



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AUCELIANE ANDRÉ DA SILVA LIMA

**VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA
ALCALINA E SUPERCRÍTICA BASEADAS EM ÓLEO RESIDUAL**

FORTALEZA-CE

2013

AUCELIANE ANDRÉ DA SILVA LIMA

VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA
ALCALINA E SUPERCRÍTICA BASEADAS EM ÓLEO RESIDUAL

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, CE

2013

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

-
- L697v Lima, Auceliane André da Silva.
Viabilidade técnico-econômica da produção de biodiesel via transesterificação alcalina e supercrítica baseadas em óleo residual / Auceliane André da Silva Lima. – 2013
105 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2013.
Área de Concentração: Processos químicos e Bioquímicos.
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.
1. Engenharia Química. 2. Biodiesel. I. Título.

AUCELIANE ANDRÉ DA SILVA LIMA

VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA
ALCALINA E SUPERCRÍTICA BASEADAS EM ÓLEO RESIDUAL

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: 25/02/2013

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena

UFC



Prof. Dr. João José Hiluy Filho

UFC



Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente

IFCE

Aos meus pais Liduína e Demontiê, ao meu esposo Assis e aos meus avós Manuel e Benedita (*in memorian*), Zacarias (*in memorian*) e Rosalba.

AGRADECIMENTOS

Meu eterno agradecimento ao meu esposo Assis Mota por ser companheiro, amigo e por sempre me incentivar a crescer profissionalmente.

Aos meus pais Liduína e Demontiê e aos meus irmãos Adliane e André, aos meus avós Manuel, Benedita (*in memorian*), Zacarias (*in memorian*) e Rosalba.

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientador o professor Sebastião Mardônio Pereira de Lucena, por ser o idealizador deste trabalho e por sua valiosa contribuição no desenvolvimento do mesmo. Aos professores João José Hiluy Filho e Marcelo Monteiro Valente Parente e a professora Valderez pelas correções e sugestões e que tanto contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho

A Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará onde comecei a trabalhar com Biodiesel em especial ao Jackson, Camila, Naele, Sr. Raimundo, Pablo, Érika, Solange, Ana Luíza, Felipe, Marluce e Rodrigûes e aos amigos Pinheiro, Rejane, João Paulo, Eliane, Marcelo, Alice, Elmo, Henrique, Paulo, Clariane, Ronan, Lucas, Madson, Valdemir, Thatyane Vidal, Tatiane Maciel e Renata.

Agradeço a Universidade Federal do Ceará e a Fundação FUNCAP

“Investir em conhecimento rende os melhores juros” (Benjamim Franklin).

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a simulação do processo de produção de biodiesel pelas rotas de transesterificação alcalina convencional para o processamento de óleo refinado (P-01), a transesterificação alcalina com óleo residual a partir da etapa de pré-tratamento do óleo (P-02) e por fim a transesterificação supercrítica do óleo residual (P-03). A simulação do processo das três plantas foi realizada no software comercial @Hysys 7.3, utilizando o modelo termodinâmico NRTL. A análise do capital total investido foi realizada pelo método dos fatores individuais de Guthrie e o método percentual disposto em Peters *et al.*, (1991). O capital total investido obtido pelo método do fator individual de Guthrie foi 14, 16,4 e 20 milhões de reais, para os processos P-01, P-02 e P-03, respectivamente. Em geral, o custo total de produção anual de biodiesel foi realizado levando em consideração os custos diretos de produção, custo indiretos, custos fixos, despesas gerais e depreciação. A análise de custo da rota P-01 foi verificada para empresas que pagam a taxa geral, bem como as que dispõem do selo social, considerando a isenção de 69 e 100% das contribuições PIS/COFINS. Os índices de rentabilidade utilizados para qualificar os processos foram o retorno do investimento e o período de retorno do investimento. Índices que levam em consideração o valor do dinheiro no tempo como o VPL (valor presente líquido) e a taxa interna de retorno (TIR) também foram utilizados na avaliação comparativa do projeto mais rentável economicamente. A análise dos índices econômicos aponta que a unidade de transesterificação supercrítica é a mais rentável dentre as três (retorno do investimento igual a 36%, período de retorno igual a 1,59 anos, VPL igual a R\$ 19,41 milhões de reais e TIR igual a 33%). O segundo melhor investimento, com retorno de 20%, foi verificado para a unidade de transesterificação alcalina com pré-tratamento do óleo residual. Todos os índices financeiros avaliados foram negativos para a unidade de transesterificação alcalina convencional processando óleo virgem. O custo de produção anual do biodiesel pelas rotas P-01, P-02 e P-03 foram 3,58 R\$/kg, 1,81 R\$/kg e 1,82 R\$/kg, respectivamente. A análise de sensibilidade mostrou que as variáveis mais influentes na composição do retorno do investimento são o preço do óleo, biodiesel e do glicerol. Por fim, verificou-se o efeito da variação dos custos de aquisição destes componentes (entre +50 e -50%), nos índices financeiros (retorno do investimento, VPL e TIR).

Palavras chave: Biodiesel, Simulação, Análise de Custo

ABSTRACT

The simulation of three processes for biodiesel production has been developed: transesterified refined oil (P-01); transesterified residual oil pretreated (P-02) and finally the residual oil supercritical transesterification (P-03) from commercial software Hysys ® 7.3, using the NRTL thermodynamic model. The analysis of the total capital invested was performed by individual factors Guthrie and percentage method provided in Peters et al., (1991). The total invested capital obtained by the method of single factor Guthrie was \$7, \$8.2 and \$10 million, for the processes P-01, P-02 and P-03, respectively. In general, the total cost of annual production of biodiesel was performed taking into account the direct production costs, indirect costs, fixed costs, overheads and depreciation. The cost of the plant P-01 was verified for companies that pay the general rate, as well as those that have the social fuel seal, considering the exemption of 69 and 100% of PIS / COFINS. Profitability ratios used to evaluate the processes were the return on investment and payback period of the investment. Indices that take into account the value of money over time as the NPV (net present value) and internal rate of return (IRR) were also used to determine the project economically more profitable. Analysis of economic indicators shows that the supercritical transesterification unit is the most profitable of the three (return on investment of 36%, payback period equal to 1.59 years, NPV of \$9.7 million and TIR equal to 33%). The second best investment with a 20% return was seen in the plant P-02. All economic indicator evaluated were negative for the unit P-01. The cost of annual biodiesel production facilities by P-01, P-02 and P-03 were \$1.79/kg, \$0.9/kg and \$0.91/kg respectively. The sensitivity analysis showed that the most influential variables in the composition of investment return are the price of oil, biodiesel and glycerol. Finally, there was the effect of the variation of the acquisition costs of these components (between +50 and -50%), in the economic indicators (ROI, NPV and IRR).

Keywords: Biodiesel, Simulation, Cost Analysis

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Emissão de biodiesel comparado as emissões do diesel	7
Tabela 2.2 – Possíveis falhas nos motores a diesel	8
Tabela 2.3 - Especificações do Biodiesel segundo as normas ASTM, EN14214 e ANP	10
Tabela 2.4 - Produção (m ³) de biodiesel no Brasil de 2005 a 2010	12
Tabela 2.5 – Produção de óleo vegetal do Brasil no ano 2007	14
Tabela 2.6 – Quantidade de óleo residual gerado em vários países do mundo	16
Tabela 2.7 – Propriedades do metanol e etanol.	17
Tabela 2.8 – Vantagens e desvantagens do uso de Metanol na Produção de Biodiesel	18
Tabela 2.9 – Vantagens e desvantagens do uso de Etanol na Produção de Biodiesel	19
Tabela 2.10 – Propriedades da rota de transesterificação supercrítica e alcalina	27
Tabela 2.11 – Composição dos ácidos graxos (óleo de soja)	33
Tabela 2.12 – Caracterização físico-química do biodiesel e do óleo de soja	34
Tabela 2.13 – Propriedades físico-químicas de uma amostra de óleo residual	35
Tabela 2.14 – Comparação entre as propriedades do biodiesel de óleo residual e do diesel comercial.	36
Tabela 2.15 – Energia de Ativação e Fator pré-exponencial (cinética de Nouredine e Zhu)	37
Tabela 3.1 – Propriedades do mono, di e triglicerídeos	43
Tabela 3.2 – Capital total investido (método percentual)	45
Tabela 3.3 – Correlações para estimativa do custo de aquisição dos equipamentos	49
Tabela 4.1 – Dados do processo de simulação da unidade de transesterificação Alcalina	55
Tabela 4.2 – Dados do processo de simulação da unidade de transesterificação Alcalina	59
Tabela 4.3 –Dados do processo de simulação unidade de Transesterificação Supercrítica	63
Tabela 4.4 - HETP mínimo para colunas recheadas	65
Tabela 4.5 – Espaçamento mínimo para torre de pratos perfurados	66
Tabela 4.6 – Dimensão dos Reatores	68
Tabela 4.7 – Dimensão das Colunas de destilação e extração líquido-líquido	69
Tabela 4.8 – Dimensão dos Trocadores de Calor	71
Tabela 4.9 – Potência das Bombas	72
Tabela 4.10 – Dimensão dos Separadores Horizontais	73
Tabela 4.11 – Dimensão dos tanques Flash	74

Tabela 4.12 – Custo base das matérias-primas para a produção de biodiesel	75
Tabela 4.13 - Custo base das Utilidades Industriais	75
Tabela 4.14 – Principais taxas incidentes sobre a folha de pagamento	76
Tabela 4.15 – Regime tributário do biodiesel no Brasil	78
Tabela 4.16 – Capital Total Investido (C_{TI}) para o Processo de Produção de Biodiesel	79
Tabela 4.17 - Capital Total investido pelo método percentual disposto	81
Tabela 4.18 – Custo de Produção Anual	82
Tabela 4.19 – Taxa de retorno, período de retorno e Custo de produção, para os dados da Tabela 4.18	88
Tabela 4.20 – Análise de sensibilidade unidade P-01	90
Tabela 4.21 – Análise de sensibilidade unidade P-02	91
Tabela 4.22 – Análise de sensibilidade unidade P-03	91
Tabela 4.23 – Variação do preço do óleo de soja (P-01)	92
Tabela 4.24 – Variação no preço do óleo residual (P-02)	92
Tabela 4.25 – Variação no preço do óleo residual (P-03)	93
Tabela 4.26 – Variação do preço do biodiesel (P-01)	93
Tabela 4.27 – Variação no preço do biodiesel (P-02)	94
Tabela 3.28 – Variação no preço do biodiesel (P-03)	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Preço do óleo de soja (jan/2008 a jul/2012)	2
Figura 1.2 – Preço médio de comercialização do biodiesel nos leilões da ANP	3
Figura 2.1 - Mapa com a localização das plantas autorizadas para a produção de biodiesel no Brasil	13
Figura 2.2 Fluxograma de algumas possibilidades para o tratamento da glicerina bruta (Boni, 2008)	21
Figura 2.3 – Reação de transesterificação	23
Figura 2.4 – (a) Reação de Saponificação, (b) Reação de hidrólise do éster formado	24
Figura 2.5 – Reação de hidrólise de triglicérido na transesterificação alcalina	24
Figura 2.6 – Etapas reacionais da transesterificação alcalina	25
Figura 2.7 - Mecanismo proposto para a síntese supercrítica de biodiesel	28
Figura 2.8 - (a) Efeito da presença de água e (b) Efeito da presença de ácidos graxos livres na síntese de biodiesel pelos métodos de transesterificação alcalina, supercrítica e ácida	29
Figura 2.9 – Reação de Esterificação	29
Figura 2.10 – Efeito da razão molar metanol/óleo no rendimento de ésteres metílicos, na ausência de catalisador a temperatura de 350 °C	38
Figura 2.11 – Efeito da temperatura reacional na formação de ésteres metílicos na razão molar 42:1	38
Figura 4.1 – (a) Unidade de transesterificação alcalina (b) unidade de purificação do glicerol	54
Figura 4.2 – (a) Unidade de transesterificação alcalina com etapa de tratamento do óleo residual (b) Unidade de purificação de glicerol.	58
Figura 4.3 – Unidade de transesterificação supercrítica	62
Figura 4.4 – Capital total investido/M1-Método dos Fatores Individuais de Guthrie/M2-Método percentual	80
Figura 4.5 – Custos de produção-(a) Custos totais de produção, custo de manufatura, custos diretos de produção e despesas gerais (b) Encargos fixos, custos indiretos e depreciação.	84
Figura 4.6 – Composição do custo de manufatura em termos percentuais	85
Figura 4.7 – Retorno do investimento e custo de produção	88

LISTA DE SÍMBOLOS

P-01	Transesterificação alcalina processando óleo refinado
P-02	Transesterificação alcalina processando óleo residual
P-03	Transesterificação supercrítica processando óleo residual
M1	Método dos Fatores Individuais de Guthrie
M2	Método percentual
C_{BM}	Custo do bare-módulo
C_P	Custo de aquisição do equipamento
F_{BM}	Fator de módulo
C_{CTI}	Capital total investido
C_{FC}	Capital fixo
C_G	Capital de giro
C_A	Custo da Área
P_d	Pressão de projeto
D_i	Diâmetro interno
S	Tensão máxima admissível do material
E	Eficiência de solda
tp	Espessura
L	Comprimento
ρ	Densidade
w	Peso
V	Volume
TR	Tempo de residência
Q	Vazão volumétrica

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo e Gás
AIE	Agência Internacional de Energia
INSS	Instituto Nacional do Seguro Social
PNPB	Programa Brasileiro de Produção e Uso do Biodiesel
FGTS	Fundo de Garantia por Tempo de Serviço
INCRA	Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária
IPI	Imposto sobre Produtos Industrializados
PIS	Programa de Integração Social
COFINS	Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social
CSLL	Contribuição Social sobre o Lucro Líquido
IRPJ	Imposto de Renda sobre Pessoa Jurídica
ICMS	Imposto sobre a Circulação de Mercadorias e Serviços
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SESC	Serviço Social do Comércio
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Pequenas e Médias Empresas
RAT	Risco de Acidente de Trabalho
PRONAF	Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar
HETP	Altura equivalente do prato teórico
LAIR	Lucro antes do imposto de renda
TIR	Taxa interna de retorno
VPL	Valor presente líquido
RI	Retorno do investimento

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO

1.1 Objetivo geral.....	4
1.1.1 Objetivos específicos.....	4

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel.....	6
2.2 Produção de biodiesel no Brasil.....	9
2.3 Matérias-primas utilizadas na produção de Biodiesel.....	14
2.3.1 Óleos e gorduras.....	14
2.3.2 Álcool.....	17
2.4 Subprodutos da produção de biodiesel.....	20
2.4.1 Glicerol.....	20
2.4.2 Ácido graxo destilado.....	22
2.5 Rotas para a produção de biodiesel.....	22
2.5.1 Transesterificação alcalina.....	22
2.5.2 Transesterificação supercrítica.....	26
2.5.3 Esterificação.....	29
2.5.4 Transesterificação enzimática.....	30
2.5.5 Transesterificação heterogênea.....	31
2.6 Propriedades de óleos e gorduras.....	31
2.6.1 Propriedades do biodiesel e do óleo de soja.....	32
2.6.2 Propriedades do biodiesel e do óleo residual.....	35
2.7 Estudo cinético.....	36
2.8 Análise de custo da produção de biodiesel.....	39
2.9 Equilíbrio de fases.....	41

3. MODELOS E MÉTODOS

3.1 Simulação do processo.....	43
3.2 Análise econômica.....	44
3.2.1 Método para realizar a estimativa do capital total investido.....	44
3.2.2 Parâmetros de custo.....	44
3.2.3 Estimativa do custo de aquisição e instalação dos equipamentos.....	47

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Simulação do Processo.....	50
--------------------------------	----

4.1.1	Unidade de transesterificação alcalina – óleo refinado.....	50
4.1.1.1	Matéria-prima.....	50
4.1.1.2	Sistema reacional.....	50
4.1.1.3	Recuperação do Metanol.....	51
4.1.1.4	Purificação do Biodiesel.....	51
4.1.1.5	Neutralização da água de lavagem e purificação do Glicerol.....	51
4.1.2	Unidade de transesterificação alcalina – óleo residual.....	52
4.1.2.1	Matéria-prima.....	52
4.1.2.2	Sistema Reacional.....	52
4.1.2.3	Separação dos ácidos graxos livres.....	56
4.1.2.4	Purificação do Biodiesel e do glicerol.....	56
4.1.3	Unidade de transesterificação supercrítica- óleo residual.....	60
4.1.3.1	Matéria-prima.....	60
4.1.3.2	Sistema Reacional.....	60
4.1.3.3	Recuperação do metanol.....	61
4.1.3.4	Purificação do Biodiesel.....	61
4.2	Análise Econômica.....	64
4.2.1	Dimensionamento básico dos equipamentos.....	64
4.2.2	Custo de matéria-prima, utilidades industriais e mão de obra operacional.....	74
4.2.3	Impostos e Taxas.....	76
4.2.4	Avaliação dos Projetos.....	78
4.2.5	Índices de rentabilidade.....	86
4.2.6	Análise de sensibilidade.....	90

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. ANEXOS

INTRODUÇÃO

Nos últimos tempos o mundo tem se deparado com a crise energética decorrente do esgotamento dos combustíveis fósseis e da degradação ambiental ocasionada pelo uso desenfreado destas fontes de energia. Neste contexto surgiu o biodiesel, criado como um promissor combustível alternativo. O biodiesel é renovável, biodegradável, não tóxico e apresenta propriedades semelhantes ao diesel de origem mineral. Pode ser produzido por várias fontes de matéria prima como óleos vegetais provenientes de diversas oleaginosas e gorduras de origem animal (FAZAL, 2011).

Com o objetivo de incentivar a produção de biodiesel no Brasil e promover a inclusão social de agricultores familiares, o Governo Brasileiro criou no final de 2004, o Programa Brasileiro de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Através do PNPB o agricultor tem acesso à linha de crédito do Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar – PRONAF, por intermédio das instituições bancárias. Por outro lado, as empresas produtoras de biodiesel, que apresentarem os requisitos necessários, podem adquirir o Selo Combustível Social que confere benefícios fiscais as empresas, através da redução de impostos e as habilita a participação nos leilões da ANP (SANTANA, 2008).

Na atualidade somente o óleo de soja está disponível para produzir grandes quantidades de biodiesel no Brasil. No entanto, o aumento do preço deste óleo tem dificultado a consolidação das usinas implantadas no país, que apresenta muitas usinas prontas, porém inoperantes e com produção não efetiva. O retorno do investimento anual esperado nas usinas foi superior a 25%, considerando a base de preços praticados nos leilões da ANP quando o preço do óleo de soja estava em torno US\$ 500/tonelada. Porém, atualmente o preço do óleo de soja (FOB Paranaguá) esta acima de US\$ 750/tonelada levando a rentabilidade negativa ou nula para a maioria dos projetos (VILELA *et al.*).

Embora o Brasil seja o segundo maior produtor mundial de soja, ficando atrás somente dos Estados Unidos, o preço do óleo proveniente desta oleaginosa sofre influência do mercado externo. Segundo Santos (2003), no Brasil o preço do óleo de soja apresenta um comportamento semelhante ao observado nos Estados Unidos. O fato de a soja ser um dos principais produtos exportados pelo Brasil implica na sua grande dependência do mercado externo e das suas variações de preços são sinalizados pelo *Chicago Board Of Trade*.

Ainda segundo Vilela *et al.*, desde a realização do primeiro leilão de biodiesel no Brasil em novembro de 2005, houve um aumento de 45% no preço do óleo de soja em junho de 2007. O óleo custava US\$ 643/tonelada (Porto de Paranaguá) em dezembro de 2006, e chegou a US\$ 790/toneladas em julho de 2007. Enquanto que no quarto leilão de biodiesel ocorrido em julho de 2006, o preço do biodiesel foi R\$ 1.746,66/m³, ou seja, inferior à cotação média do óleo de soja que ficou em torno de R\$ 1.757,50/m³ em dezembro de 2006. Ao contrário da trajetória do óleo vegetal o preço médio do litro do biodiesel negociado nos leilões seguiu um caminho descendente, atingiu R\$ 1,905 em 2005, e R\$ 1,862, em fevereiro de 2007.

A Figura 1.1 disponível em Boletim (2012a), apresenta a variação do preço do óleo de soja de janeiro de 2008 a julho de 2012 em São Paulo, em Rosário (Argentina) e na Bolsa de Chicago (Estados Unidos), estas últimas convertidas para Real (R\$) por litro. Enquanto a Figura 1.2 apresenta o preço médio da comercialização do biodiesel nos leilões da ANP.

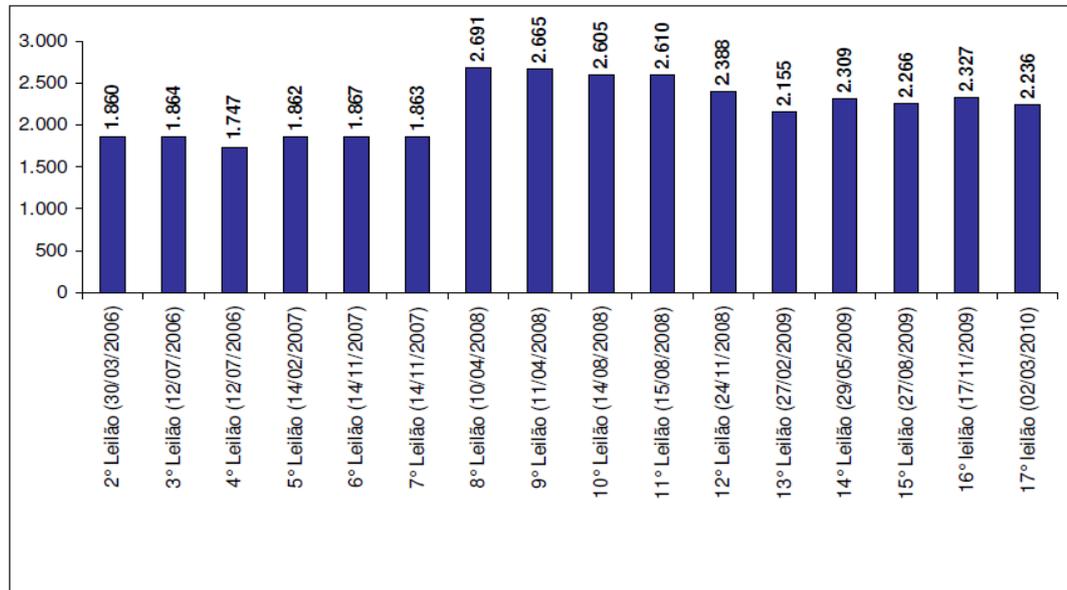


Fonte: BOLETIM, 2012a

Figura 1.1 – Preço do óleo de soja (jan/2008 a jul/2012)

Segundo Christoff (2006), o Brasil tem potencial para produzir aproximadamente 840 milhões de litros de biodiesel por ano, considerando a adição de 2% ao óleo diesel. Considerando que o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu a obrigatoriedade da adição de 5% (B5) de biodiesel ao diesel em 2013, o Brasil deverá possuir um mercado de 2,4 bilhões de litros por ano. Neste contexto, em meio à situação atual desfavorável de algumas usinas de biodiesel no Brasil e o elevado custo das matérias-primas em especial do óleo vegetal de soja, torna-se relevante e necessário o estudo da viabilidade técnico econômica da produção de biodiesel no Brasil, considerando os incentivos fiscais

lançados pelo Governo Federal, outras fontes de matérias-primas e outras diferentes rotas de produção de biodiesel.



Fonte: BOLETIM, 2012b

Figura 1.2 – Preço médio de comercialização do biodiesel nos leilões da ANP

Muitos autores (Zhang *et al.* (2003); Lee, S., *et al.* (2011); Santana (2008); West *et al.* (2008); dentre outros) têm avaliado a viabilidade técnica-econômica do processo de produção de biodiesel através do uso de simuladores de processo, como o software Hysys®, considerando as diversas rotas de produção do biocombustível incluindo os processos homogêneos e heterogêneos com uso de catalisadores básicos e ácidos, transesterificação supercrítica e ainda a transesterificação propiciada por catalisadores enzimáticos.

Na etapa de simulação do processo Garcia *et al.* (2010) sugere uma atenção especial na seleção do modelo cinético apropriado para representar a reação de transesterificação ou esterificação. Segundo o autor estes modelos devem ser provenientes de experimentos realizados em laboratório, ou coletados na literatura disponível. A presença dos intermediários da reação e maior número de triglicerídeos no modelo cinético pode contribuir para uma simulação mais próxima da realidade.

Neste trabalho, analisou-se o custo de produção de biodiesel utilizando o óleo residual através de uma pré-etapa de destilação dos ácidos graxos livres, inserindo o ácido graxo,

assim como o glicerol, como um co-produto do processo de produção de biodiesel. Demais trabalhos, West *et al.* (2008), Zhang *et al.* (2003) e Lee, S., *et al.* (2011), investigaram a produção de biodiesel com óleo residual a partir do pré-tratamento realizado através da esterificação ácida dos ácidos graxos livres e posterior transesterificação do óleo com teor mínimo de acidez. Outras rotas analisadas neste trabalho foram a transesterificação alcalina convencional do óleo refinado e a rota supercrítica, que pode processar matérias com alto teor de acidez, realizando simultaneamente a esterificação dos ácidos graxos e a transesterificação dos triglicerídeos.

Este trabalho trata da análise técnica-econômica de três processos de produção de biodiesel: transesterificação alcalina utilizando o óleo de soja refinado e os processos de transesterificação supercrítica e transesterificação alcalina com uso do óleo residual. Na análise de custo aqui realizada foi considerando o regime tributário brasileiro e seus incentivos fiscais. O preço do biodiesel foi obtido a partir dos leilões da ANP, e a capacidade de produção das plantas simuladas esta de acordo com a capacidade produtiva da maioria das usinas brasileiras, cerca de 70 milhões de litros/ano, segundo dados da literatura.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade técnico-econômica do processo de produção de biodiesel através das rotas de transesterificação alcalina convencional a partir do óleo de soja, a transesterificação alcalina do óleo residual a partir pela destilação dos ácidos graxos livres e a transesterificação supercrítica do óleo residual.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Simulação de três plantas para a produção de biodiesel com a utilização do simulador de processos Hysys® 7.3 seguindo as rotas de transesterificação alcalina com a utilização do óleo de soja refinado, transesterificação alcalina com uso de óleo residual através da etapa de pré-tratamento constituído por pela destilação dos ácidos graxos livres e por fim a transesterificação supercrítica do óleo residual;

-
- Dimensionamento básico dos principais equipamentos que compõem a unidade;
 - Levantamento da precificação dos produtos, subprodutos e insumos envolvidos na cadeia produtiva do biodiesel: metanol, óleo vegetal refinado, óleo residual, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, biodiesel, glicerol e ácido graxo;
 - Levantamento do custo das utilidades industriais: vapor saturado de baixa e alta pressão, óleo térmico e água de refrigeração;
 - Estimativa do capital total investido nas unidades;
 - Obtenção de índices financeiros para determinar o projeto mais viável economicamente: retorno do investimento, período de retorno, taxa interna de retorno (TIR), valor presente líquido (VPL), custo de produção anual do biodiesel, considerando os custos diretos variáveis, custos indiretos, despesas gerais, custos fixos, depreciação dos equipamentos industriais, além do regime tributário brasileiro e seus incentivos fiscais;
 - Análise de sensibilidade, verificando as variáveis que apresentam maior influência na taxa de retorno dos processos avaliados.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

A produção de Biodiesel surgiu principalmente como uma tentativa de manter a segurança no fornecimento de combustível, porém recentemente, mais atenção tem sido centrada no uso de combustíveis renováveis, a fim de minimizar a taxa global de emissão dióxido de carbono (CO₂) proveniente da queima de combustíveis fósseis de caracter não-renováveis (ATADASHI *et al.*, 2011).

O biodiesel é constituído por ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos, um combustível com propriedades físico-químicas próximas ao diesel (óleo derivado do petróleo e composto por longas cadeias de hidrocarbonetos C₁₀-C₂₂) podendo então ser utilizado em motores à combustão interna com ignição por compressão tanto na forma pura quanto em misturas de diferentes proporções com o óleo diesel. O processo convencional de produção de biodiesel é dado pela reação entre uma matéria-graxa e álcool na presença de um catalisador alcalino. Desta forma a transesterificação dos óleos vegetais transforma-os em ésteres alquílicos que apresentam propriedades como número de cetanos, viscosidade, dentre outras, semelhantes ao óleo diesel mineral (SANTANA, 2008; LIM *et al.*, 2009).

A justificativa para a utilização do biodiesel reside no fato de que ele pode ser utilizado em qualquer motor diesel sem exigir grandes ajustes além de proporcionar baixo impacto no desempenho do mesmo. A redução da emissão de poluentes que levam a um menor impacto sobre o aquecimento global também é um fator relevante (ARAÚJO *et al.*, 2010). O biodiesel, ésteres de ácidos graxos, não apresenta nitrogênio em sua estrutura, logo este biocombustível não contribui para a formação do “smog” fotoquímico, fenômeno caracterizado pela formação de substâncias tóxicas e irritantes como, ozônio e o nitrato de peroxiacetileno. O biodiesel também não apresenta enxofre em sua estrutura, logo não contribui com o fenômeno de acidificação das precipitações (WUST, 2004).

O biodiesel, em comparação com o diesel mineral, apresenta baixa emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e material particulado. Além disso, o dióxido de carbono emitido pode ser reciclado através da fotossíntese realizada durante o crescimento da

matéria-prima de origem vegetal. A Tabela 2.1 apresenta valores das emissões médias do biodiesel em comparação às emissões do diesel derivado do petróleo (FRANÇA, 2008).

Tabela 2.1 – Emissão de biodiesel comparado as emissões do diesel

Tipo de emissão	B20	B100
Total de hidrocarbonetos	-20%	-67%
Monóxido de carbono	-12%	-48%
Dióxido de carbono	-16%	-79%
Material particulado	-12%	-47%
Óxidos de nitrogênio	+2%	+10%
Óxidos de enxofre	-20%	-100%
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)	-13%	-80%
HPA Nitrados (nHPA)	-50%	-90%

Fonte: FRANÇA, 2008

*B20 – Mistura contendo 80 % de diesel mineral com 20 % de biodiesel

*B100 – Biodiesel puro

Segundo a Agência Internacional de Energia (AIE), a produção global de biodiesel cresceu 295% entre os anos 2000 e 2005 e a uma tendência mundial de substituir os combustíveis fósseis por biocombustíveis. A AIE estima que em 2030, a participação de biocombustíveis nos transportes rodoviários será de aproximadamente 7% (no ano de 2004 este valor foi de apenas 1%). O Plano de Agroenergia Brasileiro 2006-2011, elaborado pelo Ministério da Agricultura e Pecuária, considera que o Brasil possui uma série de vantagens que vai impulsionar o país para uma posição de liderança no mercado global de bioenergia: a disponibilidade de terras agrícolas, o clima tropical, a biodiversidade e os recursos de água e a indústria agrícola estabelecida (GARCEZ *et al.*, 2009).

A especificação brasileira para biodiesel é similar a européia e americana, porém apresenta certa flexibilização para atender às características das diversas matérias-primas nacionais. Enquanto a especificação européia determina expressamente o uso de metanol para a produção de biodiesel, a especificação brasileira e americana, não restringe o uso do etanol. O ponto fundamental é que a mistura de biodiesel ao diesel fóssil deve atender a especificação do diesel, principalmente com relação às exigências do sistema de injeção, de filtragem e de

exaustão. No Brasil a especificação do biodiesel é estabelecida pelo Regulamento Técnico N° 2/2006 (CASTELLANELLI, 2008).

Tabela 2.2 – Possíveis falhas nos motores a diesel

Característica do combustível	Efeito	Falha
Ésteres metílicos de ácidos graxos	Causa a corrosão e ruptura dos elastômeros	Fuga de combustível
Metanol livre	Corrói o alumínio e o zinco; Baixa o ponto de inflamação	Corrosão
Catalisador	Compostos de sódio e potássio; Partículas sólidas	Entupimento dos injetores
Água dissolvida	Formação de ácidos graxos	Entupimento dos filtros
Água livre em misturas	Corrosão; Permite a existência de bactérias; Aumenta a condutividade elétrica	Corrosão e formação de depósitos
Glicerina livre, mono e diglicerídeos	Corrói metais não ferrosos; Ensopa os filtros de celulose; Sedimentação em partes móveis	Entupimento dos filtros e coquefação nos injetores
Ácidos graxos livres	Promove a corrosão do zinco; Formação de sais de ácidos graxos e de outros compostos orgânicos	Corrosão, entupimento dos filtros e formação de depósitos.
Alta viscosidade	Gera excessivo calor, localizado nas bombas de distribuição; Maior tensão entre componentes	Falhas em bombas e pobre atomização do combustível
Impurezas sólidas	Problemas de lubricidade	Reduzido tempo de serviço.
Produtos do envelhecimento		
Ácidos corrosivos (fórmico & acético)	Corrói todas as partes metálicas	Corrosão.
Produtos de polimerização	Forma depósitos	Entupimento dos filtros e Formação de depósitos.

Fonte: CANDEIA, 2008

A Tabela 2.2 apresenta as possíveis falhas em motores diesel de acordo com a presença de algumas substâncias como metanol livre, catalisador, água, glicerina, ácidos graxos, dentre outras no biocombustível. A Tabela 2.3 apresenta as especificações do biodiesel segundo as normas ASTM 6751, EN14214 e ANP.

2.2 A Produção de Biodiesel no Brasil

O plano de produção de óleos vegetais para fins energéticos (PROÓLEO), criado em 1975, foi o primeiro incentivo ao desenvolvimento de tecnologias para a produção de biodiesel no Brasil. Contudo o PROÓLEO não chegou a ser implementado de fato, sendo substituído pelo Programa Nacional do álcool, o PROÁLCOOL. Durante este programa houve o desequilíbrio no perfil de refino de petróleo, ocasionado pela substituição parcial da gasolina pelo álcool, o que provocou a necessidade de importação de cerca de 20% do diesel consumido e exportar uma parte da gasolina produzida (CASTELLANELLI, 2008).

Segundo Castellaneli (2008) com a tentativa de fortalecer a agricultura familiar e promover a inclusão social, a portaria nº 720 de 2002, instituiu o Programa Brasileiro de Biodiesel (Pro-biodiesel). O programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi criado durante o mandato do Presidente Luiz Inácio Lula da Silva e oficializado em 6 de dezembro de 2004, através do decreto presidencial Nº 5.297 (GARCEZ *et al.*, 2009). Uma das primeiras ações resultantes do PNPB foi o estabelecimento da mistura de biodiesel ao diesel, com percentuais mínimos, (correspondendo a 2% (v/v) em 2008, passando a 5% em 2013) através da Lei 11.097/2005, ação que garantiu a inclusão do biodiesel na matriz energética brasileira. Os principais objetivos do PNPB, programa gerenciado pela Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel – CEIB, são: Promover a inclusão social através do fortalecimento da agricultura familiar; Implementar um programa sustentável; Garantir qualidade, preços competitivos, e suprimento necessário a produção de biodiesel; Produzir o biocombustível a partir de diferentes matérias-primas e dispostas em diversas regiões do Brasil (PADULA *et al.*, 2012).

Segundo Rathmann *et al.* (2012) a melhora na balança comercial do país é outra justificativa para a implementação do PNPB. Em 2009, cerca de US\$ 1,67 bilhões dólares foi gasto para importar o total de 3,51 bilhões de litros de diesel mineral (equivalente a 7,9% do diesel consumido no Brasil). Com a adição obrigatória de biodiesel ao diesel, no período de 2008-2009, houve uma queda de 39,7% das importações do diesel.

Tabela 2.3- Especificações do biodiesel segundo as normas ASTM, EN14214 e ANP

Propriedade	Unidade	Portaria ANP 310/01 (Para Diesel)	ASTM – 6751/02 (EUA)	EN 14214 2001 (Europa)	Provisória ANP (Brasil)
Ponto de Fulgor	°C	38	130	101	100
Água e sedimentos	% Vol.	0,05	0,05	500mg/kg	0,05
Viscosidade 40°C	mm ² /s	2,5-5,5	1,9-6,0	3,5-5,5	2,5-5,5
Cinzas sulfatadas, Max.	% (m/m)	0,02	0,02	0,02	0,02
Enxofre, Max.	mg/kg	0,2	500	10	10
Corrosividade ao cobre (1 a 5)	-	1	3	1	1
Número de cetano, min.	-	42	47	51	45
Resíduos de carbono, Max.	% (m/m)	0,25	0,05	0,3	0,05
Índice de acidez, Max.	mgKOH/g	-	0,8	0,5	0,8
Glicerina livre, Max.	% (m/m)	-	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, Max.	% (m/m)	-	0,24	0,25	0,25
Massa específica, 20°C	kg/m ³	820-865	-	860-900 a 15°C	850-900
Fósforo, Máx.	% (m/m)	-	0,001	0, 001	0, 001
Destilação (90%), Max.	°C	360 (85%)	360	-	360 (95%)
Metanol (etanol/Brasil), Max.	% (m/m)	-	-	0,2	0,1
Na+K, Max.	mg/kg	-	-	5	10
Ca+Mg, Max.	mg/kg	-	-	5	10
Índice de iodo, Max.	-	-	-	120	Anotar
Monoglicérideo, Max.	% (m/m)	-	-	0,8	0,8
Diglicérideo, Max.	% (m/m)	-	-	0,2	0,2
Triglicérideo, Max.	% (m/m)	-	-	0,2	0,2
Estabilidade à oxidação a 110°C,	Hora	-	A definir	6	Anotar

Fonte: BUENO, 2007

O Ministério do Desenvolvimento Agrário, responsável pela administração da certificação do combustível social, estabeleceu duas Instruções Normativas que especificam os requisitos necessários a obtenção do selo social. Os três principais critérios para a obtenção da certificação são: O produtor industrial de biodiesel deve comprar percentual mínimo de matéria-prima proveniente de agricultores familiares (50% nas regiões Nordeste e semi-árido, 30% nas regiões Sudeste e Sul e 10% nas regiões Norte e Centro-Oeste); O produtor do biocombustível deve estabelecer contratos de forma consensual com todos os agricultores familiares ou suas cooperativas agrícolas fornecedoras da matéria-prima; O produtor também deve apresentar um plano de serviços, suporte técnico e treinamento para os agricultores familiares. Os agricultores familiares que participam da produção de óleo vegetal voltado a síntese de biodiesel, além da formação técnica que eles vão receber do produtor industrial de biodiesel, terão o acesso a linhas de crédito do PRONAF- Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar para o cultivo das oleaginosas (GARCEZ *et al.*, 2009).

Dados reforçam a importância da priorização da agricultura familiar na produção de biodiesel como elemento de inclusão social. Sabe-se que cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel produzido com matéria-prima proveniente da agricultura familiar, tem o potencial de gerar 45 mil empregos no campo, com uma renda média anual de aproximadamente R\$ 4.900,00. Enquanto a agricultura corporativa emprega em média um trabalhador para cada 100 ha, a agricultura familiar tem uma relação de 10 ha por trabalhador (VACCARO *et al.*, 2010).

A Tabela 2.4 apresentada por Leoneti *et al.* (2012) mostra que a produção de biodiesel no Brasil se deu efetivamente depois do ano de 2005 e 2008, quando a adição de biodiesel ao diesel tornou-se obrigatório, verificou-se o aumento no volume de produção do biodiesel no país.

Em novembro de 2011, havia 59 plantas autorizadas para a produção de biodiesel, correspondendo a capacidade de produção licenciada de 6,2 milhões de m³/ano (500.000 m³/mês). Sabe-se que destas plantas autorizadas 79% detêm o Selo Combustível Social. A Figura 2.1 apresenta a distribuição das plantas no Brasil. A região Centro-Oeste tem o maior número de plantas e a maior capacidade instalada. As regiões Sul e Sudeste são as outras maiores regiões, respectivamente. Embora as regiões Norte e Nordeste apresentem menor número de plantas e capacidade instalada, estas regiões recebem atenção especial do PNPB

que promove inclusão social e diversificação de matéria-prima para a produção de biodiesel (PADULA *et al.*, 2012).

Tabela 2.4 - Produção (m³) de biodiesel no Brasil de 2005 a 2010

Mês	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Janeiro	0	1075	17109	76784	90352	147435
Fevereiro	0	1043	16933	77085	80224	178049
Março	8	1725	22637	63680	131991	214150
Abril	13	1786	18773	64350	105458	184897
Mai	26	2578	26005	75999	103663	202729
Junho	23	6490	27158	102767	141139	204940
Julho	7	3331	26718	107786	154557	207434
Agosto	57	5102	43959	109534	167086	230613
Setembro	2	6735	46013	132258	160538	219865
Outubro	34	8581	53609	126817	156811	210537
Novembro	281	16025	56401	118014	166192	208972
Dezembro	285	14531	49016	112053	150437	187653
Total/ano	736	67002	404329	1167128	1608448	2397272

Fonte: LEONETI *et al.*, 2012

Segundo Sarmiento (2010), 70% das usinas de biodiesel no Brasil produzem até 70 milhões de litros/ano e 17% produzem entre 70 e 135 milhões de litros/ano. Desta forma, a maioria das indústrias de biodiesel no Brasil é considerada de pequeno e médio porte. Enquanto 9% do total, 6 usinas, produzem mais que 200 milhões de litros/ano. Em 2010, a indústria de biodiesel no Brasil apresentava 64 plantas, com as regiões sudeste e centro-oeste

totalizando quase 70% do total. Segundo Rathmann et al. (2012), mais de 95% das refinarias brasileiras utilizam a reação de transesterificação para produzir biodiesel, com a grande maioria, 82% das usinas utilizam a rota metflica.

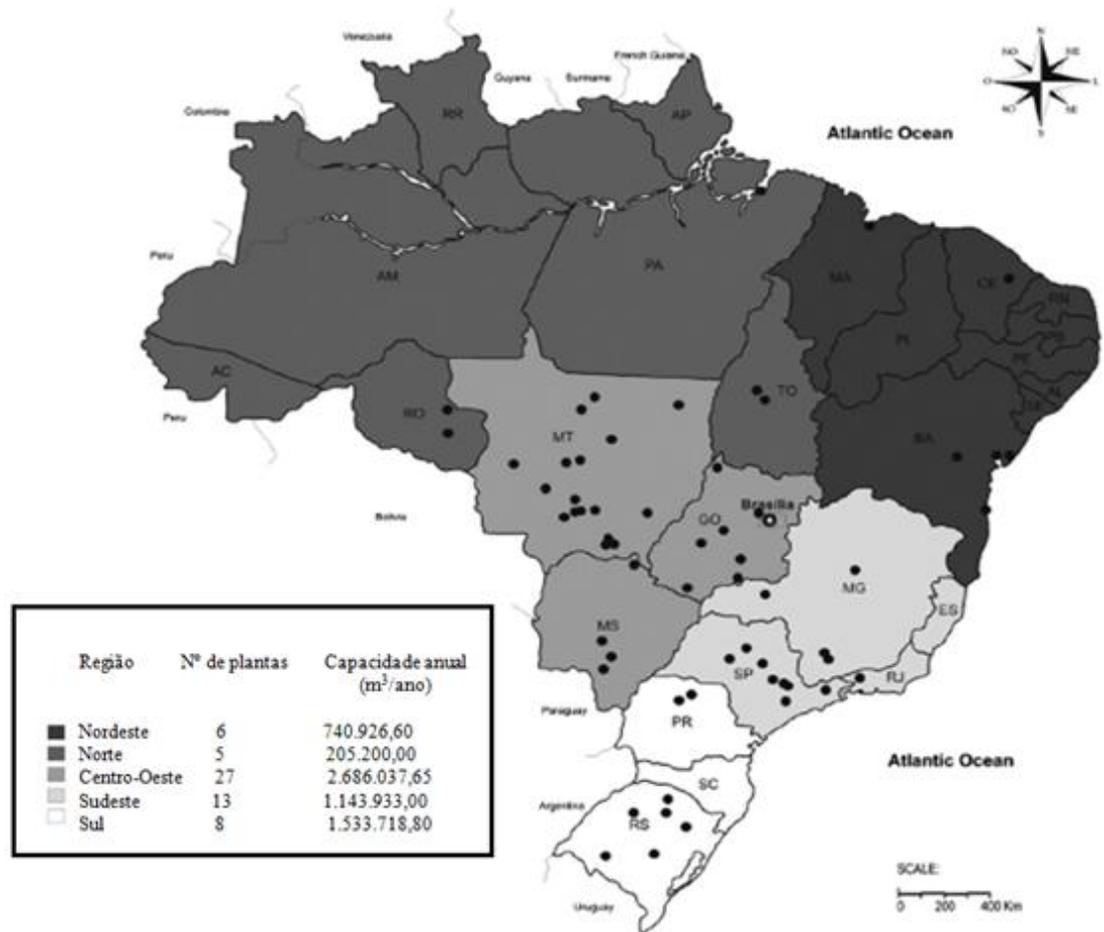


Figura 2.1 – Mapa com a localização das plantas autorizadas para a produção de biodiesel no Brasil

Fonte: PADULA *et al.*, 2012

De acordo com Leoneti (2012) no Brasil há 67 usinas atuais de produção de biodiesel instaladas no Brasil com capacidade de produção global de aproximadamente 16.500 m³/d onde as principais matérias-primas utilizadas são o óleo de soja (75%) e sebo bovino (21%). A maioria das unidades do Brasil, 42 das 67 totais, foram projetadas para produzir biodiesel via rota metflica embora as demais 25 unidades sejam projetadas para produzir ésteres metflicos e etflicos, estas unidades vem trabalhando com a rota metflica porque o uso do metanol para produção de biodiesel apresenta algumas vantagens como menor custo e a utilização de menor razão álcool/óleo no processo via rota metflica.

2.3 Matérias Primas para a Produção de Biodiesel

2.3.1 Óleos e gorduras

A produção de óleo a nível mundial a partir de culturas oleaginosas é estimada em torno de 144,8 milhões de toneladas, das quais 8% é produzido no Brasil (FAO, 2009). Apenas seis culturas de oleaginosas são responsáveis por 90% da produção de óleo vegetal usado no mundo: palma, soja, canola, girassol, amendoim e algodão (TAKAHASHI, 2010). A Tabela 2.5 mostra a produção de óleo vegetal no Brasil no período de 2007.

Tabela 2.5 – Produção de óleo vegetal do Brasil no ano 2007

Óleo vegetal	Produção (toneladas)
Óleo de soja	5.430.000
Óleo de algodão	242.000
Óleo de palma	190.000
Óleo de milho	75.000
Óleo de girassol	33.700
Óleo de canola	30.000

Fonte: TAKAHASHI, 2010

As matérias-primas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais, o sebo animal, e ainda os óleos e as gorduras residuais. A polpa do dendê (palma), baga da mamona, semente de girassol, amêndoa do coco babaçu, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, polpa de abacate, grão de soja, nabo forrageiro, amêndoas ou polpas, dentre outras, destacam-se como fontes de extração de óleo vegetal. O sebo bovino e os óleos de peixe são fontes de gordura animal. Enquanto os óleos e gorduras residuais, óleos de menor qualidade, geralmente resultantes do processamento doméstico, comercial e industrial, também podem

ser utilizados como fonte de matéria-prima para o desenvolvimento da cadeia produtiva do biocombustível (LEIRA, 2006).

Dentre as fontes de matéria-graxa para a produção de biodiesel no Brasil destaca-se a soja. A soja é uma das culturas que mais se desenvolveu nos últimos 32 anos chegando a atingir a produção de 189,2 milhões de toneladas. Embora exista no Brasil uma vasta relação de oleaginosas, na atualidade, apenas a soja apresenta escala produtiva suficiente para produzir de imediato o biodiesel no Brasil. Isso acontece porque cerca de 90% da produção brasileira de óleo é proveniente da soja (CANDEIA, 2008; CVALETT *et al.*, 2010). No entanto, o atual nível de suprimentos não torna ainda esta matéria-prima apta a fornecer o volume de óleo suficiente para abastecer um novo segmento do mercado como a produção do biodiesel. Isso poderia tornar-se possível com a solução de três problemas: Desmatamento do cerrado, poucos estudos sobre a relação de custo/benefício desta oleaginosa e os efeitos sobre os preços de mercado da cadeia produtiva da soja (CANDEIA, 2008).

De acordo com Boletim (2012b), as matérias-primas mais utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel correspondem em termos percentuais: (72,74% soja), (17,05% gordura bovina), (6,57% óleo de algodão), (0,71% óleo de fritura), (0,46% gordura de porco), (0,07% gordura de frango), (0,07% óleo de canola). Outros materiais graxos correspondem a 2,33% do total.

Embora a utilização dos óleos residuais de fritura 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. O óleo de fritura, além de ser utilizado na produção de biodiesel, pode ser precursor do sabão, massa de vidraceiro, ração, dentre outros fins, (MOECKE *et al.*, 2012). Além disso, o custo do óleo residual é de 2 a 3 vezes inferior ao óleo vegetal refinado, o que leva a uma redução significativa no custo total de processamento do biodiesel (YAAKOB, 2013). A Tabela 2.6 apresenta a quantidade de óleo residual (em milhões de toneladas/ano) gerado em vários países do mundo.

Tabela 2.6 – Quantidade de óleo residual gerado em vários países do mundo

País	Quantidade (milhões toneladas/ano)	Fonte de óleo
Estados Unidos	10	Óleo de soja
China	4,5	Óleo de soja e gordura animal
Europa	0,7-10	Óleo de canola e óleo de girassol
Japão	0,45-0,57	Óleo de soja, palma e sebo
Taiwan	0,07	Óleo de soja, palma
Malásia	0,5	Óleo de palma
Canadá	0,12	Gordura animal e óleo de canola
Inglaterra	1,6	Óleo de soja e óleo de canola

Fonte: YAAKOB, 2013

Para que a qualidade do biodiesel seja garantida, é necessário que certos óleos vegetais *in natura* passem por etapas de pré-tratamento ou de refino. A soja, por exemplo, cujo óleo é rico em fosfatídeo (alcança às vezes até 3%) e gomas deve passar pela etapa de degomagem. Segundo Moretto (1987), a degomagem é um processo utilizado para remover além dos fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais. Os fosfatídeos e as substâncias coloidais, na presença de água, são facilmente hidratáveis e tornam-se insolúveis no óleo o que possibilita sua remoção. No caso dos óleos residuais ou usados, estes passarão por processos de pré-tratamento como filtragem e a etapa de diminuição da acidez, para só então serem manuseados na produção de biodiesel (CANDEIA, 2008).

Algumas técnicas tem sido propostas para reduzir o teor de ácidos graxos livres no óleo residual, tais como: esterificação ácida, esterificação com resinas de permuta iônica, neutralização com álcalis seguida da remoção de sabão e destilação dos ácidos graxos livres. Para eliminar o teor de água, o óleo é submetido ao aquecimento acima da temperatura de ebulição da água. A lavagem com água aquecida pode ser utilizada para remoção de sólidos em suspensão, fosfolípidos e outras impurezas, ou podem ser utilizadas ainda técnicas de centrifugação e filtração (YAAKOB *et al.*, 2013).

Segundo Moecke *et al.* (2012) o óleo residual (fritura) passa pelas etapas de filtração e decantação ao chegar à unidade de processamento. O teor de impurezas presente no óleo corresponde a cerca de 3%, enquanto o teor de sal e água esta na faixa de 20 a 30%, quando o

óleo é proveniente de estabelecimentos gastronômicos, enquanto o óleo proveniente de residências apresenta teor inferior a 2% de sal e água. Quando o teor de acidez do óleo for maior de 3,0 %, este óleo é inapropriado para a reação de transesterificação alcalina e é encaminhado para a produção de sabão.

A oferta brasileira de óleos residuais de frituras suscetíveis de serem coletados é superior a 30.000 toneladas anuais. Além disso, também é grande o volume ofertado de sebo de animais, especialmente de bovinos, nos países produtores de carnes e couros, como é o caso do Brasil. Tais matérias primas são ofertadas pelos curtumes e pelos abatedouros de animais de médio e grande porte (CID, 2008).

2.3.2 Álcool

De acordo com Ferreira (2007), a razão molar óleo/álcool é considerada a variável mais importante para a conversão do óleo em biodiesel. A razão molar especificada está relacionada ao tipo de catalisador utilizado. O excesso de álcool direciona a reação no sentido da formação de biodiesel e glicerol, porém um grande excesso deve ser evitado, pois dificulta separação desses produtos uma vez que há um aumento da solubilidade da glicerina no biodiesel. Os tipos de álcool mais utilizados na produção de biodiesel são o metanol e o etanol.

Tabela 2.7 – Propriedades do metanol e etanol

Propriedades	Metanol	Etanol
Ponto de fusão (°C)	-94	-117
Ponto de ebulição (°C)	65	78,9
Densidade (g/ml)	0,7914	0,7914
ΔH combustão (kJ/mol)	-736	-1367
ΔH combustão (kJ/g)	-22,7	-29,7

Fonte: BUENO, 2007

Tabela 2.8 – Vantagens e desvantagens do uso de metanol na produção de biodiesel

Vantagens	Desvantagens
<p>Menor consumo de metanol no processo de transesterificação. Cerca de 45% menor que do etanol anidro</p> <p>O preço do metanol é inferior ao preço do etanol</p> <p>O metanol é mais reativo</p> <p>O tempo de reação quando se usa o metanol é menos de metade do tempo quando se emprega o etanol para a mesma taxa de conversão e mesmas condições operacionais</p> <p>Menos gasto energético. O consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade para a mesma produção de biodiesel</p> <p>Os equipamentos de processo da planta com rota metílica ocupam de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade</p>	<p>Pode ser produzido a partir de biomassa, porém é tradicionalmente um produto fóssil;</p> <p>É muito tóxico;</p> <p>Com uso do metanol há maior risco de incêndios, pois este composto é mais volátil e sua chama é invisível</p>

Fonte: COELHO, 2011; RIBEIRO, 2010

Tabela 2.9 – Vantagens e desvantagens do uso de etanol na produção de biodiesel

Vantagens	Desvantagens
Produção consolidada	Dificuldade no processo de separação da glicerina uma vez que os
Produção de biocombustível com maior índice de cetano e lubricidade, em comparação ao biodiesel metílico	ésteres etílicos possuem maior afinidade a este composto
Quando produzido a partir da biomassa gera um combustível 100% renovável	Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos.
Gera mais renda no meio rural	Os equipamentos do processo com uso de metanol ocupam cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade
Não é tóxico	Os custos de produção de biodiesel etílico podem ser até 100% maiores que o metílico, pois dependem do preço da matéria-prima.
Há menor risco de incêndios	

Oliveira *et al.* (2011) destaca os benefícios do uso de etanol na produção de biodiesel. Ésteres etílicos de ácidos graxos têm um maior calor específico, número de cetano e melhores propriedades de armazenamento. Do ponto de vista ambiental o uso do reagente etílico também é mais favorável, visto que a queima de ésteres etílicos apresenta menores emissões de óxidos de nitrogênio e monóxido quando comparadas as emissões provocadas pela queima dos ésteres metílicos.

Segundo Santana (2008), a reação com etanol forma mais rapidamente a emulsão que também é mais estável se comparada a reação com metanol. Sabe-se que quanto maior a estabilidade da emulsão maior a dificuldade da separação da fase biodiesel da fase glicerol. O uso de etanol na produção de biodiesel tem alguns inconvenientes como a dificuldade de purificação dos ésteres etílicos produzidos pois, estes são mais miscíveis na glicerina (CHAVES, 2008).

A Tabela 2.7 apresenta as propriedades do metanol e etanol como ponto de fusão, ebulição, densidade e entalpia de combustão. As Tabelas 2.8 e 2.9 apresentam as principais vantagens e desvantagens da utilização do metanol ou etanol na síntese de biodiesel.

2.4 Subprodutos da Produção de Biodiesel

2.4.1 Glicerol

O glicerol é o principal subproduto do processo de produção de biodiesel correspondendo a 10% m/m de todo biodiesel produzido (VLYSIDIS *et al.*, 2011), ou seja, a cada 100 kg de biodiesel produzido são gerados 10 kg de subproduto (LEONETI *et al.*, 2012). Durante a produção de biodiesel, após a reação de transesterificação, há a formação de duas fases, a parte superior é conhecida como fase éster que contém o biodiesel e a parte inferior inclui a fase glicerínica. Embora não se verifique grande diferença de densidade entre o biodiesel (880 kg/m³) e o glicerol (1050 kg/m³) esta pequena diferença de densidade já é suficiente para a aplicação de técnicas simples de separação entre as fases biodiesel e glicerol, tais como decantação ou centrifugação (ATADASHI *et al.*, 2011).

A glicerina bruta proveniente do processo de transesterificação apresenta como impurezas água, catalisador, álcool e ácidos graxos saponificados. A concentração de glicerol na fase glicerínica esta na faixa de 30 a 60% (m/m) (HAJEK *et al.*, 2010).

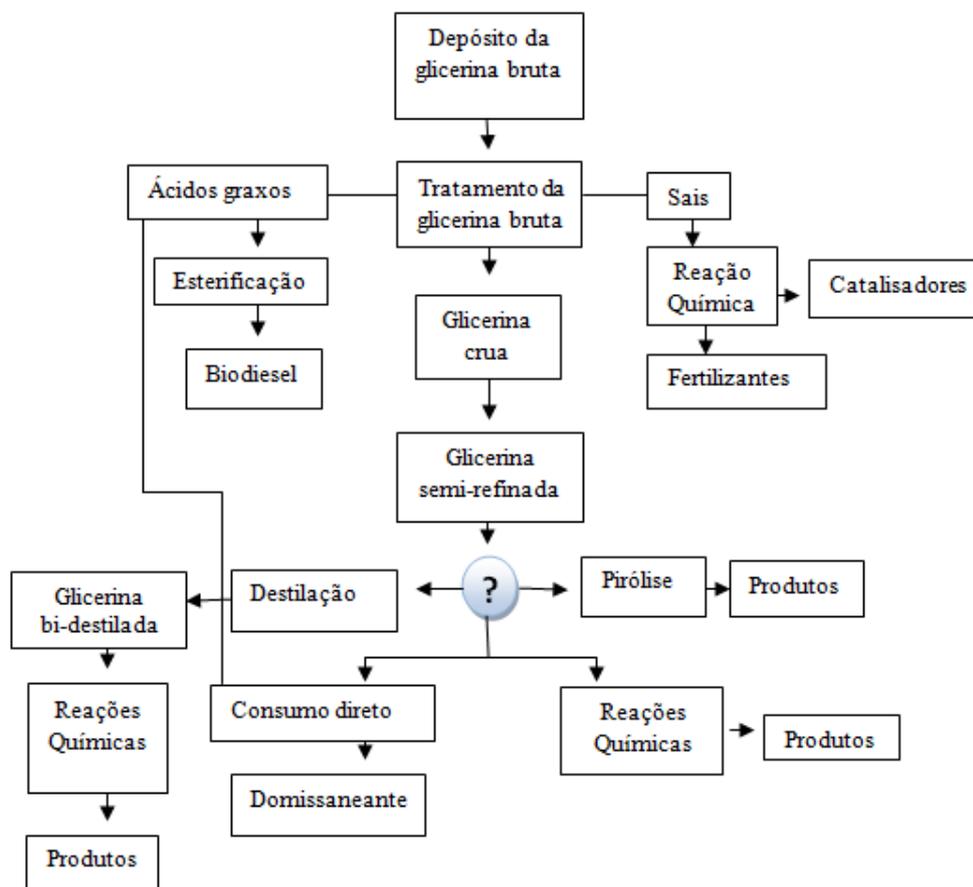


Figura 2.2 - Fluxograma de possibilidades de tratamento da glicerina bruta

Fonte: BONI, 2008

O processo de purificação da glicerina bruta consiste da adição de um ácido forte como o ácido sulfúrico, fosfórico ou clorídrico. Em seguida dá-se a remoção da água e álcool aumentando o teor de pureza da glicerina para cerca de 80%. A hidrólise ácida da glicerina bruta propicia o surgimento de três fases distintas e imiscíveis: ácidos graxos livres no estado líquido no topo, glicerina na fase intermediária e no fundo há a deposição de sal oriundo da reação entre o catalisador básico e o ácido adicionado. Para elevar a pureza do produto conferindo-lhe maior valor comercial é recomendada a etapa de destilação resultando em glicerina destilada (BONI, 2008). O produto de calda da destilação, em torno de 10% a 15% do peso da glicerina bruta, pode ser denominado de “glicerina residual” e ainda encontra

possíveis aplicações (YONG *et al.*, 2001). A Figura 2.2 disposta em Boni (2008), apresenta algumas etapas realizadas no processo de purificação da glicerina bruta formada na síntese do biodiesel.

Leoneti *et al.* (2012), ressalta a importância de se buscar alternativas viáveis para o uso da glicerina bruta, pois a utilização deste material não refinado é bastante limitada. O glicerol refinado tem diversas aplicações principalmente nas industriais farmacêuticas e alimentícias. Entretanto, o processo de refino é caro e pode ser inviável economicamente uma vez que o preço de venda do glicerol é baixo. O preço médio de glicerol no ano de 2005 foi de R\$ 3,00/kg. Atualmente paga-se de R\$ 1,60 a R\$ 1,70 pelo quilo de glicerol e em regiões onde usinas de biodiesel estão em operação, o preço médio deste material varia entre R\$ 0,60 a R\$ 0,70 por quilo.

2.4.2 Ácido graxo destilado

A mistura de ácidos graxos destilados do óleo de soja tem elevado valor comercial pois, este produto tem grande aplicabilidade atendendo aos seguintes mercados: resinas, alimentícios, fertilizantes, lubrificantes, plásticos, surfactantes, cosméticos, elastômeros, petroquímicos, tensoativos, entre outros. As vantagens que caracterizam os ácidos graxos, como valiosa matéria-prima básica é o caráter biodegradável e renovável, além de apresentarem grande disponibilidade (ABOISSA, 2012).

Outros subprodutos provenientes da cadeia produtiva de biodiesel, além dos ácidos graxos e o glicerol, são: as gomas (retiradas do óleo bruto antes da transesterificação), que podem ser aproveitadas na produção de lecitina ou na indústria de rações animais e a borra (originada na neutralização do óleo) destinada a diversos processos de transformação (PLÁ, 2002).

2.5 Rotas para a produção de biodiesel

2.5.1 Transesterificação Alcalina

Segundo West *et al.* (2008) a transesterificação é uma reação reversível de um material composto principalmente de triglicerídeos (óleos ou gorduras), o qual reage com um álcool para formar alquil ésteres de ácidos graxos e glicerol. A reação requer

estequiometricamente uma razão molar 3:1 (álcool/óleo), porém geralmente se adiciona o álcool em excesso para favorecer a formação dos produtos. A Figura 2.3 representa a reação de transesterificação.

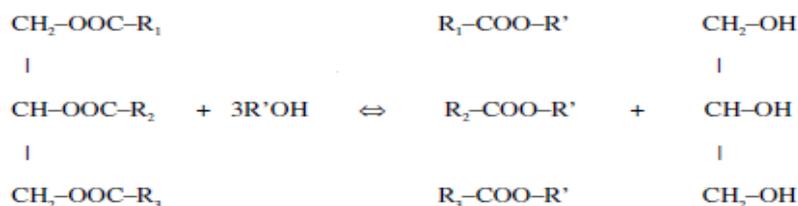
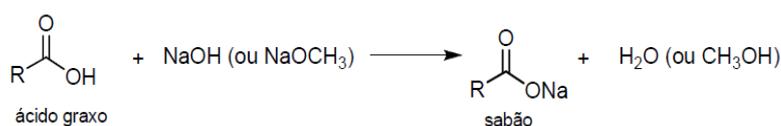


Figura 2.3 – Reação de transesterificação

Fonte: WEST *et al.*, 2008

O alto índice de acidez nos óleos ou gorduras pode favorecer a reação de saponificação que compete com a transesterificação do óleo levando ao menor rendimento de biodiesel obtido no final do processo. A presença de água na transesterificação alcalina pode proporcionar a formação de emulsões que dificultam a purificação do biodiesel (PISARELLO *et al.*, 2010), pode ainda favorecer a reação de saponificação (KIUJAROUN *et al.*, 2009) e reduzir a eficácia de catalisadores alcalinos (ATADASHI *et al.*, 2008). Os ácidos graxos livres reagem com o catalisador alcalino produzindo sabão e água (KIUJAROUN *et al.*, 2009). A mistura de sabões, biodiesel e outras matérias não reagidas pode formar emulsões e dificultar a purificação do biodiesel

Moraes (2010) ressalta a problemática da água no processo de transesterificação alcalina, citando que a água pode hidrolizar o éster formado quando na presença de catalisador básico originando ácidos graxos livres e álcool. Os ácidos graxos livres, por sua vez, são propícios a reação de saponificação. A Figura 2.4 (a) representa a reação de Saponificação e a Figura 2.4 (b) a reação de hidrólise do éster formado.



(a)

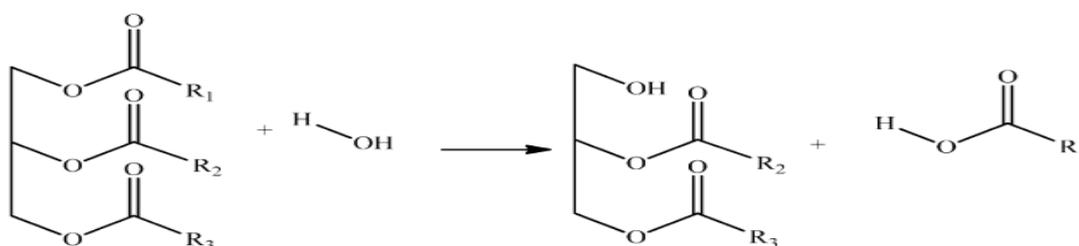


(b)

Figura 2.4 – (a) Reação de Saponificação, (b) Reação de hidrólise do éster formado

Fonte: MORAES, 2010

A presença de água na transesterificação alcalina pode ainda hidrolizar parcialmente os triglicerídeos formando diglicerídeos e ácidos graxos (Figura 2.5).

**Figura 2.5** – Reação de hidrólise de triglicerídeo na transesterificação alcalinaFonte: SAWANGKEAW *et al.*, 2010

Candeia (2008) relata que se a acidez do óleo for menor que 1 mg KOH/g, não é necessário neutralizá-lo pois a reação procederá com eficiência. Segundo Pisarello *et al.*, (2010) o índice de acidez deve estar na ordem de 0,1 g de ácido oléico para 100g de amostra de óleo, e o teor de umidade não deve ultrapassar 500 ppm. Estas são condições necessárias para viabilizar a rota de transesterificação alcalina.

Segundo West *et al.* (2008) a rota de transesterificação alcalina apresenta condições ótimas a pressão atmosférica sob aquecimento de 60° C, 1 % (massa) de catalisador e razão molar álcool/óleo de 6:1.

As etapas da reação de transesterificação homogênea alcalina foram bem apresentadas na Figura 2.6, desenvolvido por Andrade (2010), onde a reação é apresentada em 4 etapas.

Etapa (1): formação do alcóxido; Etapa (2): adição do nucleófilo; Etapa (3) eliminação do grupo de saída e Etapa (4) regeneração do catalisador .

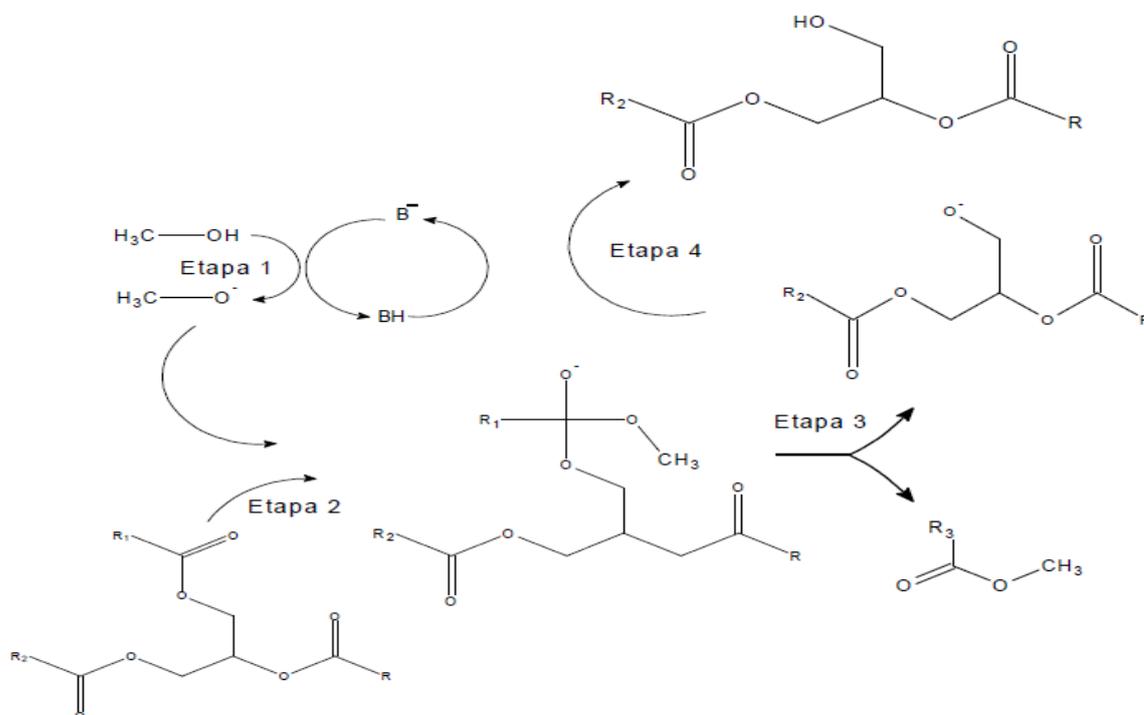


Figura 2.6 – Etapas reacionais da transesterificação alcalina

Fonte: ANDRADE, 2010

A reação de transesterificação também pode ser catalizada por ácido, porém esta reação é consideravelmente mais lenta do que a reação alcalina. Por exemplo, para o óleo refinado, com razão molar álcool/óleo de 6:1 a temperatura de 60°C e 0,5% m/m de metóxido de sódio, obtem-se uma conversão de 98% em apenas 1 h. Por outro lado, utilizando-se 3% de ácido sulfúrico, 48 e 96 horas são os tempos necessárias para atingir as conversões de 87,8 e 95,1%, respectivamente (PISARELO *et al.*, 2010).

Os catalisadores alcalinos mais comumente utilizados na reação de transesterificação são o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). O NaOH é mais barato e forma sais solúveis em água durante a etapa de neutralização com ácido. O KOH é mais caro e pode formar sal insolúvel em água quando neutralizado com ácido sulfúrico ou fosfórico. Com o uso do KOH há a possibilidade de reaproveitamento da água de lavagem no processo

industrial através de sua recirculação, reduzindo assim o consumo total de água no processo. O precipitado pode ainda ser vendido para produção de adubo (SOTOFT *et al.*, 2010).

Após a etapa reacional dar-se a etapa de purificação do biodiesel onde são retirados alguns resíduos como traços de sabões, ácidos graxos e glicerina. Uma das principais técnicas de purificação do biodiesel produzido é a lavagem com água. Segundo Zhang *et al.*, (2003) o uso de água de lavagem aquecida a 50 ° C foi à melhor maneira de obter um elevado grau de pureza do biodiesel. Sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos, glicerina, alcoóis dentre outros são contaminantes presentes na água de lavagem, logo, este resíduo é quimicamente inadequadas para serem lançadas a qualquer corpo hídrico (GRANGEIRO, 2009). A lavagem do biodiesel é seguida pelas etapas de filtração e desumidificação do biodiesel.

2.5.2 Transesterificação Supercrítica

A transesterificação supercrítica, onde não há a necessidade do uso de catalisador, ocorre em condições severas de pressão e temperatura exigindo o uso de equipamentos sofisticados e de alta demanda energética. Porém, através deste processo, obtém-se alto rendimento de biodiesel em um tempo muito curto de reação e além disso, o biodiesel produzido apresenta elevado grau de pureza (KIUJAROUN *et al.*, 2009).

A elevada temperatura do processo supercrítico enfraquece as ligações de ponte de hidrogênio presentes no metanol levando a diminuição da polaridade deste reagente. Desta forma, o metanol em estado supercrítico apresenta baixa constante dielétrica, com característica hidrofóbica. O resultado é a completa miscibilidade entre o metanol e óleo utilizado no processo, visto que os triglicerídeos podem ser bem solvatados formando uma única fase na mistura álcool/óleo (KUSDIANA e SAKA, 2001).

A rota supercrítica é tolerante ao teor de ácidos graxos ou água no óleo utilizado na produção de biodiesel. Os ácidos graxos livres são esterificados na presença do álcool em condições supercríticas (JOELIANINGSIH *et al.*, 2008). E a presença de água no meio reagente facilita a separação dos produtos da reação, pois, a glicerina é mais solúvel em água do que no álcool (VALLE, 2009). Segundo Kusdiana e Saka (2004), esta rota pode tolerar

matérias-primas com altos teores de ácidos graxos e água, até 36 e 30 % (m/m), respectivamente.

Tabela 2.10 – Propriedades da rota de transesterificação supercrítica e alcalina

Propriedades	Supercrítico	Alcalino
Presença de catalisador	Não	Sim
Tempo reacional	seg-min	min-horas
Temperatura °C	200-300/ ^a (200-400)	50-80
Pressão bar	100-200/ ^a (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: VAN KASTEREN *et al.*, 2007/ ^aLIM *et al.*, 2009

Van Kasteren *et al.* (2007), descreve algumas vantagens do processo transesterificação supercrítica, como a dispensa do uso de catalisador e a não sensibilidade ao teor de água e ácidos graxos livres. A Tabela 2.10 apresenta dados disponíveis em Van Kasteren *et al.* (2007) e Lim *et al.* (2009) com a descrição de algumas diferenças entre o processo supercrítico e o processo alcalino convencional.

Kusdiana e Saka (2004) propuseram um mecanismo para a transesterificação supercrítica baseado no mecanismo da hidrólise do acetato de etila proposto por Krammer e Vogel (2000). Este mecanismo propõe que a molécula do álcool ataca diretamente o átomo de carbono da carbonila dos tri, di e monoglicerídeos. A representação do mecanismo proposto por Kusdiana e Saka (2004) foi adaptada por Valle, 2009 (Figura 2.7).

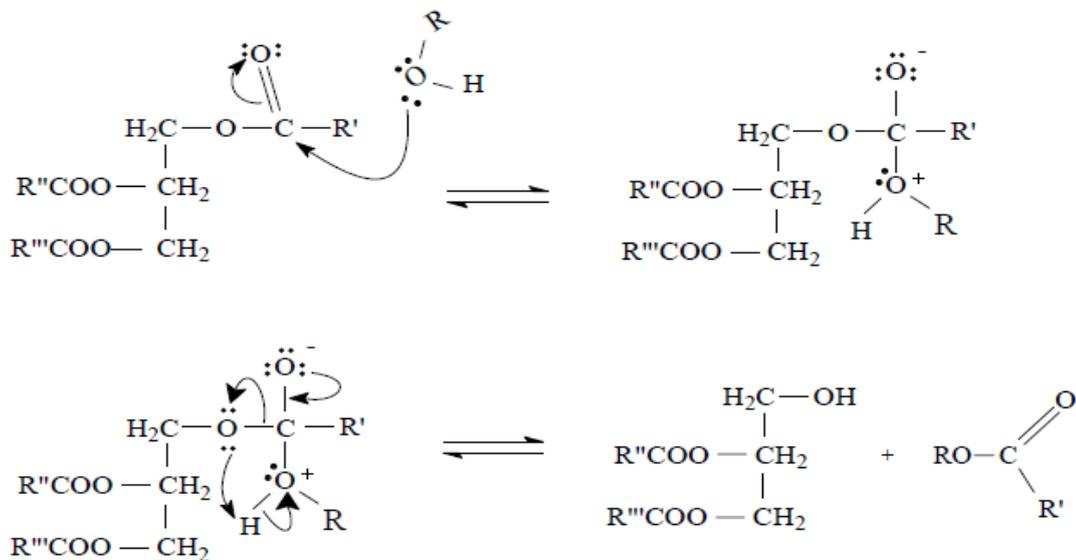
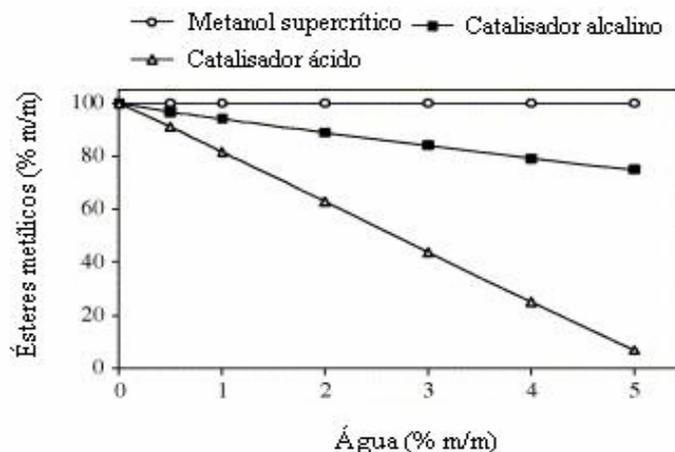


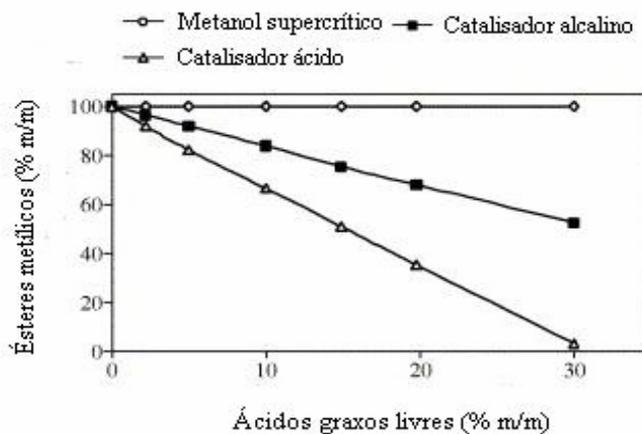
Figura 2.7 - Mecanismo proposto para a síntese supercrítica de biodiesel

Fonte: VALLE, 2009

A Figura 2.8 ilustra a influência do teor de água e de ácidos graxos livres em algumas rotas de produção de biodiesel: transesterificação alcalina, supercrítica e ácida (VALLE, 2009). Observa-se a partir da Figura 2.8 (a) que a presença de 5% de água no meio pode reduzir o rendimento do processo alcalino em mais de 20% e quase inviabilizar a transesterificação ácida. Por outro lado, a síntese em meio supercrítico, sem uso de catalisador, parece não ser afetada negativamente pela presença da água. A Figura 2.8(b) mostra que o rendimento do processo alcalino e ácido também diminui à medida que o teor de ácidos graxos livres no óleo vegetal aumenta. A presença dos ácidos graxos livres parece não afetar o rendimento de biodiesel na síntese supercrítica.



(a)



(b)

Figura 2.8 - (a) Efeito da presença de água e (b) Efeito da presença de ácidos graxos livres na síntese de biodiesel pelos métodos de transesterificação alcalina, supercrítica e ácida

Fonte: VALLE, 2009

2.5.3 Esterificação

A reação de esterificação ocorre entre o ácido graxo e o álcool na razão molar de 1:1.

A Figura 2.9 apresenta a reação de esterificação.



Figura 2.9 – Reação de Esterificação

Fonte: SAWANGKEAW *et al.*, 2010

Matérias primas de baixa qualidade como, os óleos e gorduras residuais, que apresentam altos teores de ácidos graxos livres podem ser aproveitados na produção de biodiesel através da esterificação catalisada por ácido. Segundo Kiujaroun *et al.* (2009) a esterificação catalisada por ácido é um processo relativamente lento e com custo elevado devido à natureza corrosiva do catalisador ácido. Porém, este sistema tem sido utilizado como uma fase de pré-tratamento de óleos com elevado índice de acidez antes de serem processados em unidades de transesterificação alcalina.

Quando a matéria prima com elevado índice de acidez é esterificada via catálise ácida ocorre conjuntamente a transesterificação ácida dos triglicerídeos. Porém a esterificação dos ácidos graxos livres ocorre muito mais rápido do que a transesterificação dos triglicerídeos. Desta forma, a transesterificação ácida é desprezível neste processo pois além de ser bem mais lenta é ainda inibida pela água produzida na esterificação. A reação de hidrólise de triglicerídeos e a reação entre o ácido sulfúrico e metanol, ou etanol, também ocorrem paralelamente a esterificação dos ácidos graxos (PISARELO *et al.*, 2010).

2.5.4 Transesterificação Enzimática

Em comparação com os catalisadores químicos tradicionais a catálise enzimática é mais lenta e mais cara. Porém, o processo de purificação do biodiesel formado é bastante simplificado, dispensando a etapa de lavagem com água que é apenas utilizada quando há resíduos químicos no processo como resquícios de catalisador, íons de sódio ou potássio, e sal (SOTOFT *et. al.*, 2010).

A produção de biodiesel através da transesterificação enzimática se dá pela conversão de óleos a ésteres metílicos ou etílicos através da catálise da lipase em solventes orgânicos (MAGNO 2008). Entretanto, a produção de biodiesel em escala industrial tem até então sido pouco utilizada devido ao alto custo do biocatalisador (RANGANATHAN *et al.*, 2007).

Através da catálise enzimática há a esterificação do ácido graxo livre ou do ácido graxo presente na forma de acilgliceróis em uma única etapa. A glicerina formada apresenta pouco material inorgânico contaminante e teor de água mínimo. Além disso, neste tipo de processo há a possibilidade de reciclagem do catalisador. As desvantagens do processo estão relacionadas ao alto custo das enzimas, bem como, sua inativação por contaminação da matéria-prima e por alcoóis polares de baixa massa molar (OLIVEIRA, 2009).

Uma vez que elevadas concentrações de metanol inibem a atividade enzimática e reduzem seu tempo de vida, é de suma importância manter a alimentação ideal de metanol dentro do biorreator. Segundo Sotoft *et al.* (2010) a alimentação máxima de metanol deve ser de 1mol de metanol por mol de triglicérides com adições contínuas até que seja obtida a conversão estimada.

O uso de co-solventes pode diminuir a inibição da enzima por álcoois polares como o metanol e ainda aumentar a transferência de massa no processo. O t-butanol pode ser utilizado como co-solvente nos processos de produção de biodiesel via catalise enzimática. Simulações do processo com ou sem co-solventes vem sendo desenvolvidas para verificar como o co-solvente afeta o desempenho enzimático e analisar como a recuperação de solventes e o tempo de vida da enzima influenciam na economia global do processo (SOTOFT *et al.*, 2010).

A forma imobilizada da lipase apresenta algumas vantagens em comparação a sua forma livre como, por exemplo, a facilidade de recuperação da enzima e sua reutilização. Outros benefícios são a possibilidade de operação contínua e a maior estabilidade da enzima (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

2.5.5 Transesterificação Heterogênea

Embora os processos heterogêneos básicos ou ácidos signifiquem 90% dos processos catalíticos da indústria química, estes processos são menos estudados que os sistemas homogêneos. Catalisadores heterogêneos podem apresentar problemas de transferência de massa, sobretudo em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular (SANTANA, 2008), porém este processo apresenta várias vantagens significativas como a eliminação da etapa de lavagem, formação de águas residuais, utilização de catalisador reutilizável e mais barato e o produto obtido no final do processo apresenta alta pureza (VUJICIC *et al.*, 2010).

2.6 Propriedades de óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são constituídos por triglicerídeos (triacilgliceróis), compostos resultantes da combinação entre uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos (BUENO, 2007). Estruturalmente, a molécula de triglicerídeo seria formada por uma molécula de glicerol sem o hidrogênio ligado ao oxigênio. No lugar do oxigênio têm-se três radicais de ácidos graxos ligados, RCO-. Por outro lado, quando o radical de ácido graxo está ligado a hidroxila (OH) ao invés de está ligado a molécula de glicerol, tem-se o ácido graxo livre (AGL) composto que confere o teor ácido aos óleos e gorduras (SANTANA, 2008). Associado aos glicerídeos tem-se: peróxidos, ácidos graxos livres, fosfatídeos, carotenóides, terpenos e tocoferóis, que somados, raras vezes ultrapassam 5% da massa total (BUENO, 2007).

Os ácidos graxos apresentam uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal, característico dos ácidos orgânicos, chamado “grupo carboxila”. Os ácidos graxos saturados são aqueles que possuem todos os átomos de carbono, da cadeia hidrocarbonada ligados a pelo menos, dois átomos de hidrogênio. Por outro lado, os ácidos graxos insaturados apresentam uma ou mais duplas ligações, gerando carbonos ligados a um só átomo de hidrogênio (MORETTO, 1987).

A diferença entre óleos e gorduras reside exclusivamente na sua aparência física. Os óleos apresentam aspecto líquido enquanto as gorduras apresentam aspecto sólido. A resolução nº 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos) define a temperatura de 20 °C como limite inferior para o ponto de fusão de gorduras. A matéria-graxa é classificada como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura. Contudo, o termo gordura, é o mais abrangente e usualmente empregado quando o estado físico não tem significância (MORETTO, 1989).

A massa molar dos óleos vegetais supera o valor da massa molar do diesel em aproximadamente três vezes, pois, esta na faixa de 600 a 900 g/mol. A viscosidade cinemática também é elevada e enquadra-se na faixa de 30 e 40 mm²/s na temperatura de 38 °C. O número de cetano do diesel apresenta valores entre 40 e 45, enquanto o número de cetano dos óleos vegetais varia na faixa de 32 a 40. Dependendo do grau de insaturação o índice de iodo dos óleos pode variar de 0 a 200. O ponto de fulgor dos óleos vegetais (acima de 200 °C) os torna seguros para armazenamento e transporte. O poder calorífico dos óleos vegetais é aproximadamente 10% inferior ao poder calorífico do diesel, devido à presença de oxigênio quimicamente ligado a estrutura molecular dos triglicerídeos. O poder calorífico superior (PCS) ou o valor negativo da entalpia de combustão dos óleos vegetais está na faixa de 39 e 40 MJ/kg. Este parâmetro é 45 MJ/kg para do diesel mineral (VALLE, 2009).

2.6.1 Propriedades do biodiesel e do óleo de soja

O óleo de soja é constituído por ácidos graxos de cadeia satura e insaturada. Sabe-se que dos 98% dos ácidos graxos que constituem o óleo de soja, mais da metade são de cadeia insaturada, sendo os principais constituintes: monoinsaturado oléico (ácido (Z)-octadeca-9-enóico), linoléico (ácido (Z, Z)-octadeca-9,12-dienóico) e linolênico (ácido (Z, Z, Z)-octadeca-9, 12,15-trienóico) (VALE, 2011).

Observa-se que após a reação de transesterificação, uma das principais rotas de produção de biodiesel, a proporção relativa dos ácidos graxos se mantém constante. Esta característica é relativamente constante para a maioria dos óleos comerciais disponíveis para a produção do biocombustível. Outros constituintes do óleo de soja, além dos ácidos graxos, são componentes não glicerídicos, como as ceras, fosfatídeos, hidrocarbonetos, fitoteróis, carotenóides e os tocoferóis como antioxidantes naturais (VALE, 2011). A Tabela 2.11, apresenta a composição de ácidos graxos, em termos percentuais, presentes no óleo de soja.

O biodiesel com maior quantidade de oleato e linoleato é mais susceptível a oxidação que o biodiesel contendo palmitato, por exemplo, uma vez que compostos com mais de uma ligação insaturada são duas vezes mais reativos que os compostos monoinsaturados. Outros fatores que facilitam o fenômeno da oxidação no biodiesel, além da presença de ligações insaturadas são o armazenamento inadequado com presença de luz, ar, umidade, calor e metais tais como ferro, níquel e cobre, dentre outros fatores (SANTANA, 2008).

Tabela 2.11 – Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de soja

Ácidos Graxos	Nº de carbono	Concentração %
Saturados		
Láurico	C 12:0	0,1 (Max)
Mirístico	C 14:0	0,2 (máx)
Palmítico	C 16:0	9,9-12,2
Esteárico	C 18:0	3-5,4
Araquídico	C 20:0	0,2-0,5
Behênico	C 22:0	0,3-0,7
Lignocérico	C24:0	0,4 (máx)
Insaturados		
Palmitoléico	C 16:1 (9)	Traços-0,2
Oléico	C 18:1 (9)	17,7-26
Linoléico	C 18:2 (9,12)	49,7-56,9
Linolênico	C 18:3 (9, 12,15)	5,5-9,5
Gadoléico	C 20:1 (5)	0,1-0,3
Erúico	C22:0	0,3 (max)

Fonte: VALLE, 2011

Candeia (2008) realizou a síntese e caracterização físico-química do biodiesel metílico e etílico a partir do óleo de soja, utilizando razão molar óleo/álcool (1:6), 1% de KOH e temperatura de 32°C. O rendimento reacional em relação à massa inicial de óleo de soja, para o biodiesel metílico e etílico foi 98,1 e 96,0%, respectivamente. Nas análises físico-químicas do biodiesel (Tabela 2.12), todos os parâmetros estavam de acordo com as exigências dos limites permitidos pelo Regulamento Técnico nº 4 da ANP.

Tabela 2.12 – Caracterização físico-química do biodiesel e do óleo de soja

Análises	Óleo de soja refinado	Biodiesel metílico de soja
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,28	0,69
Ácidos graxos livres (%)	0,11	0,01
Índice de saponificação (mgKOH/g)	189,0	-
Índice de iodo (gI ₂ /100g)	122,6	114
Umidade (% água)	0,06	0,04
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s ⁻¹)	38,40	5,75
Glicerina total (%)	-	0,19
Massa específica a 20 °C (kg/m ₃)	-	882,8
Ponto de fulgor, min (°C)	-	168
Enxofre total, máx (%)	-	0,00
Índice de Cetano, min	-	56
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	-	-5

Fonte: CANDEIA, 2008

2.6.2 Propriedades do biodiesel e do óleo residual

O óleo residual é obtido após a utilização de óleos vegetais comestíveis tais, como o óleo de palma, girassol e soja. As propriedades físico-químicas do óleo residual são ligeiramente diferentes das propriedades do óleo refinado por causa das mudanças que ocorrem durante a fritura (YAAKOB, 2013). A Tabela 2.13 mostra as propriedades químicas e físicas de uma amostra de óleo residual, onde observa-se que nesta amostra os maiores constituintes são os ácidos linoleico e oleico. A Tabela 2.14 apresenta as propriedades do

biodiesel produzido a partir de uma amostra de óleo residual, bem como as propriedades do diesel fóssil.

Tabela 2.13 – Propriedades físico-químicas de uma amostra de óleo residual

Propriedade	Unidade	Valor
Ácido palmítico	% (massa)	8,5
Ácido esteárico	% (massa)	3,1
Ácido Oléico	% (massa)	21,2
Ácido Linoléico	% (massa)	55,2
Ácido linolênico	% (massa)	5,9
Outros	% (massa)	4,2
Teor de água	% (massa)	1,9
Densidade	g/cm ³	0,91
Viscosidade cinemática 40 °C	mm ² /s	4,2
Índice de saponificação	mgKOH/g	207
Índice de acidez	mgKOH/g	3,6
Iodo	gI ² 100g ⁻¹	83
Teor de sódio	mg/kg	6,9
Peróxido	mg/kg	23,1

Fonte: YAAKOB, 2013

Tabela 2.14 – Comparação entre as propriedades do biodiesel de óleo residual e do diesel comercial

Propriedade	Unidade	Biodiesel de óleo residual	Diesel mineral
Viscosidade cinemática 40°C	mm ² /s	5,3	1,9-4,1
Densidade	kg/l	0,897	0,075-0,840
Ponto de flash	K	469	340-358
Ponto de fluidez	K	262	254-260

Número de cetano	-	54	40-46
Teor de cinzas	%	0,004	0,008-0,010
Teor de enxofre	%	0,06	0,35-0,55
Resíduo de carbono	%	0,33	0,35-0,40
Teor de água	%	0,04	0,02-0,05
Ácidos graxos livres	%	0,10	-

Fonte: YAAKOB, 2013

2.7 Estudo Cinético

A cinética de transesterificação do óleo de soja e metanol foi verificada por Nouredдини e Zhu, (1997). As condições reacionais verificadas foram temperatura de 30 a 70 °C, pressão atmosférica, razão álcool/óleo 6:1 e concentração de catalisador igual a 0,20% (m/m) em relação ao óleo de soja. Os autores propuseram três etapas intermediárias representadas pelas Equações 1, 2 e 3 onde o triglicerídeo (TG) reage com o metanol formando o diglicerídeo (DG) e éster metílico. Nas demais etapas o diglicerídeo reage com metanol dando origem ao monoglicerídeo (MG) que similarmente forma glicerina (GL) e éster metílico (biodiesel). As Equações 4, 5 e 6 representam as reações inversas. A energia de ativação na reação direta (considerando a reação global, (7), é maior que a reação inversa o que indica que o aumento de temperatura favorece a formação dos ésteres metílicos (NOUREDDINI E ZHU, 1997; SANTANA, 2008). A Tabela 2.15 apresenta as reações propostas por Nouredдини e Zhu, (1997).

Tabela 2.15– Energia de Ativação e Fator pré-exponencial

Reação	Energia de Ativação (cal/mol)	Fator Pré- exponencial
(1) $TG+CH_3OH = DG+R_1COOCH_3$	13145	$3,44.10^7$
(2) $DG+CH_3OH = MG+R_2COOCH_3$	9932	$5,23.10^5$
(3) $MG+CH_3OH = GL+R_3COOCH_3$	19860	$4,83.10^{12}$
(4) $DG+R_1COOCH_3 = TG+CH_3OH$	14639	$8,49.10^9$
(5) $MG+R_2COOCH_3 = DG+CH_3OH$	6421	$5,02.10^3$
(6) $GL+R_3COOCH_3 = MG+CH_3OCH_3$	9588	$1,95.10^4$

Fonte: NOUREDDINE E ZHU, 1997

(7) Equação Global: $TG+3CH_3OH=GL+3R_3COOH$

Kusdiana e Saka (2001) verificaram a cinética da reação de transesterificação de óleo de canola e metanol em condições subcríticas e supercríticas, sem uso de catalisador. Os autores verificaram o efeito da razão molar álcool/óleo no rendimento reacional, veja na Figura 2.10. Para uma razão molar de 42:1 (álcool/óleo) obteve-se alto rendimento de ésteres metílicos, 95% (m/m) enquanto a relação molar de 6:1, ou utilizando relações menores, foi observada uma conversão incompleta e baixo rendimento de ésteres metílicos.

O efeito da temperatura na formação de ésteres metílicos também foi analisado (Figura 2.11). Sob a temperatura de 200 até 230 °C observou-se uma baixa conversão de ésteres metílicos, cerca de 68 e 70% no período reacional de 1 hora. No entanto, a 300 °C, uma mudança considerável na taxa de conversão pode ser vista, com cerca de 80% de ésteres metílicos produzidos em 240 s. Logo a melhor condição reacional se deu em condições supercríticas a temperatura de 350 °C e razão molar 42:1 onde observou-se alta conversão de óleo e rendimento de 95% de biodiesel em apenas 240 s de reação. Índícios de decomposição do material foram observados nas condições de temperatura acima 400°C devido à degradação térmica (KUSDIANA E SAKA, 2001).

Choi *et al.* (2011) realizou a reação de transesterificação do óleo de palma com metanol nas condições supercríticas. As variáveis estudadas foram temperatura de reação (270-350 °C), pressão (20-40 MPa) e tempo de residência (5-25 min), sob razão molar álcool/óleo 40:1. A melhor condição reacional com alta conversão de ésteres metílicos 94,96% de foi obtida na temperatura de 350 °C e pressão de 35MPa, tempo de residência de 20 minutos.

Alenezi *et al.* (2010) analisou a reação de esterificação de ácidos graxos com metanol supercrítico, utilizando um reator em aço inox pressurizado a 10 MPa e equipado com agitador magnético. O ácido graxo utilizado neste experimento, analisador por cromatografia gasosa, continha 88% (m/m) de ácido oleico. O aumento do rendimento da reação foi proporcional ao aumento da temperatura e excesso de metanol. Os parâmetros cinéticos foram obtidos com metanol em excesso molar de 7:1, faixa de temperatura de (250 a 350 °C) e agitação de 420 rpm. O modelo cinético proposto é de uma reação reversível de 2ª ordem, com energia de ativação e fator pre-exponencial igual a $E_a = 72$ kJ/mol, $A_0 = 5 \times 10^5$ (min⁻¹

$^{-1}(\text{mol/mol de FFA})^{-1}$) e $E_a = 23,2 \text{ kJ/mol}$, $A_0 = 7,9 (\text{min}^{-1}(\text{mol/mol de FFA})^{-1})$ para as reações direta e inversa, respectivamente. Neste trabalho houve um rendimento de 97% de biodiesel em apenas 5 min de reação a 320°C .

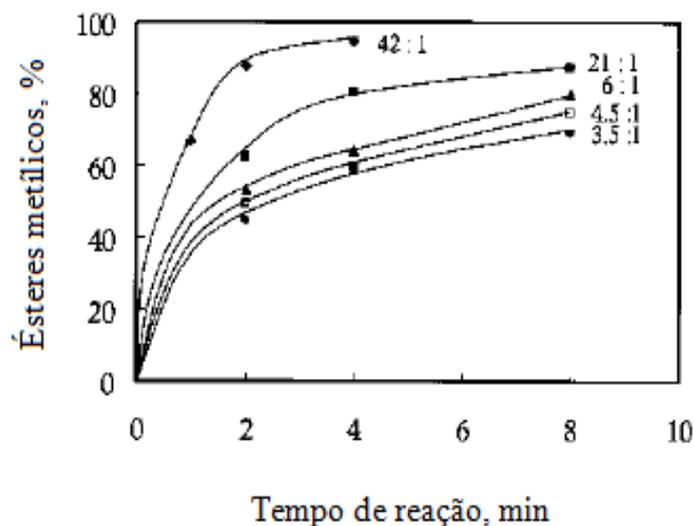


Figura 2.10 – Efeito da razão molar metanol/óleo de canola no rendimento de ésteres metílicos, na ausência de catalisador a temperatura de 350°C .

Fonte: KUSDIANA E SAKA, 2001

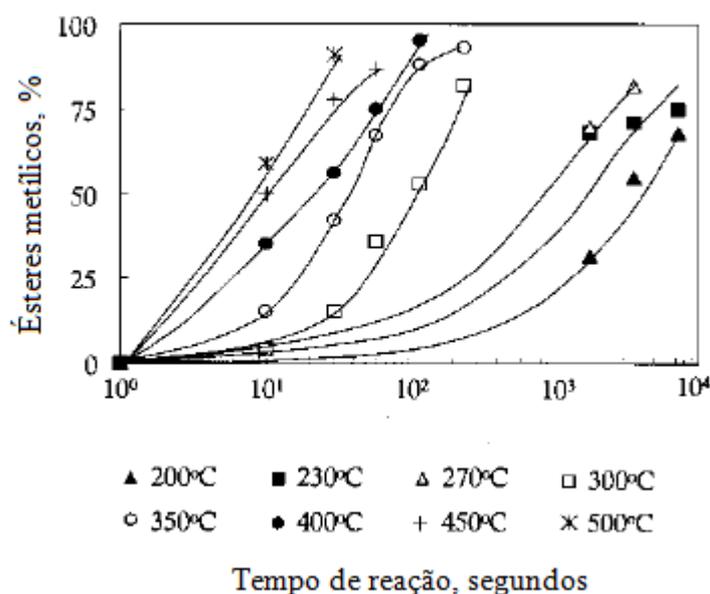


Figura 2.11 – Efeito da temperatura reacional na formação de ésteres metílicos, na razão molar álcool/óleo 42:1.

Fonte: KUSDIANA E SAKA, 2001

2.8 Análise de custo de produção do biodiesel

Zhang *et al.* (2003) fizeram a análise de custo de produção de biodiesel para quatro plantas com capacidade de produção de 8000 toneladas/ano, nas rotas de transesterificação alcalina com uso do óleo refinado (I), transesterificação alcalina com uso do óleo residual (II), transesterificação ácida do óleo residual (III) e transesterificação ácida do óleo residual usando extração com hexano (IV). No processo (II) o óleo residual passou por uma etapa de pré-tratamento que consiste na esterificação ácida dos ácidos graxos livres reduzindo o teor de acidez do óleo a 0,5% (m/m) antes de ser enviado a unidade de transesterificação alcalina. Todos os processos analisados neste trabalho apresentaram taxa de retorno do investimento negativa -85,27%, -51,18%, -15,63% e -21,48% para os processos I, II, III e IV, respectivamente. A análise de sensibilidade realizada em Zhang *et al.* (2003) mostrou que a capacidade da planta, o preço do óleo residual e o preço de biodiesel foram os principais fatores que afetaram a viabilidade econômica da produção de biodiesel.

West *et al.* (2008) analisaram o custo de produção de biodiesel nas seguintes rotas: transesterificação alcalina de óleo residual, 5% de ácidos graxos livres, com etapa de pré-tratamento constituído da esterificação ácida (I); transesterificação ácida do óleo residual (II); catálise heterogênea ácida (III) e transesterificação supercrítica (IV). As unidades foram simuladas no software Hysys® com capacidade de produção de 8000 toneladas/ano. O projeto com maior rendimento econômico (taxa de retorno igual a 58,76%) foi obtido na rota de transesterificação heterogênea, a taxa de retorno para calculada para os demais processos foi negativa correspondendo a -22%, -9% e -1% para os processos I, II e IV, respectivamente.

Lee, S., *et al.* (2011) realizaram a análise econômica de três plantas com capacidade de 40.000 toneladas/ano, nas rotas de transesterificação alcalina do óleo de soja refinado (*Alkali-FVO*), transesterificação alcalina do óleo residual com 6% de ácidos graxos livres (neste caso com etapa de pré-tratamento que consiste na esterificação ácida dos ácidos graxos livres (*Alkali-WVO*) e a rota de transesterificação supercrítica do óleo residual (*CS-WVO*). Neste trabalho a unidade (*CS-WVO*) apresentou maior taxa interna de retorno e o maior VPL (valor presente líquido) igual a 49,6% e 21,086 milhões de dólares, respectivamente. O segundo melhor investimento, taxa interna de retorno igual a 22,4% e VPL igual a 1,9 milhões de dólares, seria a unidade (*Alkali-FVO*). O custo de produção de biodiesel calculado para os três processos foi 1,15 US\$/kg, 0,875 US\$/kg e 0,726 US\$/kg para as unidades *Alkali-FVO*, *Alkali-WVO* e *CS-WVO*, respectivamente.

Santana *et al.* (2010) realizaram a simulação de uma usina de biodiesel contínua com capacidade de produção de 1000 kg/h de biodiesel utilizando o software Hysys®. A matéria prima utilizada no processo foi óleo de mamona (triricinoleína) e etanol. O óleo vegetal alimentado no processo foi especificado com teor de ácidos graxos livres e água inferiores a 0,5 e 0,05% (m/m), respectivamente. O hidróxido de sódio (NaOH) foi usado como catalisador correspondendo a 1% (m/m) de óleo vegetal. O etanol foi utilizado em excesso na razão álcool/óleo 12:1. A análise de custo da planta foi realizada para três cenários: considerando o preço atual do óleo de mamona praticado no Brasil igual a 1,157 US\$/kg (I), levando em consideração a etapa de purificação da glicerina e assumindo seu preço de comercialização igual a 0,36 US\$/kg (II) e por fim uma visão otimista, considerando o preço do óleo virgem igual a 0,526 US\$/kg (III). O custo de produção obtidos nos cenários I, II e III foram 1,56 US\$/L, 1,52 US\$/L e 0,92 US\$/L.

Santana (2008) realizou a simulação e análise de custo de quatro plantas para a produção de biodiesel segundo a rota de transesterificação alcalina utilizando como matéria – prima os óleos de soja, dendê, mamona. As plantas foram simuladas com capacidade de produção de 1000 kg/h. Os custos de produção do biodiesel obtido a partir dos óleos de soja, dendê e mamona foram, respectivamente, 3,25 R\$/L, 4,66 R\$/L e 5,78 R\$/L.

Sotof *et al.* (2010) realizou a simulação e análise de custo de plantas para a produção de biodiesel na rota de transesterificação enzimática utilizando óleo de canola e metanol com escala produtiva de 8 e 200 mil toneladas/ano. Este trabalho incluiu dois cenários com o preço da atual da enzima estimado em 762,71 €/kg e considerando um valor de mercado mais atraente no futuro igual a 7,627 €/kg. Outros dois cenários variam com relação ao tempo de vida da enzima, sem co-solvente considerando 1200 kg de biodiesel/kg de enzima e com solvente (t-butanol) 4250 kg de biodiesel/kg de enzima. Sotof *et al.* (2010) concluíram que o biodiesel pode ser produzido com enzimas e co-solvente a um preço de 1,50-2,38 €/kg.

Marchetti *et al.* (2011) estudaram o efeito das variáveis econômicas mais importantes no custo de produção de biodiesel via transesterificação alcalina. como o efeito dos preços do óleo, de biodiesel, glicerina, metanol, da quantidade de ácido graxos livres, dentre outros fatores. Vlisidis *et al.* (2011), Kiss *et al.* (2010) e Jegannathan *et al.* (2011) são outros autores que também realizaram a análise técnica e econômica da produção de biodiesel.

2.9 Equilíbrio de fases

Apesar de existirem boas correlações para representar os sistemas que compõem a síntese de biodiesel, como os modelos NRTL e UNIQUAC, utilizados para estimar os coeficientes de atividade, não se conhecem os parâmetros para ácidos graxos e seus ésteres equivalentes. Desta forma, métodos de contribuição de grupos, como o modelo UNIFAC podem ser utilizados (OLIVEIRA, 2010).

Kuramochi *et al.* (2009) verificaram a aplicabilidade dos modelos UNIFAC (original, modelo de Kikic, Fornari e Dortmund) para a separação e purificação de biodiesel através da comparação do modelo UNIFAC VLE e LLE com dados experimentais. Os resultados preditos revelaram que dados obtidos nos modelos UNIFAC original e UNIFAC-Dortmund estavam em melhor acordo com os dados experimentais. Portanto, os modelos originais UNIFAC e UNIFAC-Dortmund foram os mais adequados para representar o VLE dos sistemas metanol-biodiesel de soja e metanol-glicerol, e, portanto, são úteis para projetar o processo de recuperação de metanol. O modelo UNIFAC-LLE forneceu uma melhor representação para o LLE do sistema metanol-metil oleato-glicerol e metanol-água-biodiesel de canola.

Santana (2008) comparou dados experimentais de equilíbrio para os sistemas oleato de metila-glicerol-metanol-hexano (obtidos por Tizvar *et al.* (2008)) com dados calculados pelos modelos NRTL e UNIQUAC a partir do método de contribuição de grupo UNIFAC, utilizando o simulador comercial Hysys®. Os resultados deste estudo comparativo mostraram que os dados experimentais e calculados apresentaram valores iguais ou muito próximo, indicando que na ausência de dados de interação binária os modelos preditivos tornam-se uma alternativa confiável para sistemas que apresentem esses componentes. Negi *et al.* (2006) também comparou dados experimentais e preditos pelo método UNIFAC para os sistemas oleato de metila + glicerina + metanol a 60 °C. O modelo UNIFAC também representou adequadamente o comportamento do sistema neste trabalho.

De acordo com Zhang *et al.* (2003) devido a presença de compostos altamente não polares os modelos de atividade NRTL e UNIQUAC são recomendados para prever os coeficientes de atividade dos componentes na fase líquida. Zhang *et al.* (2003), Lee, S. *et al.* (2011), West *et al.* (2008), Santana *et al.* (2010) realizaram a simulação de plantas para a produção de biodiesel utilizando o software Hysys®. O modelo termodinâmico utilizado

nestes trabalhos foi o NRTL e/ou UNIQUAC devido à presença de compostos polares tais como metanol e glicerol. Os parâmetros de interação binária não disponíveis na biblioteca do simulador foram estimados pelo método UNIFAC ELL/ELV. Lee, S. *et al.* (2011) utilizaram a equação de estado Peng-Robinson para representar o equilíbrio de fases nas etapas submetidas a altas pressões >1000 kPa. Garcia *et al.* (2010) realizaram a comparação da simulação do processo utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC. O método UNIFAC, assim como nos demais trabalhos, foi utilizado para estimar propriedades em falta no simulador. Sotof *et al.* (2010) realizaram a simulação da rota de transesterificação alcalina e enzimática utilizando o modelo UNIFAC-DMD para a estimativa dos coeficientes de atividade levando em consideração o bom ajuste dos dados experimentais e calculados no trabalho desenvolvido por Kuramochi *et al.* (2009).

MODELOS E MÉTODOS

3.1 Simulação do Processo

O software comercial Hysys® 7.3 foi utilizado para desenvolver a simulação dos processos. Inicialmente foram selecionados os componentes químicos presentes no processo de síntese e purificação do biodiesel. O óleo foi representado pela trilinoleína e trioleína enquanto o éster metílico (biodiesel) foi representado pelo metil linoleato e metil oleato. Alguns componentes já estavam presentes na biblioteca do simulador (água, metil oleato, metil linolato, trioleína, glicerol, metanol, NaOH, H₂SO₄) outros componentes como tri-, di- e mono-linoleína foram inseridos no software a partir de algumas propriedades como (P^c , T^c , P^b , V^c , ω), descritas na Tabela 3.1. O modelo termodinâmico de atividade NRTL foi utilizado para representar o equilíbrio de fase devido à presença de compostos polares. Os parâmetros de interação binária em falta na biblioteca do simulador Hysys® foram estimados pelo modelo de contribuição de grupos UNIFAC. A equação de estado Peng-Robinson foi utilizada para representar a fase vapor na rota de transesterificação supercrítica.

Tabela 3.1 – Propriedades Termodinâmicas do mono-, di e triglicerídeos

Componente	T^b (K)	T^c (K)	P^c (kPa)	V^c (m ³ /kmol)	ω (adm)
Trilinoleína	822,47	941,25	317	3,2114	2,277
Dilinoleína	760,5	889,7	494	2,229	1,979
Monolinoleína	667,2	805,2	1059	1,238	1,658
Trioleína	879,95 ^a	954,05 ^a	360,2 ^a	3,09 ^a	1,686 ^a

Fonte: RODRIGUÊS, 2010/ ^a Banco de dados do Hysys®

T^b (K) – Ponto normal de bolha

T^c (K) – Temperatura Crítica

P^c (kPa) – Pressão Crítica

V^c (m³/kmol) – Volume Crítico

ω (adm)- Fator Acentrico

O balanço de massa e energia bem como as propriedades físico-químicas dos componentes obtidos na simulação dos processos foram utilizados como base no desenvolvimento do dimensionamento básico dos principais equipamentos como vasos verticais e horizontais, colunas de destilação, colunas de extração líquido-líquido, trocadores de calor e bombas.

3.2 Análise econômica

3.2.1 Método para realizar a estimativa do capital total investido

Um dos métodos utilizados para a estimativa do investimento total de cada projeto foi o método do fator individual de Guthrie, que tem precisão de +/- 20%, segundo Seider (2004). A partir deste método o capital total Investido (C_{CTI}) é obtido através da soma entre o capital fixo (C_{FC}) e o Capital de giro (C_G), Equação 3.1. Na Equação 3.2, o capital fixo esta subdividido nos respectivos custos: bare-módulo (C_{BM}), ou seja, custo dos equipamentos instalados na planta; preparação da área (C_A); construções e prédios (C_B); capital de giro (C_G) e outras instalações C_F . O fator 1,18 esta relacionado ao gasto referente à reserva de contingência 15% e contratos 3%. A Equação 3.2 não leva em consideração o custo de *royalties* e *startup* da planta que caracterizam o capital não depreciável, porém estes custos adicionais podem ser estimados e computados na análise econômica.

$$C_{CTI} = C_{FC} + C_G \quad (\text{Eq 3.1})$$

$$C_{CTI} = 1,18 (C_{BM} + C_A + C_B + C_F) + C_G \quad (\text{Eq 3.2})$$

O capital total investido também foi calculado pelos dados apresentados na Tabela 3.2 obtida em Peters et al. (1991), onde os típicos valores de custo de componentes do capital fixo são apresentados em termos percentuais. Os custos diretos e indiretos estão especificados para terreno, desenvolvimento local, instalação de equipamentos e auxiliares. Segundo Peters *et al.* (1991) os tais termos percentuais são baseados em um estudo realizado por Bauman, associado a demais dados de outras fontes recentes baseados na experiência industrial moderna.

3.2.2 Parâmetros de Custo

Parâmetros de custo foram obtidos da literatura (Sieder, 2004; Zhang *et al.*, 2003; West *et al.*, 2008; Soo *et al.*, 2011; Coulson e Richardson, 1999) e inseridos nas Tabelas 4.19 e 4.20, apresentadas no capítulo 4 deste trabalho, para computar o capital total investido nas plantas, bem como o custo operacional de cada uma.

Tabela 3.2 – Capital Total investido (Métodos Percentuais)

Custos Diretos	
Descrição	Faixa percentual do Capital Fixo%
Aquisição dos Equipamentos	15-40
Instalação dos equipamentos	6-14
Instrumentação	2-8
Tubulações	3-20
Instalação elétrica	2-10
Prédios (edifícios)	3-18
Melhorias na área	2-5
Instalação de serviços (utilidades)	8-20
Terreno	1-2
Custos Indiretos	
Descrição	Faixa percentual do Capital Fixo %
Engenharia e Supervisão	4-21
Despesas adicionais	4-16
Contratos	2-6
Contingência	5-15
	Custo Fixo (Custos diretos e indiretos)
	Capital de giro (15% dos custos fixos)
	Capital total investido (custo fixo +capital de giro)

Fonte: PETERS *et al.*, 1991

Neste trabalho a reserva de contingência foi considerada 18% do custo do bare-módulo (ZHANG *et al.*, 2003; WEST *et al.*, 2008). Segundo Seider (2004) em situações em que o nível de detalhamento poderá não atingir níveis altos de segurança, é comum adotarem-se valores elevados, em torno de 40%. Lee, S. *et al.* (2011) considerou em seu trabalho a reserva de contingência equivalente a 18% no processos homogêneo alcalino e 32,5% no processo supercrítico, visto que para projetos com experiência comprovada o custo da reserva de contingência é significativamente menor do que quando os processos são novos ou estão apenas em estágio de pesquisa.

Segundo Seider (2004) custo do seguro depende dos níveis de pressão e temperatura de operação da planta e da presença de produtos perigosos como inflamáveis, explosivos, ou tóxicos. Zhang (2003) e West (2008) consideraram, em seus trabalhos, o custo do seguro igual a 0,5% do capital fixo. Seider (2004) recomenda uma faixa de 0,5 a 1,5% do capital total depreciável. Levando em consideração que a unidade supercrítica apresenta maior risco devido as suas condições de processo, neste trabalho foi considerado seguro de 1,5% do capital fixo para a rota supercrítica e nas unidades de transesterificação alcalina 0,5%.

O custo da partida da unidade de transesterificação alcalina foi estimada em 10% do capital total depreciável enquanto o custo para este mesmo parâmetro na unidade de transesterificação supercrítica foi estimada em cerca de 30%, pois, de acordo com Seider (2004) o custo de *start-up* da planta é geralmente estimado em torno de 10% do capital total depreciável porém, se o processo for novo ou depender de outra planta o custo do *start-up* pode chegar a 30% do capital total depreciável. Deve-se ressaltar que durante o *start-up* de processos novos, particularmente em processos envolvendo significativas correntes de reciclo e/ou maior grau de integração energética pode ser necessário adicionar novos equipamentos tais como trocadores de calor para se alcançar a partida da unidade, daí a elevada taxa de custo para tais processos.

De acordo com Buarque (1984), a depreciação é o valor contábil adicionado ao custo de produção para compensar o desgaste das instalações e equipamentos em geral. Os países do terceiro mundo fixam esses períodos em 10 anos para máquinas e equipamentos.

O capital de giro foi considerado igual a 15% do capital fixo enquanto o custo referente a manutenção e reparos foi estimado em 6% do capital fixo (ZHANG *et al.*, 2003^a). Os demais parâmetros utilizados nesta estimativa de custo, baseados nos trabalhos de Zhang *et al.* (2003) e West *et al.* (2008), são testes laboratoriais (15% da mão de obra operacional), trabalho de supervisão e escritório (1,5% do capital fixo), suprimentos operacionais (15% de mão de obra e reparos), patentes e royalties (3% do custo de manufatura), taxas locais (1,5% do custo capital fixo), distribuição e venda (10% do custo de manufatura), pesquisa e desenvolvimento (5% do custo de manufatura), Outras despesas, embalagem e armazenamento (60% da soma da mão de obra operacional e manutenção e reparos) e custos administrativos (25% do custo referente a outras despesas, embalagem e armazenamento).

3.2.3 Estimativa do custo de aquisição e instalação dos equipamentos

O custo de aquisição F.O.B (*Free On Board*) dos equipamentos foi estimado pelas correlações contidas em Seider (2004) apresentadas para o índice The Chemical Engineering (CE) Plant Cost Index (ano 2000/CE 394), apresentadas na Tabela 3.2. Neste trabalho utilizou-se o índice (CE) (560,4) e a Equação 3.4 para a atualização dos custos de aquisição dos equipamentos para o ano de 2010. Geralmente o custo base é dado para equipamentos constituídos em aço carbono e submetidos à pressão atmosférica. O custo de equipamentos sujeitos a demais condições de pressão e/ou constituídos de outros tipos de materiais podem ser estimados através do uso de fatores.

$$\text{Custo ano 2} = \text{custo ano 1} \cdot (\text{Índice ano 2}/\text{índice ano 1}) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Após a obtenção do custo referente à aquisição dos equipamentos deve-se estimar o custo do equipamento instalado na planta. Quando se utiliza o método do fator individual de Guthrie, este adicional é computado através de um fator, o fator de módulo (F_{BM}). Segundo Douglas (1988), o fator de instalação de Guthrie contabiliza os materiais necessários a instalação dos equipamentos como: tubulações, estruturas e suportes em ferro ou concreto, instrumentação e controle, equipamentos elétricos auxiliares, isolamento e pintura. Também está incluído ao fator de módulo de Guthrie o custo com a mão de obra requerida para instalar os equipamentos além dos custos indiretos relacionados a fretes, seguros, taxas, dentre outros. A partir da Equação 3.5, é obtido o custo do bare-módulo (C_{BM}) para cada equipamento instalado na planta a partir do custo de aquisição (C_p) e do fator de módulo de Guthrie (F_{BM}).

$$C_{BM} = C_p \cdot F_{BM} \quad (\text{Eq 3.5})$$

Algumas correlações apresentadas na Tabela 3.3 levam em consideração o pré-dimensionamento dos equipamentos, incluindo o diâmetro e a altura do vaso, tipo de material e condições operacionais pelas quais os equipamentos são submetidos para o cálculo da espessura de chapa e peso do equipamento, Equações 3.6 e 3.7, respectivamente. Nesta estimativa de custo foi considerada a espessura dos tampos igual à espessura do casco, nos equipamentos, mesmo em situações de alta pressão.

$$t_p = \frac{P_d \cdot D_i}{2 \cdot S \cdot E - 1,2 \cdot P_d} \quad (\text{Eq 3.6})$$

$$W = \Pi \cdot (D_i + t_p) \cdot (L + 0,8 \cdot D_i) t_p \cdot \rho \quad (\text{Eq 3.7})$$

Onde, D_i = Diâmetro interno; P_d = Pressão de projeto; L = Comprimento do costado; t_p = Espessura da parede; S = Tensão máxima admissível do material; E = Eficiência de solda; W = peso do equipamento.

Seider (2004) recomenda ainda uma sobre espessura de 1/8 na chapa dos equipamentos como prevenção aos efeitos da corrosão. Uma sobre espessura também é recomendada para operações a vácuo e equipamentos submetidos à carga de vento e terremotos, sendo este último no caso de vasos verticais.

As correlações para o custo base de trocadores casco e tubos tipo cabeçote fixo, cabeçote flutuante, tubo em U, e tipo Kettle levam em consideração a área de troca térmica A , que vai desde 150 até 12000 ft². Casco e Tubo em aço carbono, 20 ft de comprimento do tubo com 3/4in ou 1 in. O.D., 16 BWG, passo quadrado ou triangular. Fatores de tipo de material (F_M), comprimento do tubo (F_L) e pressão (F_P) são utilizados na estimativa de custo de equipamentos com demais especificações.

As correlações referentes a vasos de pressão e torres verticais são designados para equipamentos em aço carbono e incluem bocais, câmaras de visita e suportes. Deve-se adicionar o custo de plataformas e escadas pela correlação C_{PL} apresentada na Tabela 3.3. Também neste caso o fator F_M pode ser utilizado para a estimativa de custos de equipamentos constituídos de outros materiais como aço inoxidável 304 e 316, titânio, aço de baixa liga, dentre outros.

O custo dos pratos que compreendem as colunas de destilação é obtido separadamente. Para estimativa do custo de pratos utiliza-se o fator F_{TT} para indicar o tipo de prato utilizado (borbulhadores, perfurado ou valvulado). O Fator F_{TM} correlaciona os tipos de materiais de construção utilizados, que neste caso, estão em função do diâmetro da coluna. O Fator F_{NT} é utilizado quando o número de pratos é superior a 20. Quanto as correlação para colunas de recheio, as mesmas incluem o custo do vaso ou torre vertical C_V , plataformas e escadas C_{PL} , volume de empacotamento da coluna V_P , custo dos recheios instalados C_{PK} e ainda o custo dos distribuidores de líquido de alto desempenho instalados C_{DR} .

Tabela 3.3– Principais correlações utilizadas na análise de custo de aquisição dos equipamentos (SEIDER *et al.*, 2004)

Especificação	Correlações para estimativa de custo de aquisição dos equipamentos
Vaso de pressão horizontal	$C_V = \exp \{8,717 - 0,2330 [\ln(W)] + 0,0433 [\ln(W)]^2\}$; $C_{PL} = 1,580 (D_i)^{0,20294}$; $C_P = F_M C_V + C_{PL}$
Vaso de pressão vertical	$C_V = \exp\{6,775 + 0,18255[\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)]^2\}$; $C_{PL} = 285(D_i)^{0,73960}(L)^{0,70684}$; $C_P = F_M C_V + C_{PL}$
Torre vertical	$C_V = \exp\{7,0374 + 0,18255[\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)]^2\}$; $C_{PL} = 237,1 (D_i)^{0,63316}(L)^{0,80161}$; $C_P = F_M C_V + C_{PL}$
Pratos instalados	$C_T = N_T F_{NT} F_{TT} F_{TM} C_{BT}$; $C_{BT} = 369 \exp(0,1739 D_i)$; $N_T =$ número de pratos
Torre de recheio	$C_P = F_M C_V + C_{PL} + V_P C_{PK} + C_{DR}$; onde C_V corresponde ao custo do vaso ou torre vertical
Trocador de calor (Casco e tubos)	Cabeçote Flutuante: $C_B = \exp\{11,667 - 0,8709[\ln(A)] + 0,09005[\ln(A)]^2\}$; $C_P = F_P F_M F_L C_B$; $F_M = a + (A/100)^b$
	Cabeçote Fixo: $C_B = \exp\{11,0545 - 0,9228[\ln(A)] + 0,09861[\ln(A)]^2\}$; $C_P = F_P F_M F_L C_B$; $F_M = a + (A/100)^b$
	Tipo U: $C_B = \exp\{11,147 - 0,9186[\ln(A)] + 0,09790[\ln(A)]^2\}$; $C_P = F_P F_M F_L C_B$; $F_M = a + (A/100)^b$
Trocador de calor (Bitubular)	$C_B = \exp\{7,1248 - 0,16[\ln(A)]\}$; $C_P = F_P F_M C_B$
Bomba Centrífuga	$C_B = \exp\{9,2951 - 0,6019[\ln(S)] + 0,0519[\ln(S)]^2\}$; $C_P = F_T F_M C_B$
Bomba de Engrenagem	$C_B = \exp\{7,2744 - 0,1986[\ln(S)] + 0,0291[\ln(S)]^2\}$; $C_P = F_M C_B$
Motor Elétrico	$C_b = \exp\{5,4866 + 0,13141[\ln(P_c)] + 0,053255[\ln(P_c)]^2 + 0,0028628[\ln(P_c)]^3 - 0,0035549[\ln(P_c)]^4\}$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Simulação do Processo

4.1.1. Unidade de Transesterificação Alcalina

4.1.1.1 Matéria-prima

Na simulação do processo o óleo vegetal de soja foi representado pela trilinoleína (100% m/m) sendo considerado isento de água, partículas sólidas e ácidos graxos livres. A vazão mássica de trilinoleína na corrente de entrada do reator foi de 8000 kg/h.

4.1.1.2 Sistema Reacional

A um reator contínuo CSTR-100, foram inseridos os dados cinéticos, energia de ativação e fator de frequência, das reações diretas de transesterificação via catálise básica propostas por Noureddini e Zhu (1997). Este modelo leva em conta os intermediários da reação, mono- e di-glicerídeos e foi desenvolvido a partir da reação do óleo de soja e metanol. O reator contínuo, CSTR-100 foi alimentado com 8000 kg/h de óleo vegetal, metanol anidro (razão 6:1 molar) e solução catalisadora.

Uma mistura de NaOH (0,2% m/m) e metanol foi utilizada na composição da solução catalisadora. Segundo Santana (2008) o uso direto do metóxido de sódio ao invés de se utilizar o produto entre o hidróxido de sódio e o álcool seria mais favorável ao processo, visto que a água produzida entre a soda e o álcool é um inconveniente da transesterificação alcalina. Porém, os experimentos realizados por Lima (2008) não apontaram variação no rendimento de biodiesel quando se utiliza etóxido de sódio ou hidróxido de sódio. Desta forma, a formação de água na reação entre o hidróxido de sódio e o metanol também não foi considerada neste trabalho.

A vazão volumétrica das correntes de alimentação e descarga dos reatores foi calculada pelo simulador de processos. As condições operacionais mantidas no reator foram temperatura de 60 °C e pressão atmosférica, parâmetros ótimos para a transesterificação alcalina de acordo com dados cinéticos de Noureddini e Zhu (1997). Nesta etapa houve a conversão de 96% da massa inicial de óleo.

4.1.1.3 Recuperação do Metanol

Uma coluna de destilação (T-100) com 9 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 2 mol/h, foi simulada para retornar ao processo 600 kg/h de metanol com fração mássica igual a 1. Na simulação realizada no presente trabalho a pressão da coluna foi especificada a 20 kPa mantendo a temperatura do líquido no refeedor em torno de 132 °C. Em adição a corrente de reciclo tem-se 1001 kg/h de metanol para manter o reagente em excesso molar na razão de 6:1 no reator CSTR.

4.1.1.4 Purificação do Biodiesel

Uma coluna de extração líquido-líquido (T-101), com 6 estágios foi utilizada na etapa de purificação do biodiesel, através da remoção das impurezas utilizando como solvente água aquecida a 60 °C com vazão de 6220 kg/h. A corrente que sai no topo da coluna de extração líquido-líquido, apresenta a fração mássica de 0,77 e 0,21 de metil oleato e água, respectivamente. Em seguida um tanque flash (V-100) foi utilizado para remoção de água e resquícios de metanol. Quanto à especificação para teor de triglicerídeos no produto, utilizou-se como referência a norma Européia (EN 14214) que estabelece que o limite máximo de tri, di e mono-glicerídeos deve ser igual a 0,20% (ZHANG *et al.*, 2003). Uma coluna de destilação (T-102) de múltiplos estágios, 10 estágios, foi utilizada na etapa final de purificação do biodiesel que é obtido como produto de topo da coluna T-103 com pureza de 0,9987. A norma ASTM estabelece a pureza do biodiesel acima de 99,65% (WEST *et al.*, 2008).

4.1.1.5 Neutralização da água de lavagem e purificação do Glicerol

Costenaro (2009) analisou as etapas de purificação da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel, utilizando ácido sulfúrico e ácido clorídrico. O autor não obteve resultados satisfatórios com a glicerina hidrolisada pelo ácido clorídrico e definiu as condições ótimas para etapa de neutralização com ácido sulfúrico e aquecimento de 70° C durante 180 min. Desta forma, um reator de conversão (CRV-100) foi utilizado para realizar a etapa de neutralização do catalisador básico, ou seja, hidróxido de sódio através da adição do ácido sulfúrico, sob aquecimento de 70°C, dando origem ao sal Na₂SO₄ que é posteriormente removido em um separador gravitacional (X-101).

Um tanque flash foi utilizado para separar a água e metanol, obtendo-se glicerol com fração mássica igual a 0,66. Para aumentar a pureza do glicerol utilizou-se uma coluna com

20 estágios e razão de refluxo igual a 2 molar, sob vácuo de 60 kPa, obtendo-se como produto de topo glicerol com fração mássica de 91% e no fundo da coluna os triglicerídeos.

A Figura 4.1 (a) apresenta o fluxograma do processo de produção do biodiesel a partir da rota de transesterificação alcalina com etapa de purificação do glicerol (Figura 4.1 (b)) obtido na simulação do processo no software comercial Hysys® 7.3. A Tabela 4.1 apresenta a vazão mássica e volumétrica das principais correntes do processo, bem como as frações mássicas dos constituintes do processo.

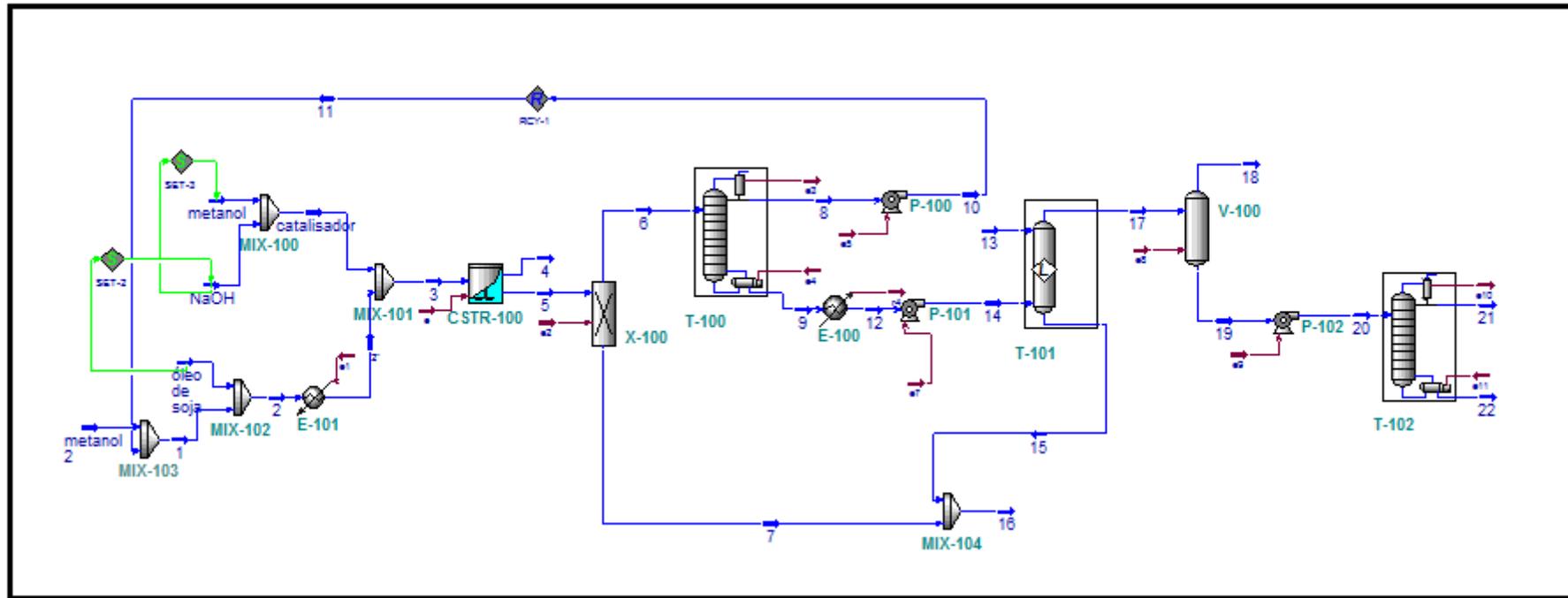
4.1.2 Unidade de transesterificação alcalina – Óleo residual

4.1.2.1 Matéria-Prima

A unidade P-02 utiliza a matéria-prima livre de água e partículas sólidas, considerando que o óleo residual coletado nas cooperativas passou pelas etapas de filtração, decantação e degomagem antes de ser enviada a unidade de processamento. Na simulação o óleo residual foi representado pela trilinoleína, dilinoleína, monolinoleína. O teor de ácido linoléico foi considerado igual a 6% em massa (LEE, S. *et al* 2011). A planta foi simulada com capacidade de produção de 8000 kg/h de biodiesel com razão molar álcool/óleo de 6:1. Maiores informações sobre as propriedades físico-químicas da trilinoleína, seus intermediários e do linoleato de metila estão disponíveis na Tabela 2.19 do Capítulo 2 deste trabalho.

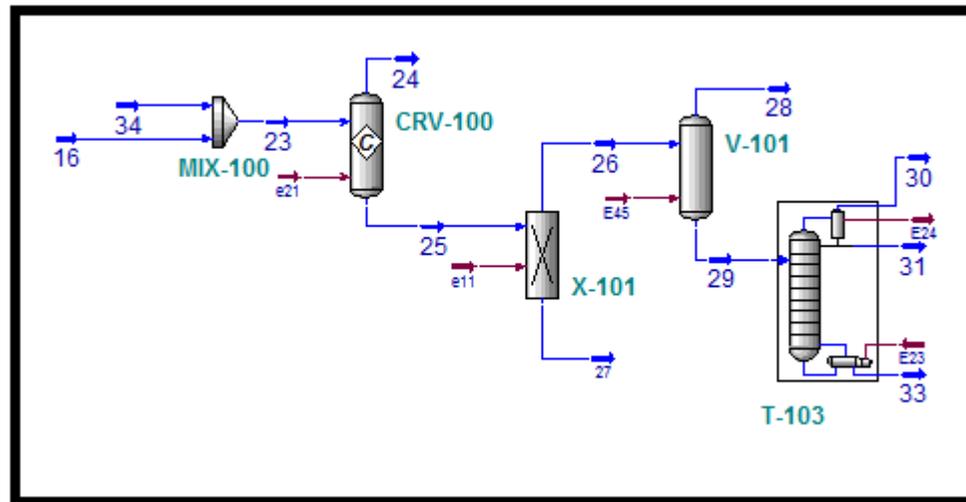
4.1.2.2 Sistema Reacional

Semelhante a unidade T-P01, a unidade de produção contínua de biodiesel via transesterificação alcalina utilizando óleo residual como matéria-prima (P-02) é constituída de um reator contínuo (CSTR-100), onde são inseridos os dados cinéticos da reação de transesterificação via catálise básica propostas por Nouredini e Zhu (1997). As condições reacionais mantidas no reator foram 60 °C e pressão atmosférica.



(a)

Equipamento	CÓDIGO
Reator	CSTR-100
Decantador	X-100
Coluna de destilação de metanol	T-100
Coluna de extração líquido-líquido	T-101
Coluna de destilação de ésteres metílicos	T-102
Tanque flash	V-100



(b)

Equipamento	CÓDIGO
Reator de neutralização	CRV-100
Decantador	X-101
Tanque flash	V-101
Coluna de destilação de glicerol	T-103

Figura 4.1 – (a) Unidade de Transesterificação Alcalina (b) unidade de purificação do glicerol

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.1 – Dados do Processo de Simulação da Unidade de Transesterificação Alcalina P-01

Condições do Processo	Correntes								
	Óleo	5	6	8	9	17	21	16	31
T (°C)	30	60	61	28,2	132	62,2	68,2	72	178
P (kPa)	101,32	101,32	100	20	20	100	10	100	60
Vazão mássica (kg/h)	8000	9621	8651	600	8051,2	9874,9	7613	5367	827
Vazão volumétrica (m ³ /h)	8,484	10,63	9,77	0,75	9,024	10,83	8,56	5,27	0,67
Fração mássica dos componentes									
Trilinoleína	1,0000	0,0313	0,0345	0,0000	0,0371	0,0090	0,0000	0,0396	0,0025
Dilinoleína	0,0000	0,0107	0,0112	0,0000	0,0121	0,0029	0,0000	0,0138	0,0529
Monolinoleína	0,0000	0,0022	0,0024	0,0000	0,0026	0,0006	0,0000	0,0028	0,0062
Metanol	0,0000	0,0806	0,0696	1,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0329	0,0000
M-linolato	0,0000	0,7916	0,8804	0,0000	0,9459	0,7713	0,9987	0,00001	0,0000
Água	0,0000	0,0000	0,00000	0,0000	0,0000	0,2156	0,0012	0,7621	0,02815
Glicerol	0,0000	0,0810	0,00000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1462	0,90999
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,00000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00212
NaOH	0,00000	0,0016	0,00166	0,0000	0,0018	0,0004	0,0000	0,0021	0,00000

Fonte: AUTOR, 2013

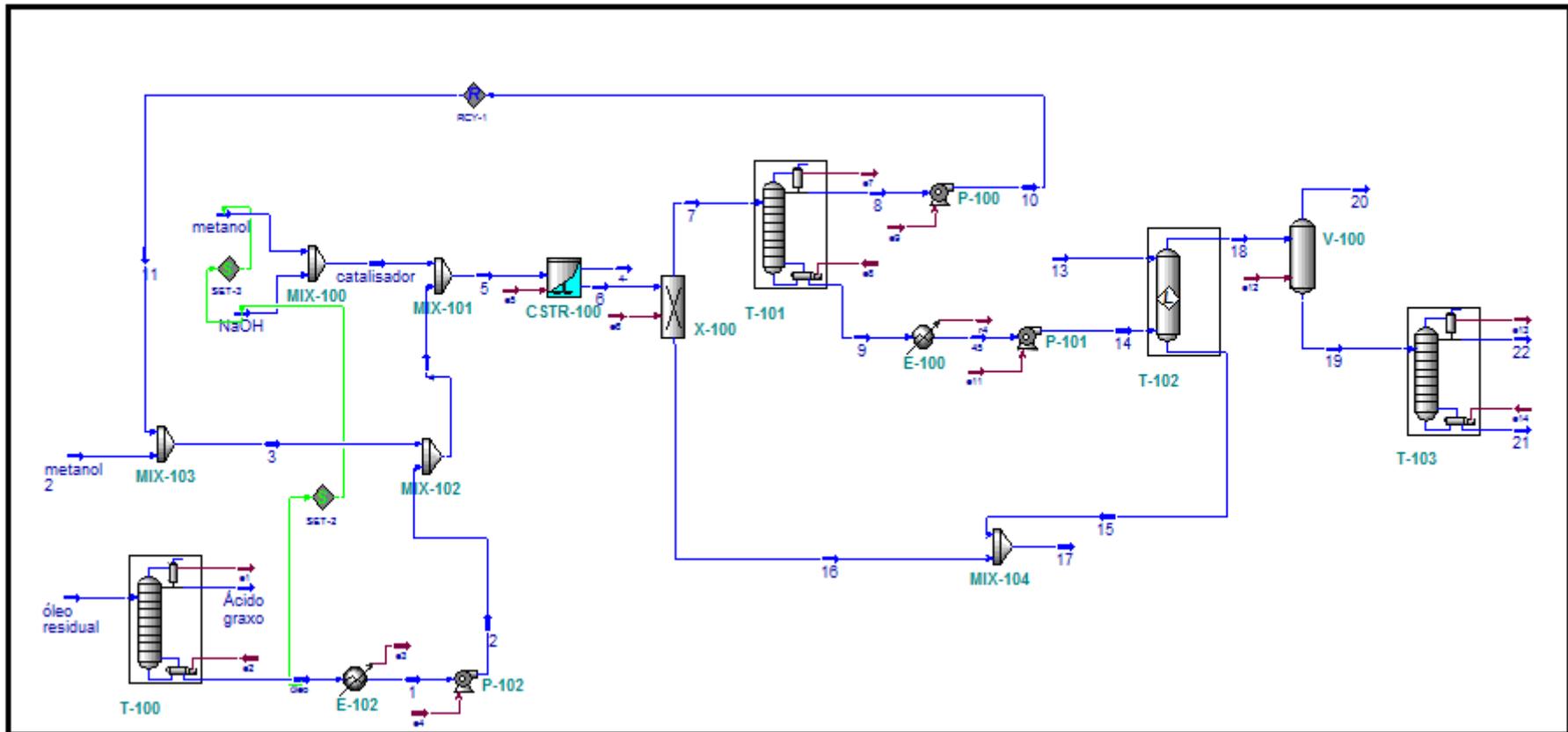
4.1.2.3 Separação dos ácidos graxos livres

A rota de transesterificação alcalina é intolerante a certos teores de ácidos graxos livres na matéria-prima utilizada. Desta forma, uma maneira de processar óleo residual, que é uma matéria-prima de custo inferior ao óleo virgem, em unidades projetadas para a rota de transesterificação alcalina, seria a realização de uma pré-destilação do óleo separando assim os triglicerídeos dos ácidos graxos livres. Esta etapa foi desenvolvida na coluna (T-100), onde é alimentado o óleo residual composto por trilinoleína e ácido linoléico, fração mássica 0,94 e 0,06, respectivamente. Uma vez que o ponto de ebulição do ácido linoléico a pressão atmosférica é alta, em torno de 353,55 °C deve-se evitar que a temperatura no refeedor atinja temperatura alta o bastante para promover a degradação térmica dos triglicerídeos. Segundo Santana (2008) a temperatura de degradação do óleo vegetal é superior a 250 °C. Neste trabalho a coluna foi especificada a pressão abaixo da atmosférica, cerca de 0,4 kPa mantendo a temperatura no refeedor em torno de 231 °C. Através da coluna de destilação com 10 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 2 molar foram obtidos no topo 473,4 kg/h de ácido linoléico com fração mássica igual a 0,986.

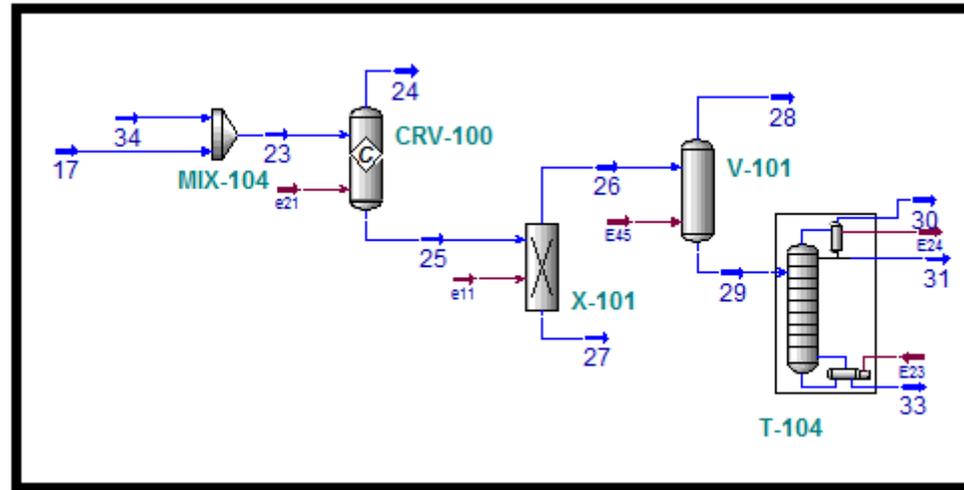
4.1.2.4 Purificação do Biodiesel e Glicerol

As mesmas etapas realizadas para a purificação da unidade P-01 foram utilizadas nesta unidade P-02. Na coluna de extração líquido-líquido (T-102) foram necessários 5100 kg/h de água aquecida a 60 °C, para a remoção de impurezas. Através de uma coluna de destilação com 10 estágios (T-103), razão de refluxo igual a 2 molar e pressão de 10 kPa, obteve-se biodiesel com pureza de 0,9973. Na etapa de purificação da glicerina utilizou-se H_2SO_4 é formado o sal Na_2SO_4 , eliminado do processo através de um separador gravitacional. Um tanque flash (V-100) foi utilizado para separar água e metanol, obtendo-se glicerol com fração mássica igual a 0,69. Em seguida uma coluna de destilação, com 20 estágios e razão de refluxo igual a 2 molar foi utilizada para elevar a pureza do glicerol a 91% em massa.

A Figura 4.2 (a) apresenta o fluxograma do processo de produção do biodiesel a partir da rota de transesterificação alcalina com base no óleo residual, viabilizada através da etapa de pré-tratamento constituída pela destilação de ácidos graxos livres. A Figura 4.2 (b) representa o fluxograma da etapa de purificação do glicerol. Ambos os fluxogramas foram obtidos a partir da simulação do processo no software comercial Hysys® 7.3.



(a)



(b)

Equipamento	CÓDIGO
Reator	CSTR-100
Decantador	X-100
Coluna de destilação dos ácidos graxos	T-100
Coluna de destilação de metanol	T-101
Coluna de extração líquido-líquido	T-102
Coluna de destilação de ésteres metílicos	T-103
Tanque flash	V-100

Equipamento	CÓDIGO
Reator de neutralização	CRV-100
Decantador	X-101
Tanque flash	V-101
Coluna de destilação de glicerol	T-104

Figura 4.2 – (a) Unidade de transesterificação alcalina com etapa de pré-tratamento do óleo residual (b) unidade de purificação do glicerol.
 Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.2 – Dados do Processo de Simulação da Unidade de Transesterificação Alcalina P-02

Condições do Processo	Correntes								
	Óleo residual	Óleo	6	8	9	18	22	25	31
T (°C)	30	230	59	28,19	119	59,26	56	75	180
P (kPa)	101,32	0,4	100	20	30	101,32	10	100	57
Vazão mássica (kg/h)	8000	7520	9028	535	7572	9486,8	7200	4205	780
Fração mássica dos componentes									
Trilinoleína	0,9400	0,9991	0,02384	0,0000	0,0176	0,0281	0,0000	0,03413	0,00968
Dilinoleína	0,0000	0,0000	0,0082	0,0000	0,0058	0,0092	0,0000	0,01207	0,03837
Monolinoleína	0,0000	0,0000	0,00173	0,0000	0,0012	0,0020	0,0000	0,0025	0,01278
Ácido linoléico	0,0600	0,0008	0,0007	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00157	0,00000
Metanol	0,0000	0,0000	0,0780	1,0000	0,0011	0,0015	0,0000	0,0404	0,00009
M-linoleato	0,0000	0,0000	0,8027	0,0000	0,9570	0,7673	0,9973	0,00003	0,00006
Água	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2230	0,00262	0,7287	0,01995
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0829	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,17814	0,90996
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000	0,0039
NaOH	0,0000	0,0000	0,00166	0,0000	0,0000	0,0019	0,0000	0,00237	0,0000

Fonte: AUTOR, 2013

A Tabela 4.2 apresenta a vazão mássica das principais correntes do processo, bem como as frações mássicas dos constituintes do processo.

4.1.3 Transesterificação Supercrítica

4.1.3.1 Matéria-Prima

O óleo residual com 6% em massa de ácidos graxos livres foi utilizado na unidade de transesterificação supercrítica. Conforme discutido no Capítulo 2, ao contrário do processo alcalino, a rota supercrítica, tem certa tolerância a presença de ácidos graxos livres e água. Nesta etapa trioleína, ácido oléico e oleato de metila foram utilizados para representar as matérias-primas utilizadas no processo e o biodiesel formado, respectivamente. A planta foi simulada com capacidade de produção de 8000 kg/h de biodiesel com razão molar álcool/óleo de 42:1.

4.1.3.2 Sistema Reacional

O estudo cinético desenvolvido por Kusdiana e Saka (2001) analisa a cinética de reação de produção de biodiesel a partir do óleo de canola, composto aproximadamente de 70% de ácido oléico (Pederssetti, 2008) e metanol sem uso de catalisador. Através da linearização da equação de Arrhenius (Eq. 4.1), obtida através do gráfico de $1/T$ e $\ln(k)$, obtêm-se a energia de ativação (E) e o fator de frequência (A) chamado também de fator pre-exponencial (CARDOSO, 2008).

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Onde, R é a constante dos gases ideais.

Em um reator de fluxo contínuo (PFR-100) foram inseridos os dados cinéticos obtidos no trabalho de Kusdiana e Saka (2001). O fator de frequência e a energia de ativação calculados através dos dados cinéticos dos autores citados anteriormente foram 6932,669 e 69 kJ/mol, respectivamente. As condições reacionais mantidas no reator tubular foram temperatura de 350 °C, excesso molar de metanol 42:1 e pressão de 19 MPa, obtendo-se a conversão de 97% da massa inicial de óleo residual. Os dados cinéticos de Alenezi *et al.* (2010) também foram inseridos no reator (PFR-100) para representar a reação de esterificação

dos ácidos oleicos com metanol em estado supercrítico. Nas condições reacionais citadas anteriormente obteve-se conversão de 100% dos ácidos oleicos em ésteres metílicos.

No trabalho desenvolvido por Lee, S. (2010) as matérias primas, alimentadas a temperatura ambiente, foram aquecidas por meio de troca térmica com a corrente de saída do reator principal. Assim como no trabalho de Lee, S. (2010) este trabalho utilizou a integração energética a fim de reduzir o gasto energético total do processo.

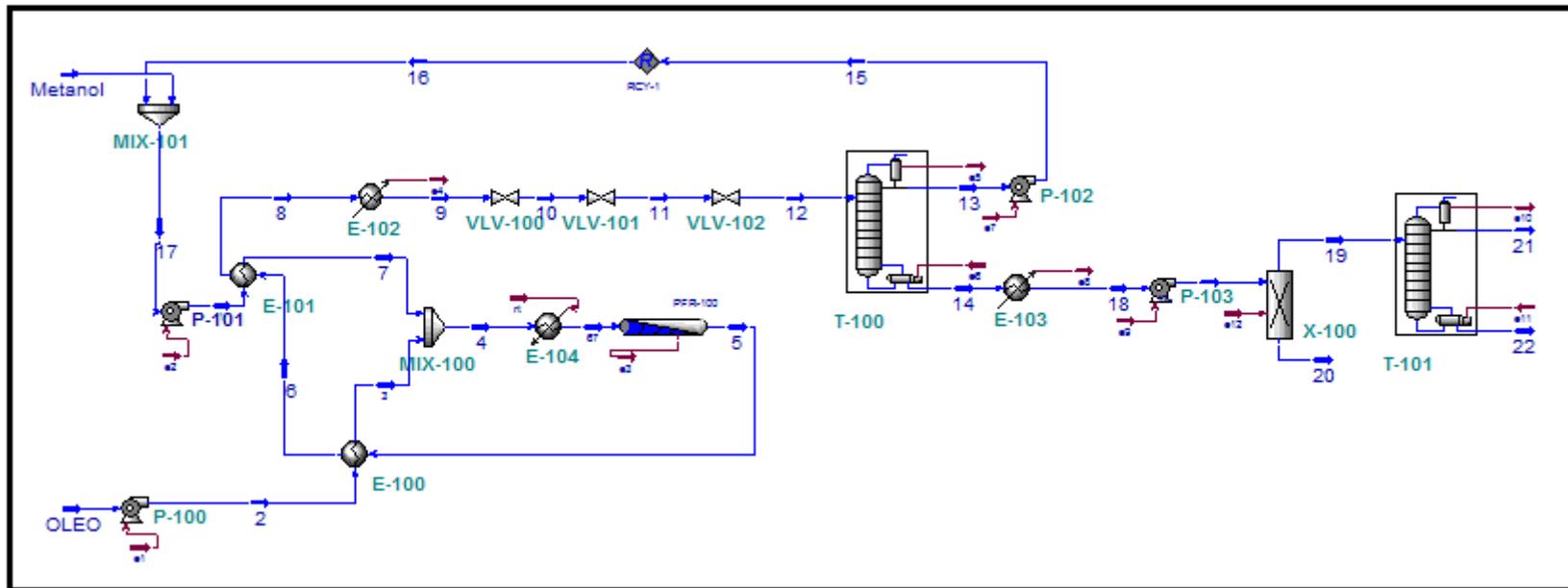
4.1.3.3 Recuperação de Metanol

Uma coluna de destilação de múltiplos estágios foi utilizada na etapa de recuperação de metanol (T-100). As condições obtidas na coluna com 9 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 2 mol/h foram taxa de metanol no topo da coluna foi de 12079 kg/h, com fração mássica de metanol igual a 0,9998. Na simulação realizada no presente trabalho a pressão da coluna foi especificada em 20 kPa, mantendo a temperatura do líquido no refeedor em torno de 135°C. Em adição a corrente de reciclo tem-se 862 kg/h de metanol para manter o reagente em excesso molar na razão de 42:1. Nos trabalhos desenvolvidos por Santana (2008) e West *et al.* (2008) a temperatura de degradação do biodiesel foi estimado em 250 °C, a mesma premissa foi utilizada na etapa de simulação do processo, por isso algumas colunas de destilação estão especificadas com pressão inferior a 1 atm.

4.1.3.4 Purificação do Biodiesel

Após a etapa de recuperação de metanol e decantação de glicerina a fase éster é enviada a uma coluna de destilação para purificação do biodiesel (T-101), pois de acordo com as normas EN 14214 o teor de tri, di e mono-glicerídeos deve ser inferior ou igual a 0,20%. A coluna foi especificada a pressão de 10 kPa, mantendo a temperatura do biodiesel obtido no topo da coluna em torno de 118 °C. As condições obtidas na coluna com 10 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 2 mol/h foram, taxa de destilação (oleato de metila) igual a 7644 kg/h com fração mássica igual a 0,999.

A Figura 4.3 (a) apresenta o fluxograma do processo de produção do biodiesel a partir da rota de transesterificação supercrítica com base no óleo residual. O fluxograma foi obtido a partir da simulação do processo no software comercial Hysys® 7.3. A Tabela 4.3 apresenta a vazão mássica e volumétrica das principais correntes do processo, bem como as frações mássicas dos constituintes do processo.



Equipamento	CÓDIGO
Reator	PFR-100
Decantador	X-100
Coluna de destilação de metanol	T-100
Coluna de destilação de ésteres metílicos	T-101

Figura 4.3 – Unidade de Transesterificação Supercrítica

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.3 – Dados do processo de simulação da unidade de transesterificação supercrítica

Condições do Processo	Correntes							
	Óleo	Metanol	5	12	14	15	20	21
T (°C)	30, 000	30, 000	350,00	67,8	135	28,2	40,00	105
P (kPa)	101,30	101,30	19000	102,00	20	90	101,00	7,00
Vazão mássica (kg/h)	8000,0	862	20941	20941	8862	12079	809,22	7651
Vazão volumétrica (m ³ /h)	8, 4830	1,08	25,00	25,00	9,82	15,18	0,65	8,72
Condições do Processo	Fração mássica dos componentes							
Trioleína	0, 9400	0, 0000	0, 01207	0, 01207	0, 0285	0, 0000	0, 00000	0, 00000
Ácido oléico	0, 0600	0, 0000	0, 00000	0, 00000	0, 0000	0, 0000	0, 00000	0, 00000
Metanol	0, 0000	1, 0000	0, 5777	0, 5777	0, 002270	0, 9999	0, 016234	0, 00088
Glicerol	0, 0000	0, 0000	0, 037286	0, 037286	0, 08810	0, 0000	0, 9648	0, 0000
M-oleato	0, 0000	0, 0000	0, 37254	0, 37254	0, 8794	0, 0000	0, 0000	0, 999115
H ₂ O	0, 0000	0, 0000	0, 000760	0, 000760	0, 001689	0, 000079	0, 01889	0, 00000

Fonte: AUTOR, 2013

4.2 Análise Econômica

4.2.1 Dimensionamento básico dos Equipamentos

Para realizar o dimensionamento dos equipamentos utilizou-se alguns princípios de engenharia obtidos da literatura (SEIDER *et al.*, 2004; CALDAS *et al.*, 2007; TELLES, 1979, KERN, 1987). O balanço de massa, vazões volumétricas e mássicas em cada corrente, bem como as condições operacionais e as propriedades físico-químicas das substâncias como densidade, viscosidade e tensão superficial, foram obtidos das simulações do processo.

Os vasos reacionais foram dimensionados para operação contínua com tempo de residência igual a 1 hora para rota de transesterificação alcalina. Apostolakou *et al.* (2009) utilizou a Equação 4.2 para o cálculo do volume dos reatores. Na equação 4.2, Q é a vazão de operação e τ_R é o tempo de residência estimado em cada processo com base nos dados cinéticos da literatura. Neste trabalho considerou-se excesso de 50% no volume dos tanques para expansão de vapores. A razão D/L (diâmetro/comprimento) dos reatores CSTR foram 1:3 (LEE, S., 2010).

$$V = \frac{\tau_R Q}{0,8} \quad (\text{Eq 4.2})$$

No trabalho desenvolvido por Lee, S., (2010) o cálculo do diâmetro do reator PFR foi realizado de forma que o número de Reynolds seja maior que 8000 que caracteriza o fluxo turbulento atendendo as hipóteses de escoamento ideal ou pistonado. O fluxo laminar com números de Reynolds inferiores a 2100 não é válido nos reatores de modelo PFR devido ao perfil de velocidade parabólico. Nesta etapa utilizou-se a Equação (4.3) disposta em Lee, S., (2010) para estimar o diâmetro do reator PFR.

$$Re = \frac{4\rho Q}{\pi\mu D} > 8000 \quad (\text{Eq 4.3})$$

Para realizar o cálculo do diâmetro das colunas de pratos utilizou-se a correlação de Souders e Brown baseada na equação de Stokes, ou seja, equações de arraste e força

gravitacional. O diâmetro das colunas de recheio foi estimado através da correlação generalizada para a queda de pressão (CGQP), bastante utilizada nos tempos atuais tanto para a determinação do diâmetro de colunas recheadas quanto para a queda de pressão nos leitos. O diâmetro das torres de extração líquido-líquido foi obtido a partir do Método Crawford e Wilke. Todos os procedimentos de cálculo das colunas foram obtidos em (CALDAS *et al.*, 2007).

Segundo Caldas *et al.* (2007) os anéis de Pall foram os recheios mais utilizados em torres de destilação nas últimas décadas. Este tipo de recheio apresenta alta eficiência, flexibilidade e vantagens econômicas quando comparado aos anéis de Raschig por apresentarem a possibilidade de fabricação com espessura de parede inferior.

Tabela 4.4 – HETP mínimo para colunas recheadas

Recheio (in)	HETP (m)
1,0 (25 mm)	0,46
1,5 (38 mm)	0,66
2,0 (50 mm)	0,89

Fonte: CALDAS *et al.*, 2007

Nas colunas de recheio utiliza-se o conceito de HETP (altura equivalente do prato teórico) para o cálculo da altura de preenchimento da coluna. Segundo Caldas *et al.* (2007) é coerente utilizar o HETP igual ao diâmetro para torres pequenas com $D < 0,61\text{m}$.

De acordo com Caldas *et al.* (1997) a dimensão do recheio não deve ser maior que 1/8 do diâmetro da torre (o mesmo parâmetro é utilizado para colunas de extração líquido-líquido para reduzir os chamados “efeito de parede”, que estão relacionados à má distribuição de líquido). A Tabela 4.4 apresenta dados de HEPT e diâmetro do recheio para torres industriais. Recomenda-se a adição de 0,15 m aos HETPs listados na Tabela 4.4 para torres que operam no vácuo devido à baixa eficiência de irrigação.

Neste trabalho as colunas T-100 e T-101 dos projetos P-01 e P-02, respectivamente, foram especificadas como colunas de recheio tipo anéis de Pall. As demais colunas foram especificadas como torres constituídas de prato tipo perfurado. O espaçamento mínimo para colunas do tipo prato perfurado, em função do diâmetro da torre, está listado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Espaçamento mínimo para torre de pratos perfurados

Diâmetro da Torre (m)	Espaçamento mínimo com incrustação (mm)	Sem incrustação (mm)
1,2	450	300
1,3-2,3	525	375
2,4-3,0	600	450
3,1-5,0	675	525
5,1	900	600

Fonte: CALDAS *et al.*, 1997

A altura da coluna de pratos e de empacotamento foi calculada de acordo com as equações 4.4 e 4.5.

Altura = (Número de estágios teóricos/eficiência) x espaçamento entre os pratos (Eq. 4.4)

Altura de leito recheado = (Número de estágios teóricos x HETP) (Eq. 4.5)

A eficiência global dos pratos nas colunas de destilação é geralmente alta entre 50 e 100%. Uma estimativa rápida, mas com boa aproximação para a determinação da eficiência das colunas é de 70% para destilação, 50% strippers e 30% para absorvedores (SEIDERS, 2004). Nas colunas de extração líquido-líquido foi utilizado a Equação (Eq 4.6) proposta por Treybal para a determinação da eficiência global do prato (CALDAS *et al.*, 1997).

$$\eta = 5,65(Z_c)^{0,5}(Q_D/Q_C)^{0,42} / \sigma \quad (\text{Eq 4.6})$$

Onde Z_c é o espaçamento entre os pratos, Q_D é a vazão volumétrica da fase dispersa, Q_C é a vazão volumétrica da fase contínua e σ é a tensão interfacial.

Segundo Telles (1979) utiliza-se trocadores com ambos os espelhos fixos quando a diferença de temperatura entre os dois fluidos atinge o máximo de 50 °C e a temperatura do fluido mais quente atinge no máximo 150 °C. Enquanto os trocadores tipo cabeçote flutuante permitem qualquer diferença de temperatura entre os fluidos e são de fácil manutenção e limpeza. Por outro lado os trocadores tipo cabeçote flutuante não são adequados quando o processo exige grandes pressões no lado dos tubos, neste caso é recomendado o trocador tipo U, que é utilizado quando a pressão no lado dos tubos for muito alta, embora este equipamento seja adequado somente para realizar a troca térmica de fluidos limpos uma vez que, a limpeza interna dos tubos não é recomendada neste tipo de trocador de calor. Os

trocadores E-102, E-103, E-104 do projeto P-03 e os trocadores E-101 e E-100 dos projetos P-01 e P-02, respectivamente, foram especificados como cabeçote flutuante. Os trocadores E-100 e E-101 do projeto P-03 foram considerados trocadores de calor tipo U.

Nesta análise levou-se em consideração que o aço carbono tem menor custo e é muito utilizado no meio industrial para confecção de equipamentos e tubulações para água, óleos, vapor de baixa pressão, além da facilidade do serviço de soldagem neste material (TELLES, 1979). Desta forma o aço carbono foi utilizado na especificação da maioria dos equipamentos, como decantadores, colunas de destilação e bombas. Segundo Zhang *et al.* (2003) o aço carbono pode ser utilizado quando a concentração de hidróxido de sódio é menor que 50% em peso e a temperatura ambiente não ultrapassa 95°C. Porém alguns autores como (Zhang *et al.*, 2003, West *et al.*, 2008 e Lee, S. *et al.*, 2011), consideraram os reatores da rota alcalina constituídos por aço inox 316 por questões de segurança. Neste trabalho o aço inox foi especificado como material de construção dos reatores CSTR-100 e PFR-100.

Alguns equipamentos necessitam de materiais com melhor resistência mecânica, devido às condições de processo que estão submetidos, como o reator PFR da unidade de transesterificação Supercrítica. Segundo Telles (1979) os aços liga de alta resistência devem ser utilizados em equipamentos sujeitos a grandes esforços mecânicos como, por exemplo, vasos sob altas pressões. O aço inoxidável é bastante utilizado nos trocadores de calor uma vez que este material apresenta resistência à formação de incrustações.

Segundo Kern (1987) para serviços de transmissão de calor envolvendo a água é preferível utilizar tubos não ferrosos como latão vermelho, cobre, bronze alumínio e alumínio, uma vez que a água corroi o aço quando a temperatura da parede do tubo for alta e houver ar dissolvido presente. As carcaças dos trocadores de calor são geralmente feitas de aço, desta forma a água pode ser mais bem manipulada nos tubos. As Tabelas 4.6 a 4.11 apresentam os dados do pré-dimensionamento dos equipamentos como diâmetro, altura, área de troca térmica e potência das bombas, além da especificação do tipo de material de construção e condições de temperatura e pressão pelas quais os equipamentos estão submetidos.

Tabela 4.6 – Dimensão dos vasos verticais

Unidade de Transesterificação Alcalina (P-01)		
Especificações	CSTR-100	CRV-100
Orientação	Vertical	Vertical
Temperatura de Operação (°C)	60	70
Pressão de Operação (kPa)	101,32	101,32
Tempo de residência (min)	60	180
Diâmetro (m)	2,04	2,2
Altura/comprimento (m)	6,5	5
Material de Construção	Aço inox 316	Aço inox 316
Unidade de Transesterificação Alcalina (P-02)		
Especificações	CSTR-100	CRV-100
Orientação	Vertical	Vertical
Temperatura de Operação (°C)	60	70
Pressão de Operação (kPa)	101,32	101,32
Tempo de residência (min)	60	180
Diâmetro (m)	2,04	1,94
Altura/comprimento (m)	6,02	5,2
Material de Construção	Aço inox 316	Aço inox 316
Unidade de Transesterificação Supercrítica (P-03)		
Especificações	PFR-100	
Orientação	Horizontal	
Temperatura de Operação (°C)	350	
Pressão de Operação (kPa)	19000	
Tempo de residência (min)	5	
Diâmetro (m)	0,8	
Altura/comprimento (m)	9,0	
Material de Construção	AISI 316	

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.7 – Dimensão das Colunas de destilação e extração líquido-líquido

Unidade de Transesterificação Alcalina P-01					
Especificações	T-100	T-102	T-103	T-04	
Tipo de pratos/recheio	Anéis de Pall	Prato perfurado	Prato perfurado	Prato perfurado	
Nº de estágios	9	6	10	20	
Diâmetro (m)	0,62	0,64	2,6	0,83	
TS/HETP	0,86	0,55	0,6	0,45	
Eficiência	-	19,4%	70%	70%	
Altura	7,74	17,01	8,6	12,8	
Material de Construção	Aço carbono	Aço carbono	Aço carbono	Aço carbono	
Unidade de Transesterificação Alcalina P-02					
Especificações	T-100	T-101	T-102	T-103	T-104
Tipo de pratos/recheio	Prato perfurado	Anéis Pall	Prato perfurado	Prato perfurado	Prato perfurado
Nº de estágios	9	9	6	10	20
Diâmetro (m)	3,2	0,56	0,63	2,5	0,8
TS (m)	0,6	0,86	0,6	0,6	0,45
Eficiência	70%	-	21%	70%	70%
Altura (m)	7,7	7,74	17,1	8,6	12,8
Material de Construção	Aço inoxidável	Aço carbono	Aço carbono	Aço carbono	Aço carbono

Unidade de Transesterificação Supercrítica P-03		
Especificações	T-100	T-101
Tipo de pratos/recheio	Prato perfurado	Prato perfurado
Nº de estágios	9	10
Diâmetro (m)	1,98	2,9
TS (m)	0,525	0,6
Altura (m)	6,75	8,6
Eficiência	70%	70%
Material de Construção	Aço carbono	Aço carbono

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.8 – Dimensão dos Trocadores de Calor

Transesterificação Alcalina P-01			Transesterificação Alcalina P-02		
Especificações	E-100	E-101	Especificações	E-102	E-100
Tipo	Bitubular	Cab. Flutuante	Tipo	Bitubular	Cab. Flutuante
Área de troca térmica (m ²)	1,98	12,87	Área de troca térmica (m ²)	1,0	11,52
Casco (°C/kPa)	30/101.32	132/101,32	Casco (°C/kPa)	230/0,4	119/101,32
Tubos (°C/bar)	183/10	30/101,32	Tubos (°C/bar)	30/101.32	30/101,32
Energia (MJ/h)	134	-952	Energia (MJ/h)	-27.6	-662.0
Mat. de Construção casco/tubos	AISI 316/AISI	Aço carb./cobre	Mat. de Construção	Aço carb./Cobre	Aço carb./Cobre
Transesterificação Supercrítica P-03					
Especificações	E-100	E-101	E-102	E-103	E-104
Tipo	Tipo U	Tipo U	Cabeçote Flutuante	Cab. Flutuante	Cabeçote Flutuante
Área de troca térmica (m ²)	3,0	48,8	28,7	41	72,7
Casco (°C/kPa)	44/19000	37,21/19000	30/101,32	135/20	385/2500
Tubos (°C/kPa)	350/19000	331/19000	227/19000	30/101.32	162,47/1900
Energia (MJ/h)	141	5420.2	-7496	-1727,17	10296
Mat. de Construção casco/tubos	AISI 316/AISI 316	AISI 316/AISI	AISI 316/AISI316	Aço carb./bronze	AISI 316/AISI316

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.9– Potência das Bombas

Unidade de transesterificação alcalina P-01			Unidade de transesterificação alcalina P-02		
Especificações	P-101	P-102	Especificações	P-101	P-102
Tipo	Centrífuga	Centrífuga	Tipo	Centrífuga	Centrífuga
Material de Construção	Aço fundido	Aço fundido	Material de Construção	Aço fundido	Aço fundido
Fluxo (kg/h)	8052	7893	Fluxo (kg/h)	7520	7572
Pressão entrada (kPa)	20	89	Pressão entrada (kPa)	0,4	20
Pressão saída (kPa)	101,32	101,32	Pressão saída (kPa)	101,32	101,32
Potência HP	0,740	0,111	Potência HP	0,88	0,712
Unidade de transesterificação supercrítica P-03					
Especificações	P-100	P-101	P-102	P-103	
Tipo	Engrenagem	Engrenagem	Centrífuga	Centrífuga	
Material de Construção	AISI 316	AISI 316	Aço fundido	Aço fundido	
Fluxo (kg/h)	8000	12941	12079	8862,6	
Pressão entrada (kPa)	101,32	101,32	20	20	
Pressão saída (kPa)	19000	19000	101,32	100	
Potência HP	149	200	0,94	0,78	

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.10 – Dimensão dos Separadores Horizontais

Transesterificação Supercrítica P-03		
Separador Horizontal	X-100	
Orientação	Horizontal	
Temperatura de Operação (°C)	50	
Pressão de Operação (kPa)	101,32	
Tempo de residência (min)	60	
Diâmetro (m)	2,04	
Altura/comprimento (m)	6,02	
Material de Construção	Aço carbono	
Transesterificação Alcalina P-01		
Separador Horizontal	X-100	X-101
Orientação	Horizontal	Horizontal
Temperatura de Operação (°C)	60	60
Pressão de Operação (kPa)	101,32	101,32
Tempo de residência (min)	60	60
Diâmetro (m)	2,1	1,6
Altura/comprimento (m)	6,2	5,2
Material de Construção	Aço carbono	Aço carbono
Transesterificação Alcalina P-02		
Separador Horizontal	X-100	X-101
Orientação	Horizontal	Horizontal
Temperatura de Operação (°C)	60	60
Pressão de Operação (kPa)	101,32	101,32
Tempo de residência (h)	1	1
Diâmetro (m)	2	1,48
Altura/comprimento (m)	6,2	4,9
Material de Construção	Aço carbono	Aço carbono

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.11 – Dimensão dos Tanques Flash

Unidade de transesterificação alcalina P-01		
Especificações	V-100	V-101
Orientação	Vertical	Vertical
Tempo de residência (min)	10	10
Diâmetro (m)	1,2	0,92
Altura (m)	3,2	2,6
Material de Construção	Aço carbono	Aço carbono
Unidade de transesterificação alcalina P-02		
Especificações	V-100	V-101
Orientação do vaso	Vertical	Vertical
Tempo de residência (min)	10	10
Diâmetro (m)	1,1	0,8
Altura (m)	3,4	2,6
Material de Construção	Aço carbono	Aço carbono

Fonte: AUTOR, 2013

4.2.2 Custo de matéria-prima, utilidades e mão de obra operacional

As plantas analisadas têm capacidade de processar 8000 kg/h de óleo vegetal que equivale a cerca de 61 mil toneladas de biodiesel por ano ou 183 toneladas/dia, considerando que a planta contínua opera 24 horas por dia e 330 dias por ano, sendo os demais referentes ao período de manutenção e limpeza dos equipamentos. O custo de matéria-prima e utilidades industriais foi obtido a partir de dados disponíveis na literatura e cotações diretas com vendedores (Tabela 4.12). O preço do biodiesel no Brasil foi estimado a partir do 17º Leilão de Biodiesel (BOLETIM, 2012b), ocorrido em julho de 2012.

Lee, S., (2010) utilizou óleo térmico como fluido de aquecimento, ao invés do vapor saturado, para fornecer calor para correntes com temperaturas de operação superiores a 254 °C. Segundo Geradores (2012) para processos de aquecimento a temperatura mais altas não é vantajoso utilizar o vapor superaquecido visto que perderíamos a facilidade de controle de temperatura e diminuiríamos significativamente a disponibilidade de energia por unidade de massa ou volume de vapor. O vapor superaquecido é bastante utilizado na geração de energia elétrica ou mecânica em ciclos termodinâmicos.

De acordo com regras heurísticas de projeto descritas em Seider (2004), uma boa estimativa para a temperatura de entrada e saída da água de refrigeração é 19 °F e 120 °F, respectivamente. Segundo Kern (1987) quando a água, contendo minerais e ar, apresenta temperatura acima de 120° F constata-se que a ação do tubo torna-se excessiva. Lee, S., (2010) considerou 385,0 °C e 357,2 °C as temperaturas de entrada e saída do fluido quente (óleo térmico). As premissas listadas acima foram utilizadas na composição de custos de utilidades industriais e dimensão de trocadores de calor. A Tabela 4.13 apresenta a precificação das utilidades industriais utilizadas como base para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 4.12 – Custo base das matérias-primas para a produção de biodiesel

Especificação	Unidade	Preço R\$/ Unidade	Referência
Óleo de soja	Litro	2,40	(BOLETIM, 2012a)
Óleo residual de soja	Litro	1,20	MF Rural
Ácido graxo destilado/soja	Quilograma	1,50	MF Rural
Metanol	Tonelada	825,00	(GPC, 2012)
Glicerol Grau Técnico	Quilograma	1,30	(ABOISSA, 2013)
Glicerol Grau USP 99%	Quilograma	2,45	(ABOISSA, 2013)
Glicerol 96% de pureza	Tonelada	2.100,00	(LOPES, 2011)
Hidróxido de Sódio	Tonelada	990,00	(SANTANA, 2008)
Ácido Sulfúrico	Tonelada	119,40	(WEST <i>et al.</i> , 2008)
Biodiesel	Litro	2,236	(BOLETIM, 2012b)

Tabela 4.13- Custo base das Utilidades Industriais

Descrição	Custo	Referência
Água de refrigeração	R\$ 0,052/m ³	SEIDER, 2004
Vapor baixa pressão	R\$15,56/GJ	LIM <i>et al.</i> , 2009
Vapor alta pressão	R\$19,66/GJ	LIM <i>et al.</i> , 2009
Energia elétrica	R\$ 329,00/MWh	FIRJAN, 2012
Óleo térmico	R\$ 0,8/tonelada	LEE,S., <i>et al.</i> , 2010

*Considerando \$1,00 igual a R\$1,99.

Para estimar o número de engenheiros e operadores que compõem a mão de obra operacional das plantas utilizou-se o Gráfico apresentado no Anexo A, disponível em Peters *et al.* (1991). A Figura 4.4 relaciona a capacidade de produção em (toneladas/dia) e as horas de trabalho empregadas por etapa de processo. Na estimativa de custo realizada neste trabalho considerou-se 8, 9 e 4 etapas de processo na unidade P-01, P-02 e P-03, respectivamente, que corresponde a 40, 45 e 20 funcionários trabalhando 8h por dia, considerando a linha C da Figura 3.5 que equivale a plantas compostas por equipamentos totalmente automatizados.

Neste trabalho considerou-se o salário do engenheiro igual a R\$ 5.598,00 (piso salarial do engenheiro no Brasil), e estimou-se o salário do operador em torno de R\$ 2.000,00. Para computar o custo anual da mão de obra operacional também, se deve considerar as taxas incidentes sobre a folha salarial. As principais taxas vigentes no Brasil estão apresentadas na Tabela 4.14. A soma das taxas consideradas equivale a um adicional de 35% no salário de cada funcionário.

Tabela 4.14 – Principais taxas incidentes sobre a folha de pagamento

Encargos sociais sobre a folha de pagamento	Engenheiro	Operador
Salário (Carga horária de 8h/dia)	R\$ 5.598,00	R\$ 2000,00
INSS (Contribuição à Previdência Social) 20,0%	R\$ 1119,60	R\$ 400,00
Fundo Garantia por Tempo de Serviço (FGTS): 8,0%	R\$ 447,84	R\$ 160,00
Salário-Educação: 2,5%	R\$ 139,95	R\$ 50,00
SENAC/SESC 1,5%	R\$ 83,97	R\$ 30,00
SEBRAE 0,6%	R\$ 33,59	R\$ 12,00
INCRA 0,2%	R\$ 11,20	R\$ 4,00
Risco de Acidente de Trabalho (RAT) 2,0%	R\$ 111,96	R\$ 60,00
Total mensal/funcionário	R\$ 7.546,00	R\$ 2716,00

Fonte: DELPHIN, 2012

4.2.3 Impostos e Taxas

De acordo com a lei N° 11.116, de 18 de maio de 2005, as taxas referentes ao PIS/PASEP (Programa de Integração Social) e COFINS (Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social) equivalem a 6,15% e 28,32% da receita bruta apurada na comercialização do biodiesel, podendo optar por regime especial com contribuição do PIS e COFINS fixada a R\$ 120,00 e R\$ 553,19 por metros cúbicos do combustível, respectivamente. Enquanto as empresas produtoras de biodiesel que apresentam o Selo Combustível Social têm concessão a alguns benefícios como a redução ou isenção do pagamento das taxas tributárias PIS/PASEP e COFINS. De acordo com o Decreto N° 5297, de 6 de maio de 2004, com a utilização do coeficiente de redução de 0,670, a contribuição do PIS e COFINS fica reduzida a R\$ 39,65 e R\$ 182,55 por metros cúbicos, respectivamente. De acordo com o Decreto N° 6458 de 14 de maio de 2008, os produtores e importadores de Biodiesel serão isentos do pagamento das taxas PIS/PASEP e COFINS quando o biodiesel for produzido a partir de matérias primas oriundo das Regiões Norte, Nordeste e semi-árido, adquiram da agricultura familiar enquadradas no PRONAF (COMUNIDADES, 2012).

Segundo Prates *et al.* (2007), observavam-se grandes diferenças na taxa de tributação (ICMS) paga pelos Estados Brasileiros. Além disso, a tributação do diesel era menor ou igual à do biodiesel em todos os estados. Uma reunião com representantes de todos os estados no Conselho Federal de Política Fazendária (Confaz) fixou a alíquota do ICMS em até 12% em todos os estados, taxa igual ou inferior a tributação sobre o diesel mineral. Neste trabalho considerou-se a regra geral (tributação de R\$ 0,22/litro) e a redução de 69% do PIS/COFINS (R\$ 0,07/litro) para empresas que adquirem o selo social. A Tabela 4.15 disponível em Prates *et al.* (2007) e Leiras (2006) apresenta de forma concisa o regime tributário brasileiro para o biodiesel.

O site da Receita Federal (RECEITA, 2012) informa o seguinte sobre a alíquota IRPJ e adicional:

“A partir do ano-calendário de 1996, as pessoas jurídicas, independentemente da forma de constituição e da natureza da atividade exercida, passaram a pagar o imposto de renda à alíquota de 15% (quinze por cento), incidente sobre a base de cálculo apurada na forma do lucro real, presumido ou arbitrado.

“Sobre a parcela do lucro real, presumido ou arbitrado que exceder o valor resultante da multiplicação de R\$20.000,00 (vinte mil reais) pelo número de meses do respectivo período de apuração, o adicional incidirá à alíquota de 10% (dez por cento) (RIR/1999, art. 542). Aplica-se inclusive na exploração da atividade rural e, também, nas hipóteses de incorporação, fusão e cisão.

Logo no desenvolvimento deste trabalho foi considerado o imposto de renda sobre pessoa jurídica igual a 25% do lucro. Enquanto a contribuição CSLL foi considerada igual a 9% do mesmo.

Tabela 4.15 – Regime tributário do biodiesel no Brasil

Biodiesel					
Tributos Federais	Agricultura familiar no norte, nordeste e semi-árido com mamona e palma	Agricultura familiar	Norte, nordeste e semi-árido com mamona e palma	Regra geral	Diesel
IPi	Alíquota zero	Alíquota zero	Alíquota zero	Alíquota zero	Alíquota zero
Cide	Inexistente	Inexistente	Inexistente	Inexistente	R\$ 0,070
PIS/Cofins	^a R\$ 0,00	^b R\$ 0,07	^c R\$ 0,15	R\$ 0,22	R\$ 0,148
Total	R\$/litro R\$ 0,00	R\$/litro R\$ 0,07	R\$/litro R\$ 0,15	R\$/litro R\$ 0,22	R\$/litro 0,218

Fonte: PRATES *et al.*, 2007; LEIRAS, 2006

^aRedução de 100% em relação à regra geral

^bRedução de 69% em relação à regra geral

^cRedução de 32% em relação a regra geral

4.2.4 Avaliação dos Projetos

A Tabela 4.16 apresenta o capital total investido C_{TI} nos projetos P-01, P-02 e P-03, através do método dos fatores individuais de Guthrie. Embora a unidade de transesterificação supercrítica tenha número reduzido de equipamentos em comparação com a rota alcalina, o custo dos equipamentos para este sistema foi maior que o custo deste parâmetro na rota de transesterificação alcalina. Este fato se deve principalmente às condições adversas de pressão

e temperatura, pelos quais alguns equipamentos estão submetidos, como trocadores de calor e o reator tubular.

Na simulação do processo (P-03) utilizou-se bombas para realizar a pressurização das correntes até 19000 kPa, por este fato o custo destes equipamentos no sistema supercrítico também é maior em comparação ao processo a pressão atmosférica. A coluna de destilação de metanol que apresenta taxa de destilação de metanol igual a 12079 kg/h, decorrente do grande excesso molar de álcool exigido (razão de 42:1), também tem o custo elevado.

Tabela 4.16 – Capital Total Investido (C_{TI}) para o Processo de Produção de Biodiesel

Descrição	(R\$ x 10 ⁻⁶) / Índice CE (2010)		
	P-01	P-02	P-03
<i>Reator (fase éster)</i>	1,63	1,628	2,19
<i>Reator (neutralização)</i>	0,98	0,913	-
<i>Coluna de destilação (recuperação de metanol)</i>	0,44	0,423	0,87
<i>Coluna de destilação (purificação de glicerol)</i>	0,68	0,676	-
<i>Coluna extração Líquido-líquido (lavagem com água)</i>	0,647	0,647	-
<i>Coluna de purificação de biodiesel</i>	1,480	1,44	1,56
<i>Coluna de destilação de ácidos graxos</i>	-	1,607	-
<i>Tanques Flash</i>	0,634	0,499	-
<i>Separadores Horizontais</i>	0,572	0,505	0,381
<i>Trocadores de Calor</i>	0,322	0,315	2,605
<i>Bombas</i>	0,022	0,020	0,396
Custo do Bare-módulo (C_{BM})	7,47	8,72	8,01
Reserva de Contingência e contratos (C_{CF}), % do C_{TM}	1,34	1,57	3,21
Custo Total do módulo $C_{TM}=C_{BM}+C_{CF}$	8,82	10,29	11,22
Custo Área (C_A), 15% de (C_{BM})	1,12	1,31	1,2
Custo do Construções (C_T), 10% do (C_{BM})	0,75	0,87	0,8
Custo Instalações (C_f), 5% do (C_{BM})	0,37	0,44	0,4
Capital Fixo, $C_{FC}=C_{TM}+C_A+C_T+C_f$	10,93	12,91	13,62
Capital de Giro (C_G) 15% C_{FC}	1,66	1,94	2,04
Partida da unidade 10% do capital total depreciável	1,11	1,29	4,09
Royalties 2% do capital total depreciável	0,22	0,26	0,27
Capital Total Investido $C_{CTI}=C_{FC}+C_G$	14,04	16,23	20,03

Fonte: AUTOR, 2013

O capital total investido nesta análise através do método do fator individual de Guthrie foram 14,04, 16,23 e 20,03 milhões de reais, para os processos P-01, P-2 e P-03, respectivamente. Os valores para este mesmo parâmetro utilizando o método percentual disposto em Peters *et al.* (1991) para a faixa máxima percentual foi 14,08, 16,30 e 17,06 para os processos P-01, P-02 e P-03, respectivamente. A Tabela 4.17 apresenta o capital total investido nos projetos pelos métodos pelo percentual. Ambos os métodos foram calculados utilizando como base o custo de aquisição dos equipamentos obtido através das Equações dispostas na Tabela 3.3. Os dados foram muito aproximados para as unidades de transesterifi-

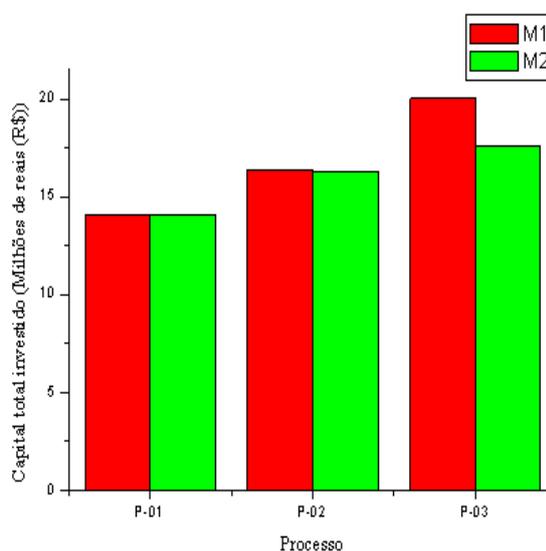


Figura 4.4 – Capital total investido M1-Método dos Fatores Individuais de Guthrie, M2-Método percentual.

Fonte: AUTOR, 2013

cação alcalina, P-01 e P-02, enquanto a unidade supercrítica teve uma diferença de 10,5% utilizando-se os dois métodos.

Esta diferença é obtida porque através do método dos fatores individuais de Guthrie, alguns parâmetros como reserva de contingência e partida da unidade são diferenciados para processos consolidados e processos novos que apresentam maior risco. Enquanto o outro método utiliza a mesma faixa percentual para todos os processos. A Figura 4.4 representa na forma gráfica o capital total investido a partir dos métodos analisados.

O custo de produção anual de biodiesel foi avaliado considerando-se custos diretos de produção, encargos fixos, custos indiretos e despesas gerais. Os custos diretos incluem matéria-prima, utilidades industriais, mão de obra operacional, manutenção e reparo de equipamentos, suprimentos operacionais, dentre outros. Os encargos fixos incluem as taxas locais e seguro. Custos indiretos e despesas gerais estão relacionadas a embalagens e armazenamento da produção e custos administrativos, distribuição e venda, além de pesquisa e desenvolvimento. Embora a depreciação seja uma despesa não desembolsável, ela é inserida no fluxo de caixa para reduzir a taxa tributária sobre o lucro líquido. Estes custos estão representados na Figura 4.18.

Tabela 4.17 - Capital Total investido pelo método percentual disposto em (PETERS *et al.*, 1991)

Custos Diretos (R\$$\times 10^{-6}$)			
Descrição	P-01	P-02	P-03
Aquisição dos Equipamentos	1,84	2,127	2,298
Instalação dos equipamentos	0,73-0,64	0,85-0,74	0,92-0,80
Instrumentação	0,24-0,37	0,28-0,42	0,30-0,46
Tubulações	0,37-0,92	0,42-1,06	0,46-1,15
Instalação elétrica	0,24-0,46	0,28-0,53	0,30-0,57
Prédios (edifícios)	0,37-0,83	0,42-0,96	0,46-1,03
Melhorias na área	0,249-0,234	0,28-0,27	0,30-0,29
Instalação de serviços (utilidades)	0,98-0,92	1,13-1,06	1,23-1,15
Terreno	0,12-0,092	0,14-0,106	0,15-0,11
Custos Indireto (R\$ x 10$^{-6}$)			
Descrição	P-01	P-02	P-03
Engenharia e Supervisão	0,49-0,96	0,57-1,11	0,61-1,2
Despesa com construções	0,49-0,73	0,57-0,85	0,61-0,91
Contratos	0,24-0,28	0,28-0,31	0,30-0,344
Contingência	0,61-0,69	0, 709-0,8	0, 766-0,86
Total (R\$ x 10$^{-6}$)			
<i>Custo Fixo (diretos + indiretos)</i>	12,24-4,59	14,18-5,31	15,32-5,74
<i>Capital de giro (15% dos custos fixos)</i>	1, 837-0, 689	2,13-0,80	2,29-0,86
<i>Capital total investido (C_F+C_G)</i>	14,08-5,28	16,30-6,11	17,06-6,6

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.18 – Custo total de Produção (anual)

Descrição	(R\$ x 10 ⁶)		
<i>Custos diretos de produção</i>	P-01	P-02	P-03
Óleo de soja refinado	168,9	0,00	0,00
Óleo residual	0,00	83,5	83,5
Metanol	6,5	6,2	5,6
Catalisador	0,125	0,116	0,0
Vapor saturado de baixa pressão	2,4	2	4,7
Vapor saturado de alta pressão	3,5	4,5	3,4
Óleo de aquecimento	0,36	0,29	0,89
Eletricidade	0,001	0,0027	0,64
Água de refrigeração	0,047	0,046	0,16
Resíduos	0,011	0,01	0,00
Mão-de-obra operacional	2,0	2,3	1,1
Testes Laboratoriais	0,3	0,345	0,165
Trabalho de supervisão e escritório	0,3	0,345	0,165
Manutenção e Reparos	0,66	0,77	0,82
Suprimentos Operacionais	0,099	0,116	0,122
Patentes e Royalties	6,55	3,27	3,32
Subtotal A	191,8	103,85	104,58
Depreciação	1,105	1,29	1,36
<i>Encargos Fixos</i>			
Taxas locais	0,165	0,193	0,204
Seguro	0,055	0,064	0,204
Subtotal B	0,221	0,257	0,408
<i>Custos indiretos</i>			
Outras despesas, embalagens e armazenamento	1,598	1,844	1,150

<i>Subtotal C</i>	1,598	1,844	1,150
<i>Despesas Gerais</i>			
Custos administrativos	0,399	0,46	0,287
Distribuição e venda	21,84	11,03	11,08
Pesquisa e Desenvolvimento	10,92	5,51	5,54
<i>Subtotal D</i>	33,17	17,00	16,9
<i>Custo Total de Produção A+B+C+D</i>	226,97	124,25	124,41
Crédito de Glicerina	8,5	8,13	13,6
Crédito de ácido graxo	0,00	5,8	0,00
Custo total de manufatura	218,47	110,32	110,81
Receita proveniente da venda de Biodiesel	154,7	147,3	155,5
PIS/COFINS	14,9	14,2	15,1
ICMS	18,54	17,424	18,66
LAIR	-97,23	5,10	10,93
IRPJ	-	1,27	2,73
CSLL	-	0,46	0,98
Lucro líquido Anual Após impostos	Negativo	3,37	7,21

Fonte: AUTOR, 2013

A análise do custo de produção anual de biodiesel, Tabela 4.18, foi realizada com dados obtidos na literatura e através de cotação direta com vendedores. O preço do óleo residual e do óleo de soja refinado foi considerado igual a R\$ 1,20/litro e R\$ 2,40/litro, respectivamente, enquanto o preço do biodiesel foi estimado em R\$ 2,236/litro. O custo da glicerina com pureza de até 90% foi considerado, neste trabalho, igual a R\$ 1,30/kg e da glicerina com pureza de 96% igual a R\$ 2,10/kg. O preço do ácido graxo destilado de soja foi estimado em R\$ 1,50/kg. O custo de resíduos sólidos foi estimado em 0,04R\$/lb (SEIDER, 2004).

O ICMS - Imposto sobre a circulação de mercadorias e serviços é equivalente a 12% da receita sobre a venda do biodiesel. A taxa referente a contribuições sociais PIS/COFINS, cobrado para empresas produtoras de biodiesel que seguem o regime tributário geral foi considerado igual a R\$ 0,22/litro de biodiesel vendido. O IPI - Imposto sobre produtos

industrializados foi considerado zero. Segundo Sarmiento (2010) o LAIR- Lucro antes do imposto de renda é a base de cálculo do IRPJ- Imposto de renda para pessoa Jurídica e do CSLL- Contribuição social. Quando o LAIR é negativo, caso da unidade P-01, não há incidência sobre o lucro, logo o IRPJ e CSLL não são considerados na unidade P-01. Para os projetos P-02 e P-03 as taxas referentes a CSLL e IRPJ foram considerados 9% e 25% do LAIR, respectivamente.

O maior custo total de produção entre os processos analisados foi 226,94 milhões de reais por ano para o processo P-01. Em seguida tem-se 124,28 e 124,41 milhões para os processo P-02 e P-03 respectivamente. Os custos de manufatura, custos diretos de produção e despesas gerais também foram significativamente maiores para o processo P-01, enquanto os custos indiretos, relacionados ao custo de mão de obra, foram mais representativos no processo P-02. Os encargos fixos são maiores no processo P-03 devido principalmente a maior taxa de seguro correspondente a 1,5% do capital fixo. A Figura 4.5, demonstra os custos de produção anual de biodiesel para os três projetos analisados. A Figura 4.6 apresenta, em termos percentuais, a contribuição de cada variável na composição do custo de manufatura em cada projeto.

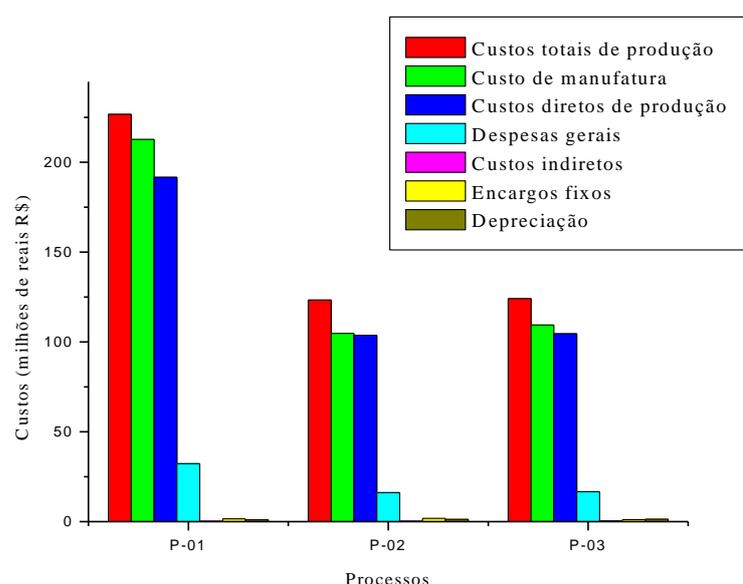
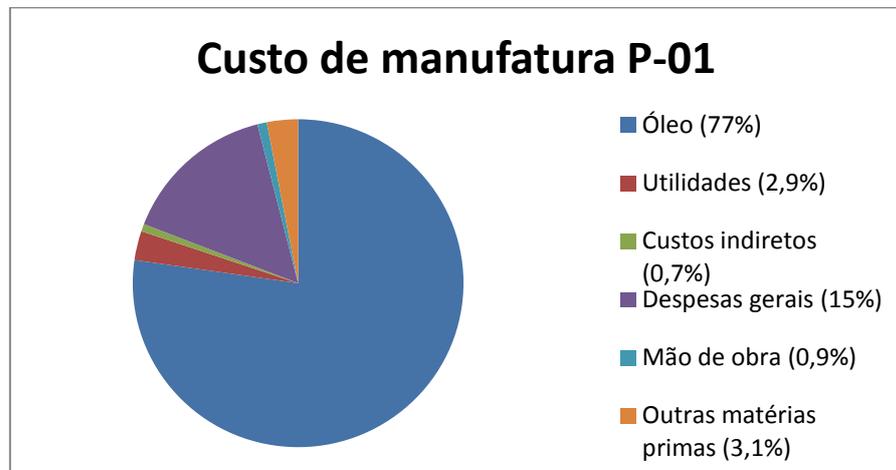
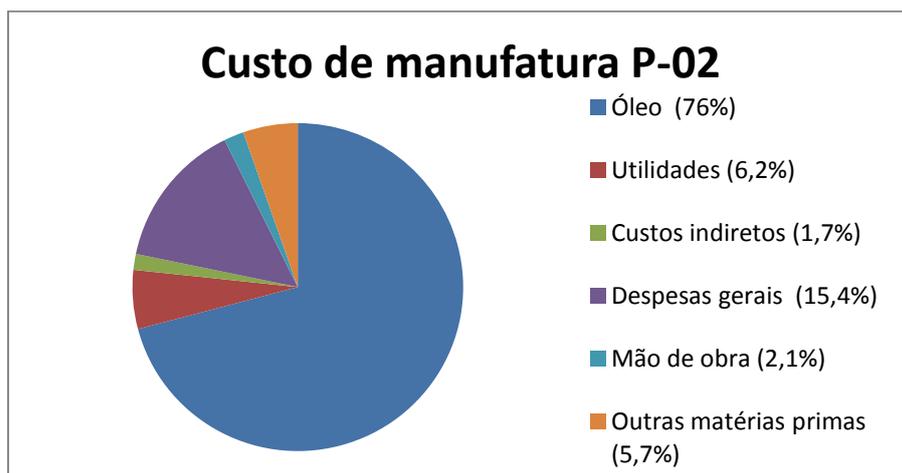


Figura 4.5 – Custos de produção - Custos totais de produção, custo de manufatura, custos diretos de produção e despesas gerais, encargos fixos, custos indiretos e depreciação.

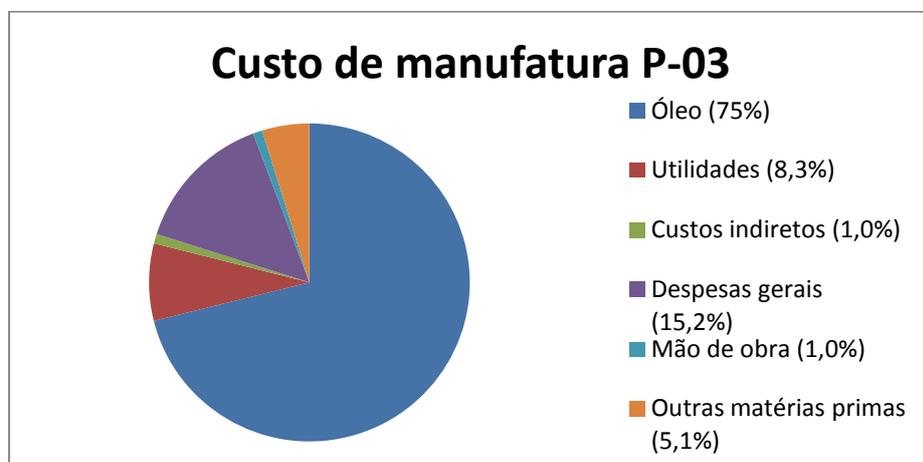
Fonte: AUTOR, 2013



(a)



(b)



(c)

Figura 4.6 – Composição do custo de manufatura em termos percentuais (a) unidade P-01, (b) unidade P-02 e (c) unidade P-03.

Fonte: AUTOR, 2013

O óleo de soja refinado representa a grande quantia de 77% dos custos totais de manufatura no projeto P-01 e o óleo residual representa 76 e 75% para os processos P-02 e P-03, respectivamente. A variável utilidade industrial é mais representativa no projeto P-03 correspondendo a 8,3% do custo de manufatura e o custo de mão de obra equivale a 2,1% no processo P-02. Outras variáveis analisadas foram custos indiretos, despesas gerais, mão de obra e outras matérias primas. Estes dados revelam que a redução dos custos de produção de biodiesel será realmente significativa com a diminuição do preço do óleo adquirido pelas usinas.

4.2.5 Índices de rentabilidade

Alguns métodos básicos de se medir a rentabilidade de um investimento é a taxa de retorno do investimento e o período de retorno. Segundo Seider (2004) o estes índices podem ser obtidos a partir das relações apresentadas (1) e (2):

- (1) Retorno do investimento = Lucro líquido anual após impostos/Capital total investido.
- (2) Período de retorno do investimento = Capital total depreciável/(lucro líquido anual após impostos+ depreciação)

Alguns indicadores econômicos, que consideram o valor do dinheiro no tempo, utilizados no estudo de viabilidade econômica são a taxa interna de retorno (TIR) e o valor presente líquido (VPL). Segundo Sarmiento (2010), o valor presente líquido é dado pela soma algébrica dos fluxos de caixa líquidos atualizados pela taxa de desconto, Eq. 4.7. Enquanto a TIR é a taxa que reduz o VPL a zero. Um projeto é considerado viável se o VPL é positivo, por outro lado o VPL negativo indica que o projeto deve ser rejeitado pois o investimento não será atrativo. Se a TIR for maior que a taxa mínima de atratividade o projeto é rentável. Neste trabalho o cálculo da TIR e do VPL foram realizados a partir da ferramenta computacional (Excel).

$$VPL = C_0 + \sum_{i=1}^T \frac{(C_i)}{(i+r)^i} \quad (\text{Eq 4.7})$$

Onde:

C_0 =Fluxo de caixa no período 0

C_i =Fluxo de caixa no período i

r =Taxa de desconto ou taxa de atratividade

As considerações realizadas para o cálculo da TIR e VPL foram as seguintes:

- Taxa de desconto foi fixada em 15%;
- Vida útil do projeto 15 anos (Período 0 a 15 anos);
- Os três primeiros anos foram considerados o tempo em que a planta estava em estágio de construção, portanto não houve receita;
- O capital investido no período 0 foi equivalente a 1/3 do capital fixo total. O capital de giro e partida da unidade foram computados no fluxo de caixa a partir do 2^a período quando a planta esta pronta para o *start-up*;
- A partir do quarto período a planta funciona com 100% da sua capacidade de produção.

Os índices econômicos calculados com os dados obtidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 4.19. O valor presente líquido positivo, obtido nos projetos P-02 e P-03, mostra que esses projetos são viáveis. Outra observação importante é que a TIR, 22 e 33%, (obtida nos projetos P-02 e P-03, respectivamente) é maior que a taxa de desconto (fixada em 15%), ou seja, a taxa de juros que corresponde ao valor mínimo que o investidor espera obter através do investimento realizado.

A TIR não pode ser utilizada para avaliar projetos com fluxo de caixa negativo, caso da unidade P-01. Analisando o VPL e a TIR observamos que o projeto P-03 seria o mais favorável visto que este projeto apresenta o maior VPL. Outros índices calculados, que não consideram o valor do dinheiro no tempo, foram o retorno do investimento (RI) e o período de retorno do investimento. O maior retorno, 36%, é proveniente da unidade P-03. O segundo investimento mais rentável, 20%, seria o projeto P-02. O retorno do investimento foi negativo para o processo de transesterificação alcalina convencional. O período de retorno do investimento realizado neste trabalho foi 2,8 e 1,6 anos para os processos P-02 e P-03.

Assim como no trabalho de Zhang *et al.* (2003), o custo de produção ou ponto de equilíbrio (*break-even price*) foi dado como o preço do biodiesel que iguala a receita proveniente das vendas ao custo total de manufatura. Desta forma o custo de produção calculado no presente trabalho seria definido como o valor mínimo de venda do produto de modo que a empresa não teria lucro nem prejuízo. O custo de produção do biodiesel obtido neste trabalho foi R\$ 3,58/kg para a unidade P-01 e R\$1,81/kg e R\$1,82/kg para as unidades P-02 e P-03, respectivamente. A Figura 4.7 apresenta a taxa de retorno do investimento e o custo de produção do biodiesel.

Tabela 4.19 – Indicadores de viabilidade econômica calculados para os dados da Tabela 4.18.

Índice	P-01	P-02	P-03
Retorno do investimento (RI), %	(negativo)	20	36
Período de retorno do capital	(negativo)	2,82	1,59
*VPL (R\$ milhões)	(negativo)	5,37	19,41
*TIR (Taxa interna de retorno), %	-	22	33
Custo de Produção (R\$/kg)	3,58	1,81	1,82

Fonte: AUTOR, 2013

*Calculado para 15 anos de vida útil do projeto.

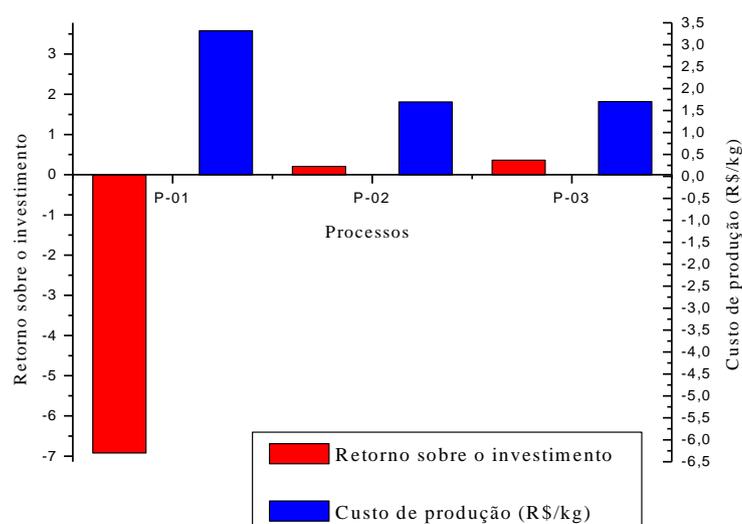


Figura 4.7 – Taxa de retorno e custo de produção

Fonte: AUTOR, 2013

Desta forma, levando em consideração que a maioria das usinas no Brasil são projetadas para a rota de transesterificação alcalina, sugeri-se que a situação de algumas usinas inoperantes no Brasil esta relacionada ao elevado custo de produção do biodiesel e ao retorno negativo do investimento quando se utilizada o óleo de soja refinado como matéria-prima. O custo de produção do biodiesel a 3,58 R\$/kg, é bastante superior ao preço de comercialização do diesel no Brasil que é cerca de 1,985 R\$/kg segundo Santana (2008). De acordo com Leoneti (2012) o biodiesel tem em média um preço 49% maior que o preço do óleo diesel e subsídios são necessários para que o produto a torne-se competitivo. O preço do biodiesel é 1,5 a 3 vezes superior ao preço do diesel fossil (YAAKOB *et al.*, 2013).

O alto custo de produção do biodiesel pela rota de transesterificação alcalina esta vinculado, principalmente, ao elevado custo de aquisição do óleo de soja, que corresponde a 77% dos custos totais de manufatura e é considerada na atualidade a única fonte de matéria-prima no Brasil com disponibilidade suficiente para suprir a capacidade de produção de biodiesel exigida no País. Por outro lado, deve-se salientar que a rota de produção de biodiesel via transesterificação alcalina com uso do óleo vegetal refinado tem enfoque social e vem beneficiando pequenos agricultores através de programas do governo Federal como o PRONAF. Santana 2008 sugere que as usinas podem reduzir o custo de aquisição do óleo vegetal através da compra direta de sementes, grãos e bagas ao invés do óleo já extraído. A venda de co-produtos como glicerol, ácidos graxos, farelo, tortas, dentre outros, também é um ponto fundamental para manter viável e sustentável a cadeia produtiva do biodiesel.

A procura por novas fontes de matérias-primas residuais abundantes, com menor valor de mercado, visto que são matérias de qualidade inferior, e com disponibilidade suficiente para atingir e manter a meta de produção de biodiesel no Brasil é de extrema importância. Dentre os projetos para processar o óleo residual, analisados neste trabalho, a rota de transesterificação supercrítica se mostrou como o projeto mais rentável economicamente. A rota de transesterificação alcalina utilizando a etapa de refino do óleo através da destilação dos ácidos graxos livres, seria o segundo melhor investimento, porém deve-se considerar que a grande maioria das usinas do Brasil são projetadas para rota de transesterificação alcalina com uso de metanol e estas usinas já existentes podem ser submetidas a adaptações para processar óleo residual.

Para promover o uso do óleo residual e fortalecer o sistema de coleta e armazenamento do óleo, e continuar utilizando a cadeia produtiva do biodiesel como promotor da inclusão social, seria importante a ampliação do selo combustível social a empresas produtoras de biodiesel utilizando como insumo o óleo residual proveniente de cooperativas de catadores de óleo.

4.2.6 Análise de sensibilidade

A partir da análise de sensibilidade pode-se analisar como uma modificação de uma das variáveis de projeto afeta nos seus resultados finais. Assim, pode-se determinar quais elementos devem ser estudados mais profundamente (BUARQUE,1984).

Analisou-se a influência do preço do biodiesel, glicerol, metanol, óleo virgem, óleo residual, ácido graxo e mão de obra nos três projetos analisados. As variáveis mais influentes sobre a taxa de retorno do investimento foram, para os três projetos, o preço do biodiesel, do óleo e do glicerol. A análise de sensibilidade esta apresentada nas Tabela 4.20 a 4.22.

Calculou-se a variação na taxa de retorno entre a regra geral (tributação sobre PIS e COFINS igual a R\$ 0,22/litro de biodiesel) e a redução de 69% e 100% sobre estas tributações, atribuídas a empresas que adquirem o selo social. Uma variação de 10,5 e 15,3%, respectivamente, sobre a taxa de retorno do investimento foi verificada, porém a rentabilidade do processo continuaria negativa.

Tabela 4.20 – Análise de sensibilidade unidade P-01

Fator	Variação	Efeito RI (%)
Preço do Óleo vegetal	Redução 20% no preço do produto	42%
Preço do Biodiesel	Redução 20% no preço do produto	28%
Preço da Glicerina	Redução 20% no preço do produto	1,7%
Preço do Metanol	Redução 20% no preço do produto	1,5%
Mão-de-obra	Aumento de 20% nos salários	1,0%
Impostos (Regra geral)	Impostos (Isenção de 69% PIS/COFINS)	10,5%
Imposto (Regra geral)	Imposto (Isenção de 100% PIS/COFINS)	15,3%

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.21 – Análise de sensibilidade unidade P-02

Fator	Variação	Efeito RI (%)
Preço do Biodiesel	Redução 20% no preço do produto	410%
Preço do Óleo residual	Redução 20% no preço do produto	520%
Preço da Glicerina	Redução 20% no preço do produto	33%
Preço do Ácido graxo	Redução 20% no preço do produto	23%
Preço do Metanol	Redução 20% no preço do produto	30%
Mão-de-obra	Aumento de 20% nos salários	25%

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.22 – Análise de sensibilidade unidade P-03

Fator	Variação	Efeito RI (%)
Preço do Biodiesel	Redução 20% no preço do produto	186%
Preço do Óleo residual	Redução 20% no preço do produto	250%
Preço da Glicerina	Redução 20% no preço do produto	25%
Preço do Metanol	Redução 20% no preço do produto	12,5%
Mão-de-obra	Aumento de 20% nos salários	5,5%

Fonte: AUTOR, 2013

As Tabelas 4.23 a 4.28 apresentam o retorno do investimento, VPL e TIR considerando a variação de -50% e +50% do valor de aquisição do biodiesel, e do óleo, para os três processos analisados, considerando fixos os demais dados utilizados como base para realizar a análise de custo do biodiesel no presente trabalho. Na Tabela 4.23 observa-se que o VPL continuaria negativo na unidade P-01 (considerando a tributação geral), mesmo com uma diminuição de 40% no valor comercial do óleo de soja. Nas Tabelas 4.24 e 4.25 observa-se que a variação de +10% no preço de aquisição do óleo residual adquirido pelas usinas tornaria o VPL (Valor Presente Líquido) negativo para a unidade P-02 e P-03. Analisando a Tabela 4.26 vemos que mesmo com um aumento de 50% no preço do biodiesel o retorno do investimento na unidade P-01 continuaria negativo. Nas Tabelas 4.27 e 4.28 notamos que uma redução de 10% no preço do biodiesel tornaria negativo o retorno do investimento nas unidades P-01 e P-02.

Tabela 4.23- Variação no preço do óleo de soja (P-01)

Variação no preço do óleo de soja (%) na unidade P-01	Retorno do investimento (%)	VPL (R\$ x 10⁻⁶)	TIR (%)
+50	-14,25	-852,59	-
+40	-12,79	-765,63	-
+30	-11,32	-678,66	-
+20	-9,85	-591,66	-
+10	-8,39	-504,74	-
0	-6,92	-417,73	-
-10	-5,45	-330,84	-
-20	-3,99	-243,84	-
-30	-2,52	-156,91	-
-40	-1,06	-69,94	-
-50	0,409	16,98	36

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.24 - Variação no preço do óleo residual (P-02)

Variação no preço do óleo residual (%) na unidade P-02	Retorno do investimento (%)	VPL (R\$ x 10⁻⁶)	TIR (%)
+50	-1,84	-136,13	-
+40	-1,43	-107,76	-
+30	-1,02	-79,39	-
+20	-0,61	-51,02	-
+10	-0,20	-22,64	-
0	0,20	5,74	22
-10	0,61	34,11	48
-20	1,02	62,48	67
-30	1,43	90,82	83
-40	1,84	119,32	96
-50	2,25	147,60	108

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.25 - Variação no preço do óleo residual (P-03)

Variação no preço do óleo residual (%) na unidade P-03	Retorno do investimento (%)	VPL (R\$ x 10⁻⁶)	TIR (%)
+50	-1,33	-123,28	-
+40	-0,98	-94,07	-
+30	-0,64	- 65,65	-
+20	-0,31	- 37,32	-
+10	0,02	-8,95	2
0	0,36	19,41	33
-10	0,69	47,78	53
-20	1,03	76,15	69
-30	1,37	104,52	83
-40	1,70	132,89	95
-50	2,03	161,26	106

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.26 - Variação no preço do biodiesel (P-01)

Variação no preço do biodiesel (%) na unidade (P-01)	Retorno do investimento (%)	VPL (R\$ x 10⁻⁶)	TIR (%)
+50	-2,08	-130,36	-
+40	-3,05	- 187,86	-
+30	-4,02	-245,35	-
+20	-4,98	- 302,81	-
+10	-5,95	- 360,29	-
0	-6,92	- 417,73	-
-10	-7,89	- 475,23	-
-20	-8,90	- 534,88	-
-30	-9,83	- 590,27	-
-40	-10,80	- 647,65	-
-50	-11,77	- 705,12	-

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.27 - Variação no preço do biodiesel (P-02)

Variação no preço do biodiesel (%) na unidade (P-02)	Retorno do investimento (%)	VPL (R\$ x 10⁻⁶)	TIR (%)
+50	2,81	186,31	123
+40	2,29	150,19	109
+30	1,77	114,04	94
+20	1,25	77,95	76
+10	0,73	41,84	53,6
0	0,20	5,72	22
-10	-0,32	-30,39	-
-20	-0,84	-66,48	-
-30	-1,36	-102,63	-
-40	-1,88	-138,74	-
-50	-2,40	-174,86	-

Fonte: AUTOR, 2013

Tabela 4.28 - Variação no preço do biodiesel (P-03)

Variação no preço do biodiesel (P-03)	Retorno do investimento (%)	VPL (R\$ x 10⁻⁶)	TIR (%)
+50	2,62	210,07	123
+40	2,16	171,94	110
+30	1,71	133,82	96
+20	1,26	95,69	79
+10	0,81	57,56	59
0	0,36	19,44	33
-10	-0,09	-18,69	-
-20	-0,54	-56,82	-
-30	-0,99	-94,94	-
-40	-1,44	-133,07	-
-50	-1,89	-171,20	-

Fonte: AUTOR, 2013

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Através da análise dos índices financeiros obtido no desenvolvimento deste trabalho, observamos que o projeto mais rentável economicamente seria a rota de transesterificação supercrítica (retorno do investimento 36%, período de retorno 1,59 anos, VPL R\$ 19,41 milhões, TIR 33%). O segundo melhor investimento seria a rota de transesterificação alcalina utilizando óleo residual (retorno do investimento 20%, período de retorno 2,82 anos, VPL R\$ 5,37 milhões, TIR 22%). A rota de transesterificação alcalina com uso do óleo de soja refinado seria inviável economicamente, pois este projeto apresentou fluxo de caixa negativo e todos os índices financeiros encontrados foram negativos. Através da análise de sensibilidade pode-se observar que as variáveis mais influentes na rentabilidade dos três projetos analisados são o preço do óleo (refinado ou residual), do glicerol e do biodiesel. A maior contribuição em termos percentuais em relação ao custo total de manufatura nos três projetos é proveniente do custo do óleo, chegando a 77% dos custos desta variável no processo P-01.

A rota de transesterificação alcalina utilizando a unidade de purificação do óleo residual através da destilação dos ácidos graxos livres, se mostrou uma boa alternativa, pois, considerando que a grande maioria das usinas do Brasil são projetadas para rota de transesterificação alcalina com uso de metanol, estas unidades podem ser submetidas a adaptações para processar óleo residual.

Desta forma, embora a soja seja considerada a única fonte com capacidade suficiente para suprir a demanda de matéria graxa na produção de biodiesel no país, o elevado custo atual do óleo torna o processo inviável economicamente o que reflete o quadro das usinas inoperantes no país. O desafio é encontrar novas fontes de matérias-primas residuais abundantes, com disponibilidade suficiente para atingir a meta de produção de biodiesel em 2013 com a inclusão do B5 e valor de mercado viável para a produção de biodiesel. Sabe-se que o uso do óleo residual ainda é limitado em escala industrial devido principalmente a deficiência no estágio de armazenamento e coleta. Para promover o uso do óleo residual e fortalecer o sistema de coleta e armazenamento do óleo, utilizando a cadeia produtiva do biodiesel como promotor da inclusão social seria importante a ampliação do selo combustível social a empresas produtoras de biodiesel utilizando como insumo o óleo residual proveniente de cooperativas de catadores de óleo.

REFERÊNCIAS

- ALENEZI, R., LEEKE, G. A., WINTERBOTTOM, J. M., SANTOS, R.C. D., KHAN, A. R., **Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production.** *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 1055–1059.
- ANDRADE, E. F., **Equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de etila (biodiesel) + etanol (+ cloreto de sódio).** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba 2010.
- APOSTOLAKOU, A. A., KOOKOS, I. K., MARAZIOTI, C., ANGELOPOULOS, K. C., **Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils.** *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1023–1031.
- ARAÚJO, V. K. W. S., HAMACHER, S., SCAVARDA, L. F., **Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils.** *Bioresource Technology* 101 (2010) 4415–4422.
- ATADASHI, I. M., AROUA, M. K., AZIZ, A. A., **High quality biodiesel and its diesel engine application: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 1999–2008.
- ATADASHI, I. M., AROUA, M. K., AZIZ, A. A., **Biodiesel separation and purification: A review.** *Renewable Energy* 36 (2011) 437e 443
- BONI, L. A. B., **Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel.** Universidade Luterana do Brasil. Programa de pós-graduação em engenharia: energia, ambiente e materiais. Mestrado profissional. Canoas, 2008.
- BUARQUE, C., **Avaliação Econômica de Projetos.** Editora Campus. 1984.
- BUENO, L. S. R., **Estudo da Influência da Composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do Biodiesel.** Dissertação de Mestrado. Centro de ciências exatas e Tecnológicas da Pontifícia Universidade Católica do Paraná. 2007.
- CANDEIA, R. A., **Biodiesel de soja: Síntese, Degradação e misturas binárias.** Tese de doutorado. Universidade Federal da Paraíba. 2008.
- CARDOSO, A. L., **Estudo Cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisados por ácidos de Lewis e de Bronsted para a Produção de Biodiesel.** Dissertação de Mestrado. Viçosa, Minas Gerais. 2008.
- CASTELLANELLI, C. A., **Estudo da Viabilidade da Produção do Biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na Cidade de Santa Maria – RS.** Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Rio Grande do Sul.

CAZZONATTO, A. C., ROCANCOURT, R. O., **Reutilização de Óleo Vegetal Residual na Produção de Biodiesel**. Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Sousa. Faculdade de Tecnologia de Piracicaba, 2011.

CHAVES, A. T. C. A., **Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Etilico do Óleo de Girassol (*hellianthus annus*) Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)**. Dissertação de Mestrado. João Pessoa, 2008.

CHOI, C., KIM, J., JEONG, C., KIM, H., YOO, K., **Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical methanol**. *J. of Supercritical Fluids* 58 (2011) 365– 370.

COELHO, R. A., **Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários Envolvendo Ésteres Etilicos do Biodiesel (glicerol ou água) + etanol: dados experimentais e modelagem termodinâmica**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

COSTENARO, H. S., **Hidrólise ácida e retirada de sais da glicerina bruta proveniente da Produção de Biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2009.

COULSON & RICHARDSON'S. **Chemical Engineering**. Department of Chemical and Biological Process Engineering University of Wales Swansea. 3^o ed. Vol. 6., 1999.

CHRISTOFF P., **Produção de Biodiesel a Partir do Óleo Residual de Fritura Comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC. Instituto de Engenharia do Paraná – IEP. Dissertação de Mestrado. Curitiba, 2006.

DIB, F. H., **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto gerador**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. São Paulo, 2010.

FAZAL, M. A., **Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1314–1324.

FERREIRA, C. V., **Otimização do Processo de Produção do óleo de mamona**. Dissertação de Mestrado. Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

FRANÇA, B. B., **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona +glicerina+álcool**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008.

GARCÍA, M., GONZALO, A., SÁNCHEZ, J. L., ARAUZO, J., PEÑA, J., A., **Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends**. *Bioresource Technology* 101 (2010) 4431–4439

GARCEZ, C. A. G., VIANNA, J. N. S., **Brazilian Biodiesel Policy: Social and environmental considerations of sustainability**. *Energy* 34 (2009) 645–654

GLISIC, S., MONTOYA, O., ORLOVIC, A., SKALA, D., 2007. **Vapor–liquid equilibria of triglycerides–methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical con-ditions of methanol.** J. Serb. Chem. Soc. 72, 13–27.

GRANGEIRO, R. V. T., **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel.** Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

HAMA, S., TAMALAMPUDI, S., YOSHIDA, A., TAMADANI, N., KURATANI, N., NODA, H., FUKUDA, H., KONDO, A., **Process engineering and optimization of glycerol separation in a packed-bed reactor for enzymatic biodiesel production.** Bioresource Technology. 2011.

HEGEL, P., ANDREATTA, A., PEREDA, S., BOTTINI, S., BRIGNOLE, E. A., **High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents.** Fluid Phase Equilibria 266 (2008) 31–37

JOELIANINGSIH, Hitoshi MAEDA, Shoji HAGIWARA, Hiroshi NABETANI*, Yasuyuki SAGARA, Tatang H. SOERAWIDJAYA, Armansyah H. Tambunan, Kamaruddin ABDULLAH., **Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: A kinetic study.** Renewable Energy 33 (2008) 1629–1636.

YAAKOB, Z., MOHAMMADA, M., ALHERBAWI, M., ALAM, Z., SOPIAN, K., **Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 18 (2013) 184–193.

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 50 (2007) 442–458.

KIWJAROUN, C., TUBTIMDEE, C., PIUMSOMBOON, P., **LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods.** Journal of Cleaner Production 17 (2009) 143–153

KRAUSE, L. C., **Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal.** Tese de Doutorado. UFRGS. Porto Alegre, 2008

KURAMOCHI, H., MAEDA. K., KATO, S., OSAKO, M., NAKAMURA, K., SAKAI, S. **Application of UNIFAC models for prediction of vapor–liquid and liquid–liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel.** Fuel 88 (2009) 1472–1477.

KUSDIANA, D., SAKA, S., **Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol** Fuel 80 (2001) 693–698.

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

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 (2011), doi:10.1016/j.cherd.2011.05.011

LEE S, J. L., **Process simulation, economic analysis and synthesis of biodiesel from waste vegetable oil using supercritical methanol**. Tese de Mestrado. B.Eng., Korea University. 2010.

LEIRAS, A., **A cadeia produtiva do Biodiesel: uma avaliação econômica para o caso da Bahia**. Pontífca Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, 2006.

LEONETI, A. B., LEONETI V. A., OLIVEIRA, S. V. W. B., **Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol**. Renewable Energy 45 (2012) 138e145

LIM, Y., LEE, H., LEE, Y., HAN, C., **Desing and economic analysis of the process for biodiesel fuel production from transesterificated rapeseed oil using supercritical methanol**. Industrial and Engineering chemistry Research. 2009. 48(11) 5370-5378.

LOPES, A. N., CECHINEL, C. A., WENTZ, A. P., **Co-produto do biodiesel – Novas aplicações para glicerina**. Diálogos & Ciência – Revista da Faculdade de Tecnologia e Ciências – Rede de Ensino FTC. ISSN 1678-0493, Ano 9, n. 27, set. 2011. www.ftc.br/dialogos.

MARTIN HAJEK, FRANTIŠEK SKOPAL. **Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production**. Bioresource Technology 101 (2010) 3242–3245

MATTOS, E. E., FALCO, R., **Bombas Industriais**. 2ª edição, Editora Interciência, 1998.

MOECKE, E. H. S., WERNER, S. M., GELSLEICHTER, Y. A., AVILA, A. F. A., SILVEIRA, T. C., **Produção de biodiesel a partir do óleo de fritura usado e o empoderamento da comunidade**. R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 1, n.1, p. 33-40, abr./set. 2012.

MORAES, D. C., **Síntese de Biodiesel Etilico de Girassol Utilizando transesterificação Alcalina seguido da Adição on pot de H₂SO₄**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande, 2010.

MORETTO, E., FETT, R., **Óleos e gorduras vegetais (processamento e análises)**. 2º edição revisada. Editora da UFSC. Florianópolis. 1989.

NOUREDDINI, H., ZHU, D., **Kinetics of Transesterificacion of Soybean Oil**. Department of Chemical Engineering, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska 68588-0126. Biocatalysis Articles. 1997.

OLIVEIRA, A. C., **Modelos de Contribuição de Grupos aplicado a reações para a formação de biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 2010.

OLIVEIRA, M. B., BARBEDO, S., SOLETTI, J. I., CARVALHO, S. H. V., QUEIMADA, A. J., COUTINHO, J. A. P., **Liquid-liquid equilibria for the canola oil biodiesel + ethanol + glycerol system**. Fuel 90 (2011) 2738–2745.

OLIVEIRA, A. C., Rosa, M. F., AIRES-BARROS, M. R., CABRAL, J. M. S., **Enzymatic esterification of ethanol and oleic acid — a kinetic study**. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 11 _2001. 999–1005.

OLIVEIRA, M. R., **Obtenção de Biodiesel via Catálise Enzimática e Caracterização Através de Técnicas Cromatográficas e Espectrometria de Infravermelho Associada à Calibração Multivariada**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. 2009.

OLIVEIRA, A. F., SILVA - Jr., D. T., FRANÇA, L. F., CORREA, N. C. F., ARAÚJO, M. E., **Planta para a Produção de Biodiesel Utilizando o Simulador Aspen Hysys**. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos. UFPA. <http://pt.scribd.com/doc/77271356/Planta-Para-A-Producao-De-Biodiesel-Utilizando-O-Simulador-Aspen-Hysys>

OLIVEIRA, A. C., MOURA, L. F., CARDOSO, D., **Method of contribution of groups to estimate thermodynamic properties of components of biodiesel formation in liquid phase**. Fluid Phase Equilibria. Volume 317. 15 March 2012, Pages 59–64

PADULA, A. D., SANTOS, M. S., FERREIRA, L., BORENSTEIN, **The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects**. Energy Policy 44 (2012) 395–405

PEDERSSETTI, M. M., **Análise dos efeitos da temperatura e pressão na extração supercrítica do óleo essencial de canola com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado**. Toledo Pará, 2008.

PETERS, M. S., TIMMERHAUS, K. D., **Plant Design and economics for chemical engineers**, 4ª edição, 1991.

PISARELLO, M. L., Dalla Costa, B., Querini, M. C. A., **Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials Kinetic studies and analysis of secondary reactions**, Fuel Processing Technology 91 (2010) 1005–1014

PLÁ, J. A., **Perspectivas do Biodiesel no Brasil**. Indic Econ, FEE, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p, 179-190, set, 2002. <http://revistas.fee.tche.br/index.php/indicadores/article/viewFile/1396/1758>

PRATES, C. P., PIEROBON, E. C., COSTA, R. C., **Formação do Mercado de Biodiesel no Brasil**.

- RAMIS, M. E. S., **Reconciliação de Dados Aplicada ao Tratamento de Gás Combustível em Unidades Marítimas de Produção de Petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009.
- RATHMANN, R., SZKLO, A., SCHAEFFER, R., **Targets and results of the Brazilian Biodiesel Incentive Program – Has it reached the Promised Land?** Applied Energy 97 (2012) 91–100
- RIBEIRO, V. E. M., **Simulação do Processo de Purificação de Biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro. 2010.
- RODRIGUÊS, M. L., **Simulação de unidade Piloto Contínua de Produção de Biodiesel Utilizando CHEMCAD**. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- SANTANA, G. C. S., **Simulação e Análise de Custos na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Vegetais**. Universidade Estadual de Campinas, Tese de doutorado, 2008.
- SANTANA, G. C. S., MARTINS, P. F., SILVA, N. L., BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO, R., MACIEL, M. R. W., **Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil**. Chemical Engineering Research and Design 88 (2010) 626–632
- SANTOS, A. M. D., **A evolução dos preços agrícolas e as bolsas de marcadorias e futuros: um estudo para o mercado da soja em grão, farelo e óleo no Brasil (1995-2002)**, 2003. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SANTOS, W. L., **Produção não catalítica de Biodiesel etílico em meio supercrítico contínuo com e sem cossolvente**. Universidade de Tiradentes – UNIT, Dissertação de Mestrado, 2009.
- SARMENTO, P. H. L., **Viabilidade Econômica da Produção de biodiesel na região sudeste do Mato Grosso**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. 2010.
- SAWANGKEAW, R., BUNYAKIA, K., NGAMPRASERTSITH, S., **A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009)** J. of Supercritical Fluids 55 (2010) 1–13.
- SEIDER, W.D., SEADER, J.D., LEWIN, D.R. e WIDAGDO, S. **Product and Process Design Principles**, John Wiley and Sons, 2a Ed., (2004).
- SILVA, G. F., CABRAL, F. A., **Estimativa das Propriedades de Carotenóides por Métodos de Contribuição de Grupos**. Ciência e Tecnologia de Alimentos. Ciênc. Tecnologia de Alimentos. vol. 17 n. 4 Campinas Dec. 1997
- SILVEIRA, B. I., **Produção de Biodiesel. Análise e Projeto de Reatores Químicos**. 1ª edição Maio, 2011.
- SOARES, J., GONÇALVES, A., LOREGIAN, H. B., BRASIL, A. N., NUNES, D. L., **Acidez de óleos e gorduras residuais colhidos nos anos de 2008 e 2009 em Itaúna-Minas**

Gerais. <http://www.enerbio.ind.br/wp-content/uploads/2011/05/567-Acidez-de-Oleos-e-Gordura-Residuais.pdf> .

SOTOFT, L. F., RONG, B. G., CHRISTENSEN, V. K., NORDDAHL, B., **Process simulation and economical evaluation of enzymatic biodiesel production plant.** *Bioresource Technology* 101 (2010) 5266–5274.

TANG, Z., DU, Z., MIN, E., GAO, L., JIANG, T., HAN, B., 2006. **Phase equilibria of methanol-triolein system at elevated temperature and pressure.** *Fluid Phase Equilib.* 239, 8–11.

WEST, A. H., Posarac, D., Ellis, N. **Assessment of biodiesel production process using HYSYS. Plant.** *Bioresource Technology* 99 (2008) 6587–6601.

WUST, E., **Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção De Biodiesel a Partir de Resíduos Gordurosos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Regional de Blumenau. Blumenau, 2004.

VACCARO, G. L. R., POHLMANN, C., LIMA, A. C., SANTOS, M. S., SOUZA, C. B., AZEVEDO, D., **Prospective scenarios for the biodiesel chain of a Brazilian state.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 1263–1272

VALLE, P. W. P. A., **Produção de Biodiesel via transesterificação do óleo de nabo Forrageiro.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2009.

VAN KASTEREN, 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* 50 (2007) 442–458

VILELA, P. S., MOREIRA, A. C. S. D., **O complexo da soja e o Mercado de Energia no Brasil.** Assessoria Técnica ASTEC. FAEMG.

VLYSIDIS A, BINNS, M., WEBB, C., THEODOROPOULOS, C., **A techno-economic analysis of biodiesel biorefineries: Assessment of integrated designs for the co-production of fuels and chemicals,** *Energy* (2011), doi:10.1016/j.energy.2011.04.046.

VUJICIC, Dj., COMIC, D., ZARUBICA, A., MICIC, R., BOSKOVIC, G., **Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst.** *Fuel* 89 (2010) 2054–2061.

Simulação e Análise de um sistema industrial de colunas de destilação de álcool. *Acta Scientiarum. Technology.* Maringá, v. 29, n. 1, p. 23-28, 2007. <http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/81/55>.

ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D, KATES, M., **Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment.** *Bioresource Technology* 89 (2003a) 1–16.

ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D, KATES, M., **Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis.** Bioresource Technology 89 (2003b) 1–16.

ABOISSA Óleos vegetais. Disponível em http://www.aboissa.com.br/produtos/view/494/acido_graxo_destilado_de_soja. Acesso em: 24 de novembro de 2012.

AEAAR Secretaria da Associação dos Engenheiros, Arquitetos e Agrônomos de Rolândia – Paraná. Disponível em http://www.crea-pr.org.br/aec/etica/boletim_TEC_02.pdf. Acesso em: 30 de setembro de 2012.

BIODIESELBR. Disponível em www.biodiesel.gov.br. Acesso em: 16 de Maio de 2012.

BIODIESEL Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Disponível em <http://www.mda.gov.br/portalsaf/arquivos/view/nsmail.pdf>. Acesso em: 16 de Maio de 2012.

BOLETIM mensal dos combustíveis renováveis. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de petróleo, gás natural e combustíveis renováveis. Departamento de combustíveis renováveis. Disponível em http://www.mme.gov.br/spg/galerias/arquivos/publicacoes/boletim_mensal_combustiveis_renovaveis/Boletim_DCR_nx_055_-_agosto_de_2012.pdf. Acesso em: 01 de agosto de 2012a

BOLETIM de Conjuntura energética 1º trimestre 2010. Série estatísticas energéticas. Rio de Janeiro. Julho 2010. Disponível em http://www.epe.gov.br/mercado/Documents/S%C3%A9rie%20Estudos%20de%20Energia/20100809_1.pdf. Acesso em: 24 de junho de 2012b.

COMUNIDADES Disponível em <http://comunidades.mda.gov.br/portalsaf/programas/biodiesel/2290882>. Acesso em: 16 de Maio de 2012.

DELPHIN contabilidade. Encargos Sociais sobre a folha de pagamento. Disponível em <http://www.delphin.com.br/orientacao/66-encargos-sociais-sobre-a-folha-de-pagamento>. Acesso em: 30 de setembro de 2012.

FIRJAN Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro Presidente Eduardo Eugenio Gouvêa Vieira. Estudos para o desenvolvimento do estado do Rio de Janeiro, nº8/Agosto de 2011. Disponível em http://www.google.com.br/#hl=pt-BR&gs_nf=1&pq=custo%20da%20eletricidade%20no%20brasil&cp=26&gs_id=5a&xhr=t&q=custo+da+energia+el%C3%A9trica+no+brasil&pf=p&scient=psy-ab&oq=custo+da+energia+el%C3%A9trica+&gs_l=&pbx=1&bav=on.2,or.r_gc.r_pw.r_qf.&f_p=74fecb7f9bc5291&biw=1366&bih=644 Acesso em: 30 de setembro de 2012.

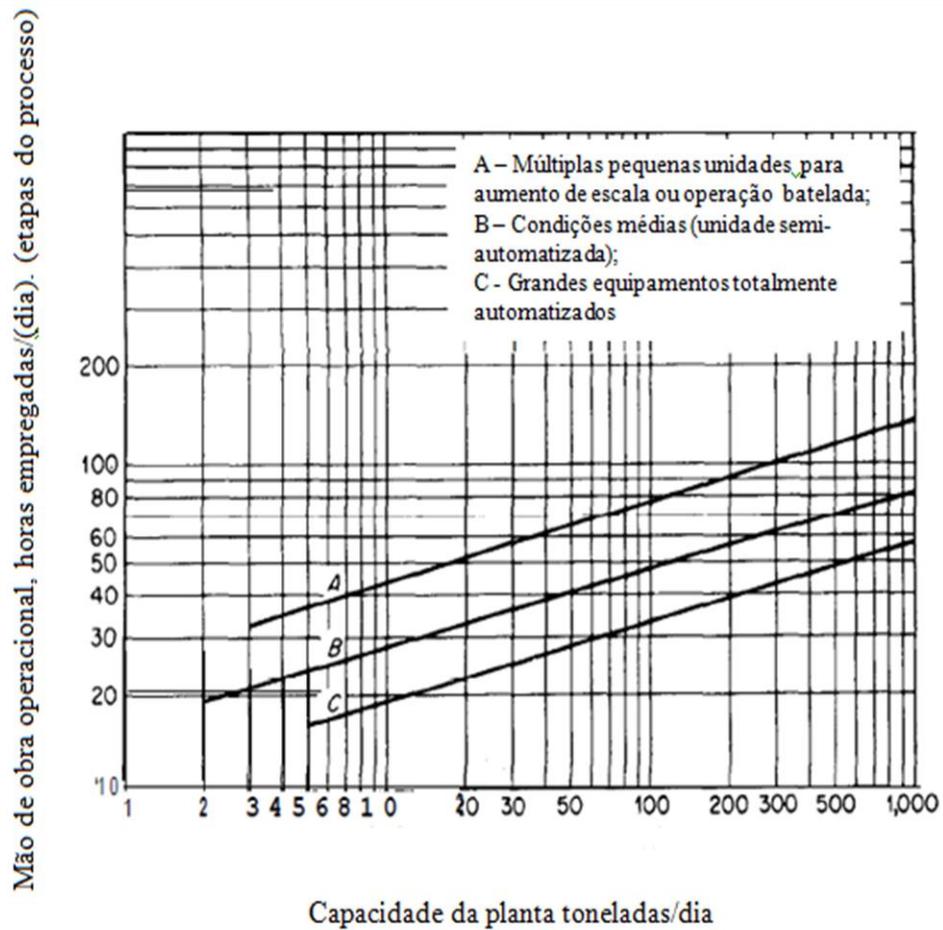
GERADORES de vapor. Disponível em <http://www.fem.unicamp.br/~em672/GERVAP4.pdf>. Acesso em: 30 de setembro de 2012.

GPC Química S. A. Relatório de administração de 31 de dezembro de 2011. Disponível em http://www.jusbrasil.com.br/diarios/36256271/doerj-publicacoes-a-pedido-19-04-2012_pg-19. Acesso em: 4 de agosto de 2012.

RECEITA Federal. Disponível em <http://www.receita.fazenda.gov.br/pessoajuridica/dipj/2005/pergresp2005/pr32a34.htm>. Acesso em: 20 de dezembro de 2012.

SALÁRIO mínimo Brasileiro 2012. Disponível em http://www.portalbrasil.net/salariominimo_2012.htm. Acesso em: 30 de setembro de 2012.

ANEXO A – GRÁFICO UTILIZADO NA ESTIMATIVA DE CUSTO DA MÃO DE OBRA OPERACIONAL



Fonte: PETERS *et al.*, 1991