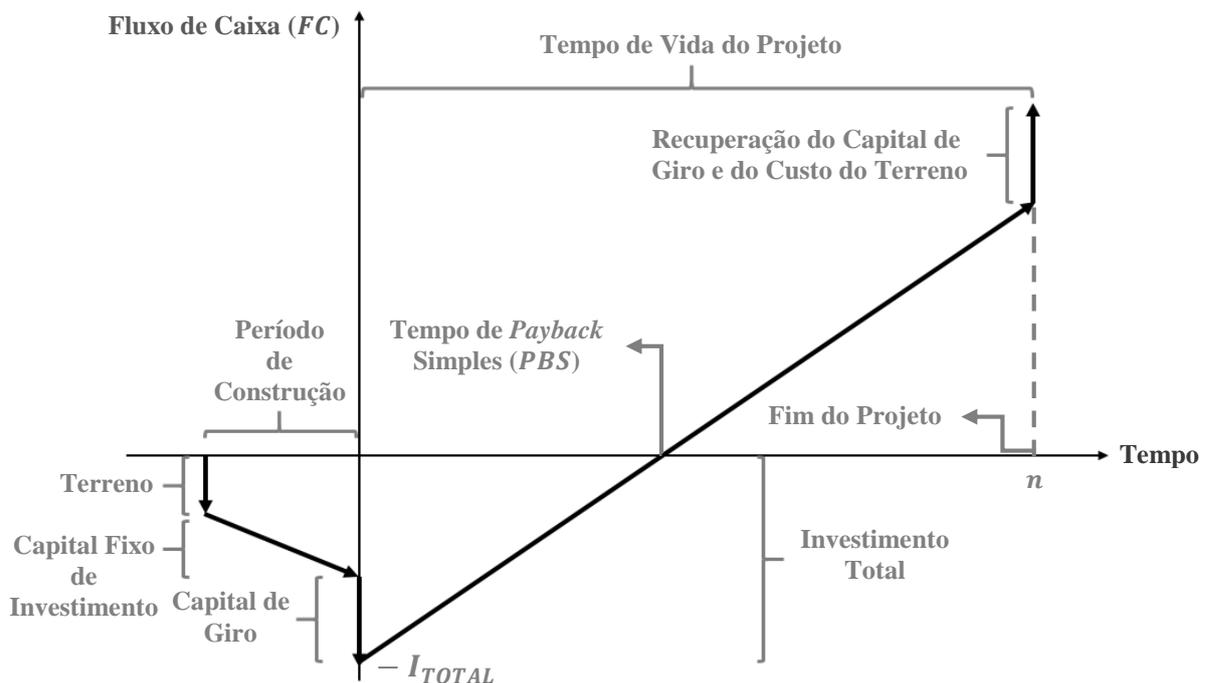
### 3.3.4 Valor Presente Líquido (*VPL*) e Taxa Interna de Retorno (*TIR*)

As receitas obtidas com a venda do biodiesel e da glicerina foram consideradas como entradas no caixa do empreendimento. O fluxo de caixa líquido, quando plotado ao longo do tempo, mostrou uma previsão do fluxo de caixa acumulado sobre o tempo de vida do projeto (TOWLER; SINNOT, 2008). A Figura 3.3 mostra um esboço de tal diagrama, adaptado de Peters, Timmerhaus e West (2003).

O tempo de *Payback* Simples (*PBS*) foi definido nesta curva como sendo o tempo necessário para que o fluxo de caixa acumulado fosse capaz de retornar o Investimento Total ( $I_{TOTAL}$ ). O *PBS* também foi definido de acordo com a seguinte equação:

$$PBS = \frac{I_{TOTAL}}{LL} \quad (45)$$

Figura 3.3 – Diagrama de fluxo de caixa líquido de um empreendimento



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores correspondentes ao diagrama de fluxo de caixa (*FC*), quando distribuídos ao longo do tempo de vida útil do projeto, corresponderam a **valores futuros** – Valor Futuro (*VF*). No entanto, em análise econômica de projetos, é interessante saber o Valor Presente (*VP*) para cada valor de *VF*, pois o dinheiro recebido nos primeiros anos de um projeto é mais valioso do que se o mesmo for recebido em anos posteriores, sendo que este “valor do dinheiro no tempo” varia de acordo com a equação dos juros compostos. Para um dado valor presente *VP* em um ano *j*, o valor futuro *VF* foi obtido pela seguinte equação (TOWLER; SINNOT, 2008; BREALEY; MYERS; ALLEN, 2011):

$$VF = VP(1 + i)^j \quad (46)$$

Em que  $i$  é a taxa de juros, citada na seção 3.3.1, e também chamada de Taxa Mínima de Atratividade ( $TMA$ ), correspondeu a um “custo de oportunidade” em investir um  $VP$  para se obter um  $VF$ . O valor presente pôde ser então obtido a partir da Equação (46) da seguinte forma:

$$VP = \frac{VF}{(1+i)^j} \quad (47)$$

Em que o termo  $(1+i)^{-j}$  é denominado fator de desconto. Ou seja,  $VF$  é descontado em  $(1+i)^{-j}$  para se obter o valor de  $VP$ . O Valor Presente Líquido ( $VPL$ ) do projeto foi a soma de valores presentes de um fluxo de caixa  $FC$ , somado ao negativo valor do investimento total  $I_{TOTAL}$ , sendo dado pela seguinte equação (BREALEY; MYERS; ALLEN, 2011):

$$VPL = -I_{TOTAL} + \sum_{j=1}^{j=n} \frac{VF}{(1+i)^j} \quad (48)$$

Em que o  $VPL$  correspondeu ao valor total do fluxo de caixa durante o tempo de vida útil  $n$  do projeto trazido para um valor presente. Um projeto – ou um investimento – deve ser aceito se o  $VPL$  for positivo, e rejeitado se este for negativo (ROSS; WESTERFIELD; JORDAN, 2008).

Fixando o  $VPL$  igual a zero na Equação (48), foi possível obter uma taxa de juros  $i$  máxima, acima da qual o  $VPL$  seria negativo. Esta taxa de juros máxima, na nomenclatura financeira, é conhecida como Taxa Interna de Retorno ( $TIR$ ) (ROSS; WESTERFIELD; JORDAN, 2008). A  $TIR$  é um importante parâmetro em análise econômica de projetos, pois indica um meio seguro de comparar diferentes alternativas de investimentos que estejam disponíveis (TOWLER; SINNOT, 2008). Logo, para um ou mais projetos – ou alternativas de investimento –, aquele que possui um maior valor para a  $TIR$  será o mais viável economicamente. Portanto, foi possível obter a seguinte equação, a partir da Equação (48), que foi utilizada para o cálculo da  $TIR$  no projeto desenvolvido neste trabalho:

$$-I_{TOTAL} + \sum_{j=1}^{j=n} \frac{VF}{(1+TIR)^j} = 0 \quad (49)$$

Em que a equação foi resolvida por tentativa e erro em uma planilha de cálculo para encontrar o valor da *TIR*. A partir da Equação (49), foi possível obter a equação seguinte para o cálculo do tempo de *Payback* Descontado (*PBD*) do projeto:

$$I_{TOTAL} = \sum_{j=1}^{j=PBD} \frac{VF}{(1+i)^j} \quad (50)$$

Em que *PBD* foi o tempo necessário para que o fluxo de caixa acumulado fosse capaz de retornar o investimento total  $I_{TOTAL}$ , levando em consideração a taxa juros  $i$ . Como cada termo do fluxo de caixa  $VF$  é descontado pelo fator  $(1+i)^{-j}$ , o *PBD* tende a ser maior que o *PBS*. No entanto, como o primeiro leva em consideração o custo de oportunidade inerente a qualquer investimento, este tende a ser mais realístico que o segundo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Simulação do Processo

#### 4.1.1 Carga e Preparação

A unidade foi idealizada utilizando o software com uma base de cálculo de 8000  $kg \cdot h^{-1}$  de óleo dendê e metanol, onde a Figura 4.1 demonstra o Diagrama de Fluxo de Processo (PFD) construído a partir dos resultados da simulação. As correntes Óleo e Metanol foram impelidas nas bombas centrífugas P-100 e P101 até uma pressão de 1 MPa (1000 MPa), condição esta de pressão utilizada no trabalho experimental de Xiao *et al.* (2012).

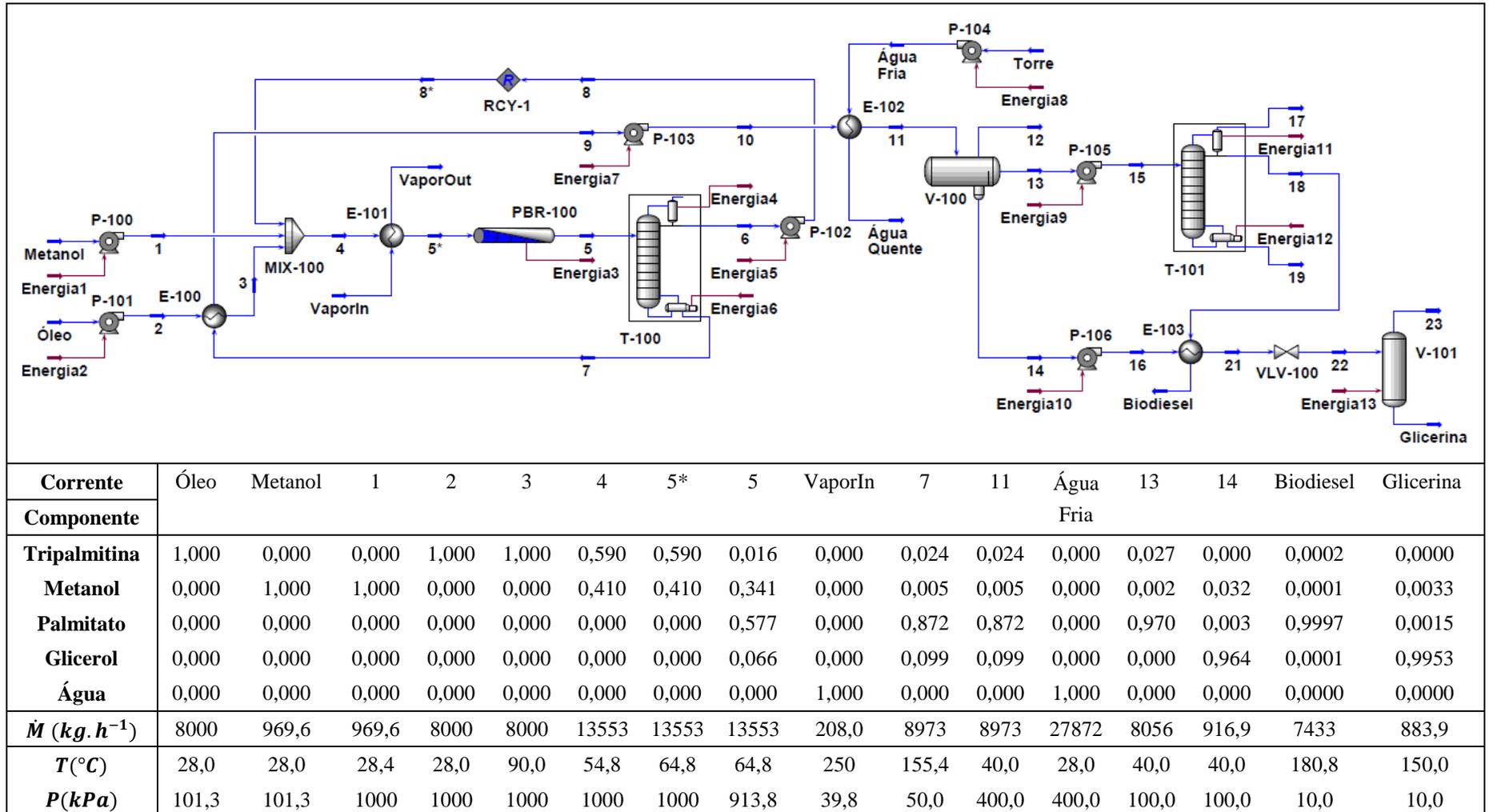
Em virtude da viscosidade do óleo ser maior do que 100 cSt, a bomba P-100 especificada como do tipo centrífuga não seria adequada para esta aplicação (SEIDER *et al.* 2009). Todavia, o software não possuía outros modelos implementados de bombas, sendo que a bomba P-100 foi especificada como sendo do tipo centrífuga somente para o cálculo da potência  $\dot{W}_b$ , que para qualquer máquina de fluxo, depende somente das pressões de entrada e saída e da vazão volumétrica (KORETSKY, 2007). Portanto, uma bomba de engrenagens foi selecionada em termos de projeto (MATTOS; FALCO, 1998).

Posteriormente, as correntes 1 e 3 foram misturadas no mixer estático MIX-100, sendo este um equipamento adequado para realizar misturas de espécies que tendem a formar sistemas bifásicos, como é o caso de óleos vegetais e álcoois (NOUREDDINI; HARKEY; MEDIKONDURU, 1998). A corrente 4 formada no mixer foi então aquecida no trocador de calor casco e tubos E-101 até a temperatura de reação na corrente 5\*, utilizando para isso a corrente de vapor d'água saturado VaporIn a 250°C.

#### 4.1.2 Sistema Reacional

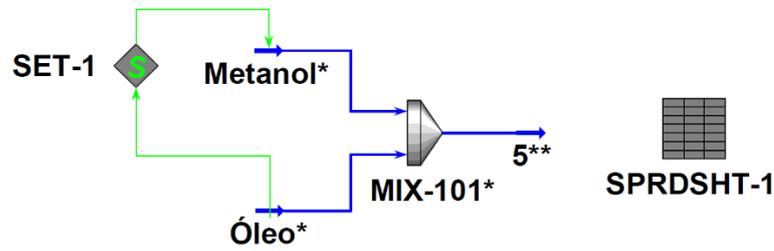
A princípio uma simulação auxiliar foi construída utilizando o Aspen HYSYS para calcular a difusividade, dada pela Equação (30) da seção 3.2. A Figura 4.2 demonstra um PFD desta simulação, em que as correntes Metanol\* e Óleo\* são misturadas no mixer estático MIX-100\* para formar a corrente 5\*\*. Esta corrente foi empregada para simular a corrente 5\* na Figura 4.1, de modo a calcular a viscosidade  $\mu_f$  da fase fluida nas mesmas condições de razão molar álcool/óleo  $m$  e de temperatura  $T$  utilizadas no trabalho de Xiao *et al.* (2012), e consequentemente calcular a difusividade  $D_i$  para cada componente químico.

Figura 4.1 – Diagrama de fluxo de processo (PFD)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.2 – PDF para o processo de mistura



Fonte: Elaborada pelo autor.

A unidade lógica SET-1 na Figura 4.2 foi empregada para o cálculo da vazão molar na corrente Metanol\* a partir da razão álcool/óleo e da vazão molar na corrente Óleo\*, dada pela simulação descrita na Figura 4.1. Já a unidade SPRDSHT-1 foi usada como uma planilha de cálculo para obter os valores de difusividade  $D_i$  (ASPEN HYSYS, 2011).

A Tabela 4.1 mostra os resultados para o volume molar do  $i$ -ésimo componente na temperatura de ebulição  $V_i$ , calculados pelo método de Le Bas citado na seção 3.2 deste trabalho. As Tabelas 4.2 a 4.6 mostram os resultados para a difusividade  $D_i$  utilizados na simulação do reator.

Tabela 4.1 – Resultados para o volume molar na temperatura de ebulição

Componente	Tripalmitina	Metanol	Palmitato	Glicerol
$V_i (m^3/kmol)$	1,183	0,037	0,096	0,396

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.2 – Resultados para a difusividade em diferentes razões álcool/óleo a 298 K

Componente	Tripalmitina	Metanol	Palmitato	Glicerol
$m$	$D_i (m^2/s)$			
4,57	$2,634 \times 10^{-11}$	$2,106 \times 10^{-10}$	$1,187 \times 10^{-10}$	$5,083 \times 10^{-11}$
9,16	$3,927 \times 10^{-11}$	$3,141 \times 10^{-10}$	$1,770 \times 10^{-10}$	$7,759 \times 10^{-11}$
13,7	$5,314 \times 10^{-11}$	$4,250 \times 10^{-10}$	$2,396 \times 10^{-10}$	$1,026 \times 10^{-10}$
22,9	$8,233 \times 10^{-11}$	$6,584 \times 10^{-10}$	$3,711 \times 10^{-10}$	$1,589 \times 10^{-10}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.3 – Resultados para a difusividade em diferentes razões álcool/óleo a 318 K

Componente	Tripalmitina	Metanol	Palmitato	Glicerol
<i>m</i>	$D_i (m^2/s)$			
4,57	$4,061 \times 10^{-11}$	$3,248 \times 10^{-10}$	$1,831 \times 10^{-10}$	$7,837 \times 10^{-11}$
9,16	$6,025 \times 10^{-11}$	$4,818 \times 10^{-10}$	$2,716 \times 10^{-10}$	$1,163 \times 10^{-10}$
13,7	$8,121 \times 10^{-11}$	$6,495 \times 10^{-10}$	$3,661 \times 10^{-10}$	$1,567 \times 10^{-10}$
22,9	$1,251 \times 10^{-10}$	$1,001 \times 10^{-9}$	$5,640 \times 10^{-10}$	$2,415 \times 10^{-10}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.4 – Resultados para a difusividade em diferentes razões álcool/óleo a 328 K

Componente	Tripalmitina	Metanol	Palmitato	Glicerol
<i>m</i>	$D_i (m^2/s)$			
4,57	$4,929 \times 10^{-11}$	$3,942 \times 10^{-10}$	$2,222 \times 10^{-10}$	$9,512 \times 10^{-11}$
9,16	$7,312 \times 10^{-11}$	$5,848 \times 10^{-10}$	$3,296 \times 10^{-10}$	$1,411 \times 10^{-10}$
13,7	$9,855 \times 10^{-11}$	$7,882 \times 10^{-10}$	$4,443 \times 10^{-10}$	$1,902 \times 10^{-10}$
22,9	$1,518 \times 10^{-10}$	$1,214 \times 10^{-9}$	$6,844 \times 10^{-10}$	$2,930 \times 10^{-10}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.5 – Resultados para a difusividade em diferentes razões álcool/óleo a 338 K

Componente	Tripalmitina	Metanol	Palmitato	Glicerol
<i>m</i>	$D_i (m^2/s)$			
4,57	$5,937 \times 10^{-11}$	$4,748 \times 10^{-10}$	$2,677 \times 10^{-10}$	$1,146 \times 10^{-10}$
9,16	$8,813 \times 10^{-11}$	$7,048 \times 10^{-10}$	$3,973 \times 10^{-10}$	$1,701 \times 10^{-10}$
13,7	$1,188 \times 10^{-10}$	$9,503 \times 10^{-10}$	$5,357 \times 10^{-10}$	$2,293 \times 10^{-10}$
22,9	$1,832 \times 10^{-10}$	$1,465 \times 10^{-9}$	$8,257 \times 10^{-10}$	$3,535 \times 10^{-10}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

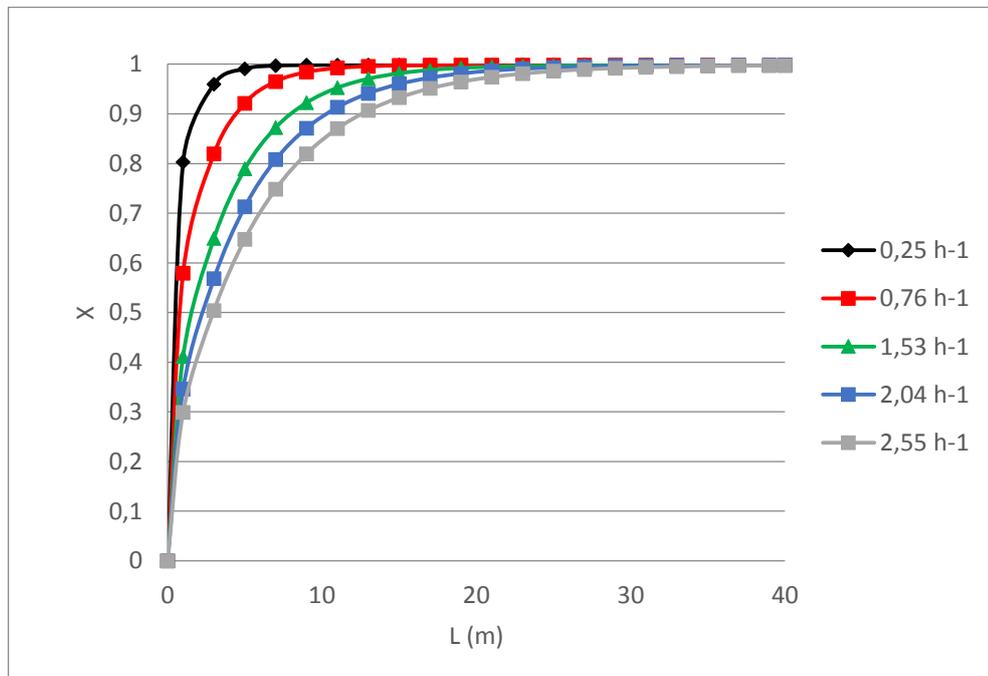
Tabela 4.6 – Resultados para a difusividade em diferentes razões álcool/óleo a 347 K

Componente	Tripalmitina	Metanol	Palmitato	Glicerol
$m$	$D_i (m^2/s)$			
4,57	$7,196 \times 10^{-11}$	$5,755 \times 10^{-10}$	$3,244 \times 10^{-10}$	$1,389 \times 10^{-10}$
9,16	$1,058 \times 10^{-10}$	$8,465 \times 10^{-10}$	$4,771 \times 10^{-10}$	$2,043 \times 10^{-10}$
13,7	$1,417 \times 10^{-10}$	$1,134 \times 10^{-9}$	$6,390 \times 10^{-10}$	$2,735 \times 10^{-10}$
22,9	$2,163 \times 10^{-10}$	$1,730 \times 10^{-9}$	$9,752 \times 10^{-10}$	$4,175 \times 10^{-10}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

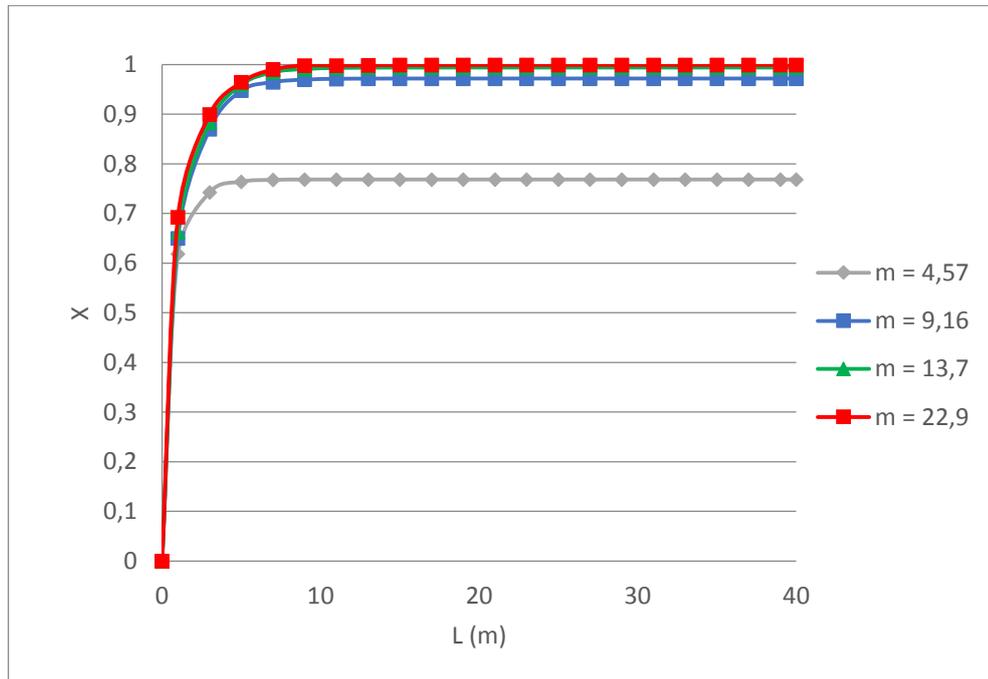
Os resultados da resolução numérica do modelo matemático para os reatores apresentado na seção 3.2 estão mostrados na Figura 4.3 a 4.5.

A Figura 4.3 demonstra que o decréscimo do  $LHSV$  aumenta os valores de conversão ao longo do reator. Este comportamento se explica pelo fato de que o  $LHSV$  é o inverso do tempo espacial, como definido na seção 3.2. E sendo este igual ao tempo de residência médio das moléculas no reator, quanto menor os valores de  $LHSV$ , maiores serão os valores de conversão ao longo do reator, como mostrado pelos perfis.

Figura 4.3 – Variação do  $LHSV$ .  $T = 343 K$  e  $m = 22,73$ 

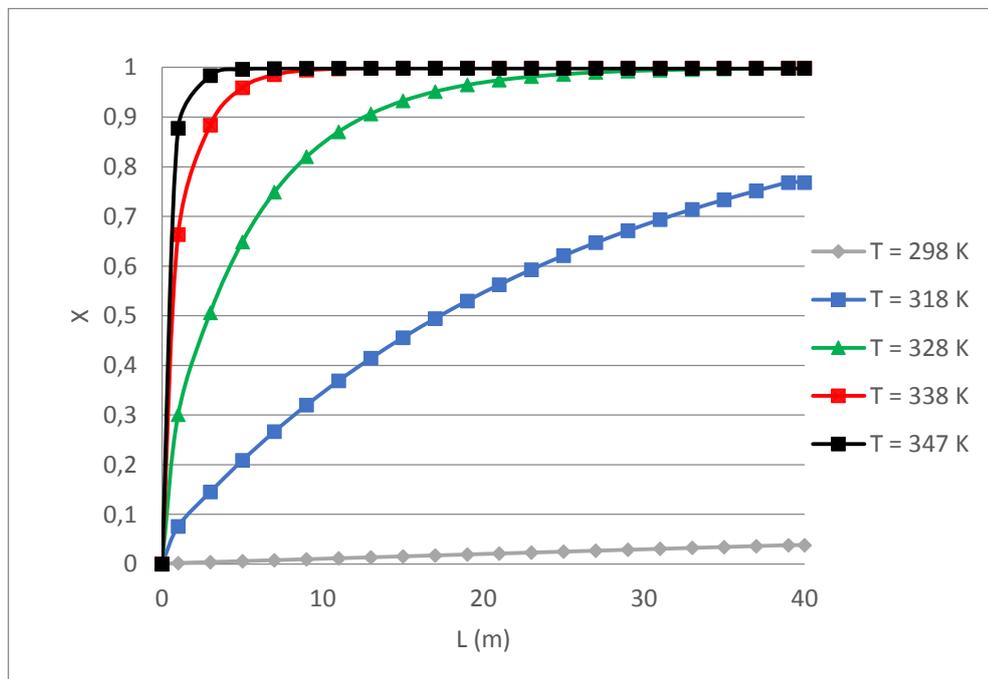
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.4 – Variação da razão álcool/óleo  $m$ .  $LHSV = 0,25 h^{-1}$  e  $T = 338 K$



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.5 – Variação da temperatura  $T$ .  $LHSV = 0,25 h^{-1}$  e  $m = 22,73$



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 4.4 observa-se que, quanto maior razão molar álcool/óleo, maiores serão as conversões ao longo do reator, pois a reação de transesterificação tende para um equilíbrio termodinâmico. Por fim, na Figura 4.5, verificou-se que o aumento de temperatura favoreceu o aumento dos valores dos parâmetros cinéticos e da constante de equilíbrio, estando esta última relacionada ao deslocamento do equilíbrio termodinâmico no sentido dos produtos.

Os perfis de concentração obtidos da resolução do modelo mostraram comportamentos semelhantes àqueles do trabalho de Xiao *et al.* (2012) mostrados na seção 2.4.2, fato este que garantiu a consistência do modelo proposto.

A partir da análise das Figuras 4.3 à 4.5, foi possível concluir que o comprimento entre tangentes ideal para um reator em leito fixo  $L$ , usado na simulação do processo, deveria ser igual 40 m, de forma a garantir a máxima conversão no equilíbrio termodinâmico  $X_{eq}$ , igual a 0,996. No entanto, em função das limitações do software em considerar os efeitos de transferência de massa, foi obtida uma conversão de 0,973 no reator PBR-100 da Figura 4.1, fato este que não tornou inconsistente o modelo de simulação, pois a conversão obtida esteve muito próxima dos valores experimentais obtidos por Xiao *et al.* (2012). O diâmetro do reator  $D_V$  como um tubo na escala IPS (Iron Pipe Size), igual 14 in (0,356 m), foi obtido da simulação de modo a permitir uma perda de carga de 6,46 psi (44,56 kPa), menor que o valor de 10,0 psi dado por regra heurística industrial (KERN, 1965).

Após análise dos resultados presentes na Figura 4.4, optou-se por trabalhar com uma razão álcool/óleo  $m$  de 17,5 no processo simulado, no intuito de garantir conversão de 0,973 no reator e, conseqüentemente, uma alta pureza para o biodiesel produzido a jusante. Pôde-se concluir também, a partir dos resultados apresentados na Figura 4.5, que a reação de transesterificação ocorreu de modo isotérmico a 338 K (64,8°C).

#### 4.1.3 Recuperação do Metanol

A corrente 5 do reator alimentou coluna de destilação T-100 com 5 estágios teóricos para reciclar o álcool em excesso até o mixer. Esta coluna foi operada a vácuo, com uma pressão absoluta de 50 kPa no refeedor para evitar degradação térmica dos componentes (ZHANG *et al.*, 2003a). A corrente de topo 8, constituída de metanol quase puro, foi então reciclada para o MIX-100. A corrente 7, aquecida no fundo da coluna, foi utilizada para pré-aquecer a corrente 3 de óleo no trocador E-100 no intuito de facilitar o processo de mistura no mixer estático, configurando-se assim uma integração energética no processo.

#### 4.1.4 Purificação do Biodiesel

A corrente 7, constituída majoritariamente de palmitato de metila e glicerina, foi bombeada com o auxílio da bomba centrífuga P-103, resfriada com água no trocador E-02 até 40°C e enviada para o decantador V-100, no intuito de separar as fases biodiesel e glicerina.

A corrente 13 de líquido leve, composta majoritariamente de palmitato de metila, foi então bombeada com o auxílio da bomba P-104 até a coluna de destilação T-101, dimensionada com 12 estágios teóricos. Esta coluna, operada também a vácuo com uma pressão absoluta de 10 *kPa* para evitar a máxima de temperatura de degradação térmica dos componentes, igual a 250°C segundo o trabalho de West, Posarac e Ellis (2008), foi utilizada para purificar o palmitato de metila com intuito de formar a corrente Biodiesel com uma pureza de 99,97% *m/m*, estando este valor de acordo com a especificação da ANP (RESOLUÇÃO ANP N° 45, 2014). As correntes 17 e 19 foram consideradas como resíduos.

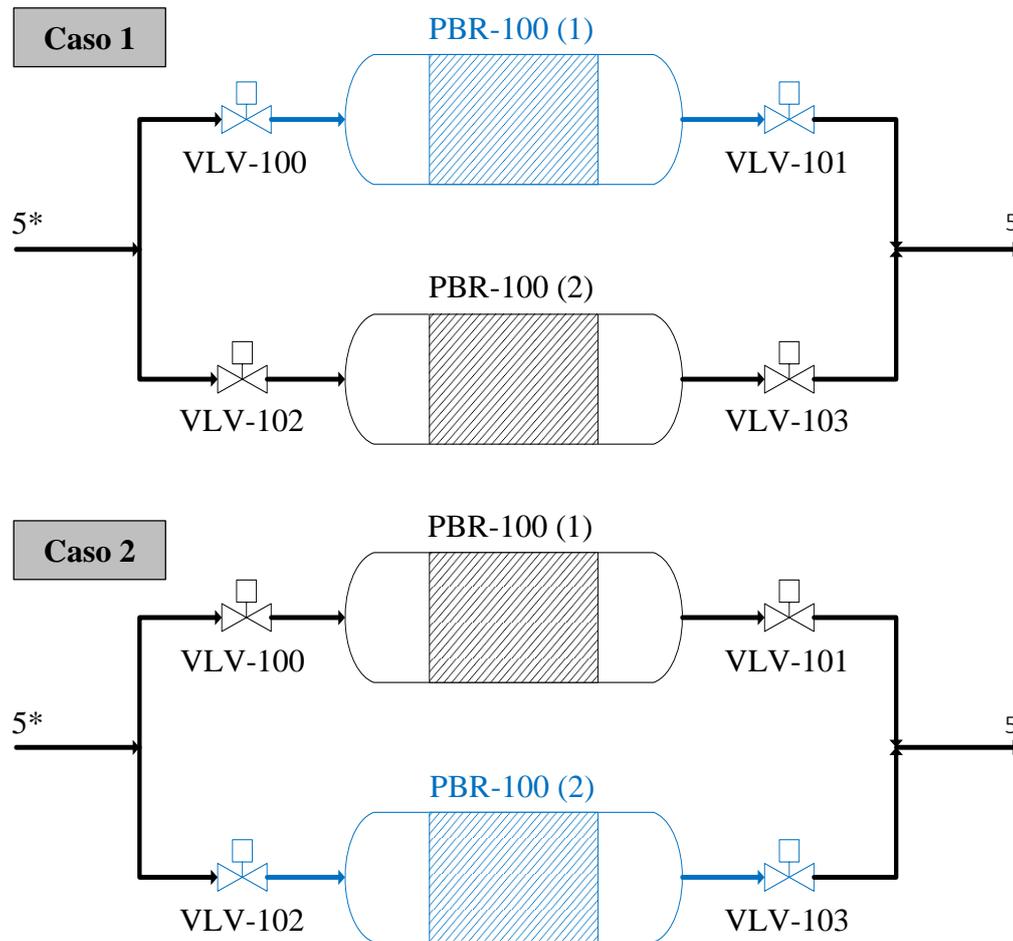
#### 4.1.5 Purificação da Glicerina

A corrente 14 de glicerina como líquido pesado foi bombeada com o auxílio da bomba P-105 e enviada à unidade de destilação flash a vácuo V-101, operada a 10 *kPa* de pressão absoluta, onde foi obtida a corrente de Glicerina com uma pureza de 99,53% *m/m*. Também para este caso, a bomba P-105 foi especificada na simulação como do tipo centrífuga, mas no projeto uma bomba de engrenagens foi escolhida (MATTOS; FALCO, 1998).

#### 4.2 Projeto e Especificações de Equipamentos

Embora a simulação representada pela Figura 4.1 mostrasse um único reator PBR-100, foram considerados em termos de projeto dois reatores em paralelo com características geométricas e com valores dos parâmetros de leito fixo idênticos. Esta escolha se justifica pelo fato de que o catalisador proposto por Xiao *et al.* (2010) tende a perder sua atividade, com redução na conversão do óleo de dendê ao longo do tempo, como discutido na seção 2.4.2. Logo, no processo industrial proposto, foi fixado um prazo máximo de trinta dias para operação de um reator com uma carga de catalisador. Após este período, o fluxo a montante do reator teria sua direção alterada para alimentar outro reator. Porém, o primeiro entraria em processo de parada para troca de catalisador. Este processo se repetiria em ciclos, de modo a manter o processo global em regime permanente. A Figura 4.6 mostra um Diagrama de Instrumentação e Tubulação (P & ID) para os dois reatores em paralelo em dois casos.

Figura 4.6 – Diagrama de instrumentação e tubulação para os dois reatores em paralelo



Fonte: Elaborada pelo autor.

No Caso 1 as válvulas solenoides VLV-100 e VLV-101 encontram-se fechadas, de tal forma a permitir a troca de catalisador no reator PBR-100 (1), com a reação de transesterificação ocorrendo no reator PBR-100 (2). De modo inverso, no Caso 2 as válvulas solenoides VLV-102 e VLV-103 estão fechadas, com a troca de catalisador ocorrendo no reator PBR-100 (2) e a reação ocorrendo no PBR-100 (1).

Uma possível destinação para o catalisador gasto, por hipótese, seria sua regeneração pela utilização de uma corrente de vapor superaquecido. A hipótese se justifica no fato de que o catalisador perde sua atividade pela adsorção do glicerol sobre sua superfície, reduzindo a quantidade de sítios ativos. Como a glicerina é uma substância polar e hidrofílica, o uso de vapor poderia ser uma alternativa para recuperar os sítios ativos perdidos. No entanto, mais estudos devem ser realizados para confirmar ou refutar esta ideia.

O aço-carbono foi selecionado como material de construção para os reatores, pois os fluidos processados na unidade não foram considerados corrosivos (TELLES, 2003).

Os trocadores de calor casco e tubos E-100, E-101, E-102 e E-103 foram dimensionados de acordo com a ferramenta **EDR – Shell&Tube**, como descrito na seção 3.2, para obtenção das dimensões: diâmetro externo do casco  $\phi_c$  como um tubo na escala IPS, diâmetro externo dos tubos  $\phi_t$  na escala BWG (Birmingham Wire Gauge), número de tubos  $N_t$ , comprimento dos tubos  $L_t$ , e a área de troca térmica  $A_t$  (KERN, 1965; ASPEN HYSYS, 2011). Os trocadores E-100 e E-101 foram especificados como do tipo AEU, em virtude das pressões elevadas de operação nas correntes de alimentação, equanto que os trocadores E-102 e E-103 foram especificados como do tipo AES, segundo a norma TEMA (Tubular Exchanger Manufacturers Association) (KERN, 1965; PERRY e GREEN, 2008). Esta classe de trocador, ideal para intervalos de temperatura maiores do que  $50^\circ\text{C}$ , possui um cabeçote flutuante que evita problemas relacionados a tensões térmicas no casco (TELLES, 1996).

Os condensadores das colunas de destilação T-100 e T-101 foram especificados segundo as mesmas dimensões usadas para os trocadores E-100 a E-103 e como do tipo AEU segundo a norma TEMA. Os refeedores destas colunas foram especificados segundo as mesmas dimensões e como do tipo AKT também segundo a norma TEMA (PERRY e GREEN, 2008). Cascos, espelhos e tampos foram especificados para serem construídos em aço-carbono em todos os trocadores, condensadores e refeedores, ao passo que os tubos foram especificados para serem em aço-inox (TELLES, 2003).

Para todos os trocadores de condensadores, o passo triangular foi escolhido, pois fluidos de processo não foram considerados incrustantes (KERN, 1965).

As colunas de destilação foram projetadas de acordo com o método **Tray Sizing Utility** do software para o cálculo do diâmetro da torre  $D_V$ , espaçamento entre os pratos  $TS$  e o número de válvulas por prato  $N_p$ . Os pratos valvulados foram escolhidos para as colunas de destilação em virtude das baixas perdas de carga em cada prato, requeridas para operações a vácuo. A unidade de destilação flash V-101 foi projetada pelo cálculo do diâmetro  $D_V$  e o comprimento entre tangentes  $L$  (ASPEN HYSYS, 2011). O aço-carbono foi escolhido como material de construção de cascos em operações de destilação e o aço-inox foi escolhido como material de construção de pratos (TELLES, 2003).

O decantador V-100 para separar as fases biodiesel e glicerina foi projetado de acordo com o método descrito na seção 3.2. O aço-carbono foi escolhido como material de construção (TELLES, 2003).

As vazões mássicas de vapor saturado para aquecimento no trocador E-101, nos refervedores das colunas T-100 e T-101, bem como as vazões volumétricas de água de refrigeração no trocador E-102 e nos condensadores das colunas foram estimadas pelo projeto térmico destes equipamentos. Já as vazões mássicas de vapor para aquecimento no reator PBR-100 e no flash V-101 foram estimadas a partir das cargas térmicas fornecidas pela simulação e pela seguinte equação de balanço de energia (KORETSKY, 2007):

$$\dot{m}_{sv} = \frac{\dot{Q}}{\Delta H_{sv}^{vap}} \quad (51)$$

Em que  $\dot{m}_{sv}$  é a vazão mássica de vapor saturado, em  $kg/h$ ;  $\dot{Q}$  a carga térmica, em  $kJ/h$ ; e  $\Delta H_{sv}^{vap}$  a entalpia de vaporização do vapor d'água.

As Tabelas 4.7 a 4.12 mostram os resultados de todos os projetos de equipamentos, bem como algumas especificações de operação.

Tabela 4.7 – Potências para as bombas

Dimensão	Identificadores						
	P-100	P-101	P-102	P-103	P-104	P-105	P-106
$\dot{W}_b$ (kW): potência	0,413	3,02	2,12	1,41	2,47	1,04	0,09

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.8 – Dimensões, especificações e condições de operação dos reatores

Identificador	Dimensões, condições de operação e especificações	Valores
PBR-100	$D_V$ (m): diâmetro interno	0,30
	$L$ (m): comprimento	40,0
	$m_c$ (kg): massa de catalisador	3129
	$\dot{Q}$ (kW): carga térmica	1926
	$\dot{m}_{sv}$ : vazão mássica de vapor para aquecimento	3758
	Material de construção	Aço-carbono

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.9 – Dimensões e condições de operação para colunas de destilação

Dimensões e condições de operação	Identificadores	
	T-100	T-101
$N_T$ : número de estágios	5	12
Razão de refluxo	0,01	0,09
Recuperação no produto de topo (%)	99	99,5
$D_V$ (m): diâmetro da coluna	0,914	1,37
$TS$ (m): espaçamento entre pratos	0,610	0,610
$N_v$ : número de válvulas por prato	69	188
Material de construção do prato	Aço-inox	Aço-inox
Material de construção	Aço-carbono	Aço-carbono

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.10 – Dimensões e especificações para trocadores de calor

Dimensões e especificações	Identificadores	
	E-100	E-101
$\phi_c$ (m): diâmetro do casco	0,273	0,273
$\phi_t$ (mm): diâmetro dos tubos/BWG	19,05/BWG 14	19.05/BWG 14
$L_t$ (m): comprimento dos tubos	3,75	1,2
$N_t$ : número de tubos	64	40
$A_t$ (m <sup>2</sup> ): área de troca térmica	14,58	2,69
Classe na norma TEMA	AEU	AEU
Tipo de passo	Triangular	Triangular
Material do casco, dos espelhos e dos tampos	Aço-carbono	Aço-carbono
Material dos tubos	Aço-inox	Aço-inox
	E-102	E-103
$\phi_c$ (m): diâmetro do casco	0,406	0,219
$\phi_t$ (mm): diâmetro dos tubos/BWG	19,05/BWG 14	19.05/BWG 14
$L_t$ (m): comprimento dos tubos	3,3	3,75
$N_t$ : número de tubos	160	28
$A_t$ (m <sup>2</sup> ): área de troca térmica	29,6	5,93
Classe na norma TEMA	AES	AES
Tipo de passo	Triangular	Triangular
Material do casco, dos espelhos e dos tampos	Aço-carbono	Aço-carbono
Material dos tubos	Aço-inox	Aço-inox

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.11 – Dimensões e especificações para condensadores e refervedores

Dimensões e especificações dos condensadores	Identificadores	
	T-100	T-101
$\phi_c$ (m): diâmetro do casco	0,273	0,273
$\phi_t$ (mm): diâmetro dos tubos/BWG	19,05/BWG 14	19,05/BWG 14
$L_t$ (m): comprimento dos tubos	3,75	1,2
$N_t$ : número de tubos	64	40
$A_t$ (m <sup>2</sup> ): área de troca térmica	14,58	2,69
$Q_{\text{água}}$ (m <sup>3</sup> /h): vazão de água de refrigeração	8,88 x 10 <sup>4</sup>	4,10 x 10 <sup>4</sup>
Classe na norma TEMA	AEU	AEU
Tipo de passo	Triangular	Triangular
Material do casco, dos espelhos e dos tampos	Aço-carbono	Aço-carbono
Material dos tubos	Aço-inox	Aço-inox
Dimensões e especificações dos refervedores	T-100	T-101
$\phi_c$ (m): diâmetro do casco	1,2	0,95
$\phi_t$ (mm): diâmetro dos tubos/BWG	19,05/BWG 14	19,05/BWG 14
$L_t$ (m): comprimento dos tubos	3,5	3,2
$N_t$ : número de tubos	759	649
$A_t$ (m <sup>2</sup> ): área de troca térmica	158,7	124,1
$\dot{m}_{sv}$ : vazão mássica de vapor no refervedor	3188	3486
Classe na norma TEMA	AKT	AKT
Tipo de passo	Triangular	Triangular
Material do casco, dos espelhos e dos tampos	Aço-carbono	Aço-carbono
Material dos tubos	Aço-inox	Aço-inox

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.12 – Dimensões e condições de operação para o decantador e o flash

Identificadores	Dimensões e Condições de Operação	Valores
V-100	$t_r$ (h): tempo de residência	0,46
	$D_V$ (m): diâmetro do decantador	1,09
	$L$ (m): comprimento do decantador	5,45
	Material de construção	Aço-carbono
V-102	$D_V$ (m): diâmetro do Flash	0,457
	$L$ : altura do flash	2,52
	$\dot{Q}$ (kW): carga térmica	7,79
	$\dot{m}_{sv}$ : vazão mássica de vapor	14,41
	Material de construção	Aço carbono

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 4.3 Análise Econômica

#### 4.3.1 Capital Total Investido e Custos Anualizados

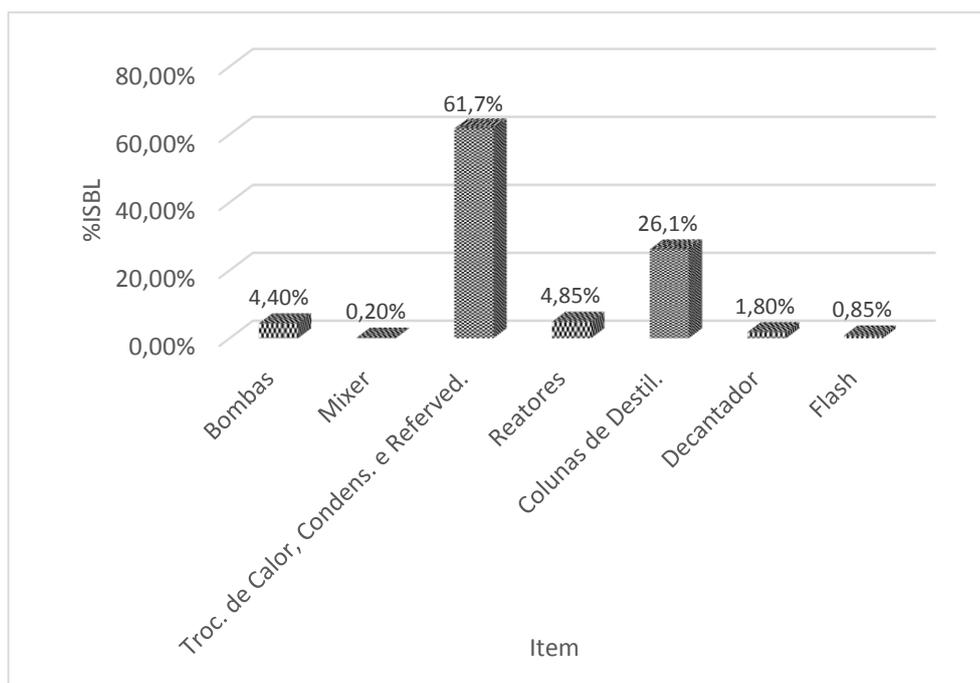
A Tabela 4.13 mostra os resultados para  $C_e$ ,  $ISBL$ ,  $OSBL$ ,  $C_{engenharia}$ ,  $C_{contingência}$ ,  $WC$ ,  $FCI$ ,  $I_{TOTAL}$  e  $AEC$ . Adicionalmente, a Figura 4.7 mostra as percentagens de contribuição de cada equipamento com  $ISBL_i$  em relação ao  $ISBL$  total, em que os trocadores de calor, incluindo condensadores e refeedores, responderam pelo maior percentual de participação, igual 61,9%. Isso se deve ao fato de que o processo opera com o uso de oito trocadores de calor, incluindo condensadores e refeedores, sendo que estes últimos apresentaram elevadas áreas de troca térmica. Este fato contribuiu para que estes equipamentos em conjunto tivessem um custo mais elevado.

O Investimento Total ( $I_{TOTAL}$ ) calculado para a unidade foi igual a US\$ 5,798,469, ou R\$ 15.041.228 considerando a cotação do dólar referente ao dia 5 de dezembro de 2014, igual a R\$ 2,5940 (VALOR ECONÔMICO, 2014). Esse resultado, para uma mesma base de cálculo  $8000 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ , foi superior ao valor do investimento total da planta mais barata do trabalho de Lima (2013), ou seja, a planta de transesterificação alcalina convencional para o processamento de óleo fresco (P-01), com investimento de R\$ 14 milhões.

Tabela 4.13 – Itens de custo para composição do capital total investido

Item	Custos (US\$)
Bombas	43,748
Mixer estático	1,937.6
Trocadores de calor, condensadores e refeedores	589,900
Reatores	46,320
Torres de destilação	249,781
Decantador	17,198
Flash	8,111.0
<i>ISBL</i>	2,483,816
<i>OSBL</i>	1,117,717
$C_{engenharia}$	1,080,460
$C_{contingência}$	360,153
<i>FCI</i>	5,042,147
<i>WC</i>	756,322
$I_{TOTAL}$	5,798,469
<i>AEC</i>	1,240,189

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.7 – Percentuais de participação dos itens de custo sobre o *ISBL*

Fonte: Elaborada pelo autor.

Entretanto, considerando o ano base de 2010 adotado por Lima (2013), com cotação máxima do dólar para o dia 05 de fevereiro do referido ano, igual a R\$ 1,8910, o projeto desenvolvido neste trabalho teria um  $I_{TOTAL}$  de R\$ 10.964.905 (VALOR ECONÔMICO, 2014). Ou seja, um menor investimento se comparado com o processo de transesterificação alcalina do autor supracitado. Isso demonstra que, para uma mesma base de cálculo, projetos que utilizem a rota heterogênea resultarão em plantas com o menor investimento total, como mostrado nos trabalhos de West, Posarac e Ellis (2008) e Tasić, Stamenković e Veljković (2014), em virtude de um menor número de etapas de purificação, tanto do biodiesel quanto da glicerina.

#### 4.3.2 Custos Variáveis e Fixos de Produção

Os Custos Variáveis de Produção (*VCOP*) – ou Custos Diretos –, em US\$ foram calculados levando em conta os custos de matérias primas, de catalisador e de utilidades, enquanto que as Receitas ( $R_i$ ) anuais foram calculadas com uso das precificações para o biodiesel e para a glicerina. O custo do óleo de dendê e o preço do biodiesel foram obtidos de Boletim (2014), enquanto que o custo do metanol foi obtido por meio do ICIS Chemical Business Magazine (ICIS, 2014). O preço do glicerol de grau farmacêutico foi obtido através do trabalho de Lee, Posarac e Ellis (2011).

Por se tratar de um catalisador novo, sem registros de produção em escala comercial, o custo da hidrotalcita KF/Ca – Mg – Al foi estimado a partir de materiais da mesma classe das hidrotalcitas, mas com composição diferente. Em relatório técnico publicado no ano de 2004, o **Sandia National Laboratories**, organização ligada ao United States Department of Energy (DOE), reportou um custo de 1.28 \$/lb – ou 2.82 \$/kg – para a hidrotalcita  $Mg_3Al(OH)_8Cl_2$  (SANDIA, 2004). Em virtude das incertezas inerentes em aplicar este valor diretamente, preferiu-se utilizar para propósitos deste trabalho o valor de 7.00 \$/kg como referência.

O custo com vapor saturado de alta pressão foi estimado pela seguinte equação (TOWLER; SINNOT, 2008):

$$P_{HPS} = P_F \frac{dH_b}{\eta_B} + P_{BFW} \quad (52)$$

Em que  $P_{HPS}$  é o custo do vapor, em  $\$/lb$ , convertido posteriormente para  $\$/kg$ ;  $P_F$  é o preço do combustível, considerado como sendo o gás natural, em  $\$/MMBtu$  ( $\$/10^6 Btu$ );  $dH_b$  a taxa de aquecimento, em  $MMBtu$  por  $Mlb$  de vapor ( $10^6 Btu/10^3 lb$ );  $\eta_B$  a eficiência da caldeira, tomada como sendo igual 0.8; e  $P_{BFW}$  o preço da água a ser alimentada na caldeira.

O custo da energia elétrica em  $R\$/MWh$  foi obtido do site da Associação Brasileira de Distribuidores de Energia Elétrica (Abradee), considerando um valor médio nacional para o setor industrial.

A Tabela 4.14 mostra todos os custos para o cálculo do  $VCOP$  e a precificação de produtos para o cálculo das receitas, em US\$.

Tabela 4.14 – Custos de: matérias primas, catalisador, utilidades e precificação de produtos

Nome	Unidade	US\$/Unidade
Óleo de dendê	<i>ton</i>	664.22 <sup>a</sup>
Metanol	<i>ton</i>	547.52 <sup>b</sup>
Biodiesel	<i>ton</i>	847.98 (0.7910/L) <sup>a</sup>
Glicerina	<i>ton</i>	1,321.77 <sup>c</sup>
Catalisador	<i>kg</i>	7.00
Água	<i>ton</i>	0.50 <sup>e</sup>
Gás Natural	<i>MMBtu</i>	17.14 <sup>f</sup>
Vapor	<i>kg</i>	0.020
Eletricidade	<i>MWh</i>	105.90 <sup>g</sup>

<sup>a, c</sup> BOLETIM (2014); <sup>b, d</sup> ICIS (2014); <sup>e</sup> Towler e Sinnot (2008);

<sup>f</sup> FIRJAN (2013); <sup>g</sup> Abradee (2014).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os Custos Fixos de Produção ( $FCOP$ ) – ou Custos Indiretos –, foram obtidos levando em consideração que a unidade empregaria quatro operadores e um engenheiro por turno, com salários de US\$ 1.047,03 e US\$ 3.193,32, respectivamente, com diretos trabalhistas já inclusos. Os custos com supervisão foram calculados como 25% dos custos de operação. Os custos de manutenção e reparos foram tomados como 6% do capital total investido (ZHANG *et al.*, 2003b). As despesas corporativas foram estimadas em 65% dos custos de operação mais supervisão. Por fim, os custos com seguro da unidade foram tomados como 2% do  $ISBL$ .

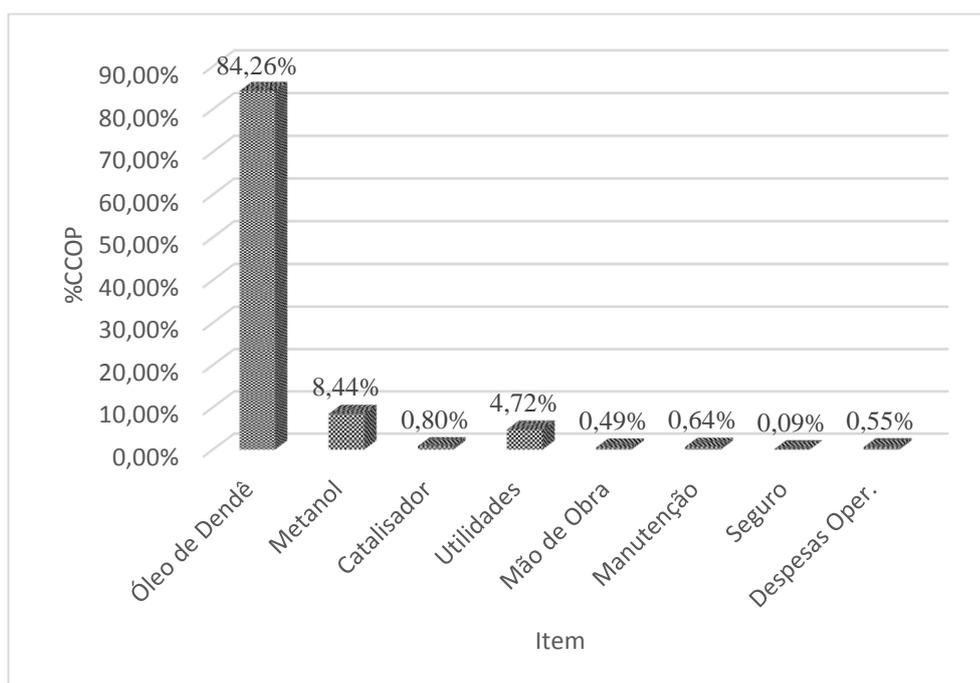
A Tabela 4.15 mostra os resultados para todos os custos de produção na base anual. Na Figura 4.8 pode-se observar os percentuais de participação dos itens desta tabela. Como observado, o custo com o óleo de dendê contribuiu com a maior parte dos Custos de Produção (CCOP): 84,26%. Esta mesma conclusão já havia sido enunciada nos trabalhos de Marchetti, Miguel e Errazu (2008), Apostolakou *et al.* (2009) e Lee, Posarac e Ellis (2011).

Tabela 4.15 – Custos de produção para a unidade

Item	US\$/ano
Óleo de dendê	45,910,921
Metanol	4,600,466
Catalisador	435,876
Utilidades	2,572,867
Mão de obra	265,732
Supervisão	66,443
Manutenção	347,315
Seguro	49,592
Despesas corporativas	301,171

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.8 – Participação em termos percentuais sobre o CCOP para cada item custo



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 4.3.3 Custos de Produção do Biodiesel

O valor para os custos anualizados, calculado pela Equação (38) e mostrado na Tabela 4.13, foi usado para o cálculo do custo de produção do biodiesel  $C_{biodiesel}$  de acordo com a equação seguinte (SANTANA *et al.*, 2009):

$$C_{biodiesel} = \frac{AEC + CCOP - R_{glicerina}}{\text{produção anual de biodiesel}} \quad (53)$$

Em que a produção anual de biodiesel foi obtida do software, sendo igual a 64221  $ton. ano^{-1}$ . Logo, o custo de produção foi estimado em US\$ 710.54/ton, ou considerando a massa específica de 0,870  $kg. L^{-1}$ , igual a **US\$ 0.61/L**. Levando-se em conta somente o preço de venda do biodiesel, igual US\$ 0.7910/L segundo a Tabela 4.14, foi possível concluir preliminarmente que a unidade geraria um lucro bruto.

### 4.3.4 Impostos e Taxas

Neste trabalho, considerou-se os mesmos impostos com as mesmas taxas incidentes sobre o projeto adotadas por Lima (2013). Considerou-se o PIS/COFINS com uma taxa segundo a regra geral (tributação de \$ 0.085/L biodiesel produzido) e a redução de 69% deste (\$ 0.027/L biodiesel produzido) para empresas que adquiram o selo social, uma taxa de 12% para o ICMS incididos sobre as receitas, 25% de IRPJ e 9% de CSLL incididos sobre o LAIR (PRATES; PIEROBON; COSTA, 2007).

### 4.3.5 Margem e Lucros

A Tabela 4.16 mostra o fluxo de caixa para o projeto em seu primeiro ano, considerando as Equações 39 a 44 discutidas na seção 3.3.3 e os impostos mencionados na seção 4.3.4.

O Lucro Líquido após Impostos (*LL*) como mostra a tabela 4.16, foi a igual a US\$ 2,340,889, ou R\$ 6.072.267 considerando a cotação do dólar referente ao dia 5 de dezembro de 2014, sendo este positivo se comparado à planta de transesterificação alcalina (P-01) utilizando óleo fresco de soja do trabalho de Lima (2013). Este fato demonstra que o processo, nas condições atuais para os preços dispostos na Tabela 4.14, demonstra viabilidade econômica.

Tabelas 4.16 – Resultados para o fluxo de caixa no primeiro ano do projeto

Item	US\$/ano
$R_{biodiesel}$	58,388,010
$R_{glicerina}$	10,093,751
$MB$	22,791,943
$VCOP$	53,520,130
$FCOP$	964,928
$CCOP$	54,485,058
$LB$	13,996,704
$PIS \& COFINS$	1,991,988
$ICMS$	8,217,811
$depreciação$	240,102
$LAIR$	3,546,802
$IRPJ$	886,701
$CSLL$	319,212
$LL$	2,340,889

Fonte: Elaborada pelo autor.

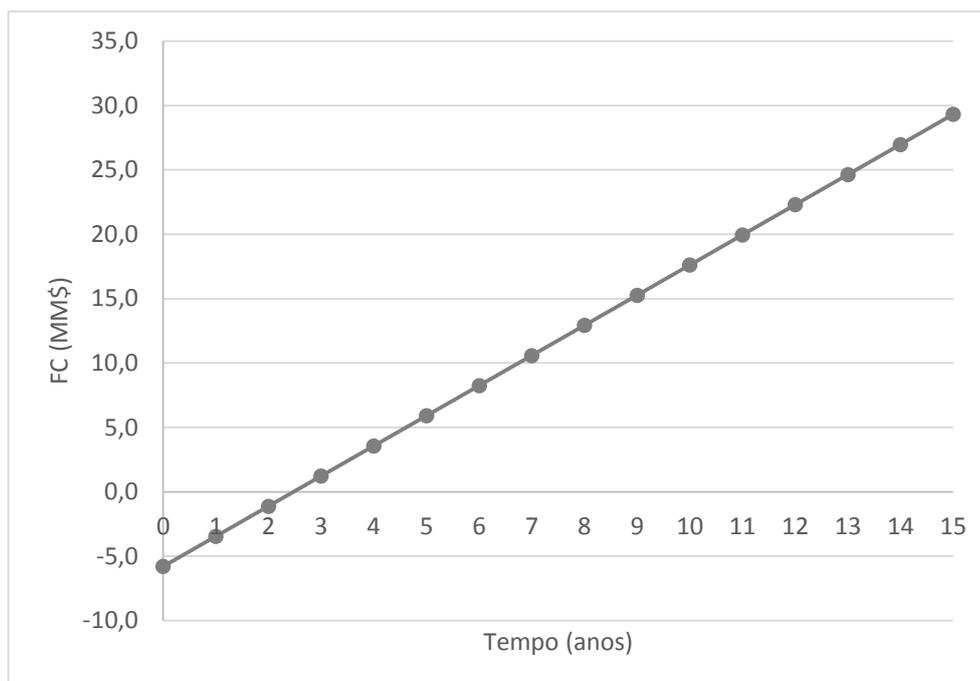
Considerando novamente a cotação para o dólar citada na seção 4.3.1, igual a R\$ 1,8910, o lucro líquido foi igual a R\$ 4.426.621. Este foi ligeiramente menor que os R\$ 5,897 milhões obtidos com a planta de transesterificação a partir da etapa de pré-tratamento do óleo (P-02) de Lima (2013). No entanto, a planta supracitada operou com o processamento de óleo residual, que possuía um menor custo no mercado, igual a R\$ 1,20/L, o que obviamente contribuiu para um lucro mais elevado. Se a unidade proposta neste trabalho operasse com óleo residual, considerando a mesma etapa de pré-tratamento proposta pelo autor, o  $LL$  seria consideravelmente maior. Todavia, os dados cinéticos do trabalho de Xiao (2010) não seriam válidos, pois o óleo residual possui uma composição diferente da do óleo de dendê. Para este caso seria necessário então um novo estudo cinético.

Outra vantagem do processo proposto foi que a receita obtida a partir da glicerina ( $R_{glicerina}$ ) contribuiu mais significativamente para a receita total ( $R_{total}$ ), quando comparada ao processo homogêneo convencional. A título de comparação, a glicerina correspondeu a por 14,7% da receita total neste trabalho, ao passo que na planta de transesterificação alcalina (P-01) de Lima (2013), este valor foi da ordem 8,3%.

### 4.3.6 Fluxo de Caixa, Valor Presente Líquido (VPL) e Taxa Interna de Retorno (TIR)

Considerou-se o tempo de vida útil de 15 anos para o projeto – seção 3.3.2 –, onde Figura 4.9 mostra o Fluxo de Caixa  $FC$  em milhões de dólares (MM\$) *versus* o tempo.

Figura 4.9 – Fluxo de caixa do projeto em função do tempo



Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com esta figura, o tempo de *Payback* Simples (*PBS*) é de aproximadamente **2,47 anos**, tempo este em que fluxo de caixa acumulado é capaz de retornar o  $I_{TOTAL}$ . Adicionalmente, a Tabela 4.17 mostra este mesmo fluxo de caixa ao longo tempo de vida do projeto, bem como os valores para  $VP$  para cada  $VF$ , calculados pela Equação (47), e o  $VPL$  calculado pela Equação (48).

Os resultados mostram que, mantendo os mesmos valores para precificação da Tabela 4.14, o  $VPL$  foi da ordem de MM\$ 21.36, valor este positivo. De acordo com o critério proposto em Ross, Westerfield e Jordan (2008), descrito na seção 3.3.4, o  $VPL$  obtido demonstra que o projeto proposto é economicamente viável. Este valor também foi superior ao projeto mais rentável de Lima (2013) na mesma base de cálculo, ou seja, uma unidade de transesterificação supercrítica do óleo residual (P-03) que processava 8000  $kg/h$  de óleo, com um  $VPL$  estimado em R\$ 13,79 milhões, ou MM\$ 7,29 considerando a cotação do dólar de R\$ 1,8910.

Tabela 4.17 – Resultados para o fluxo de caixa do projeto durante tempo de vida útil

Tempo (anos)	$FC (= VF)$ (US\$)	$VP$ (US\$)
0	- 5,798,469	-
1	- 3,457,579	- 2,881,316
2	- 1,116,690	- 775,479
3	1,224,200	708,449
4	3,565,089	1,719,275
5	5,905,978	2,373,480
6	8,246,868	2,761,859
7	10,587,757	2,954,849
8	12,928,647	3,006,790
9	15,269,536	2,959,338
10	17,610,426	2,844,182
11	19,951,315	2,685,207
12	22,292,205	2,500,219
13	24,633,094	2,302,305
14	26,973,984	2,100,911
15	29,314,873	1,902,696
		$i = 0,2$ (20%)
		$VPL$ (MM\$) = 21.36

Fonte: Elaborada pelo autor.

Utilizando a Equação (49) e os dados da Tabela 4.17, a  $TIR$  obtida foi igual a **39,0%**, indicando que este projeto é mais viável economicamente quando comparado ao projeto P-03 supracitado.

Portanto, os valores dos parâmetros  $VPL$  e  $TIR$  mostram que o processo proposto pela rota catalítica heterogênea possui maior rentabilidade em comparação a rota convencional de catálise homogênea, estudada por Lima (2013). Os resultados aqui apresentados também demonstram as vantagens econômicas da rota heterogênea, como já enfatizado por West, Posarac e Ellis (2008) e Tasić, Stamenković e Veljković (2014).

O tempo de *Payback* Descontado ( $PBD$ ), calculado pela Equação (50), foi igual a **4,57 anos**. Como discutido na seção 3.3.4, o *payback* descontado foi maior que o *payback* simples, pois cada termo do fluxo de caixa  $VF$  foi descontado pelo fator  $(1 + i)^{-j}$ . E como

*PBD* levou em consideração o custo de oportunidade inerente a qualquer investimento, este tendeu a ser mais realístico que o *PBS*.

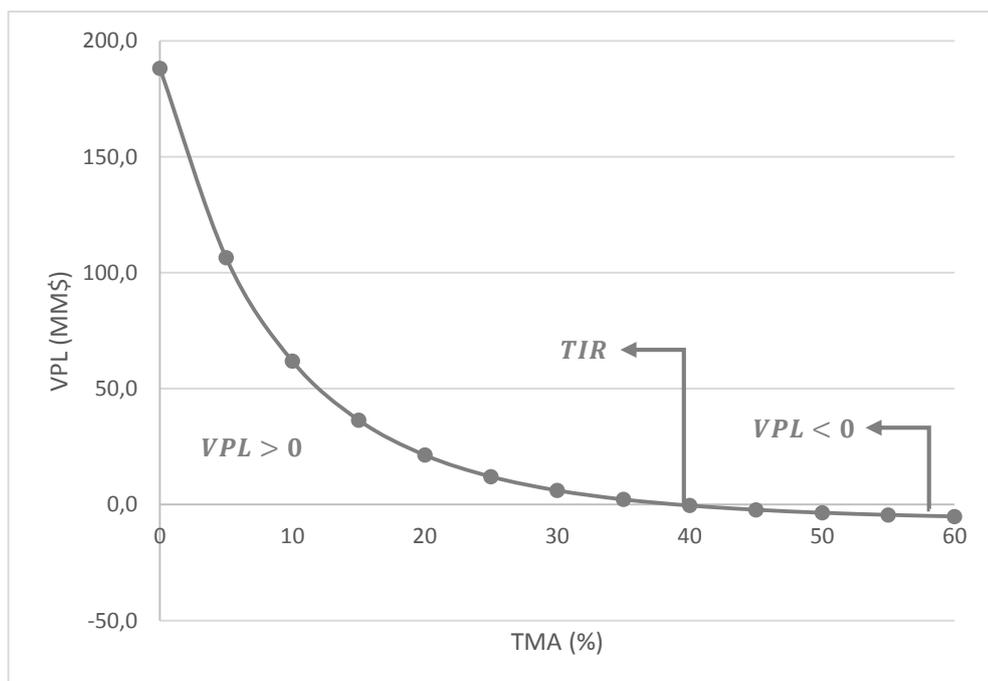
Todavia, a rentabilidade do processo só pode ser garantida se os preços de alguns itens que contribuem para o cálculo das receitas e dos custos de produção permanecerem constantes. Como os preços destes itens sofrem variação no mercado, um estudo de Análise de Sensibilidade foi realizado.

#### 4.3.7 Análise de Sensibilidade

Foram definidas cinco variáveis independentes para a análise de sensibilidade, a citar: a Taxa Mínima de Atratividade (*TMA*); o preço do óleo (*PO*); o preço do metanol (*PM*); o preço do biodiesel (*PB*); e o preço da glicerina (*PG*). Estas variáveis foram escolhidas de acordo com os trabalhos Lee, Posarac e Ellis (2011) e Lima (2013), pois em geral estas variáveis são as que mais influenciam sobre a rentabilidade de projetos para produção de biodiesel. A variáveis dependentes escolhidas foram o *VPL* e a *TIR*, de acordo com os mesmos autores.

A Figura 4.10 mostra o comportamento do *VPL* em função da *TMA* em percentagem.

Figura 4.10 – *VPL* em função da taxa de juros  $i$  (%)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Esta figura mostra que, para valores de *TMA* (%) menores que a *TIR*, igual a 39%, o *VPL* é positivo, indicando que nessa região o processo proposto é economicamente viável. Para valores maiores, o *VPL* é negativo, indicando que nessa região o processo é inviável. O fato de a *TIR* ser maior que a *TMA* fixada em 20%, demonstra que existe uma maior amplitude na variação do custo de oportunidade fixado pelo mercado.

As Tabelas 4.18 a 4.21 mostram os resultados para análises de sensibilidade de *PO*, *PM*, *PB* e *PG*, com variação percentual de - 50% e 50%, sobre o *VPL* e a *TIR*. Adicionalmente as Figuras 4.11 a 4.14 mostram a influência das variáveis independentes sobre o *VPL*.

Tabela 4.18 – Influência da variação do preço do óleo (*PO*)

% <i>PO</i>	<i>VPL</i> (MM\$)	<i>TIR</i> (%)
- 50	372.8	302,0
- 40	302.6	250,0
- 30	232.3	197,5
- 20	162.1	145,2
- 10	91.80	92,80
0	21.55	39,0
10	- 48.71	-
20	- 119.0	-
30	- 189.2	-
40	- 259.5	-
50	- 329.7	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.19 – Influência da variação do preço do metanol (*PM*)

<i>% PO</i>	<i>VPL (MM\$)</i>	<i>TIR (%)</i>
- 50	56.74	66,6
- 40	49.71	61,2
- 30	42.67	55,9
- 20	35.63	50,4
- 10	28.59	44,9
0	21.55	39,0
10	14.51	33,4
20	7.467	27,2
30	0.428	20,4
40	- 6.612	-
50	- 13.65	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.20 – Influência da variação do preço do biodiesel (*PB*)

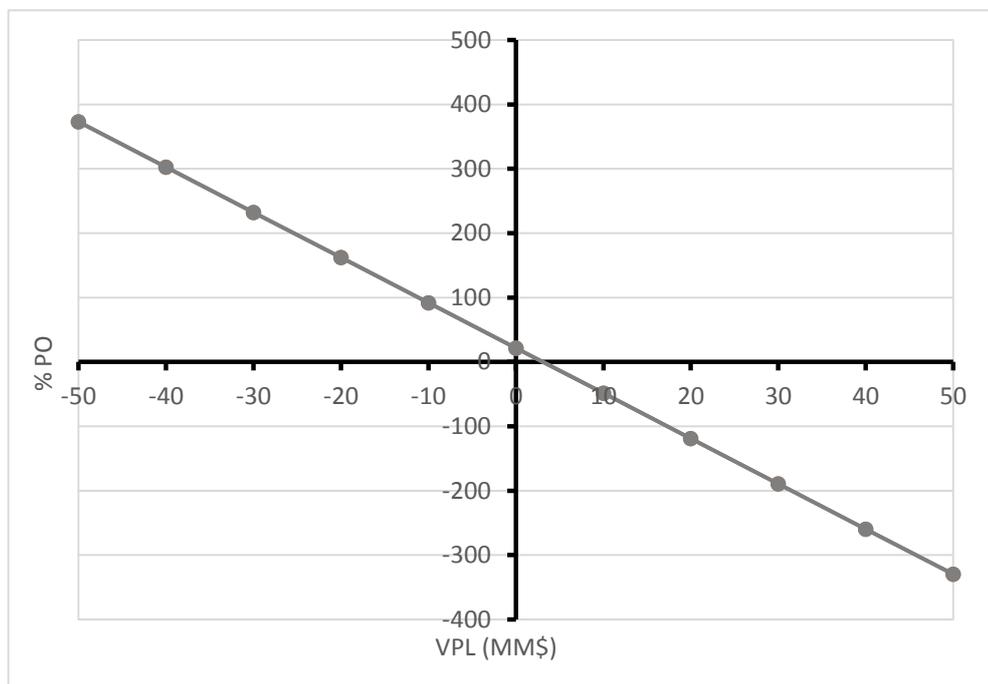
<i>% PO</i>	<i>VPL (MM\$)</i>	<i>TIR (%)</i>
- 50	- 371.6	-
- 40	- 293.0	-
- 30	- 214.3	-
- 20	- 135.7	-
- 10	- 57.08	-
0	21.55	39,0
10	100.2	99,0
20	178.8	157,8
30	257.4	216,3
40	336.0	275,0
50	414.7	333,3

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.21 – Influência da variação do preço da glicerina (*PG*)

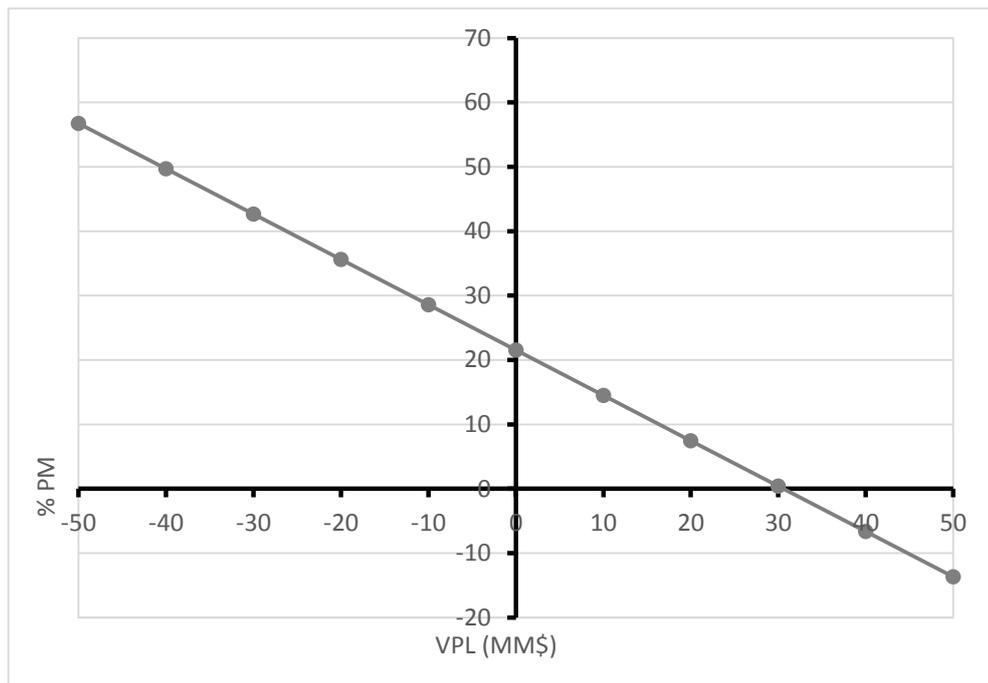
<i>% PO</i>	<i>VPL (MM\$)</i>	<i>TIR (%)</i>
- 50	- 46.52	-
- 40	- 32.92	-
- 30	- 19.33	-
- 20	- 5.740	-
- 10	7.852	-
0	21.55	39,0
10	35.04	50,0
20	48.63	60,4
30	62.22	70,7
40	75.81	80,9
50	89.40	91,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.11 – Influência da variação do preço do óleo (*PO*) sobre o *VPL*

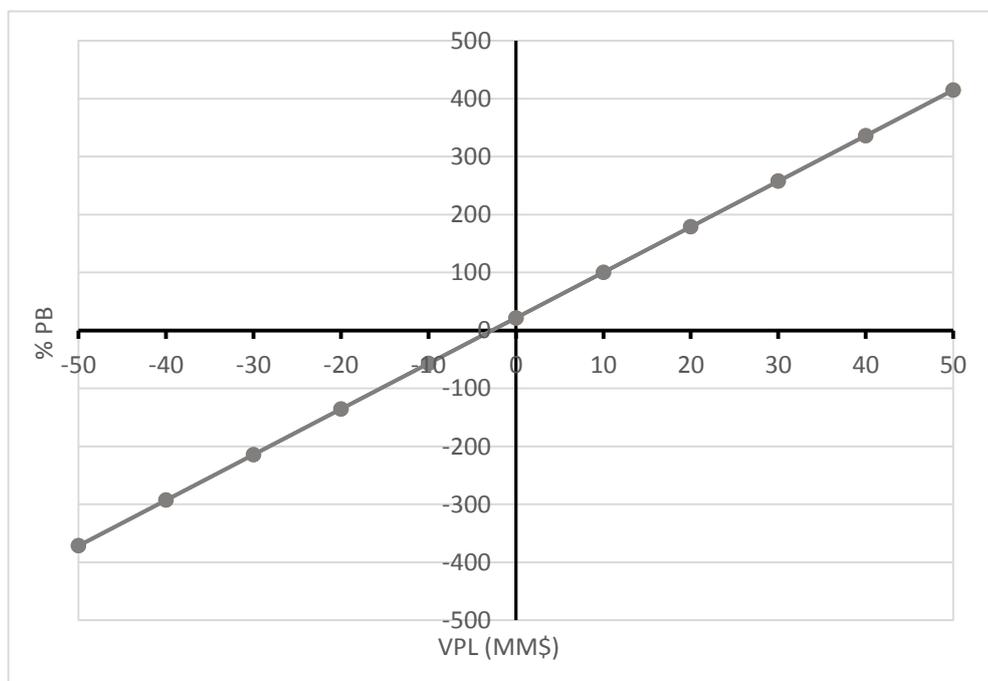
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.12 – Influência da variação do preço do metanol ( $PM$ ) sobre o  $VPL$



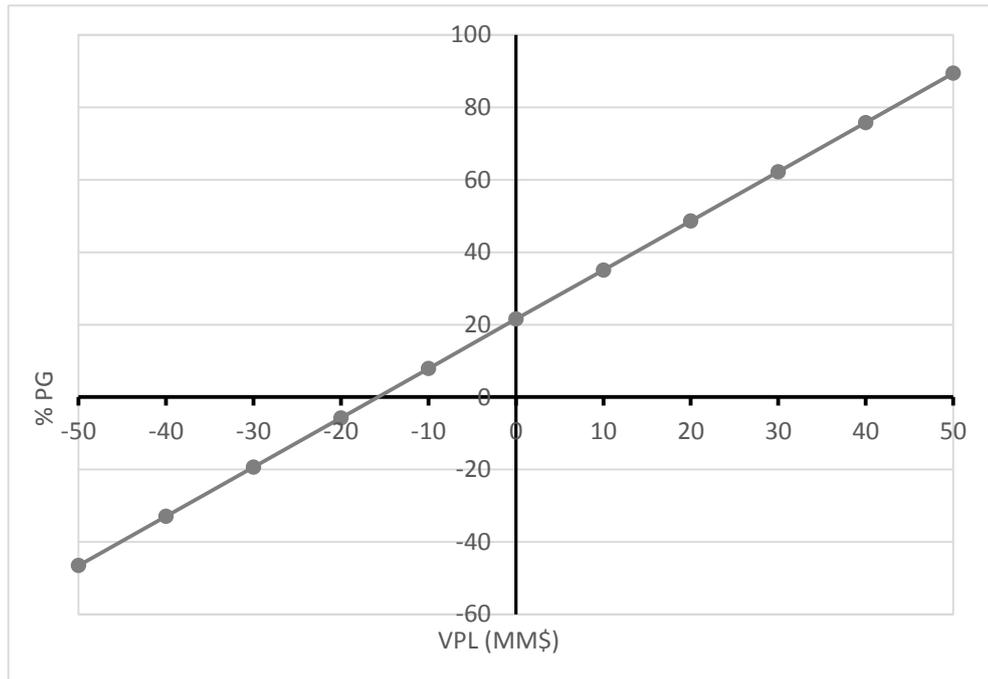
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.13 – Influência da variação do preço do biodiesel ( $PB$ ) sobre o  $VPL$



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.14 – Influência da variação do preço da glicerina (*PG*) sobre o *VPL*



Fonte: Elaborada pelo autor.

Dos resultados dispostos, observou-se que os preços do óleo *PO* e do biodiesel *PB* foram as variáveis que tiveram maior influência sobre o *VPL* e a *TIR*. Esse mesmo comportamento também foi encontrado no trabalho de Lee, Posarac e Ellis (2011), como mostrado na seção 2.5. Isso se explica primeiramente pelo fato de que o preço do óleo correspondeu a 84,26% do *CCOP*, como demonstrado na seção 4.3.2, tendo um grande impacto sobre o fluxo de caixa do projeto. Segundo a Tabela 4.18 e a Figura 4.11, um aumento de aproximadamente 3% sobre o *PO* torna o *VPL* negativo, tornando o projeto inviável economicamente. Já o biodiesel é o principal produto do processo, com um maior impacto sobre receita a receita total ( $R_{total}$ ) e conseqüentemente sobre o fluxo de caixa. Conforme Tabela 4.20 e a Figura 4.13, uma redução de 3% sobre o *PB* torna o *VPL* negativo, o que torna também o projeto inviável. Portanto, para o projeto proposto, os preços do óleo não podem aumentar ou os do biodiesel não podem diminuir, ambos em 3%.

Observa-se que, nas Tabelas 4.19 e 4.21, os preços do metanol *PM* e da glicerina *PG* tiveram menor influência sobre o *VPL* e a *TIR*. No caso do metanol, este contribuiu em torno de 8% para o *CCOP*, de acordo com a Figura 4.8, resultando em menor influência deste componente sobre os custos de produção. De acordo com a Figura 4.12, somente um aumento de 30% faria com processo se tornasse inviável. Já a glicerina contribuiu em torno de 14,7% do

valor da receita total, tendo um menor impacto sobre o fluxo de caixa, se comparado ao biodiesel. A Figura 4.14 demonstra que somente uma redução acima de 15% sobre o *PG* faria com que o processo se tornasse inviável economicamente.

## 5 CONCLUSÕES

O trabalho demonstrou que o processo desenvolvido utilizando a rota heterogênea é viável do ponto de vista técnico e econômico, com um Investimento Total ( $I_{TOTAL}$ ) da ordem de US\$ 5,800,000. Considerando o ano base de 2010 adotado por Lima (2013), com cotação máxima do dólar para o dia 05 de fevereiro igual a R\$ 1,8910, o projeto desenvolvido neste trabalho teria um  $I_{TOTAL}$  de R\$ 10.964.905. Ou seja, um menor investimento se comparado ao obtido com a planta de transesterificação alcalina convencional para o processamento de óleo fresco (P-01) estudada pelo autor supracitado. Isso demonstra que, para uma mesma base de cálculo, projetos que utilizem a rota heterogênea resultarão em plantas com o menor investimento, como mostrado em outros trabalhos na literatura.

Dentre os Custos de Produção ( $CCOP$ ), o item que mais contribuiu em termos percentuais foi o óleo de dendê, com 84,26% dos custos. Esta mesma conclusão já havia sido enunciada em outros trabalhos.

Considerando a maior cotação do dólar para o ano de 2010, ano base adotado por Lima (2013), o lucro líquido foi igual a R\$ 4.426.621. Este foi ligeiramente menor que os R\$ 5,897 milhões obtidos com a planta de transesterificação a partir da etapa de pré-tratamento do óleo (P-02) do autor supracitado. Se a unidade proposta neste trabalho operasse com óleo residual, considerando uma etapa de pré-tratamento, o  $LL$  seria consideravelmente maior. No entanto, para este caso seria necessário um novo estudo cinético.

O  $VPL$  e a  $TIR$  calculados, quando mantida a precificação de matérias primas e produtos, foram iguais a MM\$ 21,36 e 39,0%, respectivamente. Estes valores demonstraram que o processo é economicamente viável.

A análise de sensibilidade mostrou que o preço do óleo e do biodiesel são as variáveis independentes que mais influenciam sobre o  $VPL$  e a  $TIR$ , não sendo permitido elevações maiores do que 3% para a primeira e decréscimos maiores do que 3% para a segunda.

Desta forma, se a produção do óleo de dendê for incentivada, seus preços no mercado se manterão mais baixos quando comparado ao óleo de soja, mantendo o processo desenvolvido como viável. Adicionalmente, se mais estudos forem realizados, há a possibilidade da aplicação do óleo residual pela rota heterogênea estudada neste trabalho, com maiores vantagens econômicas e ambientais sobre toda a cadeia de produção de biodiesel.

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar estudos experimentos de reações de transesterificação para outros óleos, em especial para os óleos residuais, utilizando o catalisador hidrotalcita KF/Ca – Mg – Al;
- Utilizar composição real do óleo em termos de tri, di e monoacilglicerídeos, no intuito de analisar a influência desta consideração sobre o projeto dos equipamentos, e conseqüentemente sobre a avaliação econômica;
- Analisar o impacto de diferentes políticas públicas na avaliação econômica do processo proposto.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abradee Associação Brasileira de Distribuidores de Energia Elétrica. Disponível em: <http://www.abradee.com.br/setor-de-distribuicao/tarifas-de-energia/tarifas-de-energia>. Acesso em: 28 de novembro de 2014.

ASPEN HYSYS. *Operation Guide*. Burlington, MA, USA: Aspen Technology, 2011.

APOSTOLAKOU, A. A. *et al.* Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 1023-1031, 2009.

ARDILA, Y. C. *Sistemas de Extração Líquido-Líquido para Processos de Purificação de Biodiesel*. Campinas, SP: Unicamp, 2009. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2009.

ARANSIOLA, E. F. *et al.* A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, v. 61, p. 276-297, 2014.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*, v. 36, p. 437-443, 2011.

AUTOMOTIVE *fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods*. European Standard (EN), 2008.

BIODIESELBR. Palma. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/plantas/palma/palma.htm>. Acesso em: 15 de outubro de (2014a).

BIODIESELBR. Selo Combustível Social. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/social/aspectos-sociais.htm>. Acesso em: 05 de janeiro de (2014b).

BOLETIM Mensal dos Combustíveis Renováveis. Ministério de Minas de Energia. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Combustíveis Renováveis. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/Boletim+Mensal+dos+Combust%C3%ADveis+Renov%C3%A1veis+N%C2%BA++82+-+Novembro+2014/ce578ee3-84f6-4f9f-a13e-649a4096786f?version=1.0>. Acesso em: 21 de dezembro de 2014.

BOLETIM Mensal do Biodiesel. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=73979&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1424447240493>. Acesso em: 13 de Janeiro de 2015.

BREALEY, R. A.; MEYERS, S. C.; ALLEN, F. *Principles of Corporate Finance*. 10th ed. New York, USA: Mc Graw Hill, 2011.

CANAKCI, M.; GERPEN, van J. Biodiesel Production via Acid Catalysis. *American Society of Agricultural Engineers*, v. 42, p. 1203-1210, 1999.

CAVALCANTE Jr., C. L. *Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*. Fortaleza: Tese (Prof. Titular), Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, 1998.

CHEMICAL ENGINEERING Cost Index. Disponível em:  
<http://www.chemengonline.com/pci/>. Acesso em: 25 de Novembro de 2014.

CHAVES, A. T. C. A. *Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Etílico do Óleo de Girassol (*Helianthus annuus*) Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)*. João Pessoa, PB: UFPB, 2008. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2008.

CHO, H. J. *et al.* Techno-economic study of a biodiesel production from palm fatty acid distillate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 462–468, 2013.

COKER, A. K. *Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants*. 4th ed. Burlington, MA, USA: Gulf Professional Publishing, 2007.

DERMIBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 31, p. 466–487, (2005).

DERMIBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 14–34, (2008).

DI SERIO, M. *et al.* Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 207-217, 2008.

FALCÃO, P. W. C. *Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico*. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2011. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

FARIAS, R. F. *Introdução à Química do Petróleo*. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 2008.

FERREIRA, C. V. *Otimização do Processo de Produção do óleo de mamona. Dissertação de Mestrado*. Recife, PE: UFPE, 2007. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2007.

FIRJAN Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro. Disponível em:  
[www.firjan.org.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId](http://www.firjan.org.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId). Acesso em: 13 de Outubro de 2014.

FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. *JAACS*, v. 63, p. 1375–1380, 1986.

GARCIA, J. R. *Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel Brasileiro e Agricultura Familiar na Região Nordeste*. Campinas, SP: Unicamp, 2007. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

HAAS, J. M. *et al.* A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 671-678, 2006.

ICIS Chemical Business. Disponível em: <http://www.icis.com/about/icis-chemical-business-magazine/>. Acesso em: 28 de novembro de 2014.

JOELIANINGSIH, *et al.* Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: A kinetic study. *Renewable Energy*, v. 33, p. 1629–1636, 2007.

KASTEREN, van J. M. N.; NISWORO, A. P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 50, p. 442–458, 2007.

KARAOSMANOĞLU, F. *et al.* Investigation of the refining step of biodiesel production. *Energy & Fuels*, v. 10, p. 890-895, 1996.

KERN, D. Q. *Process Heat Transfer*. New York, USA: Mc Graw Hill, 1965.

KORETSKY, M. D. *Termodinâmica para Engenharia Química*. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC – GEN, 2007.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, v. 80, p. 693-698, 2001.

LEE, S.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 2626-2642, 2011.

LIM, Y. *et al.* Design and Economic Analysis of the Process for Biodiesel Fuel Production from Transesterificated Rapeseed Oil Using Supercritical Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 5370–5378, 2009.

LIMA, A. A. S. *Viabilidade Técnico-Econômica da Produção de Biodiesel Via Rota Alcalina e Supercrítica Baseadas em Óleo Residual*. Fortaleza, CE: UFC, 2013. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2013.

LUYBEN, W. L. *Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers*. 2th ed. New York, USA: Mc Graw Hill, 1996.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, v. 89, p. 740-748, 2008.

MATTOS, E. E.; FALCO, R. *Bombas Industriais*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência Editora, 1998.

- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 7th ed. New York, USA: Mc Graw Hill, 2005.
- MIRANDA, Y. C. *Criação do Banco de Dados, Simulação e Análise Energética do Processo de Produção do Biodiesel de Soja, Mamona e Pinhão Manso*. Campinas, SP: Unicamp, 2011. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- MORAIS, S. *et al.* Simulation and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils. *Cleaner Production*, v. 18, p. 1251-1259, 2010.
- NARVAEZ, P. C.; RINCÓN, S. M.; SÁNCHEZ. Kinetics of Palm Oil Methanolysis. *J. Am. Oil. Chem.*, v. 84, p. 971-977, 2007.
- NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. *JAACS*, v. 74, p. 1457-1463, 1997.
- NOUREDDINI, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V. A. Continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids. *Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications*, v. 75, p. 1775-1783, 1998.
- PADULA, A. D. *et al.* The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. *Energy Policy*, v.44, p. 395-405, 2012.
- PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: Unigráfica, 2003.
- PERLINGEIRO, C. A. G. *Engenharia de Processos: Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos*. Rio de Janeiro: Blucher, 2005.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8th ed. New York, USA: Mc Graw Hill, 2008.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. 5th ed. New York, USA: Mc Graw Hill, 2003.
- PRATES, C. P.; PIEROBON, E. C.; COSTA, R. C. *Formação do Mercado de Biodiesel no Brasil*. 2007. Disponível em:  
[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2502.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2502.pdf). Acesso em: 21 de setembro de 2014.
- RATHMANN, R.; SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. Targets and results of the Brazilian Biodiesel Incentive Program – Has it reached the Promised Land? *Applied Energy*, v. 97, p. 91-100, 2012.
- RESOLUÇÃO ANP N° 45. Disponível em:  
[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml). Acesso em: 05 de janeiro de 2014.

RESOLUÇÃO ANP N° 50. Disponível em:

[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0). Acesso em: 05 de janeiro de 2015.

ROSS, S. A.; WESTERFIELD, R. W.; JORDAN, B. D. *Fundamentals of Corporate Finance*. 8th ed. New York, USA: Mc Graw Hill, 2008.

SANDIA Report. 2004. Disponível em: <http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2004/045461.pdf>. Acesso em: 28 de novembro de 2014.

SANTANDER, C. M. G. *Modelagem e simulação de uma planta de destilação reativa para a produção de biodiesel*. Campinas, SP: Unicamp, 2010. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

SANTANA, G. C. S. *et al. Simulação e Análise de Custos na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Vegetais*. Campinas, SP: Unicamp, 2008. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

SANTANA, G. C. S. *et al. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil*. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, p. 626-632, 2010.

SEIDER, W. D. *et al. Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*. 3rd ed. New York, USA: John Wiley & Sons, 2009.

SOUZA, T. P. C. *et al. Simulation and preliminary economic assessment of a biodiesel plant and comparison with reactive distillation*. *Fuel Processing Technology*, v. 123, p. 75-81, (2014).

STANDARD *Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*. American Society for Testing Materials (ASTM), 2013.

SUFRAMA Superintendência da Zona Franca de Manaus. Projeto Potencialidades Regionais: Estudo de Viabilidade Econômica do Dendê. 2003. Disponível em: [http://www.suframa.gov.br/publicacoes/proj\\_pot\\_regionais/dende.pdf](http://www.suframa.gov.br/publicacoes/proj_pot_regionais/dende.pdf). Acesso em: 03 de dezembro de 2014.

TASIĆ, M. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Cost analysis of simulated base-catalyzed biodiesel production processes. *Energy Conversion and Management*, v. 84, p. 405-413, 2014.

TELLES, P. C. S. *Vasos de Pressão*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1996.

TELLES, P. C. S. *Materiais para Equipamento de Processo*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2003.

TOWLER, G.; SINNOT, R. *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. 1st ed. Oxford, UK: Elsevier, 2008.

TURRA, F. S. *Caminhos da Soja-Conquistas da Soja*. Disponível em: [http://www.valor.com.br/sites/default/files/francisco\\_turra\\_06\\_20131\\_0.pdf](http://www.valor.com.br/sites/default/files/francisco_turra_06_20131_0.pdf). Acesso em: 27 de janeiro de 2015.

VALLE, P. W. P. A. *Produção de Biodiesel via Transesterificação do Óleo de Nabo Forrageiro*. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2009. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

VALOR ECONÔMICO. Disponível em: <http://www.valor.com.br/>. Acesso em: 5 de dezembro de 2014.

WELTY, J. R.; RORRER, G. L.; FOSTER, D. G. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 2013.

WEST, A. H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS. *Plant. Bioresource Technology*, v. 99, p. 6587-6601, 2008.

XIAO, Y. *et al.* Kinetics of the transesterification reaction catalyzed by solid base. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 5829-5833, 2010.

XIAO, Y. *et al.* Experimental and modeling study of continuous catalytic transesterification to biodiesel in a bench-scale fixed-bed reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 11860–11865, 2012.

ZHANG, Y. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, v. 89, p. 1-16, (2003a).

ZHANG, Y. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, v. 90, p. 229-240 (2003b).

## ANEXO A – METODOLOGIA PARA O CÁLCULO DA ESPESSURA DE PAREDE PARA VASOS DE PRESSÃO SUBMETIDOS A PRESSÃO EXTERNA

Pelo parágrafo UG-28 do código [ASME, Seção VIII, Divisão 1] o cálculo da espessura mínima de cascos cilíndricos submetidos à pressão externa é feito por aproximações sucessivas, pelo procedimento abaixo descrito. [...]

a) Cilindros com relação  $D_0/e \geq 10$

1) Arbitra-se um valor para a espessura  $e$  (descontada a margem para corrosão), calculam-se as relações  $D_0/e$  e  $L/D_0$ , sendo  $D_0$  o diâmetro externo do cilindro e  $L$  um comprimento que pode ter as seguintes significações conforme o tipo de vaso e a localização do ponto onde está sendo calculada a espessura, como mostrado na Fig. 10.3 [Anexo B]:

- Comprimento entre tangentes do cilindro acrescido de 1/3 da altura de cada tampo (vaso cilíndrico sem anéis de reforço).
- Distância entre dois anéis de reforço sucessivos.
- Distância entre um anel de reforço extremo e a linha de tangência, mais 1/3 da altura do tampo.

2) Com o valor de  $L/D_0$  entra-se na escala do gráfico da Fig. 5-UGO-28.0 do código. Move-se depois horizontalmente até a curva do valor de  $D_0/e$ , e em seguida verticalmente, para baixo, encontrando-se o fator  $A$  na escala inferior do gráfico. Para valores de  $L/D_0$  maiores que do que 50, considerar  $L/D_0 = 50$ ; e para valores de  $L/D_0$  inferiores a 0,05, considerar  $L/D_0 = 0,05$ . A Fig. 5-UGO-28.0 está reproduzida na Fig. 10.4 [Anexo C].

3) Seleciona-se o gráfico apropriado, do Apêndice 5 do código, de acordo o material do vaso; cada gráfico abrange uma classe de materiais cujas propriedades sejam comparáveis. Na Fig. 10.5 [Anexo D] está reproduzido o gráfico da Fig. 5-UCS-28.2 do código [...]

4) Entra-se na escala inferior do gráfico do material com fator  $A$ , move-se verticalmente até a curva da temperatura de operação de projeto do vaso, e depois para a direita, encontrando-se o valor do fator  $B$ . No gráfico mostrado [...], o módulo de elasticidade do material  $E$  está expresso em  $kg. cm^{-2}$ .

5) A pressão externa máxima admissível para o vaso, em  $MPa$ , será dada por:

$$P_a = \frac{4B}{3(D_0/e)} \quad [A1]$$

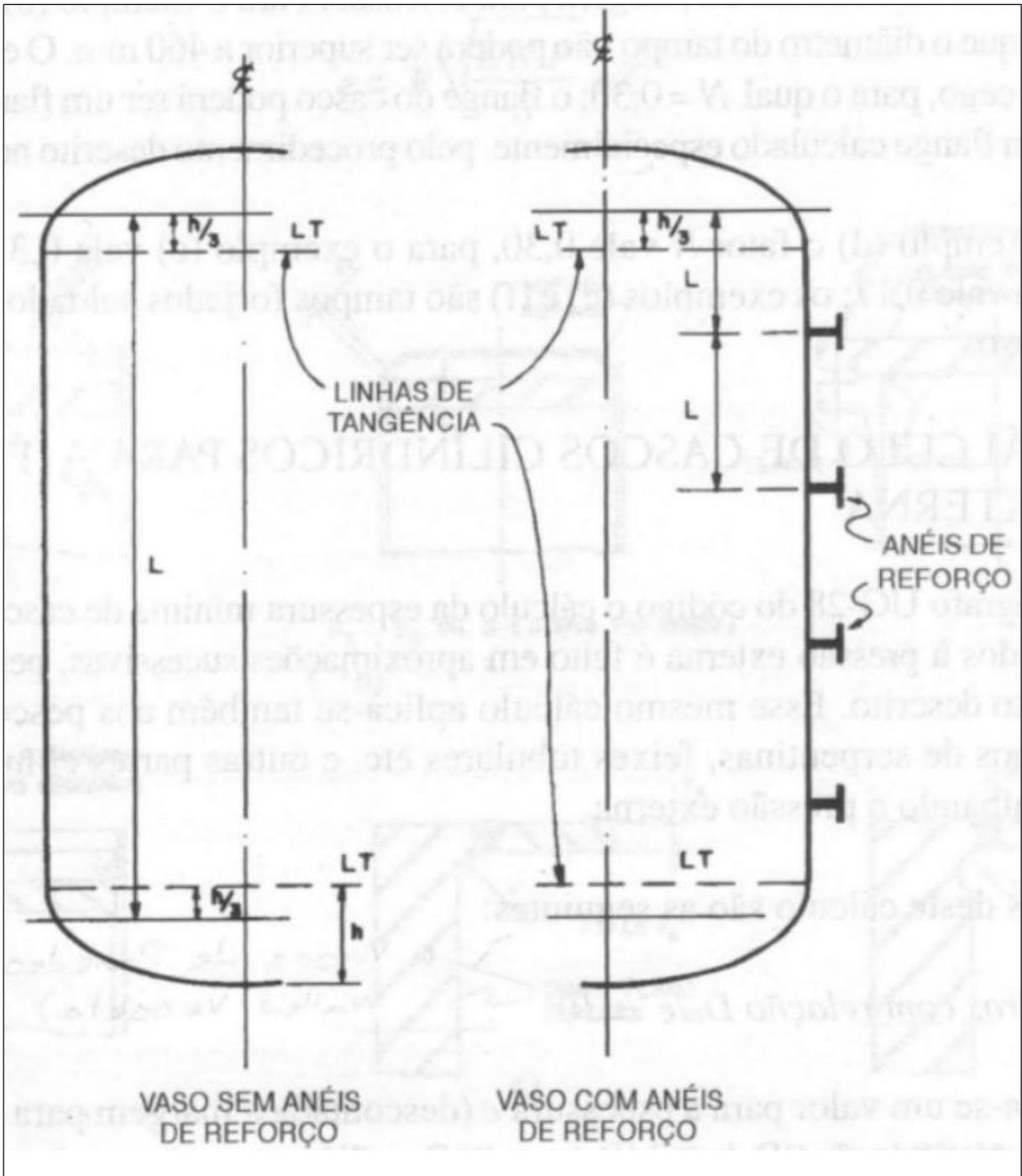
6) Caso, na etapa 4, o ponto caia à esquerda da curva de temperatura, o valor de  $P_a$  será:

$$P_a = \frac{2AE}{3(D_0/e)} \quad [A2]$$

em que  $E$  é o módulo de elasticidade do material na temperatura de projeto, expresso na mesma unidade em que se está calculando a pressão  $P_a$ .

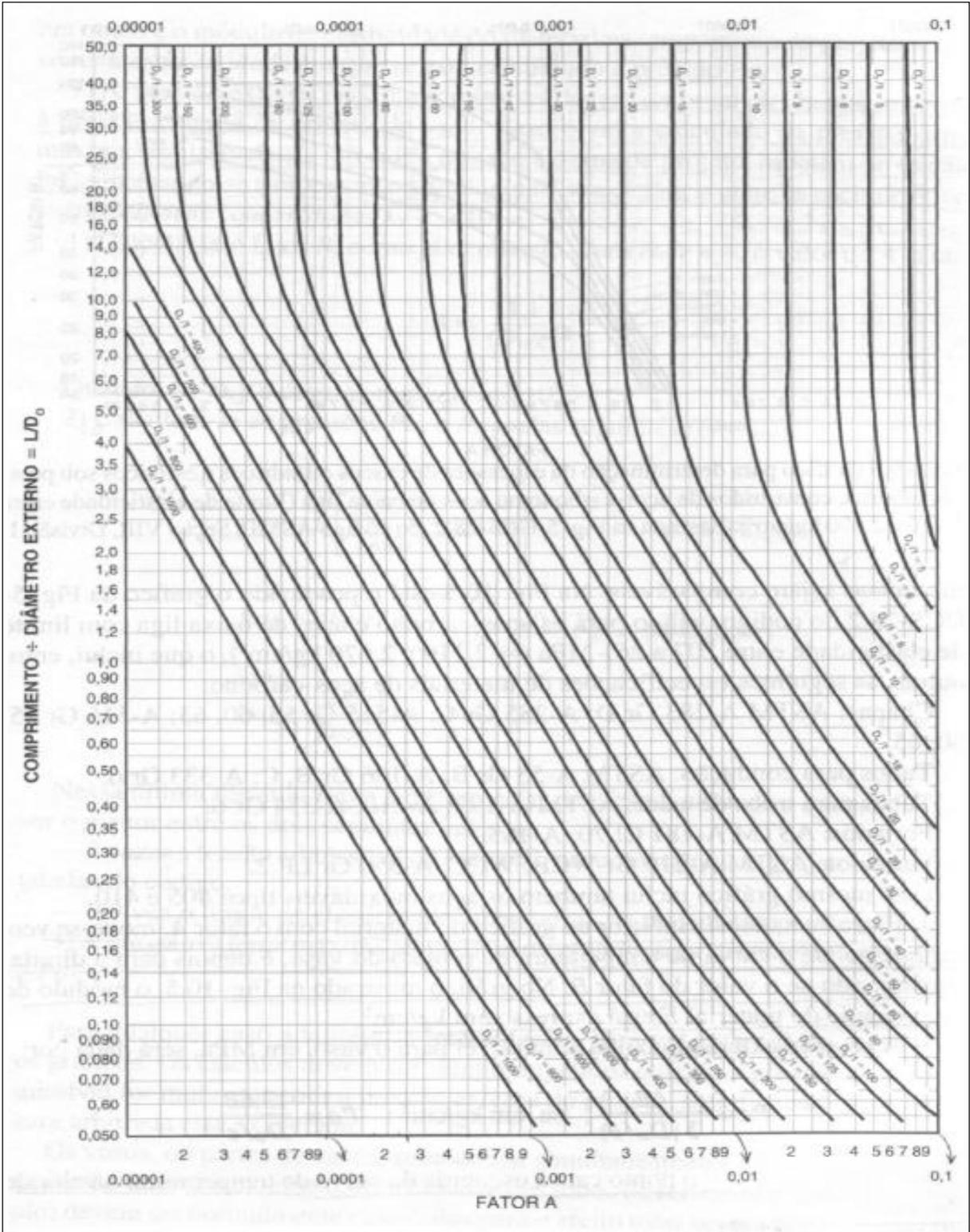
7) A pressão externa máxima admissível deverá ser igual ou um pouco superior à pressão externa de projeto do vaso. Caso o valor calculado da pressão externa máxima admissível seja inferior à pressão externa de projeto, repetem-se os cálculos aumentando-se a espessura ou diminuindo-se a distância entre os anéis de reforço.

**ANEXO B – COMPRIMENTO  $L$  PARA O CÁLCULO DE VASOS CILÍNDRICOS  
PARA PRESSÃO EXTERNA**



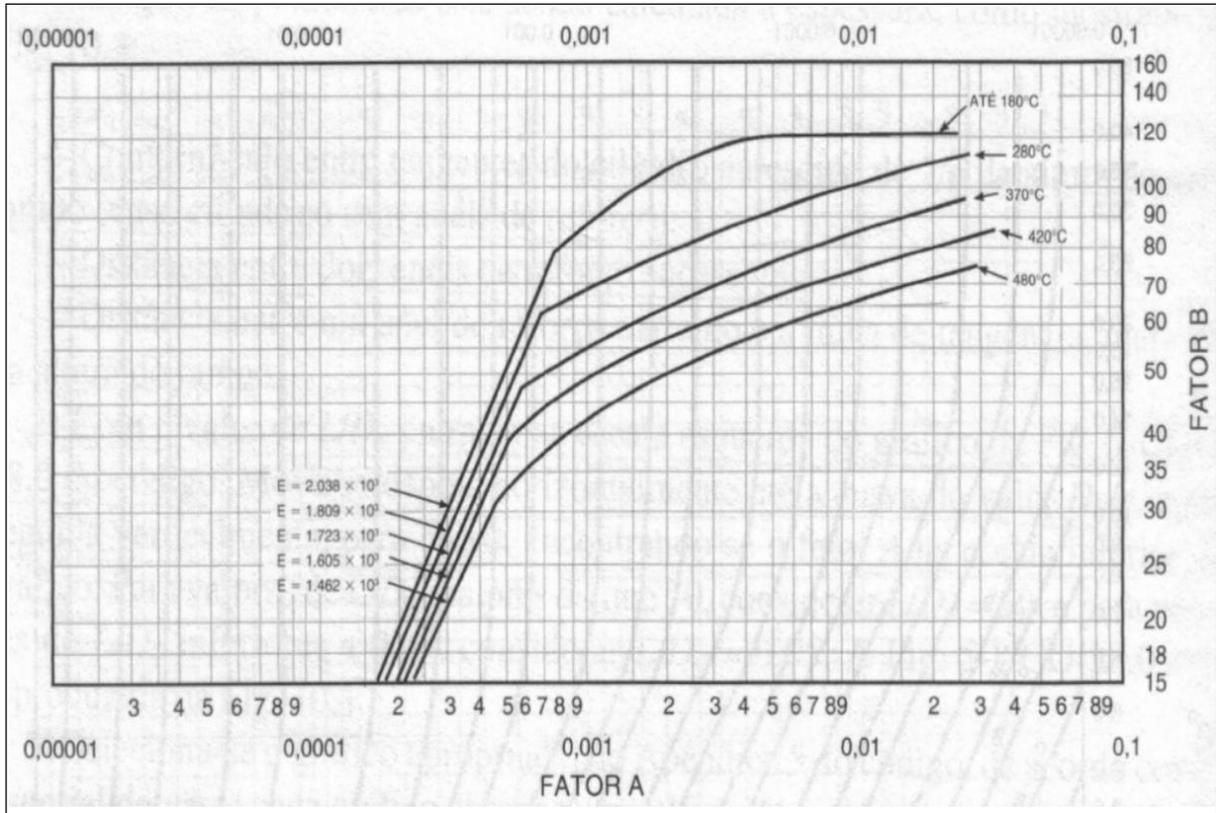
Fonte: Telles (1996a).

**ANEXO C – GRÁFICO DE PROPORÇÕES GEOMÉTRICAS PARA VASOS CILÍNDRICOS SOB PRESSÃO EXTERNA (PARA TODOS OS MATERIAIS). (BASEADA NA FIG. 5-UGO-28.0, DO CÓDIGO ASME, SEÇÃO VIII, DIVISÃO 1.)**



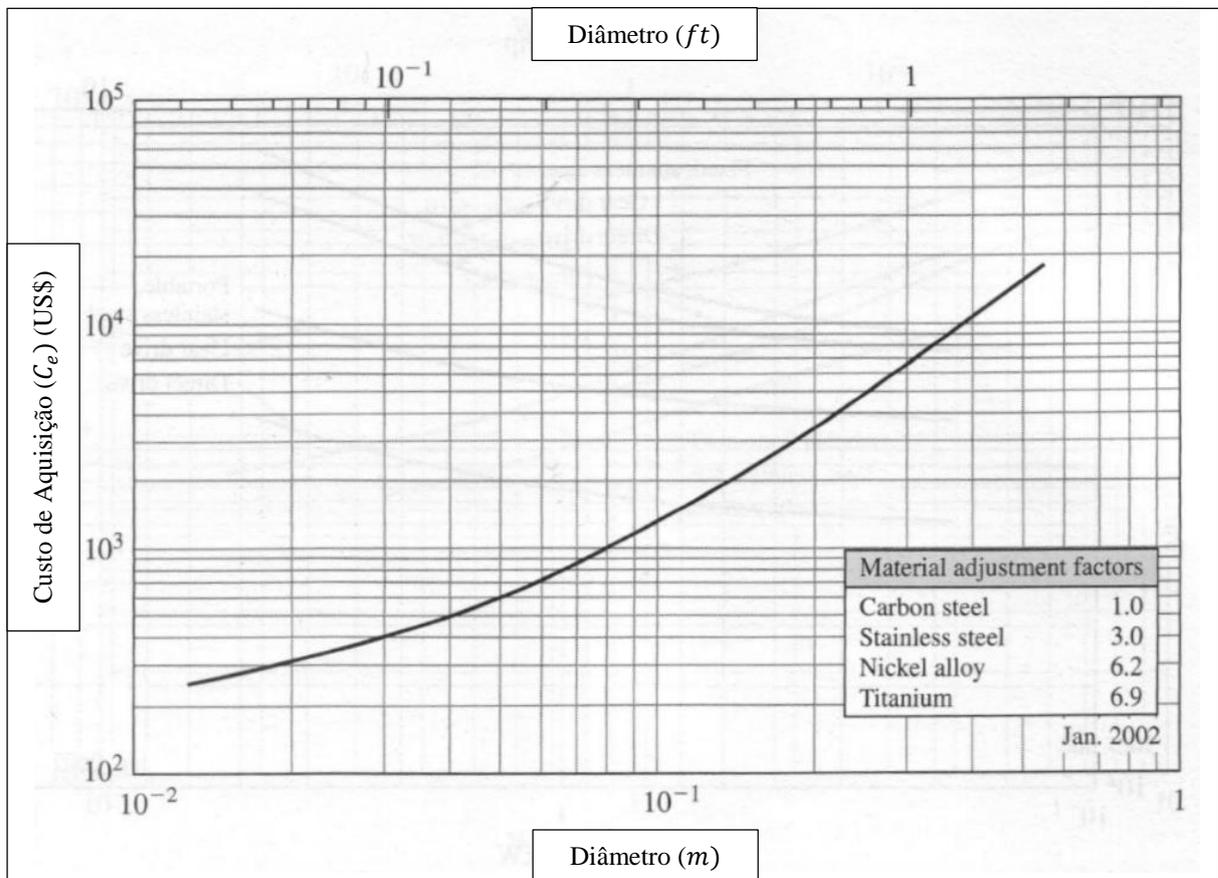
Fonte: Telles (1996a).

**ANEXO D – GRÁFICO PARA DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DE CASCOS CILÍNDRICOS E ESFÉRICOS SOB PRESSÃO EXTERNA, CONSTRUÍDOS EM AÇOS-CARBONO OU AÇOS DE BAIXA LIGA (LIMITE DE ELASTICIDADE ENTRE 2110 E 2670  $kg. cm^{-2}$ ). BASEADA NA FIG. 5-UGO-28.2, DO CÓDIGO ASME, SEÇÃO VIII, DIVISÃO 1.**



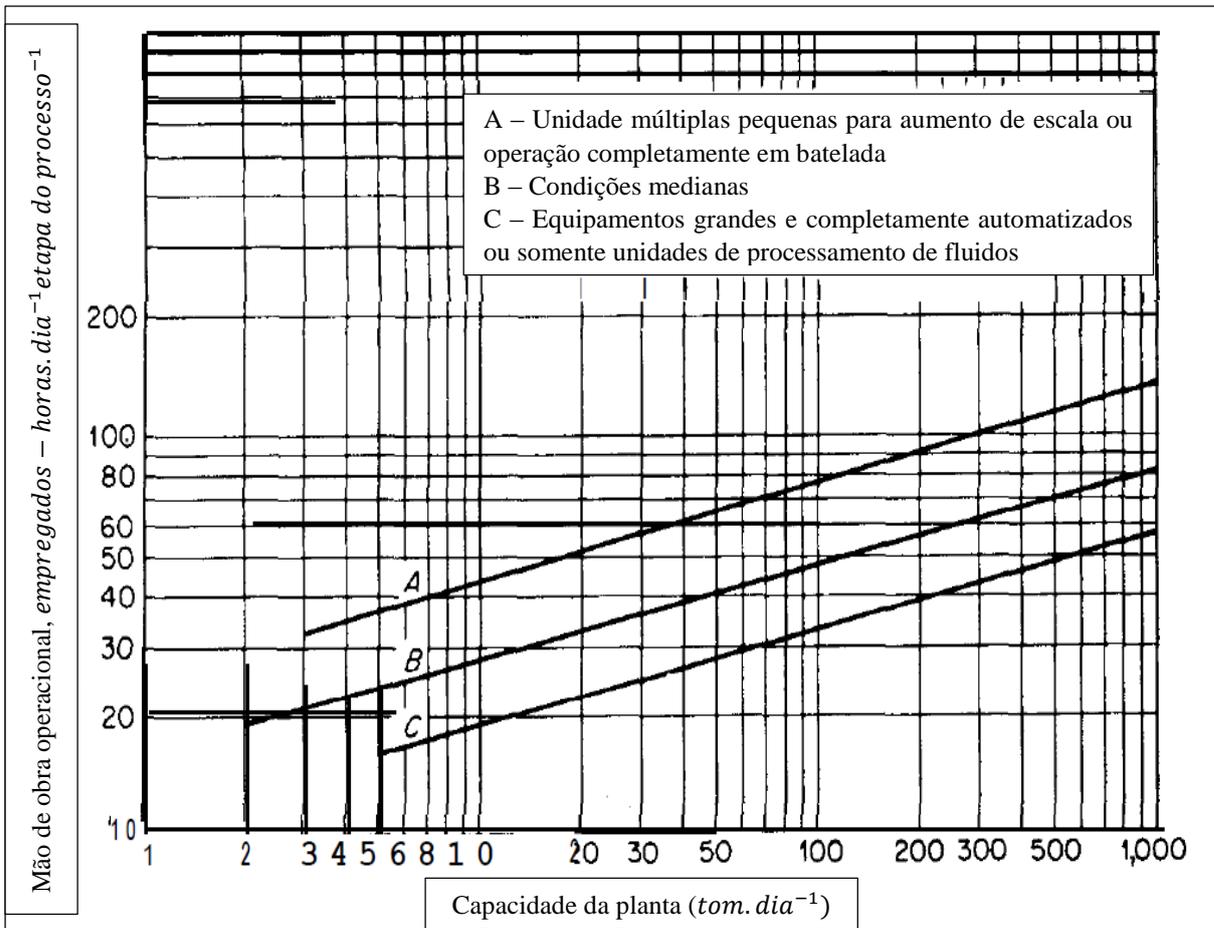
Fonte: Telles (1996a).

**ANEXO E – CUSTO DE AQUISIÇÃO DE ( $C_e$ ) MIXERS ESTÁTICOS COMO FUNÇÃO DO DIÂMETRO INTERNO**



Fonte: Peters, Timmerhaus e West (2003).

## ANEXO F – REQUISITOS DE MÃO DE OBRA OPERACIONAL PARA PLANTAS DE PROCESSO



Fonte: Peters, Timmerhaus e West (2003).