



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

RAFAELA VAZ PEREIRA DA SILVA

AVALIAÇÃO TÉCNICA, ECONÔMICA E AMBIENTAL
DE BIORREFINARIAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL
E COPRODUTOS VIA TRANSESTERIFICAÇÃO DE
ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL



SALVADOR
2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

Mestrado em Engenharia Industrial

Rafaela Vaz Pereira da Silva

**AVALIAÇÃO TÉCNICA, ECONÔMICA E AMBIENTAL DE
BIORREFINARIAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E
COPRODUTOS VIA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE
FRITURA RESIDUAL**

Salvador

2018

Rafaela Vaz Pereira da Silva

**AVALIAÇÃO TÉCNICA, ECONÔMICA E AMBIENTAL DE BIORREFINARIAS
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E COPRODUTOS VIA
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial, da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientadores: Karen Valverde Pontes

Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

Salvador

2018

Vaz Pereira da Silva, Rafaela

Avaliação técnica, econômica e ambiental de biorrefinarias para produção de biodiesel e coprodutos via transesterificação de óleo de fritura residual. / Rafaela Vaz Pereira da Silva. – Salvador, 2018.

94 f.

Orientadora: Karen Valverde Pontes.

Co-orientador: Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial) -- Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, 2018.

1. Biodiesel. 2. Óleo de Fritura Residual. 3. Ácido succínico. 4. Simulação. 5. Análise de Ciclo de Vida. I. Valverde Pontes, Karen. II. Beisl Vieira de Melo, Silvio Alexandre. III. Título.

**"AVALIAÇÃO TÉCNICA, ECONÔMICA E AMBIENTAL DE
BIORREFINARIAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E COPRODUTOS
VIA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL."**

RAFAELA VAZ PEREIRA DA SILVA

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Profª. Drª. Karen Valverde Pontes Karen Pontes
Doutora em Engenharia Química, pela Universidade Estadual de Campinas,
Brasil, e pela Universidade RWTH-Aachen, Alemanha, 2008.

Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo Silvio Vieira de Melo
Doutor em Engenharia Química, pela Universidade Federal do Rio de
Janeiro, Brasil, 1997.

Profª. Drª. Carine Tondo Alves Carine Tondo Alves
Doutora em Engenharia Industrial, pela Universidade Federal da Bahia, Brasil,
2012.

Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa F. L. P.
Doutor em Engenharia Química, pela Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Brasil, e pela Universidade de Lyngby, Dinamarca, 1992.

Agradecimentos

Depois de quase quatro anos nessa luta para ampliar os meus conhecimentos, tentando conciliar o emprego na indústria do petróleo com os estudos acadêmicos no PEI, sinto muito orgulho de ter finalmente chegado até o fim. Contudo, essa não é uma vitória só minha, mas também de todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho, por isso gostaria de registrar à minha sincera gratidão:

Aos meus orientadores, Prof^a Karen Valverde Pontes e Prof. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo, pelos direcionamentos que contribuíram imensamente para a qualidade deste trabalho, pela paciência e, principalmente, por acreditarem que eu seria capaz, apesar das dificuldades.

Ao Prof. Thomas A. Adams da McMaster University, que agregou um grande valor ao meu Intercâmbio Acadêmico no Canadá pelo programa Ciências sem Fronteiras, e que foi a principal fonte de inspiração para escolha do tema e do escopo dessa dissertação.

À Universidade Federal da Bahia e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial pela oportunidade.

Ao meu gerente na Petróleo Brasileiro S. A., engenheiro Alberto Sérgio Gomes dos Santos, pelo apoio, confiança e flexibilidade ao aceitar a proposta de me conceder alguns dias úteis para que eu pudesse me dedicar a esta dissertação.

Aos meus amigos e familiares pela compreensão às minhas ausências em eventos e comemorações. Em especial à minha prima Cecília Vaz, que sempre esteve por perto para me animar e fazer rir quando o cansaço e o desânimo dominavam.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe Hipólita Vaz e ao meu esposo Douglas Trindade, cujos amor e apoio me estimulam a ir cada vez mais longe e a nunca desistir!

Resumo da Dissertação apresentada ao PEI/UFBA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

Avaliação técnica, econômica e ambiental de biorrefinarias para produção de biodiesel e coprodutos via transesterificação de óleo de fritura residual.

Rafaela Vaz Pereira da Silva

Dezembro/2018

Orientadores: Prof^ª: Karen V. Pontes

Prof: Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

Programa: Engenharia Industrial

O biodiesel tem se mostrado uma alternativa promissora ao diesel derivado do petróleo, mas o aumento mundial da sua demanda pode gerar um excedente de glicerol. Uma forma de evitar a geração desse excedente, que pode comprometer a indústria de biocombustíveis, é a conversão do glicerol em produtos de maior demanda, como o etanol, o hidrogênio e o ácido succínico, por exemplo. Outro fato importante a ser considerado sobre o atual cenário de produção do biodiesel é que a maioria das usinas existentes utiliza óleos vegetais virgens como matéria-prima, competindo por terras aráveis com a indústria de alimentos. Portanto, usinas de biodiesel que utilizam matéria-prima não alimentar, como o óleo de fritura residual, são uma opção interessante para a produção do biodiesel. Por ser um combustível oriundo de fontes renováveis, espera-se que o impacto ambiental associado à produção do biodiesel seja menor do que a produção do diesel. Essa hipótese pode ser confirmada ou não através de uma Análise de Ciclo de Vida desses produtos. Este trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade econômica e ambiental de biorrefinarias que utilizam óleo de fritura residual como matéria-prima. Para tanto, foram simuladas quatro rotas de produção via catálise homogênea ácida ou básica, sendo duas delas coprodutoras de glicerol e as demais coprodutoras de ácido succínico. Para realização do estudo de viabilidade econômica, os indicadores econômicos foram calculados para plantas com capacidade de processamento 8.200 t de óleo por ano e com vida útil de 20 anos. No estudo de viabilidade ambiental utilizou-se a abordagem *Gate-to-Gate* e o método ReCiPe 2008 para determinar os impactos ambientais das rotas consideradas. Os resultados indicaram que a via que utiliza catalisador alcalino e que converte o glicerol em ácido succínico mostrou-se a mais vantajosa do ponto de vista econômico, pois apresentou maior VPL e menor tempo de retorno. Já a rota que apresentou menor impacto ambiental foi a que utiliza catalisador ácido e coproduz glicerol.

Abstract of Dissertation presented to PEI/UFBA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

Technical, economic and environmental evaluation of bio-refineries for the production of biodiesel and co-products via transesterification of residual frying oil.

Rafaela Vaz Pereira da Silva

December/2018

Advisors: Prof^a: Karen V. Pontes

Prof: Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

Program: Industrial Engineering

Biodiesel has been shown to be a promising alternative to petroleum-based diesel, but its increasing global demand may generate a surplus of glycerol. One way of avoiding the generation of this surplus, which may compromise the biofuel industry, is the conversion of glycerol into products of higher demand, such as ethanol, hydrogen and succinic acid. Another important fact to be considered about the current biodiesel production scenario is that most existing plants use virgin vegetable oils as raw material, competing for arable land with the food industry. Therefore, biodiesel plants that use non-food raw materials, such as residual frying oil, are an interesting option for the production of biodiesel. Because it is a fuel derived from renewable sources, the environmental impact associated with biodiesel production is expected to be lower than diesel production. This hypothesis can be confirmed or not through a Life Cycle Analysis of these products. This work aims to evaluate the economic and environmental viability of bio-refineries that use residual frying oil as raw material. For this, four production routes were simulated through acid or basic homogeneous catalysis, two of which were glycerol co-producers and the other succinic acid co-producers. To carry out the economic feasibility study, the economic indicators were calculated for plants with processing capacity of 8,200 tons of oil per year and with a useful life of 20 years. In the environmental feasibility study, the *Gate-to-Gate* approach and the ReCiPe 2008 method were used to determine the environmental impacts of the routes considered. The results indicated that the route using alkaline catalyst and converting glycerol to succinic acid proved to be the most economically advantageous, since it presented higher NPV and lower return time. The route that presented less environmental impact was the one that uses acid catalyst and coproduces glycerol.

Sumário

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I.1. Introdução	1
I.2. Contribuições do trabalho	3
I.3. Objetivos do trabalho	4
I.3.1. Objetivo Geral:	4
I.3.2. Objetivos Específicos:	5
I.4. Estrutura da dissertação	5
 CAPÍTULO II- REVISÃO DA LITERATURA	 7
II.1. Introdução	7
II.2. Tecnologias de Produção	7
II.3. Matérias-Primas	9
II.4. Biorrefinaria integrada	14
II.5. Avaliação técnica	16
II.6. Avaliação econômica	17
II.7. Avaliação ambiental	20
II.8. Conclusão	22
 CAPÍTULO III- MATERIAIS E MÉTODOS	 25
III.1. Introdução	25
III.2. Descrição do processo e modelagem	25
III.2.1. Premissas	25
III.2.2. Etapas do processo	26
III.2.3. Fluxograma de processo	27
III.2.4. Pré-tratamento dos ácidos graxos livres	27
III.2.5. Reação de transesterificação	30
III.2.6. Conversão do glicerol em ácido succínico	32
III.3. Avaliação técnica	32
III.4. Estudo de viabilidade econômica	40
III.5. Estudo de viabilidade ambiental	43

III.6. Conclusão	51
CAPÍTULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
IV.1. Introdução	53
IV.2. Resultados da avaliação técnica	53
IV.3. Resultados da avaliação econômica	59
IV.4. Resultados da avaliação ambiental	65
IV.5. Conclusão	70
CAPÍTULO V- CONCLUSÕES E SUGESTÕES	73
V.1. Conclusões	73
V.2. Sugestões	74
Referências Bibliográficas	77
Apêndice I – Caracterização das Correntes de Processo	85
Apêndice II – Especificações dos Equipamentos	91

Lista de Figuras

Figura 1 - Comparação de estruturas comuns ao diesel (hexadecano, a) e ao biodiesel (palmitato de etila, b). Fonte: Young, 2015.....	2
Figura 2 - Matérias-Primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil em julho de 2018. Fonte: ANP,2018.....	10
Figura 3 - Reação de transesterificação (a) e reação de esterificação (b)	12
Figura 4 - Reação de saponificação de ácidos graxos.....	13
Figura 5 - Estrutura e derivados químicos do ácido succínico.	15
Figura 6 - Abordagens da análise de ciclo de vida.....	22
Figura 7 - Diagrama de blocos do processo.....	26
Figura 8 - Fluxograma Geral de Processo. Seções: pré-tratamento (em vermelho), transesterificação (em amarelo) e produção de ácido succínico (em verde).	28
Figura 9 – Fluxograma de Processo da seção de pré-tratamento.....	29
Figura 10 - Fluxograma de Processo da seção de transesterificação.....	33
Figura 11 - Fluxograma de Processo da seção de produção de ácido succínico	34
Figura 12 – Estrutura molecular da água	36
Figura 13 – Estrutura molecular do metanol.....	36
Figura 14 – Estrutura molecular do glicerol	37
Figura 15 – Estrutura molecular da trioleína.....	37
Figura 16 – Estrutura molecular do oleato de metila.....	37
Figura 17 - Relações entre o inventário de ciclo de vida (esquerda), os indicadores de médio prazo (azul) e os indicadores de longo prazo (amarelo, verde e vermelho) do método ReCiPe.	47
Figura 18 - Envoltória de ACV para as plantas de produção de biodiesel.....	48
Figura 19 - Validação dos modelos termodinâmicos a 41,54 kPa (esquerda) e a 95,3 kPa (direita) para o par água-glicerol. Fonte: Soujanya et al. (2010)	54
Figura 20 - Validação dos modelos termodinâmicos a 353 K (acima), a 373 K (meio) e a 393 K (abaixo) para a mistura ternária glicerol-metanol-biodiesel para as fases aquosa (esquerda) e oleosa (direita). Fonte: Veneral et al. (2013)	55
Figura 21 - Fluxos de caixa líquidos.	60

Figura 22 - Sensibilidade do VLP aos preços do glicerol e do ácido succínico	63
Figura 23 - Sensibilidade do VLP ao preço do óleo de fritura residual	63
Figura 24 - Sensibilidade do VLP ao preço do metanol	64
Figura 25 - Sensibilidade do VLP ao valor total do investimento	64
Figura 26 - Impacto ambiental de médio prazo: Mudança climática.....	67
Figura 27 - Impacto ambiental de médio prazo: Ecotoxicidade da água doce, Toxicidade humana, Formação de oxidação fotoquímica, Acidificação terrestre e formação de material particulado.	68
Figura 28 - Impacto ambiental de médio prazo: Ecotoxicidade terrestre, Ecotoxicidade marinha e Eutrofização marinha.	68
Figura 29 - Impacto ambiental de longo prazo para as plantas de biodiesel.....	69

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Referências de estudos de viabilidade para produção de Biodiesel	17
Tabela 2 - Referências de Processo	27
Tabela 3 - Utilização de utilidades de Processo	39
Tabela 4 - Preços das Utilidades	39
Tabela 5 - Preços das matérias-primas e produtos	41
Tabela 6 - Categorias de impacto ambiental incluídas no método <i>Cumulative Energy Demand</i>	44
Tabela 7 - Indicadores de impacto ambiental incluídos no método de Escassez Ecológica	45
Tabela 8 - Indicadores de impacto ambiental incluídos no método Eco-Indicador 99..	46
Tabela 9 - Indicadores impacto ambiental de médio prazo incluídos no método ReCiPe 2008	49
Tabela 10 – Inventários de Ciclo de Vida <i>Cradle-to-Gate</i> da produção de água de resfriamento e de água de refrigeração por 1 MJ de potencial de resfriamento.....	51
Tabela 11 – Parâmetros binários a_{ij} do modelo NRTL estimados pelo método UNIFAC	54
Tabela 12 - Parâmetros binários d_{ij} do modelo UNIQUAC estimados pelo método UNIFAC.....	54
Tabela 13 - Desvios dos modelos termodinâmicos em relação aos dados experimentais de fração molar da água nas fases líquida e vapor do sistema água-glicerol	56
Tabela 14 - Desvios dos modelos termodinâmicos em relação aos dados experimentais de fração molar do metanol e glicerol na fase aquosa e do metanol e biodiesel na fase oleosa do sistema glicerol-metanol-biodiesel.....	56
Tabela 15 - Principais correntes de processo	57
Tabela 16 - Uso de utilidades	58
Tabela 17 - Investimento estimado das rotas estudadas.....	59
Tabela 18 - Receitas operacionais das rotas estudadas	59
Tabela 19 - Custos operacionais das rotas estudadas.....	59
Tabela 20 - Indicadores econômicos	61

Tabela 21 - Inventário de correntes elementares das rotas de produção de biodiesel para 1 t de óleo de fritura residual processado	66
Tabela 22 – RAG: Rota Ácido-Glicerol	85
Tabela 23 - RAA: Rota Ácido-Ácido succínico	86
Tabela 24 – RBG: Rota Base-Glicerol	87
Tabela 25 - RBA: Rota Base-Ácido succínico.....	89
Tabela 26 – Especificações dos equipamentos utilizados nas rotas de catalisador ácido	91
Tabela 27 - Especificações dos equipamentos utilizados nas rotas de catalisador ácido	92
Tabela 28 - Especificações dos equipamentos utilizados na seção de produção de ácido succínico	93

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1. Introdução

O biodiesel é uma alternativa promissora ao diesel de origem fóssil por várias razões, entre as quais se destacam a diminuição das emissões de monóxido de carbono e material particulado e as emissões quase nulas de enxofre durante a combustão. Além disso, como o biodiesel é produzido principalmente a partir de fontes vegetais, que removem CO₂ da atmosfera durante a fotossíntese, isso compensa as emissões de CO₂ produzidas pela combustão do combustível nos motores e reduz as emissões líquidas de gases de efeito estufa associadas ao ciclo de vida do biodiesel. Apesar das vantagens ambientais, o biodiesel tem alto custo de produção, o que o torna menos atrativo economicamente quando comparado ao diesel. Além disso, existem preocupações relacionadas à produção em larga escala do biodiesel, devido à enorme quantidade de glicerol produzida como subproduto. Há também ponto relacionado à segurança alimentar, que discute o uso de terras férteis para o cultivo de biomassa para conversão em combustíveis ao invés de culturas alimentares. O potencial produtivo e os benefícios ambientais da utilização do biodiesel em substituição ao diesel comum são assuntos de extrema relevância na comunidade científica atual, sendo por isso o tema desse trabalho.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define biodiesel como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” (ANP, 2018). O prefixo “bio” remete à origem biológica e renovável do combustível para diferenciá-lo do caráter não renovável do diesel tradicional de origem fóssil (Zhang et al., 2003a). Já o sufixo “diesel” se refere ao fato de que o mesmo pode ser utilizado em motores de Ciclo Diesel, puro ou em misturas com o diesel tradicional. Adotou-se mundialmente a nomenclatura “BX” para designar a porcentagem de biodiesel na mistura com o diesel tradicional, onde “X” representa a porcentagem em volume do biodiesel na mistura. O “B” vem da palavra em inglês *blend*, que significa mistura (Young, 2015). A Figura 1 mostra a diferença estrutural entre dois componentes característicos do diesel (hidrocarboneto) e do biodiesel (etil ester), respectivamente.

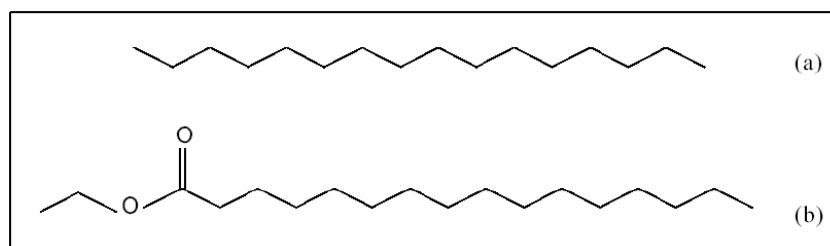


Figura 1 - Comparação de estruturas comuns ao diesel (hexadecano, a) e ao biodiesel (palmitato de etila, b). Fonte: Young, 2015

O biodiesel consiste de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de matérias-primas lipídicas renováveis. Pode ser produzido a partir de qualquer material que contenha ácidos graxos, tais como óleos vegetais, gorduras animais e até mesmo materiais lipídicos extraídos de algas. Outra possibilidade é a utilização do óleo de fritura residual como matéria-prima que, apesar de ter qualidade inferior ao óleo virgem, pode propiciar três grandes benefícios. Primeiro, o óleo de fritura residual é, a princípio, disponível a custo baixo, contanto que haja oferta suficiente nas proximidades, de modo que o custo da logística de fornecimento seja desprezível. Em segundo lugar, uma vez que é derivado da preparação de alimentos e não um óleo vegetal virgem, seu uso não compromete o uso de terras aráveis para o cultivo de alimentos. Em terceiro lugar, ele fornece um meio eficaz para a eliminação de resíduos de restaurantes e da indústria de alimentos, evitando os efeitos negativos nos sistemas de esgoto. Na verdade, as empresas podem ser economicamente incentivadas a eliminar de forma segura o óleo de fritura residual vendendo-o para a produção de biodiesel.

Outro aspecto relevante quando se trata da produção de biocombustíveis, em especial do biodiesel, é o conceito de biorrefinaria integrada. As biorrefinarias ditas tradicionais são aquelas em que o coproduto da produção do biodiesel é o glicerol, obtido juntamente com o biodiesel na reação de transesterificação. Já as biorrefinarias integradas geram coprodutos de maior valor agregado que o glicerol, pois este é convertido em um ou mais produtos de maior demanda e aplicação, a exemplo do ácido succínico, do etanol, da triacetina, entre outros. A seleção dos produtos e das suas respectivas quantidades depende das demandas do mercado, mas, independentemente deste aspecto, as biorrefinarias integradas tendem a ser mais vantajosas quando comparadas com as tradicionais, pois seus subprodutos têm maior valor comercial que o glicerol, o que pode compensar economicamente o déficit gerado pela produção do biodiesel quando comparado ao diesel fóssil.

Uma variedade de rotas de reação pode ser empregada na síntese de biodiesel. As mais usuais são as que utilizam catalisador e geram glicerol como subproduto. Comumente se utiliza um catalisador homogêneo, de caráter alcalino ou ácido, mas também podem ser usados catalisadores heterogêneos (sólidos ou enzimáticos). Alguns trabalhos mais

recentes têm estudado a rota supercrítica, que não necessita de catalisador, apesar de poder utilizá-lo, e que utiliza álcool nas condições supercríticas na reação química. Este trabalho aborda apenas as rotas catalíticas que utilizam catalisador homogêneo.

Para se estudar a viabilidade de implantação e operação de biorrefinarias, sejam elas integradas ou não, devem-se avaliar diversos aspectos, sobretudo os técnicos e econômicos. Muitos estudos realizaram análises técnico-econômicas para diferentes vias de produção a partir de algum óleo vegetal virgem, entretanto, devido às razões supracitadas, é importante avaliar também a viabilidade de diferentes rotas de biodiesel que utilizam matéria-prima não alimentar, a exemplo do óleo de fritura residual. As avaliações técnicas buscam estudar as vantagens, as limitações e a produtividade de cada rota tecnológica. Já as econômicas, visam examinar os custos e a lucratividade de se produzir um determinado produto, dadas as condições de mercado. Contudo, devido à crescente preocupação com o meio ambiente, nota-se que muitos estudos buscam complementar a avaliação de viabilidade de processos considerando também os impactos ambientais gerados na obtenção dos produtos. Desse modo, pode-se aproximar de uma produção dita sustentável, na qual se obtêm produtos competitivos dos pontos de vista econômico e ambiental.

I.2. Contribuições do trabalho

O biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer material que contenha ácidos graxos, como óleos vegetais e gorduras animais. Contudo muitos trabalhos propõem a utilização do óleo de fritura residual como matéria-prima para a produção do biodiesel devido aos benefícios supracitados. É levando em consideração estes benefícios que este trabalho se concentra no uso do óleo de fritura residual como matéria-prima para os processos de produção de biodiesel e para a realização dos estudos de viabilidade técnica, econômica e ambiental.

Entre os trabalhos que utilizam o óleo de fritura residual, poucos realizam um estudo considerando o conceito de biorrefinaria integrada. No presente trabalho, o conceito de biorrefinaria integrada é exemplificado por meio da conversão de glicerol em ácido succínico, um intermediário químico com demanda crescente e aplicação diversa.

Também está presente nesta dissertação a avaliação do impacto ambiental de biorrefinarias. São poucos os trabalhos que englobam esse aspecto na avaliação de viabilidade de processos industriais, especialmente no âmbito da produção de biodiesel em que tipicamente se estuda apenas a viabilidade econômica. Espera-se que os custos de produção do biodiesel, independente da rota de produção, sejam mais elevados que os custos de produção do diesel comum, uma vez que a produção do primeiro envolve o uso de tecnologias e matérias-primas mais caras. Contudo, mesmo que o custo de

produção de biodiesel seja mais elevado do que o diesel, sua produção pode ser economicamente viável porque o biodiesel é um combustível "*verde*" e pode buscar um preço de venda *premium*, ou seja, há um valor no fato de o impacto ambiental do biodiesel ser provavelmente menor do que o do diesel.

Outro fato relevante para a produção de biodiesel no Brasil é o crescente teor obrigatório de biodiesel no óleo diesel comercializado para o consumidor final no país. Desde janeiro de 2005, com o marco regulatório para o biodiesel no Brasil, esse teor vem crescendo de 2% (diesel B2) para 10% em 2018 (diesel B10), com possibilidade de aumento para até 15% nos próximos anos. O Conselho Nacional de Política Energética aprovou o aumento de 8% (valor vigente até março de 2018) para 10% na mistura em dezembro de 2017 (CNPE, 2018), antecipando em um ano o teor de 10% que estava previsto apenas para março de 2019. Segundo nota divulgada pelo Ministério de Minas e Energia em março de 2018, com o B10, a demanda de biodiesel no Brasil cresceu em 1 bilhão de litros somente em 2018 (MME, 2018). Esta iniciativa agrega valor à toda a cadeia produtiva do biodiesel, desde o plantio de oleaginosas e/ou reaproveitamento de óleo de fritura residual, até a obtenção de produtos de maior valor agregado a partir do glicerol.

Neste contexto, o presente trabalho visa avaliar a viabilidade técnica, econômica e ambiental de quatro rotas diferentes que utilizam óleo de fritura residual como matéria-prima para produção de biodiesel. Desta maneira, pretende-se identificar a rota mais competitiva, dos pontos de vista técnico, econômico e ambiental. Busca-se mostrar a oportunidade de se produzir um produto sustentável, mais competitivo economicamente e com menor impacto ambiental. As duas primeiras rotas consideradas utilizam ácido sulfúrico como catalisador para a reação de transesterificação, sendo a primeira uma biorrefinaria tradicional e a segunda uma biorrefinaria integrada coprodutora de ácido succínico. As outras duas rotas são semelhantes às primeiras, contudo utilizam hidróxido de sódio como catalisador para conversão do óleo residual em biodiesel.

I.3. Objetivos do trabalho

I.3.1. Objetivo Geral:

O objetivo geral deste trabalho é comparar a viabilidade técnica, econômica e ambiental de quatro rotas diferentes de produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de fritura residual, via catálise homogênea ácida ou básica, explorando as diferenças entre uma biorrefinaria tradicional e uma biorrefinaria integrada.

1.3.2. Objetivos Específicos:

Para alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Modelar e simular o processo de produção de biodiesel a partir do óleo de fritura residual, utilizando quatro diferentes rotas de transesterificação via catálise homogênea ácida ou básica;
- Determinar os custos de produção e a viabilidade econômica do biodiesel para cada uma das rotas investigadas;
- Avaliar o impacto ambiental das quatro rotas estudadas;
- Analisar comparativamente as quatro rotas, dos pontos de vista técnico, econômico e ambiental, destacando as diferenças entre as abordagens de biorrefinaria tradicional e biorrefinaria integrada.

I.4. Estrutura da dissertação

Este capítulo contextualizou a temática de produção do biodiesel e apresentou as contribuições e objetivos deste trabalho. No **Capítulo II** é apresentada uma revisão da literatura a respeito de estudos de viabilidade técnica, econômica e ambiental de processos de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual, destacando-se aspectos importantes para a compreensão deste trabalho. O **Capítulo III** mostra a descrição do processo de produção de biodiesel pelas rotas aqui consideradas, além das metodologias seguidas para as avaliações técnica, econômica e ambiental. Os resultados da avaliação técnica (modelagem e simulação do processo) e dos estudos de viabilidade econômica e ambiental são apresentados no **Capítulo IV**. Por fim, são apresentadas as conclusões e sugestões deste trabalho no **Capítulo V**.

CAPÍTULO II- REVISÃO DA LITERATURA

II.1. Introdução

Neste capítulo é realizada uma revisão da literatura no que se refere às avaliações de viabilidade técnica, econômica e ambiental de processos de produção de biodiesel por transesterificação de óleo de fritura residual. São abordados os fundamentos da produção de biodiesel, destacando aspectos tais como as tecnologias de produção, as matérias-primas e o conceito de biorrefinaria integrada, conforme mencionado no **Capítulo I**.

II.2. Tecnologias de Produção

Segundo Haas et al. (2006), várias tecnologias podem ser empregadas na síntese de biodiesel utilizando catalisadores homogêneos, heterogêneos (metálico ou enzimáticos), além da tecnologia supercrítica, que utiliza um álcool em condições supercríticas e não necessita de catalisador, apesar do seu uso melhorar a velocidade das reações.

Catalisadores homogêneos podem ser básicos, tais como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), ou ácidos, tais como o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o ácido fosfórico (H₃PO₄). Catalisadores básicos são preferidos em relação aos ácidos porque propiciam maior eficiência catalítica, menor custo e menores temperatura e pressão de reação. Os catalisadores homogêneos são os mais estudados na literatura para simulações de processo (Zhang et al., 2003; Marchetti et al., 2008; Morais et al., 2010; Varanda et al., 2011; Lopes et al., 2013; Rincon et al., 2014; Tasic et al., 2014) e os de maior aplicação industrial, devido ao seu menor custo quando comparados aos das demais tecnologias (Atabani et al., 2012).

Assim como os catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos também são ácidos ou básicos. Segundo Atabani et al. (2012), exemplos de catalisadores heterogêneos incluem o óxido de magnésio (MgO), o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de estrôncio (SrO). Uma razão para se estudar os catalisadores heterogêneos são as suas vantagens em relação aos catalisadores homogêneos: maior pureza do glicerol

produzido e minimização de reações indesejáveis (Jacobson et al., 2008). Contudo, os catalisadores heterogêneos podem não ser práticos em escala industrial, pois alguns podem levar a longos tempos de reação e a alto consumo de energia no processo (Yaakob et al., 2013). É possível encontrar na literatura estudos de caráter experimental ou de modelagem a partir da utilização de catalisadores heterogêneos. Alves et al. (2013) realizaram experimentos da reação de transesterificação de óleo de fritura residual com aluminato de zinco e metanol, obtendo conversões superiores a 95%. Já Tarsic et al. (2014) fizeram uma simulação e uma análise econômica comparando duas rotas produtivas a partir do óleo de girassol: uma com catalisador homogêneo (hidróxido de sódio) e outra com heterogêneo (óxido de magnésio), ambos alcalinos.

De acordo com Yun et al. (2013), a tecnologia enzimática utiliza geralmente lipases como catalisadores para a produção de biodiesel. Nesta rota, a reação é realizada a temperatura e pressão mais baixas, reduzindo o consumo de energia do processo. Algumas lipases utilizadas na produção de biodiesel são: *Candida Antarctica*, *Penicillium expansum*, *Aspergillus oryzae*, *Bacillus subtilis* e *Pseudomonas cepacia* (Yaakob et al., 2013). Alguns estudos buscam modelar a cinética das reações de transesterificação pela rota enzimática, a exemplo de Liu et al. (2010, 2014). Ambos realizaram experimentos com o intuito de estimar os parâmetros cinéticos das reações e validaram os modelos a partir dos dados experimentais. Mas, também é possível encontrar trabalhos que fazem a simulação da produção de biodiesel a partir da rota enzimática. Yun et al. (2013) simulam produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha residual pela tecnologia enzimática e realizam otimização energética, comparando com dados reais. Contudo, a transesterificação catalisada por enzimas ainda não é utilizada em escala industrial por razões como o alto custo das lipases e o longo tempo reacional (Yaakob et al., 2013).

Outra tecnologia também estudada é a supercrítica, na qual é utilizado álcool em condições supercríticas na reação de transesterificação dos ácidos graxos. Este processo tem vantagens em relação ao processo convencional, tais como a não utilização de catalisadores, a separação mais fácil dos produtos, a taxa de reação mais rápida e eliminação de reações indesejadas. Como desvantagens a tecnologia supercrítica apresenta altas temperatura e pressão de reação, grande excesso de metanol e alto consumo de energia (Lim et al., 2009). É possível encontrar na literatura trabalhos que simulam a produção de biodiesel pela tecnologia supercrítica, a exemplo de Lee et al. (2011) e Moraes et al. (2010). Os primeiros utilizaram o óleo de canola como matéria-prima para a produção de biodiesel, já os últimos optaram por avaliar o óleo de fritura residual. Apesar de existirem trabalhos publicados sobre o tema, a tecnologia de produção de biodiesel em meio supercrítico está ainda sem aplicação industrial. A grande maioria dos estudos ainda é feita em escala de bancada, com reatores batelada, e a tecnologia ainda não é adotada industrialmente (Young, 2015).

Alguns autores estudaram e compararam diferentes tecnologias de produção de biodiesel. Marchetti et al. (2008) propuseram um projeto conceitual para três tecnologias diferentes de produção de biodiesel que utilizam óleo de fritura residual como matéria-prima: a primeira com catalisador alcalino homogêneo, a segunda com catalisador ácido homogêneo e a terceira com catalisador heterogêneo. Lee et al. (2011) e Morais et al. (2010) compararam a tecnologia supercrítica com as de catalisador homogêneo. Tasic et al. (2014) simularam e realizaram análise econômica de duas rotas produtivas de biodiesel a partir de catalisadores alcalinos, um homogêneo e outro heterogêneo.

Diversos trabalhos estudam apenas as tecnologias de catalisador homogêneo ácido e básico: Zhang et al. (2003 a) realizaram uma avaliação técnica dos benefícios e limitações dessas tecnologias para a conversão de óleo vegetal virgem ou de óleo de fritura residual em biodiesel; Marchetti et al. (2008) fizeram uma análise econômica comparando as rotas de catalisador homogêneo para a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual; Varanda et al. (2011) fizeram simulação e análises econômica e ambiental da produção de biodiesel a partir de óleo de palma pelas tecnologias de catalisador homogêneo; Lopes et al. (2013) estudaram a viabilidade econômica da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba também pelas tecnologias de catalisador homogêneo e Rincon et al. (2014) comparam, com base em critérios econômicos e ambientais, a produção de biodiesel pelas tecnologias de catalisador homogêneo a partir de matérias-primas distintas, a exemplo do óleo de dendê, do óleo de microalgas e do óleo de fritura residual. Por se tratarem das tecnologias de maior aplicação industrial e por terem maior disponibilidade de dados na literatura, este trabalho trata apenas das tecnologias catalíticas que utilizam catalisador homogêneo ácido ou alcalino. O ácido sulfúrico e o hidróxido de sódio são os catalisadores homogêneos mais comumente utilizados, por isso foram selecionados neste trabalho.

II.3. Matérias-Primas

Como citado no **Capítulo I**, o biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer material que contenha ácidos graxos, tais como óleos vegetais virgens, gorduras animais e óleo de fritura residual. A Figura 2 mostra as matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel em escala industrial, com grande destaque para o óleo de soja.

Alguns óleos vegetais virgens, tais como soja, milho, canola, algodão e girassol, são amplamente discutidos em trabalhos da literatura de avaliação técnica e econômica (Carrareto et al., 2004; Haas et al., 2006; Apostolakou et al., 2009; Lim et al., 2009; Lee et al., 2011; Vlysidis et al., 2011; Tasic et al., 2014) e de estudos de avaliação ambiental (Hu et al., 2008; Brondani et al., 2015; Castanheira et al., 2015). Outros autores relatam

estudos experimentais para a determinação das características desses óleos, mas não realizam a simulação do processamento dessas matérias-primas (Komers et al., 2002; Souza et al., 2014). Também é possível citar outros óleos vegetais virgens menos estudados, mas com interesse crescente nos últimos anos, a exemplo do óleo de dendê (Yee et al., 2009; Varanda et al., 2011), do óleo de mamona (Santana et al., 2010) e do óleo de carnaúba (Lopes et al., 2013). Diversos autores têm explorado também fontes alternativas para a produção de biodiesel, a exemplo do óleo de microalgas (Demirbas e Fatih, 2011; Tabernero et al., 2012; Ponnusamy et al., 2014) e do óleo de fritura residual (Jacobson et al., 2008; Alves et al., 2013; Yun et al., 2013; Liu et al., 2014).

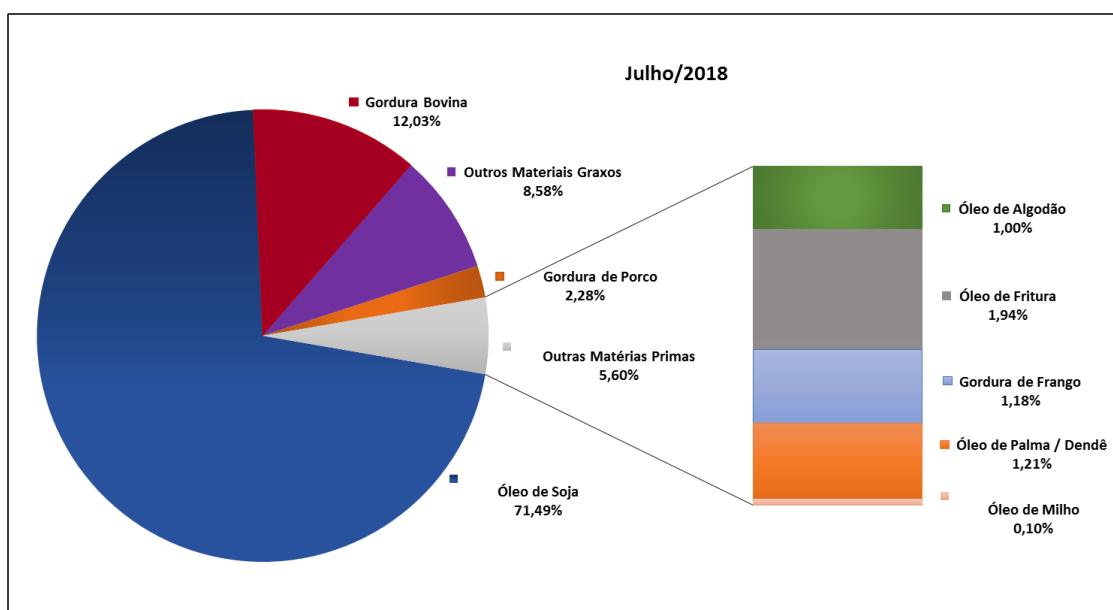


Figura 2 - Matérias-Primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil em julho de 2018. Fonte: ANP, 2018

O óleo extraído das microalgas tem características favoráveis à conversão para biodiesel, contudo um empecilho na utilização deste óleo como matéria-prima na produção de biodiesel é a dificuldade de extração do óleo das algas e a sua consequente obtenção em larga escala. Alguns estudos, como o de Demirbas e Fatih (2011), comparam a quantidade relativa de óleos presentes em diversas espécies de algas com outras plantas. Eles avaliaram diferentes métodos de extração do óleo das algas e discutiram o potencial dessa fonte como matéria-prima para o biodiesel. Outros trabalhos fazem estudos mais profundos, de avaliação econômica e ambiental, por exemplo, Tabernero et al. (2012) discutem todo o processo de produção de biodiesel, desde a obtenção do óleo a partir de microalgas pelo método de extração com CO₂ supercrítico, realizando uma simulação e análise econômica detalhada. Já Ponnusamy et al. (2014) realizam uma análise de ciclo de vida baseada em critérios energéticos e de emissões de CO₂ para o biodiesel produzido a partir do óleo de microalgas.

Também é possível produzir biodiesel a partir do óleo de fritura residual, o qual é assim nomeado por ser proveniente de óleos vegetais virgens, que já foram utilizados para a fritura de alimentos e não têm mais utilidade nas cozinhas. O óleo de fritura residual é basicamente composto por uma porção oleosa, do óleo vegetal que lhe deu origem, e uma porção de ácidos graxos livres, resultado do seu uso como óleo de cozinha. Alguns estudos realizaram procedimentos experimentais com diversos tipos de catalisadores para avaliar a conversão do óleo de fritura residual a biodiesel. Jacobson et al. (2008) e Alves et al. (2013) utilizaram catalisadores heterogêneos, Liu et al. (2014) estudaram um catalisador enzimático e Torres et al. (2013) consideraram um catalisador homogêneo alcalino. É possível encontrar também alguns trabalhos de modelagem da produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual, a exemplo de Zhang et al. (2003a), Marchetti et al. (2008) e Yun et al. (2013). Nos trabalhos de modelagem, a rota tecnológica mais utilizada é a de catalisadores homogêneos, por ser também a mais estudada e mais conhecida para a produção de biodiesel de forma geral. A conversão do óleo de fritura residual a biodiesel pelas tecnologias catalíticas convencionais, que utilizam catalisadores homogêneos ácidos ou alcalinos, se dá a partir das reações com álcoois de cadeia curta, principalmente o álcool metílico (metanol) e o álcool etílico (etanol).

O etanol apresenta algumas vantagens em relação ao metanol, a citar: tem alta produtividade no Brasil, pode ser produzido a partir de uma fonte agrícola renovável (a cana-de-açúcar) e oferece menores riscos operacionais devido à sua baixa toxicidade. O etanol também é mais solúvel em óleo do que o metanol, aumentando a transferência de massa durante a etapa de transesterificação. Outro fato interessante é que o biodiesel produzido a partir do etanol (éster etílico de ácidos graxos, em inglês FAEE: *fatty acid ethyl ester*) possui valores menores de ponto de fluidez do que o produzido com metanol (éster metílico de ácido graxo, em inglês FAME: *fatty acid methyl ester*), o que facilita as operações de transferência do biodiesel (Yaakob et al., 2013).

O metanol pode ser produzido a partir do gás natural, como destilado de pirólise de carvão e como produto de gaseificação de biomassa. Contudo, o metanol é mais barato e mais reativo que o etanol para a produção de biodiesel, sendo assim o álcool preferido em todo o mundo (Young, 2015). De acordo com o banco de dados no Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços (MDIC, 2018) o valor médio do metanol no primeiro semestre de 2018 no Brasil foi de 0,462 US\$/kg contra 0,625 US\$/kg do etanol. Segundo Yaakob et al. (2013), o uso de metanol para a produção de biodiesel é devido ao seu baixo custo e à alta reatividade em comparação com o etanol, o que minimiza o tempo de reação. Torres et al. (2013) também se referiram ao metanol como o álcool mais comumente utilizado na produção do biodiesel, uma vez que a quantidade necessária no processo costuma ser menor, levando a menores custos volumétricos e energéticos. Por ser mais barato e mais comumente utilizado para a produção de biodiesel no mundo, o metanol é o álcool considerado nesta dissertação.

A Figura 3 mostra as principais reações estequiométricas que ocorrem na síntese do biodiesel a partir do óleo de fritura residual, constituído de triglicerídeos e ácidos graxos livres, com metanol. O excesso de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio da reação na direção de formação dos produtos. Na reação de transesterificação (Figura 3.a), o triglicerídeo (ou porção oleosa) reage com o álcool e produz uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol. Já na reação de esterificação (Figura 3.b), os ácidos graxos livres presentes no óleo de fritura residual reagem com o álcool para formar éster (também biodiesel) e água. Apesar de produzirem glicerol como subproduto, as matérias-primas oleosas (triglicerídeos), como os óleos vegetais virgens, são preferíveis, devido ao seu maior rendimento a biodiesel (1:3 molar) do que os ácidos graxos livres (1:1 molar).

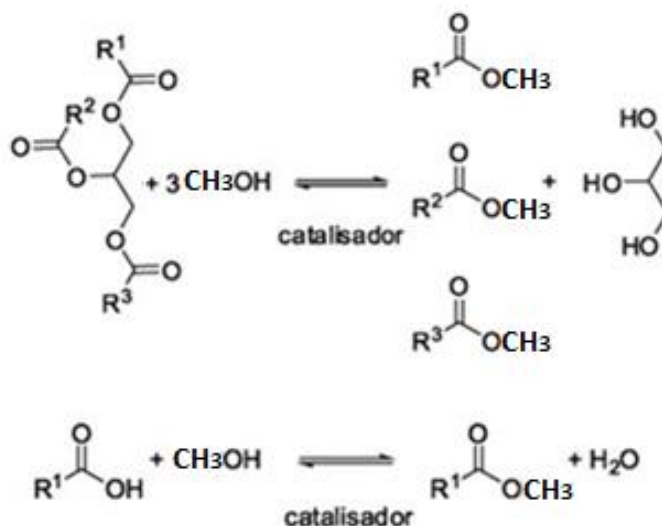


Figura 3 - Reação de transesterificação (a) e reação de esterificação (b)

Um aspecto importante a considerar é que, quando um óleo com teor elevado de ácidos graxos livres é empregado com um catalisador alcalino, a reação de saponificação dos ácidos graxos pode ocorrer simultaneamente com a reação de esterificação. Na reação de saponificação, o catalisador básico reage com os ácidos graxos livres, resultando na formação de sabão, o que consome o catalisador e reduz sua eficiência (Yaakob et al., 2013). A Figura 4 mostra a reação de saponificação de ácidos graxos livres na presença de um catalisador alcalino, formando sabão e água.



Figura 4 - Reação de saponificação de ácidos graxos

De acordo com Zhang et al. (2003a), os catalisadores ácidos podem ser mais adequados para os óleos residuais (com alto teor de ácidos graxos livres) embora a reação seja mais lenta e exija uma quantidade maior de excesso de álcool, uma vez que eles são menos ativos que os catalisadores alcalinos. Segundo Marchetti et al. (2008), para não tornar inviável a utilização de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel a partir do óleo de fritura residual, é necessária uma seção de pré-tratamento antes da etapa principal de reação, processo também conhecido como transesterificação em duas etapas, o qual tem se mostrado eficaz na produção de biodiesel a partir de matérias-primas residuais (Yaakob et al., 2013). Neste processo, catalisadores ácidos e básicos são usados separadamente: o catalisador ácido, geralmente ácido sulfúrico, é usado na primeira etapa (esterificação dos ácidos graxos livres), eliminando a reação de saponificação, enquanto o catalisador básico é usado na segunda etapa de transesterificação dos triglicerídeos.

Uma característica importante dos óleos vegetais virgens, que os diferencia do óleo de cozinha residual, é que se constituem em uma matéria-prima mais pura, ou seja, ricos em lipídios e praticamente isentos de ácidos graxos livres. Com isso, evita-se que o processamento destes óleos necessite de qualquer etapa de pré-tratamento, mesmo com a utilização de um catalisador alcalino. Contudo, o uso de óleos vegetais na produção do biodiesel trouxe à tona uma questão econômica e social, relacionada à segurança alimentar: a competição com os alimentos por terras férteis, ou seja, cultivar espécies que serão utilizadas para conversão em biodiesel é, indiretamente, reduzir a disponibilidade de terras para o cultivo de alimentos.

Pode-se afirmar, então, que o uso de óleo de cozinha residual ao invés de óleos vegetais virgens na produção de biodiesel possui as seguintes vantagens: (1) o óleo de cozinha usado é, em teoria, disponível a custo baixo; (2) como é derivado de resíduos de alimentos, seu uso não compete com a produção de alimentos, e (3) propicia um meio eficaz e sustentável para a eliminação de resíduos de restaurantes e cozinhas industriais. Por isso, o óleo de fritura residual é a matéria-prima considerada neste trabalho para a produção de biodiesel. Uma preocupação da utilização do óleo de fritura residual para a produção de biodiesel é a sua crescente demanda, associada às dificuldades encontradas na sua coleta. Esses problemas têm o tornado o óleo residual cada vez mais caro, o que impacta diretamente nos estudos de viabilidade econômica e ambiental da produção de biodiesel a partir dessa matéria-prima.

II.4. Biorrefinaria integrada

Nas biorrefinarias tradicionais, o glicerol produzido na etapa de transesterificação é comercializado como coproduto da produção do biodiesel. Contudo, alternativamente, o glicerol pode ser convertido em produtos de maior valor agregado, a exemplo do etanol e de ácidos carboxílicos, dentro da própria biorrefinaria. Com isso surgiu o conceito de biorrefinaria integrada, na qual o coproduto da produção do biodiesel é um produto mais nobre que o glicerol.

De acordo com Posada et al. (2012), a conversão do glicerol a produtos de maior valor pode ocorrer através de processos químicos, como oxidação e redução, ou bioquímicos, por meio da sua fermentação por bactérias. Os principais produtos oxigenados do glicerol são a dihidroxiacetona e o ácido oxálico. As reações de oxidação têm sido estudadas através da utilização de catalisadores a base de paládio, platina e ouro. A redução do glicerol gera principalmente propilenoglicol e etilenoglicol. Para as reações de redução, pode-se usar catalisadores a base de cobre, cobalto, molibdênio ou níquel. No caso da conversão bioquímica, diversos produtos podem ser obtidos a depender da espécie do micro-organismo utilizado e das condições operacionais, a citar: ácido láctico, ácido succínico e etanol. Bonet et al. (2009) abordam uma tecnologia diferente para converter o glicerol em um óleo comestível, a triacetina. Eles propõem um processo de transformação de glicerol em triacetina através do uso de ácido acético, sem presença de catalisador, em uma coluna de destilação reativa, o que pode ter altos custos de investimento e operação.

Em alguns países europeus a produção de glicerol aumentou significativamente devido à crescente indústria do biodiesel. Com isso algumas empresas têm encontrado diversos problemas para se livrar do excesso de glicerol, pois os descartes são muito caros. Considerando a crescente necessidade de combustíveis renováveis em todo mundo e a crescente demanda da produção de biodiesel, é possível que este excesso de glicerol se espalhe pelo globo, se tornando um problema ambiental, uma vez que ele não pode ser descartado no ambiente. Silva et al. (2009) afirmam que o glicerol tem sido considerado uma importante matéria-prima para a indústria de fermentação, principalmente na União Europeia. Portanto, uma das promissoras aplicações do glicerol é a sua bioconversão em produtos de alto valor através da fermentação microbiana, uma vez proporciona maiores rendimentos na conversão em produtos fermentados do que os açúcares. As biorrefinarias integradas são de extrema importância para o contexto atual de produção de biodiesel no mundo, pois podem favorecer a viabilidade econômica e ambiental em comparação com as biorrefinarias tradicionais. Primeiro, porque as biorrefinarias integradas convertem o glicerol em produtos de maior valor agregado, aumentando as receitas, e segundo porque podem evitar que um excesso de glicerol, hoje localizado, se espalhe por todo o mundo.

Como discutido na **Seção II.3**, existem diversas fontes de matérias-primas para a produção do biodiesel, entre as quais se destaca o óleo de cozinha residual devido às suas vantagens econômicas e ambientais. Encontram-se na literatura muitos trabalhos que propõem a utilização do óleo de cozinha residual como matéria-prima para a produção do biodiesel (Zhang et al. 2003 b; Marchetti et al., 2008; Moraes, et al., 2010; Yun, et al., 2013; Sajid, et al., 2016), contudo poucos tratam do tema com base no conceito de biorrefinaria integrada. Por outro lado, Posada et al. (2012) avaliam a possibilidade de conversão do glicerol em diferentes produtos de maior valor, independente da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel. Esses autores simulam e fazem a análise econômica de diferentes processos para conversão do glicerol em produtos como a triacetina, o ácido succínico, o hidrogênio e o etanol. Vlysidis et al. (2011) sugerem a conversão do glicerol a ácido succínico, destacando a crescente demanda e versatilidade deste intermediário químico. Eles fazem uma análise técnico-econômica para diferentes cenários de uma planta de produção de biodiesel a partir de óleos virgens, ou seja, o uso de óleo de fritura residual não foi considerado.

Devido à sua estrutura molecular, esquematizada na Figura 5, o ácido succínico pode ser usado como um intermediário químico e ser convertido em 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano, ácido adípico e ésteres alifáticos lineares, entre outros (Silva et al., 2009). Logo, o ácido succínico (ou ácido butanodióico) pode ser utilizado como um “bloco de construção” para uma série de *commodities* e especialidades químicas em indústrias produtoras de alimentos, produtos farmacêuticos, surfactantes e detergentes, ingredientes para estimular o crescimento de plantas e polímeros biodegradáveis como o succinato de polibutirato (PBS) e poliamidas, substituindo insumos petroquímicos atuais (MBI, 2018). Por se tratar de um intermediário químico de grande versatilidade e demanda crescente, o ácido succínico é o composto considerado neste estudo para a conversão do glicerol por meio da fermentação microbiana.

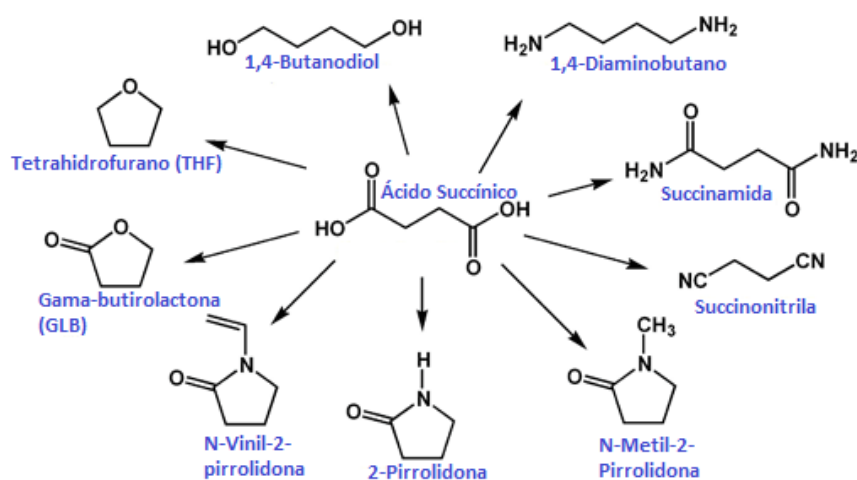


Figura 5 - Estrutura e derivados químicos do ácido succínico.

II.5. Avaliação técnica

Antes de dar início à etapa de avaliação técnica, é essencial selecionar e definir as rotas de processamento a serem estudadas, pois toda a avaliação posterior será feita baseada nos resultados da modelagem e simulação dos processos. Através da simulação dos processos é possível determinar os balanços material e energético das biorrefinarias, cujos resultados são utilizados nas etapas de avaliação econômica e ambiental.

Encontram-se na literatura alguns trabalhos que focam em realizar avaliações técnicas da produção de biodiesel, conforme resume a Tabela 1. Zhang et al. (2003a) avaliam os benefícios e limitações de duas rotas distintas para a produção de biodiesel, uma com catalisador homogêneo ácido e outra com catalisador homogêneo alcalino, a partir de óleos vegetais e residuais. Jacobson et al. (2008) abordam o efeito de alguns parâmetros na reação de transesterificação do óleo de fritura residual usando catalisadores sólidos. Santori et al. (2012) realizam uma análise de sensibilidade de condições operacionais da produção de biodiesel a partir dos óleos de soja, girassol e canola pela rota catalítica homogênea alcalina. Yun et al. (2013) simulam a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual pela rota enzimática e realizam uma otimização energética, comparando diferentes estratégias.

Um ponto importante para o êxito da modelagem dos processos é a escolha do modelo termodinâmico, que a depender do sistema em estudo pode incluir desde equações de estado simples até modelos de coeficiente de atividade complexos, que necessitam de estimação dos parâmetros de interação entre os componentes do sistema. Devem-se avaliar diferentes equações de estado e modelos de coeficiente de atividade, com o intuito de se determinar a abordagem termodinâmica mais adequada para representar o sistema em questão. Foi observado, entretanto, que entre todos os trabalhos revisados (vide Tabela 1), nenhum mostra de maneira detalhada como o modelo termodinâmico foi selecionado nem como foi validado com dados experimentais.

O consumo de utilidades em unidades de processo pode variar bastante a depender dos custos associados à produção ou aquisição das utilidades, bem como das características e demandas energéticas das plantas industriais. Como são muitas as possibilidades, algum critério deve ser definido para determinar quais utilidades serão utilizadas. Em geral se define um critério econômico que busca otimizar o consumo de utilidades numa instalação industrial. Essa otimização pode ser feita por meio da redução no consumo de utilidades em equipamentos de dissipação térmica, de integrações energéticas e da exportação de utilidades geradas no processo, por exemplo. Dos trabalhos consultados e apresentados na Tabela 1, notou-se, contudo, que aqueles associados à modelagem da produção do biodiesel não consideram, ou não mencionam, esse aspecto em suas avaliações, o que, a depender dos resultados, pode levar a uma interpretação equivocada da viabilidade econômica de um determinado processo ou tecnologia.

II.6. Avaliação econômica

Na etapa de avaliação econômica busca-se examinar os custos e a lucratividade dos processos simulados na etapa de avaliação técnica, podendo compará-los do ponto de vista econômico. Os balanços material e energético obtidos a partir da modelagem dos processos são essenciais para a fase de avaliação econômica, pois eles fornecem as quantidades de insumos consumidos e produtos gerados nas unidades de processo.

Tabela 1 - Referências de estudos de viabilidade para produção de Biodiesel

Referência	Matéria-prima	Tecnologia	Biorref. Integrada	Viabil. Técnica	Viabil. Econôm.	Viabil. Ambient.
Komers et al. (2002)	Óleo de canola	Homogênea alcalina	N/A	N/A	N/A	N/A
Zhang et al. (2003 b)	Óleo de frit. Residual e canola	Homogênea alcalina		X	X	
Haas et al. (2006)	Óleo de soja	Homogênea alcalina			X	
Hu et al. (2008)	Óleo de soja	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Jacobson et al. (2008)	Óleo de frit. Residual	Heterogênea ácida	N/A	X	N/A	N/A
Marchetti et al. (2008)	Óleo de frit. Residual	Homogênea alcalina e ácida		X	X	
Apostolakou et al. (2009)	Óleo de canola	Homogênea alcalina		X	X	
Lim et al. (2009)	Óleo de canola	Supercrítica			X	
Yee et al. (2009)	Óleo de dendê	Homogênea alcalina				X
Liu et al. (2010)	Óleo de frit. Residual	Enzimática		X		
Moraes et al. (2010)	Óleo de frit. Residual	Homogênea alcalina, ácida e supercrítica				X
Santana et al. (2010)	Óleo de mamona	Homogênea alcalina			X	
Demirbas e Fatih (2011)	Óleo de microalga	N/A	N/A	X	N/A	N/A
Lee et al. (2011)	Óleo de canola	Homogênea alcalina e supercrítica			X	
Varanda et al. (2011)	Óleo de frit. Residual e palma	Homogênea alcalina e ácida			X	X

Referência	Matéria-prima	Tecnologia	Biorref. Integrada	Viabil. Técnica	Viabil. Econôm.	Viabil. Ambient.
Vlysidis et al. (2011)	Óleo de canola	Homogênea alcalina	X	X	X	
Dufour e Iribarren (2012)	Óleo de frit. Residual	Homogênea alcalina e básica				X
Santori et al. (2012)	Óleo de soja, girassol e canola	Homogênea alcalina		X		
Tabernero et al. (2012)	Óleo de microalga	Homogênea alcalina		X	X	
Alves et al. (2013)	Óleo de frit. Residual	Heterogênea ácida	N/A	N/A	N/A	N/A
Lopes et al. (2013)	Óleo de carnaúba	Homogênea alcalina e enzimática			X	
Torres, et al. (2013)	Óleo de frit. Residual	Homogênea alcalina	N/A	N/A	N/A	N/A
Yun et al. (2013)	Óleo de frit. Residual	Enzimática		X		
Ponnusamy et al. (2014)	Óleo de microalga	Homogênea alcalina				X
Rincon et al. (2014)	Óleo de frit. Residual, dendê e microalga	Homogênea alcalina e ácida			X	X
Souza et al. (2014)	Óleo de algodão	Homogênea alcalina			X	
Tarsic et al. (2014)	Óleo de girassol	Homogênea e heterogênea alcalina			X	
Brondani et al. (2015)	Óleo de soja	Homogênea alcalina				X
Castanheira et al. (2015)	Óleo de soja e de dendê	Homogênea alcalina				X
Sajid et al. (2016)	Óleo de frit. Residual	Homogênea alcalina				X

N/A: Não se aplica.

Para a fase de determinação dos custos dos processos, é necessário conhecer os custos de investimento para a construção das plantas de processamento de óleo de cozinha residual e os seus respectivos custos operacionais. Os custos operacionais são compostos principalmente por: custos das matérias-primas, custos das utilidades e custos com tratamento dos efluentes. Em qualquer planta de processamento, os custos

operacionais podem ser reduzidos através da otimização (minimização) do consumo das utilidades, como apresentado na **Seção II.5**.

A avaliação econômica de plantas produtoras de biodiesel tem sido bastante explorada em trabalhos da literatura, conforme mostra a Tabela 1. Zhang et al. (2003b) e Marchetti et al. (2008) realizaram uma análise econômica da produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual pelas tecnologias de catalisador homogêneo álcali e ácido. Haas et al. (2006) realizaram um trabalho similar, contudo a matéria-prima utilizada foi o óleo de soja. Apostolakou et al. (2009) e Lim et al. (2009) realizaram análise econômica, considerando óleo de canola como matéria-prima e as tecnologias homogênea alcalina e supercrítica, respectivamente. Santana et al. (2010) por sua vez, utilizaram a tradicional rota homogênea alcalina, mas inovaram ao considerar o óleo de mamona para a produção do biodiesel. Outros trabalhos, que consideram a tecnologia homogênea alcalina, realizam avaliação econômica para outras matérias-primas a exemplo do óleo de carnaúba (Lopes et al., 2013), óleo de algodão (Souza et al., 2014), óleo de girassol (Tasic et al., 2014) e óleo de microalgas (Tabernero et al., 2012).

Para avaliar a lucratividade dos processos, é preciso estabelecer o critério econômico de comparação entre as rotas estudadas. O critério mais comumente utilizado na literatura e na avaliação de projeto é o que considera os indicadores econômicos Valor Presente Líquido (VPL), Taxa Interna de Retorno (TIR) e Tempo de Retorno (TR), por serem os indicadores que formam a base da engenharia econômica (Pamplona e Montevechi, 2006).

A determinação destes indicadores, para cada uma das rotas estudadas, é baseada nos valores estimados de custos e receitas, que variam de acordo com a região do planeta em que a planta está instalada. Contudo, por melhor que tenha sido essa previsão, os valores reais podem não ser exatamente iguais àqueles previstos. Por isso, deve-se também realizar uma análise de sensibilidade destes indicadores com relação aos principais dados de entrada, como investimento, custos operacionais e receitas, uma vez que podem também haver incertezas na sua obtenção. Segundo Lee et al. (2010), um aspecto importante da análise de sensibilidade dos indicadores econômicos é sua capacidade de mostrar o peso de cada item no custo final de produção do biodiesel, evidenciando os gargalos da viabilidade econômica do processo. Alguns estudos fazem uma avaliação econômica completa, incluindo a análise de sensibilidade dos indicadores financeiros, a exemplo de Zhang et al. (2003 b), Marchetti et al. (2008), Lee et al. (2011) e Vlysidis et al. (2011).

II.7. Avaliação ambiental

Na etapa de avaliação ambiental, deve-se inicialmente conhecer as vazões e as concentrações dos recursos naturais consumidos e dos poluentes oriundos do processo, ou seja, dos efluentes gasosos, líquidos e sólidos, o que é possível através do resultado das simulações das rotas selecionadas obtidas na etapa de avaliação técnica. Essas quantidades de recursos naturais consumidos e poluentes gerados nos processos são chamados de inventário do ciclo de vida (ICV) da unidade industrial.

Um estudo de viabilidade ambiental busca avaliar os impactos ambientais gerados em um dado processo e pode ser realizado através de uma análise de ciclo de vida (ACV) do produto em questão. A análise do ciclo de vida é uma ferramenta utilizada para analisar quantitativamente os impactos ambientais associados ao ciclo de vida de um produto ou atividade. De acordo com Goedkoop et al. (2013), a aplicação desta ferramenta sofreu grandes mudanças durante a década de 1990. Ela foi desenvolvida inicialmente para comparar alternativas de produtos finais, como vários tipos de embalagem de leite ou fraldas para bebês. No entanto, ela foi rapidamente incorporada em níveis estratégicos mais altos, incluindo a tomada de decisões e a formulação de políticas corporativas. A ACV é usada atualmente para avaliar uma gama de produtos e atividades, desde produção de alimentos até sistemas de energia e alternativas de transporte. Conforme pode ser visto na Tabela 1, na literatura é possível encontrar trabalhos que realizaram este tipo de avaliação para biorrefinarias a partir de óleos vegetais (Hu et al., 2008; Yee et al., 2009; Brondani et al., 2015) e outros que consideraram o óleo de fritura residual como matéria-prima (Morais et al., 2010; Dufour e Iribarren, 2012), contudo nenhum dos trabalhos consultados que abordam biorrefinarias integradas realizou ACV, independente da matéria-prima e da tecnologia utilizada.

Uma análise de ciclo de vida consiste em duas etapas. A primeira é chamada de inventário do ciclo de vida, na qual se determina quantitativamente o ciclo de vida do seu produto. Isto é, nessa etapa se identificam todas as correntes de processo que vêm do meio ambiente ou que vão para o meio ambiente, também chamadas de fluxos elementares, a exemplo de água e ar. A segunda etapa é a de análise do impacto do ciclo de vida, na qual se determina como os fluxos elementares se traduzem em impacto ambiental. Existem diversos métodos que se propõem a relacionar as quantidades e características dos fluxos elementares a indicadores de impacto ambiental. Alguns desses métodos são melhor detalhados no **Capítulo III**.

Antes de escolher qual o método de cálculo dos impactos ambientais a partir dos fluxos elementares gerados pelas plantas industriais, deve-se definir qual a abordagem de ciclo de vida a considerar. Há três abordagens possíveis para realizar uma análise de ciclo de vida de uma planta de processamento: *Gate-to-Gate*, *Cradle-to-Gate* e *Cradle-to-Grave* (Goedkoop et al., 2013). A mais simples delas é a abordagem *Gate-to-Gate* (portão a

portão), em que são avaliados os impactos ambientais gerados no processamento da matéria-prima para a obtenção dos produtos, ou seja, são considerados apenas os impactos gerados dentro da fronteira da unidade de processamento do produto final, que, no caso do biodiesel, seria a biorrefinaria. Aumentando o grau de complexidade, tem-se a abordagem *Cradle-to-Gate* (berço a portão), que contempla desde obtenção das matérias-primas e utilidades importadas pela planta industrial, passando pela estrutura das cadeias de suprimentos desses insumos, até os impactos gerados na obtenção do produto final. Nesse caso, os impactos produzidos pela extração, tratamento, obtenção e transporte das matérias-primas e das utilidades importadas são somados ao impacto gerado pela biorrefinaria. Por fim, a abordagem de maior complexidade e de difícil utilização é a abordagem *Cradle-to-Grave* (berço a túmulo), que engloba desde a obtenção de todos os insumos necessários para a obtenção do produto final até os impactos gerados pela sua utilização e descarte. No caso do biodiesel, seriam consideradas adicionalmente as emissões geradas por sua queima nos motores a diesel.

A Figura 6 resume de maneira ilustrada as três abordagens de ACV. Na literatura encontram-se comumente trabalhos que usam a abordagem *Gate-to-Gate* (Yee et al., 2009, Morais et al., 2010; Dufour e Iribarren, 2012; Iglesias et al., 2012; Ponnusamy et al., 2014; Sajid et al., 2016) e alguns trabalhos que têm considerado a abordagem *Cradle-to-Gate* (Varanda et al., 2011; Brondani et al., 2015). Nenhum dos trabalhos consultados realizou a análise *Cradle-to-Grave*. A presente dissertação adotou a abordagem *Gate-to-Gate* para a avaliação do impacto ambiental das biorrefinarias estudadas por dois motivos: primeiramente porque é a abordagem mais simples para assimilação pela indústria, uma vez que engloba o volume de controle delimitado pelas fronteiras da unidade industrial e, em segundo lugar, devido à dificuldade de obtenção de dados de impacto ambiental para o óleo de fritura residual na literatura, informação necessária para a aplicação da abordagem *Cradle-to-Gate*.

A análise de ciclo de vida de uma unidade industrial é realizada através dos balanços de recursos naturais consumidos e de emissões e poluentes gerados na obtenção dos produtos, com a consequente contabilização dos impactos ambientais correspondentes, a partir de uma dada metodologia. Dois métodos são mundialmente reconhecidos e utilizados em trabalhos da literatura para a determinação de impactos ambientais: o Eco-Indicador 99 e o ReCiPe 2008 (Goedkoop et al., 2012). Ambos possuem dois níveis de categorias de impacto ambiental: (1) indicadores de médio prazo e (2) indicadores de longo prazo. Castanheira et al. (2015) utilizaram o ReCiPe para realizar uma análise de ciclo de vida *Cradle-to-Gate* para o biodiesel de soja e consideraram cenários diferentes da cadeia produtiva no Brasil e em Portugal. O estudo mostra a análise de ciclo de vida desde a plantação da matéria-prima até o transporte do combustível produzido. Entretanto, não foi considerado o uso de matéria-prima residual. Alguns estudos utilizam *softwares* comerciais, que contêm diferentes métodos, para realizar

análise de ciclo de vida. Brondani et al. (2015) realizaram análise de ciclo de vida *Cradle-to-Gate* da produção do biodiesel advindo de soja através do *software* SimaPro, com o método Eco-Indicador 99. Sajid et al. (2016) simularam e fizeram análise de ciclo de vida usando os mesmos *software* e método, contudo as matérias-primas consideradas foram o óleo de pinhão manso e o óleo de fritura residual.

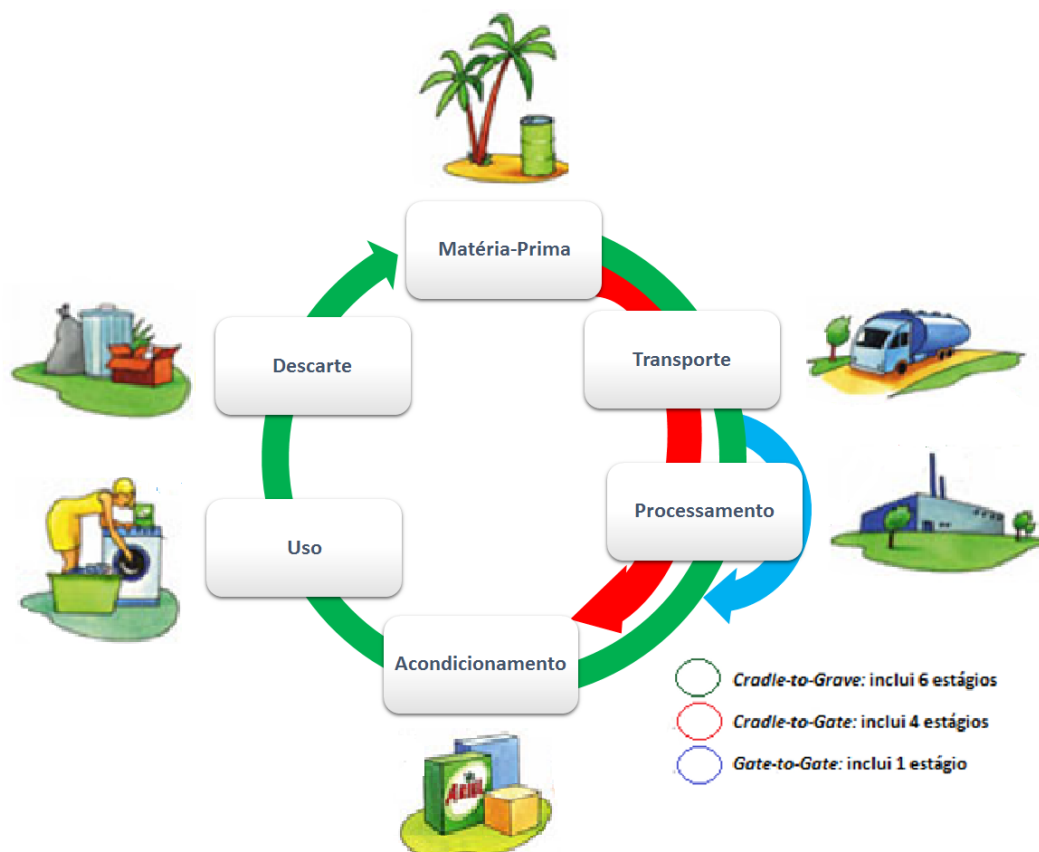


Figura 6 - Abordagens da análise de ciclo de vida

II.8. Conclusão

Através de ampla revisão da literatura, constata-se que, apesar de muitos trabalhos já terem realizado avaliações técnicas de diferentes rotas de produção de biodiesel a partir de diversas matérias-primas, os trabalhos tratam, quase que exclusivamente, das biorrefinarias tradicionais cujas fontes são óleos vegetais ou residuais. Logo, não incorporam o conceito de biorrefinaria integrada, que é de extrema importância para aumentar a viabilidade econômica de plantas de produção de biodiesel ao se converter glicerol em produtos de maior valor comercial.

Outro fato relevante é que, apesar de ser bem recorrente o estudo de viabilidade econômica de biorrefinarias, raríssimos são os trabalhos que fazem o levantamento do impacto ambiental dessas plantas, ou seja, nenhuma forma de avaliação de impactos ambientais é realizada para complementar o julgamento da viabilidade de uma ou mais rotas de produção. A ausência do aspecto ambiental pode levar a conclusões superficiais, uma vez que esse aspecto auxilia na tomada de decisão sobre a viabilidade de processos industriais. Entre os poucos trabalhos que realizaram avaliação ambiental, nenhum faz a análise de viabilidade completa (técnica, econômica e ambiental) nem aborda o conceito de biorrefinaria integrada. Portanto, uma análise de ciclo de vida de biorrefinarias integradas que utilizam óleo de fritura residual como matéria-prima ainda não foi relatada na literatura. Essa é uma das lacunas científicas que este trabalho se propôs a preencher.

No presente trabalho são estudadas e comparadas quatro rotas distintas para a produção de biodiesel: as duas primeiras rotas consideradas utilizam ácido sulfúrico como catalisador para a reação de transesterificação, sendo que a primeira considera uma biorrefinaria tradicional (RAG: Rota Ácido-Glicerol) e a segunda uma biorrefinaria integrada coprodutora de ácido succínico (RAA: Rota Ácido-Ácido). As outras duas rotas são semelhantes às primeiras, contudo utilizam hidróxido de sódio como catalisador para conversão do óleo residual em biodiesel (RBG: Rota Base-Glicerol e RBA: Rota Base-Ácido).

No próximo capítulo (**Capítulo III**) é apresentada a descrição do processo de produção do biodiesel pelas rotas selecionadas neste estudo e as premissas utilizadas para a modelagem e simulação das biorrefinarias. Também são apresentadas as metodologias empregadas na avaliação técnica e nos estudos de viabilidade econômica e ambiental.

CAPÍTULO III- MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Introdução

Para melhor entendimento das rotas mencionadas no **Capítulo II** e das discussões que se seguirão, este capítulo apresenta uma descrição detalhada do processo de produção do biodiesel pelas rotas consideradas neste estudo, além das premissas adotadas para a modelagem dos processos. Em seguida são apresentadas as metodologias utilizadas na estimação dos parâmetros do modelo termodinâmico selecionado e na otimização dos consumos de utilidades, que compõem a avaliação técnica realizada neste trabalho. Por fim são apresentados os métodos e considerações utilizados para a realização dos estudos de viabilidade econômica e ambiental.

III.2. Descrição do processo e modelagem

III.2.1. Premissas

Antes de realizar uma avaliação econômica ou ambiental de um processo é necessário conhecer os balanços material e energético, ou seja, as vazões de entrada e saída do mesmo e os fluxos de energia de e para o processo. Para isso as rotas consideradas neste trabalho foram simuladas com base nos dados de processo e de projeto de equipamentos presentes na literatura. O *software* utilizado neste trabalho para a modelagem, a simulação e a otimização dos processos de produção de biodiesel foi o simulador de processos comercial Aspen Plus[®] v2007.2. A avaliação técnica do resultado das simulações visa comparar os rendimentos dos produtos e o consumo ótimo de utilidades das quatro rotas estudadas. Neste trabalho, são avaliados diferentes modelos de coeficiente de atividade e equações de estado, validados a partir de dados experimentais presentes na literatura, a fim de se determinar o modelo mais adequado para representar os sistemas em questão. A otimização do consumo de utilidades é realizada com o objetivo de minimizar os custos operacionais.

Para este trabalho a matéria-prima avaliada foi o óleo de fritura residual e dois tipos diferentes de catalisadores homogêneos foram utilizados: ácido e básico. O óleo de

fritura residual é basicamente composto por uma fração oleosa e outra de ácidos graxos livres, resultado da sua utilização como óleo de cozinha. A fração oleosa é considerada como um pseudocomponente (trioleína pura), por ser o componente principal de óleos vegetais, e a fração de ácidos graxos livres é representada pelo ácido oleico puro, também um pseudocomponente, por ser o de maior quantidade nessa fração. O biodiesel, por ser uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos quando se utiliza metanol nas reações, é representando também por um pseudocomponente (oleato de metila). Deve notar-se que a modelagem do óleo e do biodiesel utilizando misturas mais complexas é muito difícil devido à escassez de dados de equilíbrio de fases.

III.2.2. Etapas do processo

Um diagrama de blocos simplificado do processo estudado neste trabalho é apresentado na Figura 7. O processo é composto por três seções distintas: (1) Pré-tratamento, onde os ácidos graxos livres contidos no óleo de fritura residual são convertidos em biodiesel através de uma reação de esterificação; (2) reação de transesterificação, na qual metanol em excesso e catalisador (ácido ou básico) convertem o componente oleoso em biodiesel e glicerol; e (3) produção de ácido succínico, em que o glicerol produzido na etapa anterior é convertido em ácido succínico por meio de uma reação de fermentação biológica. A última etapa está presente apenas nas biorrefinarias integradas.

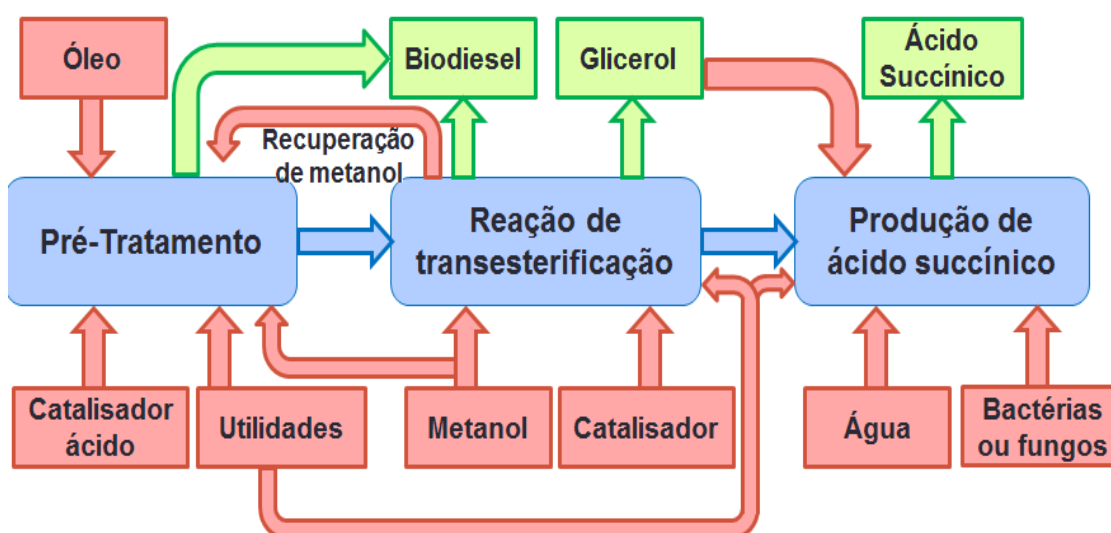


Figura 7 - Diagrama de blocos do processo

A rota alcalina é a mais comumente usada na indústria e requer uma relação metanol/óleo de 6:1, mas necessita de uma seção de pré-tratamento para converter os ácidos graxos livres presentes no óleo de fritura residual e evitar a reação de saponificação. Por outro lado, a rota ácida consome uma grande quantidade de metanol, porque a reação de transesterificação só ocorre sob uma razão metanol/óleo de 50:1, o que resulta em maiores tamanhos de colunas e maiores taxas de transferência de calor. Nesse caso, contudo, a seção de pré-tratamento não é necessária e as reações de esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente em uma única etapa do processo (Zhang et al., 2003 a).

III.2.3. Fluxograma de processo

O fluxograma geral de processo adotado neste trabalho (vide Figura 8), bem como todas as informações sobre as condições operacionais e cinéticas de reação (vide Tabela 2), foram obtidas da literatura. No **Apêndice I** podem ser vistas as condições operacionais, as composições e as propriedades físicas das correntes do processo. As principais características dos equipamentos podem ser vistas no **Apêndice II**. Neste trabalho, a capacidade total de processamento de óleo de fritura residual considerada para as usinas de biodiesel foi de 8200 t/ano de óleo de fritura residual, o que corresponde a uma pequena capacidade de processamento de 1 t/h de óleo para uma planta com disponibilidade operacional de 95% ao ano. Tal capacidade corresponde a um valor aproximado da capacidade de produção brasileira em agosto de 2018 das usinas de biodiesel que utilizam óleo de fritura residual como matéria-prima (ANP, 2018).

Tabela 2 - Referências de Processo

Seção	Referência
Pré-tratamento dos ácidos graxos livres	ZHANG et al., 2003a
Reação de transesterificação	MARCHETTI et al., 2008
Produção de ácido succínico	VLYSIDIS et al., 2011

III.2.4. Pré-tratamento dos ácidos graxos livres

A primeira etapa do processo é a seção de pré-tratamento de ácidos graxos livres (vide Figura 9), presente apenas nas rotas alcalinas, onde o teor de ácidos graxos livres (modelado como ácido oleico) da matéria-prima de óleo residual é convertido em biodiesel. Neste trabalho o teor de ácidos graxos livres no óleo de fritura residual é 5% em massa, valor sugerido por Marchetti et al. (2008).

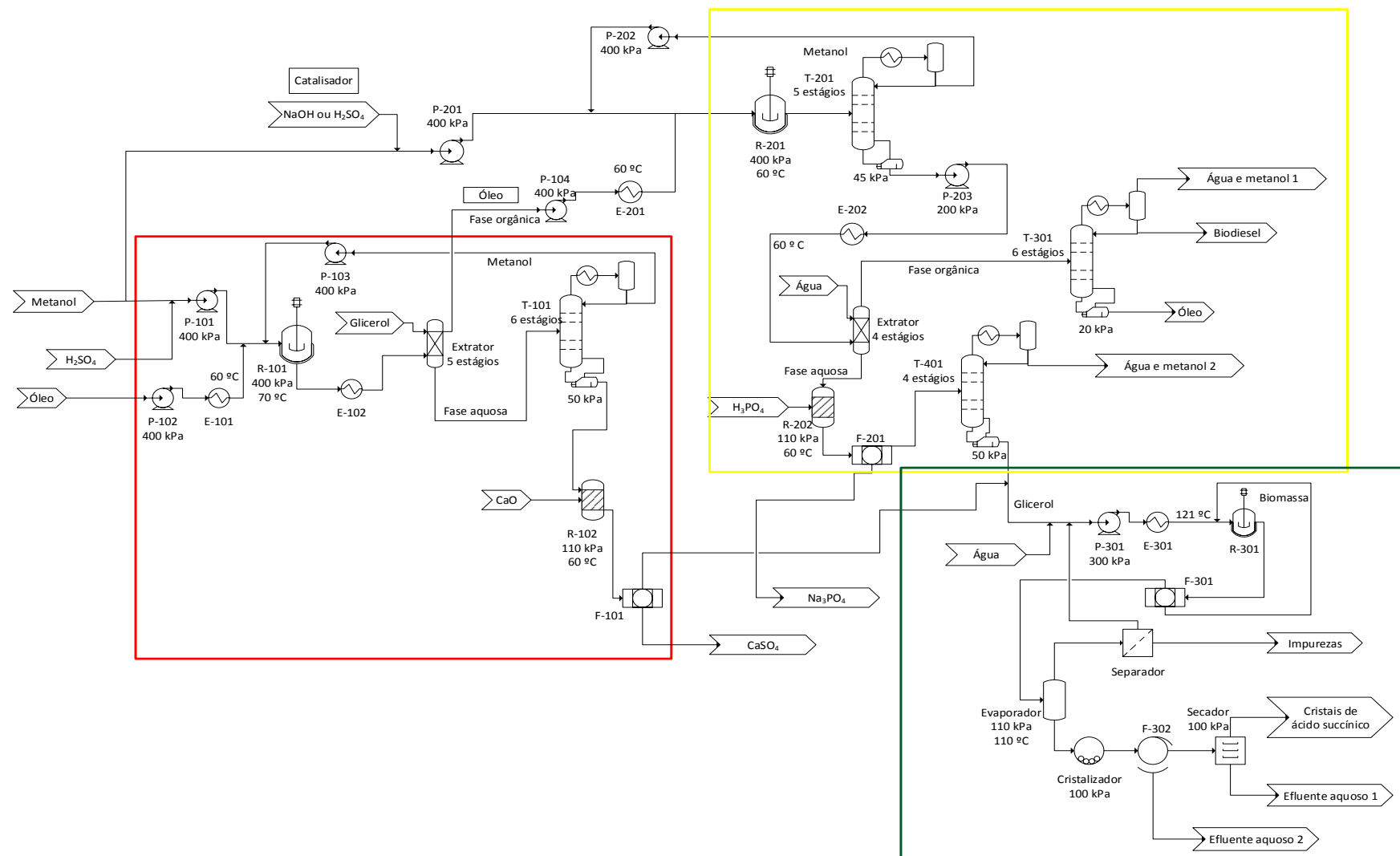


Figura 8 - Fluxograma Geral de Processo. Seções: pré-tratamento (em vermelho), transesterificação (em amarelo) e produção de ácido succínico (em verde).

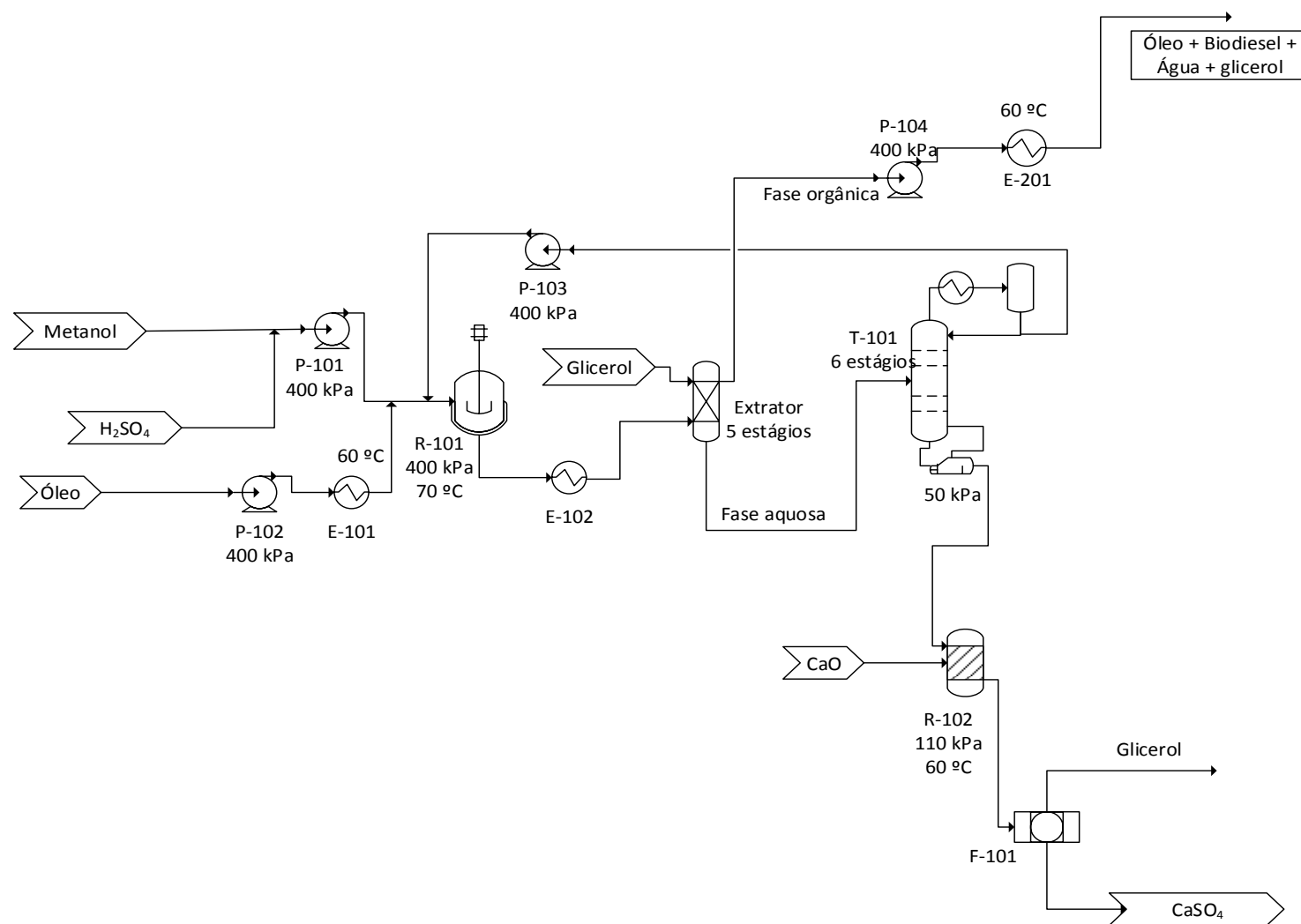
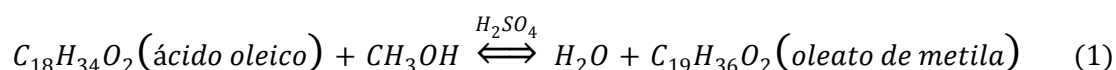
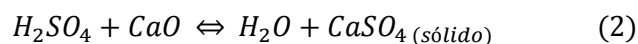


Figura 9 – Fluxograma de Processo da seção de pré-tratamento

Na seção de pré-tratamento, o óleo, o metanol em grande excesso (50:1 molar) e um catalisador ácido (ácido sulfúrico) são alimentados em um reator CSTR (R-101) para promover uma reação de esterificação dos ácidos graxos livres, conforme mostrado na Figura 3.b. A Equação 1 mostra a reação de esterificação do ácido oleico. Assume-se que 100% dos ácidos graxos livres são convertidos a biodiesel devido ao grande excesso de metanol. A quantidade de ácido sulfúrico utilizada segue uma razão 1,3:1 molar em relação à vazão total de óleo. O biodiesel, que é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, é representado como se fosse uma substância pura (oleato de metila), ou seja, um pseudocomponente.



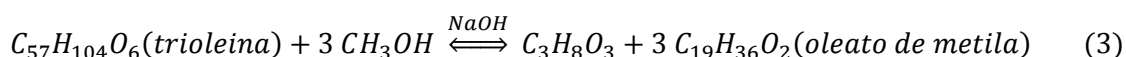
A saída do reator é direcionada para uma unidade de lavagem na qual glicerina (glicerol com baixa pureza) é utilizada como solvente para separar os componentes solúveis em água (água + glicerol + metanol + catalisador) dos componentes orgânicos (biodiesel + óleo não reagido). Essa glicerina é reaproveitada do processo no caso das biorrefinarias integradas e fresca no caso das biorrefinarias tradicionais. A fase orgânica segue para a seção de transesterificação (vide Figura 10) e a fase aquosa vai para uma coluna de destilação (T-101). O objetivo desta coluna de destilação é recuperar pelo menos 94% do metanol no destilado (Zhang et al., 2003a), que é reciclado para o reator de esterificação. O produto de fundo contém o glicerol restante, água e catalisador. O fundo é alimentado ao reator (R-102), onde o catalisador (H_2SO_4) é neutralizado por reação com suspensão aquosa à 20% em massa de óxido de cálcio. Esta reação é apresentada na Equação 2.



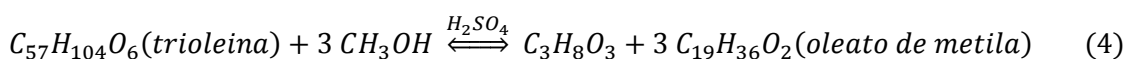
III.2.5. Reação de transesterificação

Na segunda seção, o componente oleoso (trioleína), o metanol adicional em excesso (6:1) e o catalisador (alcalino ou ácido) são enviados para o reator de transesterificação CSTR (R-201). Para as vias catalisadas com ácido, esta é a primeira seção, na qual o óleo residual, o metanol em excesso e o catalisador ácido são introduzidos no reator para promover as reações de esterificação e de transesterificação simultaneamente.

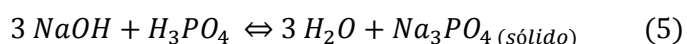
Muitos estudos investigaram sistemas de formação de biodiesel usando catalisador básico. A quantidade de hidróxido de sódio utilizada segue uma razão mássica de 10% em relação à vazão total de óleo. A cinética da reação (**Apêndice II**) de Komers et al. (2002) indica uma conversão de 95% do óleo para as condições de processo consideradas neste trabalho e ilustradas esquematicamente na Figura 10. A reação de transesterificação de um triglicerídeo com metanol é apresentada na Figura 3.a. A Equação 3 mostra a reação de transesterificação da trioleína.



Por outro lado, a reação de formação de biodiesel via transesterificação catalisada por ácido (Equação 4) ainda não teve a sua cinética profundamente estudada, conforme a literatura. Por isso, neste estudo, um reator de conversão simples foi adotado na modelagem, assumindo-se uma conversão de 95% (Zhang et al., 2003a).



A corrente de saída do reator é direcionada para uma coluna de destilação (T-201), que tem o mesmo objetivo da anterior: recuperar pelo menos 94% do metanol no destilado, que é reciclado para o reator de transesterificação. O produto de fundo é enviado para uma torre de lavagem de água para separar os componentes solúveis em água dos orgânicos. A fase orgânica é direcionada para uma coluna de destilação (T-301) onde o biodiesel, o óleo que não reagiu e uma solução de resíduos de metanol são separados. O óleo não reagido é vendido como óleo combustível e a solução de resíduos de metanol é direcionada para o tratamento de água. Nesta etapa, o biodiesel é obtido com 99,6% de pureza (Zhang et al., 2003a). A fase aquosa da torre de lavagem de água é enviada para o reator de remoção de catalisador R-202, onde o hidróxido de sódio reage com o ácido fosfórico, como mostrado na Equação 5. Na reação catalisada por ácido, a reação de neutralização ocorre com uma suspensão de hidróxido de cálcio, como anteriormente mostrada na Equação 2.



Nessa reação, assume-se 100% de neutralização e que apenas são alimentadas quantidades estequiométricas de H_3PO_4 . Em seguida, usando um filtro, o Na_3PO_4 sólido formado é removido da solução, que é enviada para uma coluna de destilação final (T-401). Nesta coluna, o glicerol é purificado a 92% em peso e enviado para a seção de produção de ácido succínico no caso das biorrefinarias integradas. A corrente de água residual e metanol, produzida no destilado, é direcionada para o tratamento de água.

III.2.6. Conversão do glicerol em ácido succínico

O último passo é a produção de ácido succínico (Figura 11) a partir do glicerol gerado na etapa de transesterificação. Vlysidis et al. (2009) estudaram a cinética desta reação de fermentação e a aplicaram num estudo de avaliação econômica (Vlysidis et al. 2011) considerando uma conversão por passe no reator de aproximadamente 30% nas condições de processo adotadas e para um tempo longo de reação. No presente estudo, o reator semicontínuo de conversão de glicerol a ácido succínico também considera uma conversão de 30% por passe. Nesta seção, todo o glicerol produzido é diluído com água até 5% em peso para reduzir a viscosidade da solução e facilitar a fermentação biológica. Além do ácido succínico, alguns subprodutos são formados, principalmente ácido acético e ácido fórmico, com conversões de 5% e 3%, respectivamente.

A saída do reator descontínuo (R-301) contendo 5 a 15% de ácido succínico é encaminhada primeiramente para um filtro (F-301), onde a matéria orgânica é recuperada e reciclada para o biorreator e em seguida para um evaporador que elimina a maior parte da água e as impurezas do produto. Essas impurezas são removidas da solução aquosa principalmente por destilação ou extração e a solução de água-glicerol é reciclada para o biorreator. A solução concentrada de ácido succínico é direcionada para as etapas finais: um cristalizador, no qual ocorre a formação dos cristais de ácido succínico, e depois um filtro e um secador, ambos responsáveis por eliminar a umidade restante, alcançando uma umidade final de cerca de 15 %.

III.3. Avaliação técnica

Esta seção apresenta as considerações adotadas na etapa de avaliação técnica, tais como o a validação do modelo termodinâmico utilizado, os balanços material e energético dos processos considerados neste trabalho e a otimização do consumo de utilidades dos mesmos.

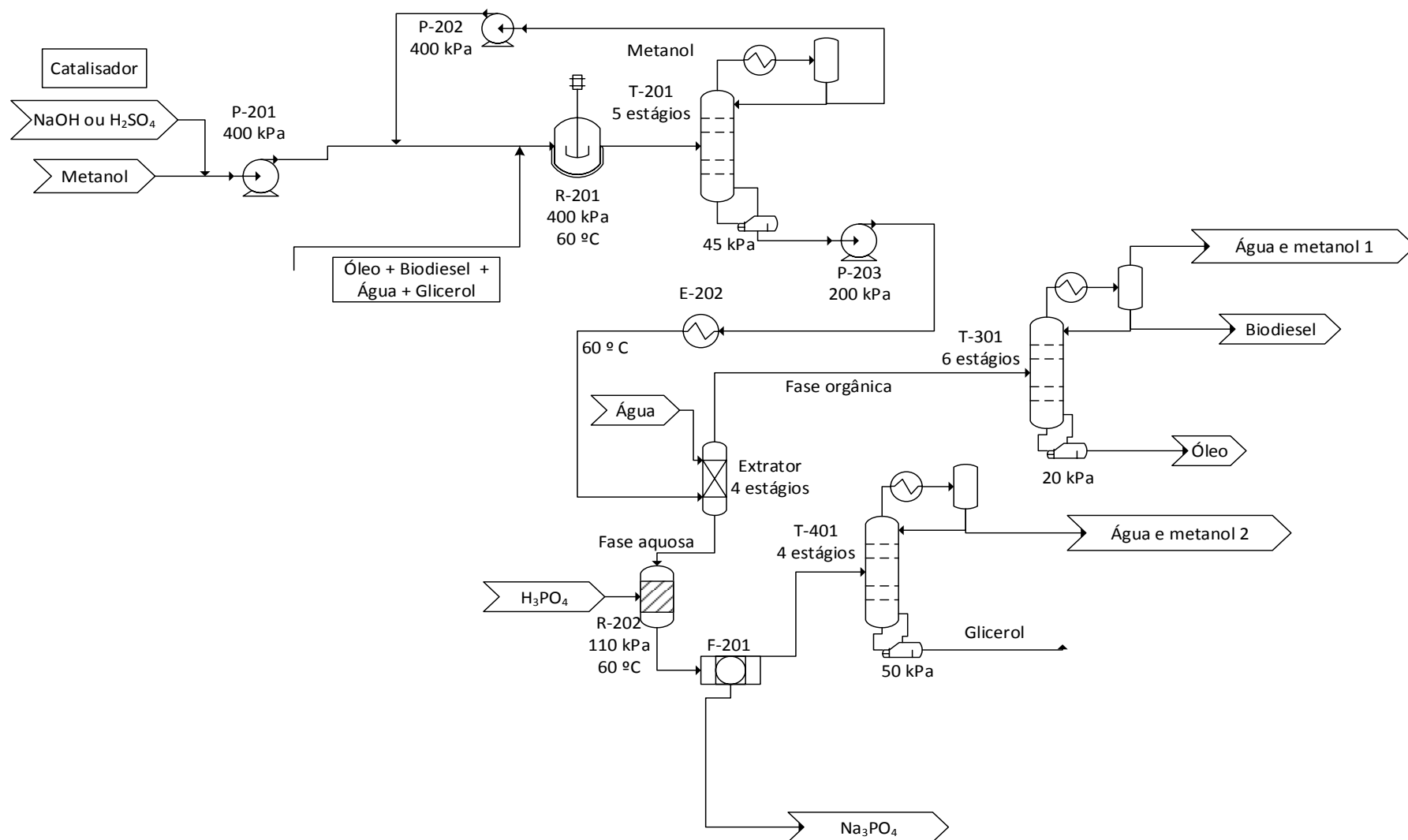


Figura 10 - Fluxograma de Processo da seção de transesterificação

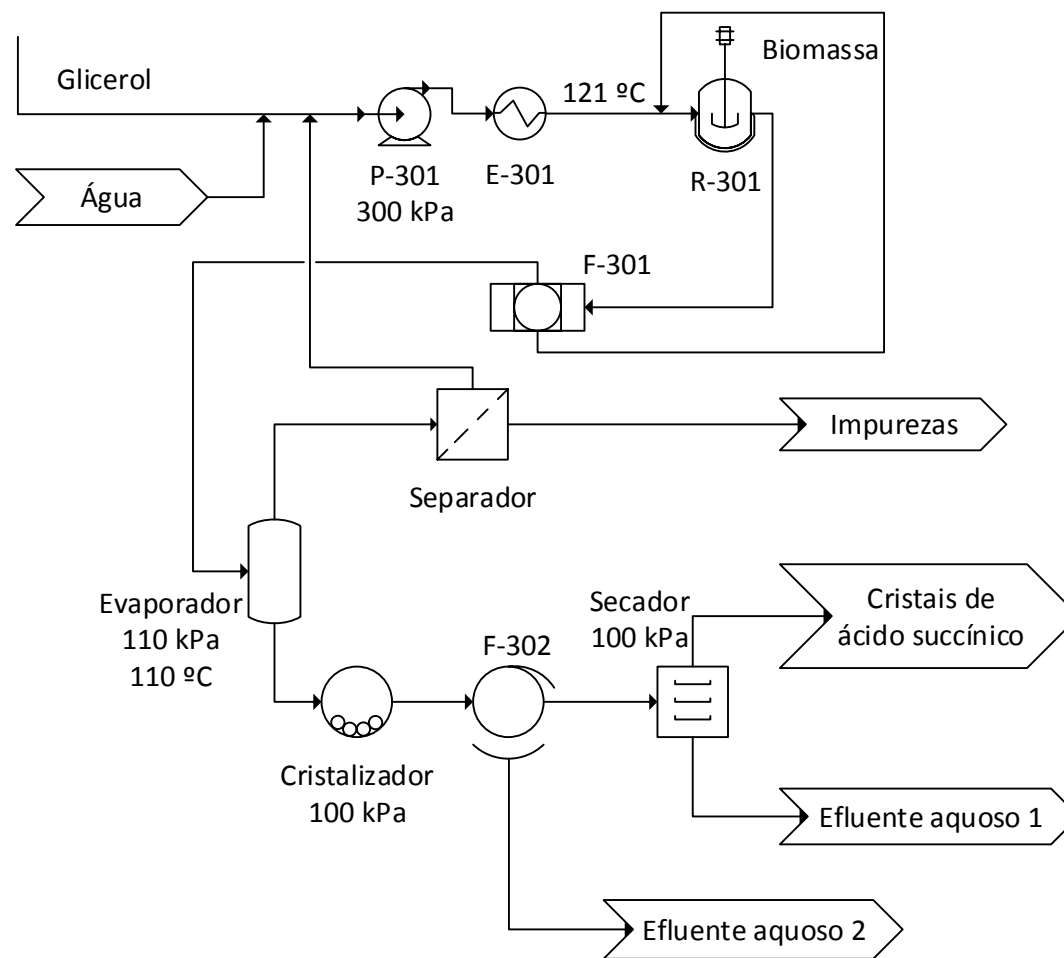


Figura 11 - Fluxograma de Processo da seção de produção de ácido succínico

III.3.1. *Premissas da avaliação técnica*

Neste trabalho, a avaliação técnica das rotas apresentadas no **Capítulo II** se divide em três aspectos. O primeiro deles é a validação do modelo termodinâmico selecionado a partir de dados experimentais. Foram avaliados dois modelos de coeficiente de atividade pela abordagem γ - ϕ , ou seja, modelos de coeficiente de atividade para descrever a não-idealidade da fase líquida e equação de estado para representar a não-idealidade da fase vapor. Os modelos avaliados foram o NRTL (*Non-Random Two Liquid*) e o UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*). Para calcular as fugacidades da fase gasosa, a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong foi selecionada como em Vlysidis et al. (2011). Essa mesma equação de estado foi avaliada pela abordagem ϕ - ϕ , isto é, para a determinação das não-idealidades de ambas as fases, pois esta pode ser adequada ao sistema estudado nas condições de temperatura e pressão dos processos. O segundo aspecto é a análise dos balanços materiais dos processos estudados, obtidos a partir da modelagem computacional, e o terceiro trata do consumo ótimo de utilidades, relacionado ao balanço energético nas biorrefinarias consideradas neste trabalho. A seguir são apresentadas as metodologias empregadas na seleção do modelo termodinâmico utilizado nas simulações e na determinação do consumo ótimo das utilidades de processo.

III.3.2. *Estimação de parâmetros do modelo termodinâmico*

Devido à presença de componentes altamente polares na fase líquida, principalmente glicerol e água, recomenda-se a utilização de modelos de energia livre de Gibbs de excesso, para o cálculo de coeficiente de atividade, tais como *Non-Random Two Liquid* (NRTL) ou *Universal Quasi-Chemical* (UNIQUAC) para a representação da não-idealidade da fase líquida. Entretanto, os parâmetros de interação binária desses modelos não estão disponíveis no banco de dados do Aspen Plus®. Por isso, foram estimados pelo método de contribuição de grupos UNIFAC utilizando o módulo de estimação de parâmetros termodinâmicos do Aspen Properties®.

Segundo Poling et al. (2001), a ideia fundamental de um modelo de contribuição de grupos é usar dados de equilíbrio de fase existentes para prever o equilíbrio de fases de sistemas para os quais dados experimentais não estão disponíveis. Em conceito, o método UNIFAC considera que os coeficientes de atividade de misturas estão relacionados às interações entre os grupos químicos. Ao estimar os parâmetros de interação presentes nos modelos UNIQUAC e NRTL pelo método UNIFAC, deve-se conhecer as características estruturais dos compostos envolvidos, principalmente as suas funções químicas, uma vez que os parâmetros binários de interação entre os compostos são calculados a partir dos tamanhos e das estruturas das moléculas. A Figura 12, Figura 13, Figura 14, Figura 15 e Figura 16 mostram as estruturas químicas dos principais

compostos presentes nos sistemas estudados. Detalhes sobre o método UNIFAC podem ser encontrados em Poling et al. (2001).

No modelo NRTL, os parâmetros binários utilizados para modelar as interações entre dois componentes são expressos em função da temperatura, conforme a equação:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T \quad (6)$$

onde τ_{ij} representa as forças de interação entre dois componentes, T é a temperatura do sistema e a_{ij} , b_{ij} e c_{ij} , são os parâmetros de interação binária entre os componentes i e j , a serem estimados pelo método UNIFAC.

Os parâmetros binários utilizados pelo modelo UNIQUAC para descrever interações entre as moléculas são calculados de acordo com a seguinte equação:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{d_{ij}}{RT}\right) \quad (7)$$

onde τ_{ij} representa as forças de interação entre dois componentes, T é a temperatura do sistema, R é a constante universal dos gases e d_{ij} é o parâmetro de interação binária entre os componentes i e j , a ser estimado pelo método UNIFAC.

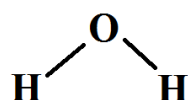


Figura 12 – Estrutura molecular da água

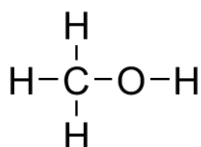


Figura 13 – Estrutura molecular do metanol

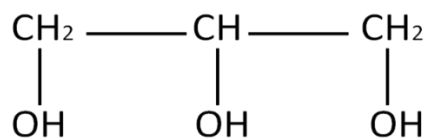


Figura 14 – Estrutura molecular do glicerol

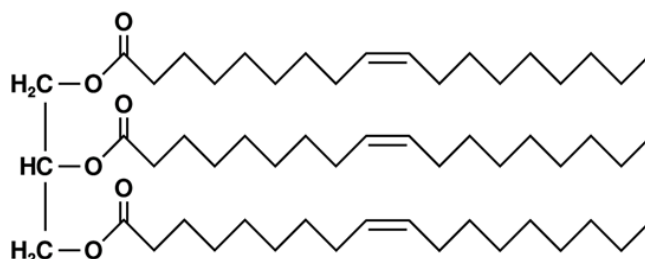


Figura 15 – Estrutura molecular da trioleína

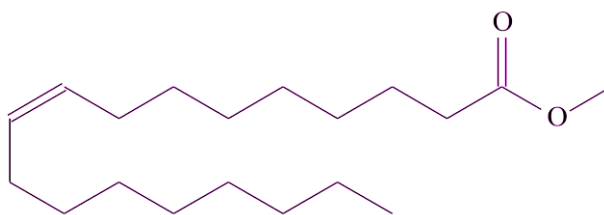


Figura 16 – Estrutura molecular do oleato de metila

Os resultados da estimação de parâmetros dos modelos termodinâmicos foram validados com dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Vapor e de Equilíbrio Líquido-Líquido de sistemas contendo água, glicerol, metanol e oleato de metila presentes em Soujanya et al. (2010) e Venerai et al. (2013). Foi utilizado o algoritmo *Flash P-T* para a determinação dos valores calculados das composições das fases líquida e vapor, de acordo com:

$$x_i^{calc} = \frac{\phi_i y_i^{exp} p^{exp}}{\gamma_i P_i^{sat}} \quad (8)$$

$$y_i^{calc} = \frac{x_i^{exp} \gamma_i P_i^{sat}}{\phi_i P^{exp}} \quad (9)$$

onde x_i representa a fração molar do componente i na fase líquida, y_i a fração molar do componente i na fase vapor, ϕ_i o coeficiente de fugacidade do componente i , tal que $\phi_i = \phi_i(y, T)$, γ_i o coeficiente de atividade do componente i , tal que $\gamma_i = \gamma_i(x, \tau_{j,i})$, P_i^{sat} a pressão de vapor do componente i , tal que $P_i^{sat} = P_i^{sat}(T)$ e os sobrescritos *calc* e *exp* representam os valores calculados e experimentais, respectivamente.

Os desvios percentuais médios, para avaliar o desempenho dos modelos, foram calculados a partir do somatório do quadrado dos desvios absolutos, entre os valores experimental e calculado pelos modelos, das composições da fase líquida e da fase vapor, de acordo com:

$$Desvio_{Fase\ líquida} (\%) = \frac{100}{np} \times \sum_{k=1}^{np} \sum_{i=1}^{nc-1} (x_{k,i}^{exp} - x_{k,i}^{calc})^2 \quad (10)$$

$$Desvio_{Fase\ vapor} (\%) = \frac{100}{np} \times \sum_{k=1}^{np} \sum_{i=1}^{nc-1} (y_{k,i}^{exp} - y_{k,i}^{calc})^2 \quad (11)$$

onde os sobrescritos np e nc representam o número de pontos experimentais e o número de componentes do sistema, respectivamente.

III.3.3. Otimização do consumo de utilidades

Para as quatro rotas consideradas neste trabalho, são realizadas integrações energéticas entre os equipamentos de troca térmica sempre que possível, respeitando os limites termodinâmicos da mesma forma que em Zhang et al. (2003a), Marchetti et al. (2008) e Vlysidis et al. (2011). Para os equipamentos em que a integração energética não é possível, são necessárias utilidades de processo conforme a Tabela 3. Eletricidade é consumida por todas as bombas existentes nos processos.

O problema de otimização do consumo de utilidades é formulado com o objetivo de minimizar os custos operacionais do processo, isto é, deseja-se minimizar o custo com utilidades para o limite de atendimento às especificações de pureza dos produtos. Para a solução deste problema, foi utilizado o módulo de otimização do simulador Aspen Plus®, onde são estabelecidas as restrições a serem atendidas (purezas dos produtos nas colunas de destilação) e a função objetivo (minimização do custo com utilidades). O problema de otimização pode ser descrito por:

$$\min_Q FO = \sum_{j=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nu} (C_i \cdot Q_{i,j}) \quad (12)$$

Sujeito a:

$$Q_{i,j} \geq 0 \quad (13)$$

$$Q_{i,j} = Q_{i,j}(s_j) \quad (14)$$

onde ne é o número de equipamentos que utilizam utilidades, nu é o número de utilidades utilizadas, C_i é o custo da utilidade i em US\$/kg ou em US\$/kWh, $Q_{i,j}$ é a quantidade da utilidade i utilizada no equipamento j em kg/h ou em kWh, s_j são as especificações dos equipamentos e os subscritos i e j referem-se à utilidade e ao equipamento, respectivamente.

Os preços das utilidades térmicas consideradas neste trabalho foram retirados de Seider *et al.* (2006), como mostra a Tabela 4. O custo da eletricidade foi retirado da página Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2018) e se refere à tarifa cobrada ao setor industrial em meados de 2018.

Tabela 3 - Utilização de utilidades de Processo

Utilidade	Faixa de temperatura (°C)	Equipamento
Água refrigerada	5 a 32	T-101 e T-201 (RBG e RBA)
Água de resfriamento	27 a 52	T-201 (RAG e RAA) e T-401
Água de caldeira	90 a 95	T-301
Vapor de baixa pressão	120 a 150	T-101 e E-301
Vapor de média pressão	210 a 230	T-201 e T-401
Vapor de alta pressão	300 a 320	T-301

Tabela 4 - Preços das Utilidades

Utilidade	Preço (US\$/kg)
Água refrigerada	0,012
Água de resfriamento	$2 \cdot 10^{-5}$
Água de caldeira	$5 \cdot 10^{-4}$
Vapor de baixa pressão	0,0066
Vapor de média pressão	0,0105
Vapor de alta pressão	0,0145
Eletricidade (US\$/kWh)	0,1315

III.4. Estudo de viabilidade econômica

Esta seção apresenta as premissas utilizadas na avaliação realizada com o intuito de comparar a viabilidade econômica das rotas apresentadas no **Capítulo II**. São apresentados também os indicadores econômicos considerados.

III.4.1. Premissas da avaliação econômica

Neste estudo é realizada uma avaliação econômica a partir da determinação dos indicadores econômicos VPL (Valor Presente Líquido), TIR (Taxa interna de Retorno) e TR (Tempo de Retorno), comparando os valores obtidos para cada uma das rotas consideradas. A avaliação econômica foi realizada com base no investimento necessário para a construção das plantas, nos custos operacionais envolvidos, nas receitas obtidas com a venda dos produtos e na comparação entre as rotas analisadas a partir de determinados critérios econômicos.

Denomina-se investimento, ou custo de implantação, o montante necessário para a construção das unidades industriais. Os custos de implantação das quatro rotas de produção utilizadas neste trabalho foram extraídos de Zhang et al. (2003b) e Vlysidis et al. (2011). Todos os valores foram atualizados para o ano de 2017 com base no (ICP) Índice de Custo de Plantas de Engenharia Química de janeiro de 2018 (CEPCI, 2018). O ICP consolidado de 2003 foi de 402,0, em 2011 foi de 550,8 e em 2017 foi de 567,5.

Os custos operacionais incluem principalmente a aquisição das matérias-primas e das utilidades. Esses custos são obtidos a partir das vazões utilizadas de cada material e o preço unitário dos mesmos. Como apresentado na **Seção III.3.2**, foi realizada uma otimização do uso de utilidades a fim de obter o custo mínimo para os processos. Os custos com tratamento de efluentes também compõem os custos operacionais, mas a sua determinação não é tão direta. Neste trabalho o custo com tratamento de efluentes foi retirado de Seider et al. (2006) e considerado como 0,165 US\$/kg de efluente aquoso ou sólido gerado pelos processos. Espera-se que os custos de produção do biodiesel, independente da rota de produção, sejam mais elevados que os custos de produção do diesel comum, uma vez que a produção do primeiro envolve o uso de tecnologias e matérias-primas mais caras. Outros custos operacionais como mão-de-obra, manutenção e custos administrativos foram desconsiderados neste trabalho, mas são indiretamente abordados na análise de sensibilidade dos indicadores econômicos. Uma vez que o intuito principal deste trabalho é a comparação entre as rotas estudadas e estes custos tendem a não variar significativamente entre as mesmas, podem ser considerados desprezíveis.

A receita total foi obtida a partir das vazões de cada produto, multiplicadas pelos seus respectivos preços. O preço considerado para o biodiesel foi o preço médio pago pelo

produto no 62º Leilão de Biodiesel realizado pela ANP, em agosto de 2018 (ANP, 2018). Os preços do óleo vegetal, das demais matérias-primas e dos coprodutos foram obtidos a partir do banco de dados no Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços (MDIC, 2018). O preço do diesel convencional (764 US\$/t) foi obtido na página da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2018). O valor da água industrial foi retirado da página da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB, 2018). Os preços das matérias-primas e produtos considerados neste trabalho estão na Tabela 5. Neste trabalho o preço do óleo de fritura residual foi considerado como 45% do valor do óleo de soja virgem refinado.

Tabela 5 - Preços das matérias-primas e produtos	
Item	Preço (US\$/kg)
Metanol	0,462
Óleo de fritura	0,213
H₂SO₄	0,032
NaOH	0,258
CaO	0,295
H₃PO₄	0,417
Água	0,003
Óleo combustível	0,605
Biodiesel	0,887
Glicerol	0,123
Ácido succínico	1,613

Um estudo de viabilidade econômica se baseia na utilização de diferentes indicadores econômicos, que são ferramentas para avaliar o desempenho de um empreendimento. Estes indicadores são determinados através de uma análise do fluxo de caixa da vida útil do projeto, que considera as receitas e as despesas realizadas ao longo do tempo. Os indicadores utilizados no estudo de viabilidade econômica das rotas de produção de biodiesel consideradas neste trabalho foram: Valor Presente Líquido (VPL), Taxa Interna de Retorno (TIR) e Tempo de Retorno (TR).

Para a elaboração do fluxo de caixa e para o cálculo dos indicadores econômicos, foi considerada uma depreciação linear em 10 anos com valor residual nulo. O investimento foi distribuído em 3 anos, com aplicações de 10%, 50% e 40% do valor total, respectivamente, e o capital de giro foi tomado como 10% do investimento total.

(Pamplona e Montevechi, 2006). As taxas de imposto de renda e PIS/Cofins foram, respectivamente, iguais a 15% (Receita Federal, 2018) e 6,15% (Biodiesel BR, 2018). O tempo de vida considerado para as plantas foi de 20 anos e Taxa Mínima de Atratividade (TMA) adotada foi de 10%. Neste trabalho é apresentado ainda o *Break-Even Point* (BEP), ou ponto de equilíbrio, que também pode ser considerado um indicador econômico. O preço de equilíbrio representa o preço do biodiesel, para cada caso, em que a receita anual seja igual ao custo total de produção, ou seja, é o preço do biodiesel para qual o VPL é igual a zero.

III.4.2. Valor Presente Líquido (VPL)

O Valor Presente Líquido é o valor presente do investimento calculado subtraindo-se o valor inicial investido do valor presente total dos fluxos de caixa futuros, descontados a uma taxa de juros especificada. Portanto, o valor presente líquido é o transporte para a data zero de todos os recebimentos e desembolsos esperados (Pamplona e Montevechi, 2006). Se o VPL é positivo, o investimento é atrativo, e quanto maior o valor positivo, mais atrativo é o investimento. Se o VPL é negativo, significa que as receitas líquidas não remuneram o capital investido à taxa desejada. Quando o VPL é igual a zero, significa que o investimento é igual ao valor presente das receitas líquidas futuras. O VPL é calculado de acordo com:

$$VPL = \sum_{n=1}^p \frac{V_n}{(1+i)^n} - V_0 \quad (17)$$

onde VPL é valor presente líquido, V_0 é o valor inicial investido, V_n é o valor líquido do fluxo de caixa no tempo n , i é a TMA e n é o tempo de vida da instalação em anos.

III.4.3. Taxa Interna de Retorno (TIR)

A taxa interna de retorno de um projeto é a taxa de juros para a qual o valor presente das receitas torna-se igual aos desembolsos. Isto significa dizer que a TIR é a taxa que torna nulo o valor presente líquido do projeto. Pode ainda ser entendida como a taxa de remuneração do capital (Pamplona e Montevechi, 2006). Ela é comparada à TMA para a aceitação ou não de um empreendimento, que requer uma TIR maior ou igual à TMA para que o projeto seja atrativo. O cálculo da TIR requer normalmente um procedimento iterativo para sua determinação através da anulação do VPL.

III.4.4. Tempo de Retorno (TR)

O tempo de retorno do capital é definido como o tempo necessário para que o fluxo de caixa gerado recupere o investimento, ou seja, reflete o tempo em que o dinheiro aplicado no projeto está em risco (Cavalcanti, 2008). A partir deste período o investimento já está “pago” e os fluxos de caixa líquidos representam o próprio lucro líquido do empreendimento. É desejável que o tempo de retorno seja o menor possível. Ele é obtido através da determinação do valor líquido do fluxo de caixa no tempo n (V_n) que torna o VPL nulo.

III.4.5. Análise de Sensibilidade

Variações nos custos de investimento, nos preços de venda dos produtos e no custo das matérias-primas podem comprometer o desempenho financeiro de uma planta industrial. Como não se conhece o grau de incerteza dessas informações, faz-se necessária a realização de uma análise de sensibilidade do principal indicador econômico, o VPL, com relação aos dados financeiros de custos e receitas.

Para avaliar a influência dos dados econômicos que compõem as receitas, os custos operacionais e o investimento (variáveis independentes) no indicador VPL (variável dependente), foram feitas perturbações em cada uma das variáveis independentes selecionadas e mediu-se o efeito dessas perturbações sobre a variável dependente, considerando cenários pessimistas (-5%, -10% e -15%) e otimistas (+5%, +10% e +15%). As variáveis independentes selecionadas foram os preços das principais matérias-primas (óleo de fritura residual e metanol), os preços dos coprodutos (glicerol ou ácido succínico) e o valor total do investimento.

III.5. Estudo de viabilidade ambiental

Esta seção trata da análise de ciclo de vida realizada para as rotas de produção de biodiesel consideradas neste trabalho e apresentadas no **Capítulo II**. O objetivo da análise de ciclo de vida é complementar o estudo de viabilidade de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual, através da avaliação de impacto ambiental das unidades produtoras. Inicialmente são apresentadas algumas considerações sobre a análise de ciclo de vida. Em seguida é feita uma descrição dos métodos mais utilizados para a determinação de indicadores ambientais e apresentada a definição das envoltórias dos sistemas analisados.

III.5.1. Análise de Ciclo de Vida: ACV

Uma análise de ciclo de vida é uma ferramenta metodológica utilizada para avaliar quantitativamente o ciclo de vida de produtos ou atividades através do exame sistemático dos seus impactos ambientais. A ACV é empregada atualmente para avaliar uma ampla gama de produtos e atividades, desde sistemas de energia, produção de alimentos até alternativas de transporte. A ACV vai além de apenas uma avaliação de produtos finais (Goedkoop et al., 2013).

É possível quantificar os impactos ambientais de um dado processo através da atribuição de ecopontos a uma determinada ação, como o consumo de 1 m³ de água fluvial ou a emissão de 1 tonelada de CO₂ na atmosfera, por exemplo (Yee et al., 2009; Castanheira et al., 2015), seja utilizando a abordagem *Gate-to-Gate*, a *Cradle-to-Gate* ou a *Cradle-to-Grave*. Através de pesquisas que avaliam as possíveis consequências negativas para o meio ambiente geradas por essas ações, determina-se o valor de uma constante proporcional que relaciona a ação e a consequência negativa gerada por ela. Quanto mais intensa a ação, maior o valor do impacto e maior a quantidade de ecopontos relacionados a ela. É justamente essa quantidade de ecopontos relacionados a uma determinada ação que varia entre os diferentes métodos de Análise de Ciclo de Vida. A seguir são apresentados alguns desses métodos.

III.5.2. O método CED (*Cumulative Energy Demand*)

O objetivo deste método é quantificar o uso de energia primária ao longo do ciclo de vida de um bem ou serviço, ou seja, ao invés de atribuir ecopontos a uma determinada ação, é determinada uma demanda energética para a ocorrência da mesma. O método inclui os usos diretos e indiretos da energia e é estruturado em duas diferentes categorias de impacto, conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Categorias de impacto ambiental incluídas no método *Cumulative Energy Demand*

Categoria	Indicador	Unidade
Recursos não-renováveis	Fóssil	MJ
	Nuclear	MJ
	Floresta primária	MJ
Recursos renováveis	Biomassa	MJ
	Geotérmica	MJ
	Solar	MJ
	Vento	MJ
	Água	MJ

III.5.3. O método de Escassez Ecológica

O método de escassez ecológica calcula os impactos ambientais de emissões de poluentes e consumo de recursos, aplicando "fatores ecológicos". Esses fatores ecológicos são diferentes dependendo da substância e são derivados da lei ambiental ou de alvos políticos. Quanto mais o nível de emissões ou o consumo de recursos naturais excederem a meta de proteção ambiental definida, maior será o fator ecológico, expresso em ecopontos. A Tabela 7 lista os indicadores de impacto ambiental do método da Escassez Ecológica.

Tabela 7 - Indicadores de impacto ambiental incluídos no método de Escassez Ecológica

Indicador	Unidade
Depósitos sólidos	Ecoponto
Emissões para o ar	Ecoponto
Emissões para água subterrânea	Ecoponto
Emissões para água de superfície	Ecoponto
Emissões para o solo	Ecoponto
Recursos energéticos	Ecoponto
Recursos naturais	Ecoponto

III.5.4. O método Eco-Indicador 99

O indicador ecológico 99 provavelmente ainda é um dos métodos de avaliação de impactos ambientais mais utilizados em análises de ciclo de vida. Esse método permitiu a expressão dos impactos ambientais de médio e longo prazos em um único indicador: a unidade padrão de todos os indicadores é ecoponto. O indicadores de médio prazo permitem determinar os impactos mais imediatos gerados pelo consumo dos recursos naturais e pela emissão de poluentes no meio ambiente. Por outro lado, os indicadores de longo prazo buscam representar como esses impactos imediatos se traduzem em danos permanentes aos *Ecosystemas*, à *Saúde Humana* e à conservação dos *Recursos Naturais*. Como o objetivo deste método é a comparação entre produtos ou componentes, o valor em si não é o mais relevante, mas sim uma comparação entre os valores. A Tabela 8 mostra os indicadores de impacto ambiental deste método.

Tabela 8 - Indicadores de impacto ambiental incluídos no método Eco-Indicador 99

Nível	Categoria	Indicador
Médio prazo	Ecotoxicidade	Qualidade dos ecossistemas
		Acidificação
		Eutrofização
		Mudança de terras
	Toxicidade Humana	Carcinogenia
		Mudança climática
		Radiação ionizante
		Depleção da camada de ozônio
		Efeitos respiratórios de substâncias orgânicas
		Efeitos respiratórios de substâncias inorgânicas
Longo prazo	Depleção de recursos abióticos	Combustíveis fósseis
		Minérios
	Ecotoxicidade	Ecossistemas
	Toxicidade Humana	Saúde Humana
	Depleção de recursos abióticos	Recursos Naturais

III.5.5. O método ReCiPe 2008

O método descrito nesta seção recebeu o nome de ReCiPe 2008 porque fornece uma receita (*recipe* em inglês) para calcular indicadores de impacto ambiental. A sigla também representa as iniciais dos institutos que foram os principais contribuintes para o seu desenvolvimento: a letra *R* vem do RIVM (Instituto Nacional da Holanda para a Saúde Pública e o Meio Ambiente, em neerlandês *Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu*) e da Radboud University, a letra *C* vem do CML (Instituto de Ciências Ambientais da University de Leiden, em neerlandês *Centrum voor Milieuwetenschappen*) e a letra *P* da PRé Consultants (empresa de consultoria ambiental), todos institutos holandeses. Similar ao Eco-Indicador 99, o ReCiPe 2008 distingue e relaciona dois níveis de indicadores: indicadores de médio prazo e indicadores de longo prazo.

O método ReCiPe possui dezoito indicadores de médio prazo divididos em onze categorias, como mostra a Tabela 9. Os indicadores de médio prazo, apesar de representarem os efeitos mais diretos dos poluentes ao meio ambiente, são difíceis de interpretar por terem um significado muito abstrato. Por exemplo, como comparar os números que expressam a acidificação do solo com os que representam a toxicidade da água? Esta é justamente a função dos indicadores de longo prazo. Eles são determinados a partir dos indicadores de médio prazo através de relações lineares ponderadas e têm um significado mais tangível. Além disso, os de longo prazo são apenas três: danos à saúde humana, danos à diversidade dos ecossistemas e danos à disponibilidade de recursos, conforme mostra a Figura 17, o que torna mais fácil a sua interpretação. A

partir das quantidades e características dos poluentes (Inventário de Ciclo de Vida: ICV), é possível determinar os impactos de médio e longo prazo e, consequentemente, o impacto total gerado por um processo ou atitude, uma vez que os três indicadores de longo prazo possuem a mesma unidade de medida, definida apenas como *ecoponto*.

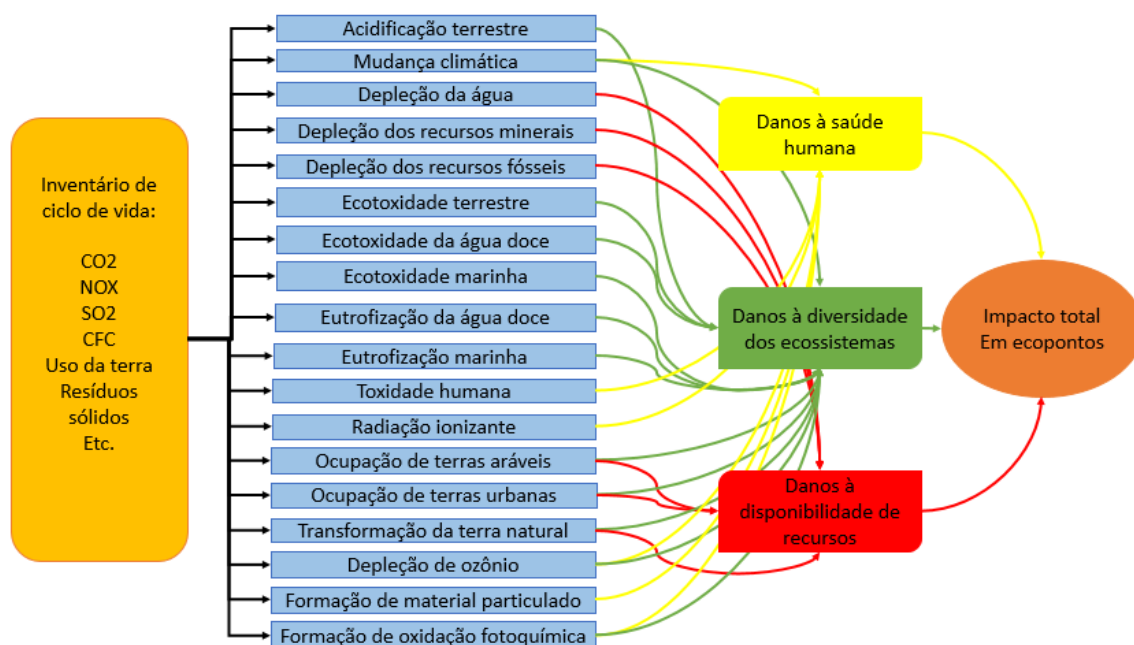


Figura 17 - Relações entre o inventário de ciclo de vida (esquerda), os indicadores de médio prazo (azul) e os indicadores de longo prazo (amarelo, verde e vermelho) do método ReCiPe.

No presente trabalho foi realizada uma análise de ciclo de vida *Gate-to-Gate*, através da determinação de ecopontos pelo método ReCiPe 2008, com o intuito de comparar o impacto ambiental da produção de biodiesel entre as rotas selecionadas. Para a determinação dos indicadores ambientais foi usado o *software* OpenLCA, que é um *software* de código aberto utilizado para avaliações de ciclo de vida (em inglês *Life Cycle Assessment* - LCA) desenvolvido em 2007 e disponível gratuitamente no site do projeto (Open LCA, 2018). O *software* calcula os indicadores a partir das quantidades de recursos naturais consumidos e de poluentes gerados pelo processo. Como a abordagem escolhida foi a *Gate-to-Gate*, só são considerados os impactos ambientais produzidos dentro dos limites das biorrefinarias, ou seja, não são considerados os impactos gerados na obtenção das matérias-primas e nem os relativos à produção das utilidades importadas pelas plantas industriais.

III.5.1. Definição das envoltórias

Para se realizar uma análise de ciclo de vida, primeiramente é preciso definir a envoltória dos sistemas analisados. Para uma análise *Gate-to-Gate*, a envoltória do sistema coincide com os limites físicos da planta de produção de biodiesel, seja ela integrada ou não. Neste caso, não se contabilizam os processos envolvidos na produção das matérias-primas nem da maioria das utilidades, pois estes insumos são adquiridos pela planta. No presente trabalho são levados em consideração apenas os processos referentes à geração das utilidades frias (água de resfriamento e água refrigerada), pois a maioria das plantas produtoras tem seus próprios sistemas de resfriamento e refrigeração, não havendo necessidade de adquiri-las de fontes externas. A Figura 18 mostra a envoltória definida para o estudo de impacto ambiental das biorrefinarias consideradas neste trabalho, com todos os processos envolvidos nas mesmas: processamento do óleo de fritura residual, geração de água de resfriamento e geração de água refrigerada. As correntes elementares (de ou para o meio ambiente) estão destacadas em vermelho e são as que contam para a análise do impacto ambiental de cada processo e, consequentemente, de cada planta industrial. As linhas tracejadas estão presentes apenas nas rotas de catalisador básico (RBG e RBA) e a corrente “Orgânicos (aquoso)” está presente apenas nas rotas produtoras de ácido succínico (RAA e RBA).

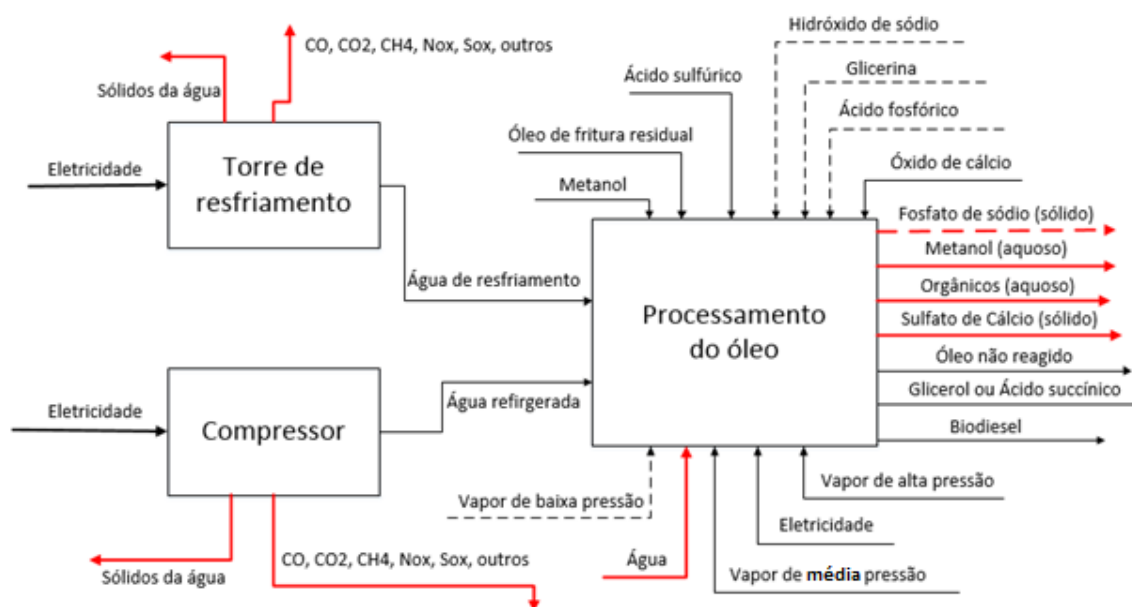


Figura 18 - Envoltória de ACV para as plantas de produção de biodiesel.

Tabela 9 - Indicadores impacto ambiental de médio prazo incluídos no método ReCiPe 2008

Categoria	Definição	Impacto	Considerações	Indicador	Unidade^[1]
Acidificação	Redução do pH devido aos efeitos acidificantes das emissões antrópicas	Aumento da acidez em sistemas de água e solo	Potencial de acidificação de óxidos de nitrogênio e enxofre	Acidificação terrestre	kg de SO ₂ eq.
Mudança climática	Alteração da temperatura global causada por gases de efeito estufa	Distúrbios na temperatura global e fenômeno climático	Gases de efeito estufa e seu potencial de aquecimento global	Mudança climática	kg de CO ₂ eq.
Depleção de recursos abióticos	Diminuição da disponibilidade de recursos não biológicos (não renováveis) como resultado de seu uso insustentável	Diminuição de recursos	Distinções entre recursos renováveis e não renováveis	Depleção da água	m ³ de água
				Depleção de recursos minerais	kg de Fe eq.
				Depleção de recursos fósseis	kg de petróleo eq.
Ecotoxicidade	Efeitos tóxicos de produtos químicos em um ecossistema Indicador de impacto	Perda de biodiversidade e / ou extinção de espécies	Respostas toxicológicas de diferentes espécies Natureza das substâncias químicas no ecossistema	Ecotoxicidade terrestre	kg de DCB eq.
				Ecotoxicidade da água doce	kg de DCB eq.
				Ecotoxicidade marinha	kg de DCB eq.
Eutrofização	Acúmulo de nutrientes em sistemas aquáticos	Aumento das concentrações de nitrogênio e fósforo Formação de biomassa (por exemplo, algas)	Transporte dos nutrientes (ar, água, lavagem da terra)	Eutrofização de água doce	kg de P eq.
				Eutrofização marinha	kg de N eq.
Toxicidade Humana	Efeitos tóxicos de produtos químicos em humanos	Câncer, doenças respiratórias, outros efeitos não carcinogênicos e efeitos na radiação ionizante	Respostas toxicológicas de seres humanos Natureza das substâncias químicas no corpo humano	Toxicidade Humana	kg de DCB eq. para o ar

Radiação Ionizante	Tipo de radiação composta de partículas com energia suficiente para liberar um elétron de um átomo ou molécula	Efeitos da radiação (declínio da saúde, câncer, doenças, etc.)	Comportamento de radiação das substâncias Respostas toxicológicas de seres humanos e outras espécies	Radiação Ionizante	kg de U235 eq. para o ar
Uso da terra	Impacto na terra devido à agricultura, assentamento antropogênico e extração de recursos	Perda de espécies, perda de solo, quantidade de matéria orgânica seca, etc.	Análise da área do terreno a ser alterada Observações da biodiversidade que podem ser danificadas	Ocupação de terras aráveis	m ² /ano
				Ocupação de terras urbanas	m ² /ano
				Transformação da terra natural	m ²
Depleção da camada de ozônio	Diminuição da camada de ozônio estratosférico devido a emissões antropogênicas de substâncias que destroem o ozônio	Aumento da radiação UV-B ultravioleta e o número de casos de doenças de pele	Tempo de residência atmosférico de substâncias que destroem o ozônio	Depleção de ozônio	kg de CFC eq. para o ar
Material particulado	Partículas extremamente pequenas suspensas originadas de processos antropogênicos como combustão, extração de recursos, etc.	Aumento em partículas de tamanhos diferentes suspensas no ar	Comportamento ambiental das partículas	Formação de material particulado	kg de PM10 eq. para o ar
Oxidação fotoquímica	Tipo de <i>smog</i> criado a partir do efeito da luz solar, calor e NMVOC e Nox	Aumento no smog de verão	Meteorologia, composição química da atmosfera e emissões de outros poluentes	Formação de oxidação fotoquímica	kg de NMVOC eq. para o ar

^[1]DCB: 1,4 – DICLOROBENZENO, CFC: Clorofluorcarbono, PM10: Partícula com diâmetro inferior a 10 microns e NMVOC: Composto Orgânico Volátil Não-Metano.

Os resultados da modelagem fornecem apenas o inventário (vazões de entrada e saída e fluxos energéticos) dos processos de conversão de óleo de fritura residual em biodiesel e glicerol (ou ácido succínico). Para obter o impacto ambiental total das rotas consideradas, também é necessário conhecer os impactos ambientais unitários dos processos de produção das utilidades frias produzidas dentro dos limites da biorrefinaria, como a água de resfriamento e a de refrigeração. Os Inventários de Ciclo de Vida (ICV) de produção de utilidades podem ser encontrados em bancos de dados ou na literatura. Para isso, os inventários *Cradle-to-Gate* dos processos de produção das utilidades frias utilizadas nas biorrefinarias consideradas nesse trabalho foram retirados do banco de dados do Laboratório Nacional de Energias Renováveis dos Estados Unidos (NREL, 2018) e podem ser visualizados na Tabela 10. Somando-se o ICV do processamento do óleo com o ICV das utilidades fria produzidas internamente às biorrefinarias, tem-se o inventário de ciclo de vida total das plantas de biodiesel consideradas neste estudo.

Tabela 10 – Inventários de Ciclo de Vida *Cradle-to-Gate* da produção de água de resfriamento e de água de refrigeração por 1 MJ de potencial de resfriamento.

Utilidade Fria (1 MJ)	Água de resfriamento	Água refrigerada	Unidade
Entradas			
Eletricidade	4,85E-04	0,0491	MJ
Saídas			
Dióxido de Carbono	0,528	53,4	g
Monóxido de Carbono	1,44E-04	0,0146	g
Metano	1,86E-03	0,188	g
Orgânicos Voláteis	1,22E-04	0,0123	g
NOx	1,12E-03	0,0113	g
SOx	1,57E-03	0,159	g
Sólidos dissolvidos	0,024	2,43	g

III.6. Conclusão

O primeiro passo para a apreciação dos resultados deste trabalho é o correto entendimento dos processos aqui estudados. Neste capítulo foi apresentado um diagrama de blocos para rápido entendimento das etapas envolvidas na produção de biodiesel pelas rotas estudadas, além dos fluxogramas de processo para melhor conhecimento dos fluxos de massa e de energia envolvidos em cada etapa.

Para se obter o balanço de massa e energia de um processo através de uma simulação computacional, uma série de etapas devem ser cumpridas. Devem ser definidos: (1) os

componentes químicos envolvidos no processo, (2) o modelo termodinâmico mais adequado para representar os sistemas em questão e (3) as condições de processo das correntes de entrada e dos equipamentos utilizados. De posse do balanço de massa e energia, os estudos de viabilidade econômica e ambiental podem ser conduzidos de diversas formas. Por isso, é essencial conhecer a metodologia aplicada para a realização de tais estudos. Este capítulo apresentou as premissas para as simulações computacionais e os métodos utilizados nos estudos de viabilidade econômica e ambiental utilizados nesse trabalho.

No capítulo que segue (**Capítulo IV**) são apresentados os resultados da modelagem e simulação dos processos e dos estudos de viabilidade econômica e ambiental das rotas consideradas neste estudo, comparando-as entre si e, sempre que possível, ao diesel fóssil oriundo do petróleo.

CAPÍTULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na etapa de avaliação técnica e nos resultados dos estudos de viabilidade econômica e ambiental, descritos no **Capítulo III**. Os resultados são discutidos com base nos fundamentos teóricos, nos balanços materiais e energéticos, nos custos e nos impactos ambientais envolvidos.

IV.2. Resultados da avaliação técnica

IV.2.1. Estimação de parâmetros do modelo termodinâmico

Conforme descrito no **Capítulo III**, foram adotadas 2 abordagens para avaliação dos modelos termodinâmicos aplicados à descrição do equilíbrio líquido-vapor: a abordagem γ - ϕ e a abordagem ϕ - ϕ . Na primeira abordagem, foram avaliados os modelos *Non-Random Two Liquid* (NRTL) e *Universal Quasi-Chemical* (UNIQUAC) para a representação da não-idealidade da fase líquida e, para a fase vapor, a equação de Soave-Redlich-Kwong. Na segunda abordagem, utilizou-se a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong para ambas as fases. Foram estimados os parâmetros de interação binária para todos os componentes envolvidos no sistema em estudo através do método de contribuição de grupos UNIFAC. A Tabela 11 mostra os parâmetros a_{ij} do modelo NRTL estimados pelo método UNIFAC. Os parâmetros b_{ij} e c_{ij} foram estimados como 0 e 0,3, respectivamente, para todos os pares de compostos avaliados, logo não são mostrados na tabela. Na Tabela 12 encontram-se os parâmetros d_{ij} estimados para o modelo UNIQUAC. Os parâmetros de interação binária da equação de estado SRK não foram estimados, tendo sido utilizados os parâmetros já contidos no banco de dados do simulador, sendo todos iguais a zero.

A Figura 19 mostra a validação da estimação dos parâmetros termodinâmicos a partir de dados experimentais (Soujanya et al., 2010) de Equilíbrio Líquido-Vapor para o par

de glicerol-água através do cálculo de *Flash P-T* nas pressões de 41,54 kPa e 95,3 kPa. Esses componentes são os mais críticos para a avaliação termodinâmica, pois apresentam alta polaridade e encontram-se em grandes quantidades nas fases líquidas do sistema em estudo. A Figura 20 mostra a validação, a partir de dados experimentais (Fonte: Veneral et al., 2013) de Equilíbrio Líquido-Líquido, para a mistura ternária de biodiesel-metanol-glicerol, também através do cálculo de *Equilíbrio P-T* nas temperaturas de 353 K, 373 K e 393 K. Na Figura 19 e na Figura 20, os modelos UNIQUAC e NRTL são representados utilizando, para o cálculo das composições das fases líquida e vapor, os parâmetros de interação binária estimados.

Tabela 11 – Parâmetros binários a_{ij} do modelo NRTL estimados pelo método UNIFAC

Par i,j	Água	Metanol	Glicerol	Oleato de metila	Trioleína
Água	-	-231,51	-774,04	1.972,70	1.974,32
Metanol	738,18	-	-315,58	52,38	-382,96
Glicerol	1.408,08	40,33	-	4.279,25	2.199,24
Oleato de metila	9.403,36	1.855,08	5.282,02	-	-300,49
Trioleína	9.412,47	1.344,49	3.615,65	538,93	-

Tabela 12 - Parâmetros binários d_{ij} do modelo UNIQUAC estimados pelo método UNIFAC

Par i,j	Água	Metanol	Glicerol	Oleato de metila	Trioleína
Água	-	-357,83	96,92	555,04	257,13
Metanol	572,74	-	-265,11	1.172,22	136,75
Glicerol	7,83	408,96	-	103,47	-33,12
Oleato de metila	515,40	-76,04	327,66	-	-169,13
Trioleína	572,79	231,77	363,24	211,77	-

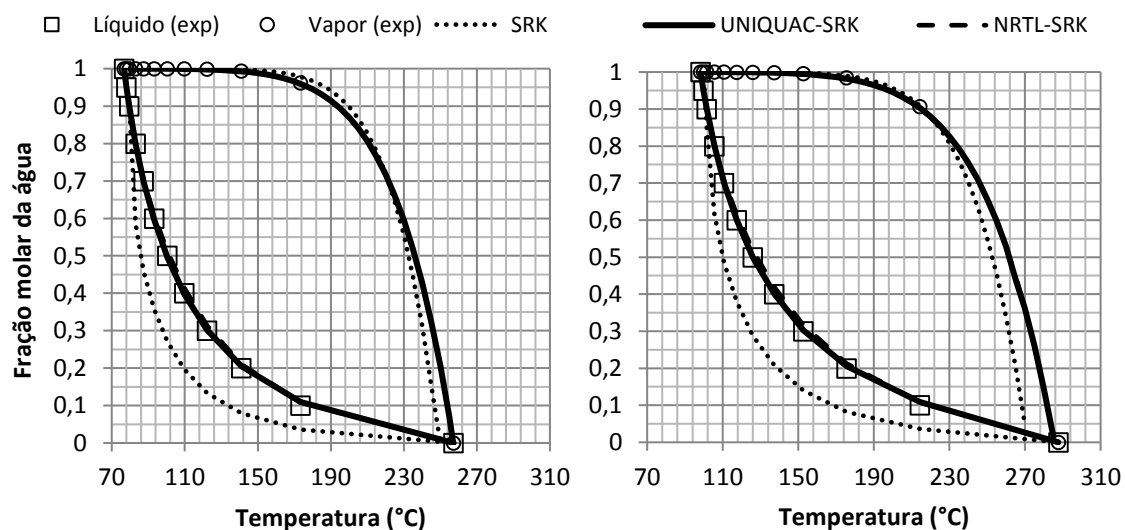


Figura 19 - Validação dos modelos termodinâmicos a 41,54 kPa (esquerda) e a 95,3 kPa (direita) para o par água-glicerol.

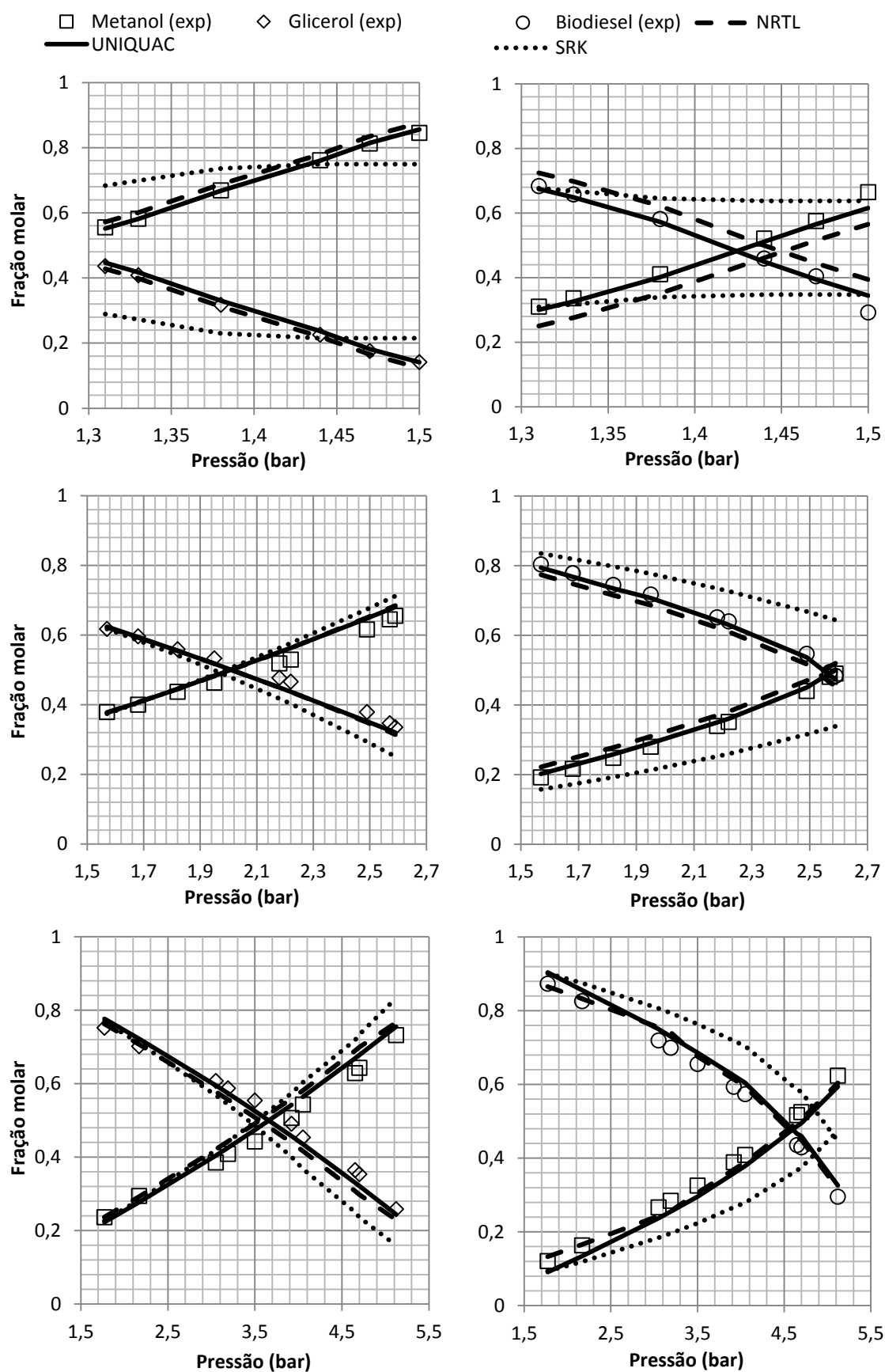


Figura 20 - Validação dos modelos termodinâmicos a 353 K (acima), a 373 K (meio) e a 393 K (abaixo) para a mistura ternária glicerol-metanol-biodiesel para as fases aquosa (esquerda) e oleosa (direita).

Com base na Figura 19 e na Figura 20, pode-se observar que os modelos de energia livre de Gibbs de excesso (UNIQUAC e NRTL) se ajustaram melhor aos dados experimentais do que a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, principalmente na fase líquida, na qual as não-idealidades de sistemas polares tendem a não ser bem representadas por equações de estado. Os resultados dos modelos UNIQUAC e NRTL foram muito próximos, contudo o primeiro se mostrou um pouco melhor, porque, de modo geral, apresentou menores desvios percentuais, como mostram a **Erro! Fonte de eferência não encontrada**.Tabela 13 e a Tabela 14.

Tabela 13 - Desvios dos modelos termodinâmicos em relação aos dados experimentais de fração molar da água nas fases líquida e vapor do sistema água-glicerol

Modelo	Desvio à 41,54 kPa (%)		Desvio à 95,3 kPa (%)	
	Fase Líquida	Fase Vapor	Fase Líquida	Fase Vapor
UNIQ-SRK	0,00144	0,00002	0,00106	0,00002
NRTL-SRK	0,00700	0,00001	0,01251	0,00006
SRK-SRK	2,76683	0,01360	2,14648	0,02820

Tabela 14 - Desvios dos modelos termodinâmicos em relação aos dados experimentais de fração molar do metanol e glicerol na fase aquosa e do metanol e biodiesel na fase oleosa do sistema glicerol-metanol-biodiesel

Modelo	Desvio à 353 K (%)		Desvio à 373 K (%)		Desvio à 393 K (%)	
	Fase aquosa	Fase oleosa	Fase aquosa	Fase oleosa	Fase aquosa	Fase oleosa
UNIQ-UNIQ	0,009	0,103	0,061	0,020	0,074	0,180
NRTL-NRTL	0,057	0,773	0,065	0,180	0,170	0,093
SRK-SRK	0,847	6,631	0,200	1,934	0,437	2,582

A presença de componentes polares no sistema estudado exige uma avaliação criteriosa do modelo termodinâmico a ser usado, a fim de se ter confiança nos resultados obtidos com o uso do simulador de processo. A validação com dados experimentais permite comparar a aderência dos modelos para o sistema em questão e selecionar aquele que seja mais representativo, que para esse trabalho foi o UNIQUAC-SRK.

IV.2.2. Balanço material

A Tabela 15 apresenta a vazão total das principais correntes de processo de entrada (matérias-primas) e de saída (produtos e efluentes) obtidas pelas simulações de todas as rotas. As rotas RAG e RAA usam mais metanol do que as outras duas, uma vez que o

processo catalisado por ácido precisa de mais excesso de metanol para produzir o biodiesel a partir de óleos residuais. Além disso, essas rotas geram mais resíduos sólidos, por causa da grande quantidade de CaO utilizada na neutralização do catalisador ácido. As rotas RBG e RBA consomem menos H_2SO_4 e CaO porque esses componentes são usados apenas na seção de pré-tratamento. As rotas coprodutoras de ácido succínico (RAA e RBA) consomem muito mais água devido à necessidade de diluir a corrente de glicerol antes da reação de fermentação. As rotas catalisadas por ácido têm um rendimento de biodiesel, após as etapas de separação, semelhante ao das rotas catalisadas por base. As primeiras apresentam um rendimento de 90,6 % contra 90,3 % das últimas. A conversão a ácido succínico das rotas RAA e RBA é a mesma. A diferença na vazão total de ácido succínico produzida por essas duas rotas (vide Tabela 15) se deve simplesmente ao fato de que, para a rota catalisada por base (RBA), a glicerina utilizada na etapa de separação (104,8 kg/h) acaba seguindo para o biorreator para, junto com o glicerol obtido nas reações, sendo convertida também em ácido succínico, ao invés de ser incorporada ao produto final *Glicerol* como ocorre na RBG.

Tabela 15 - Principais correntes de processo

Corrente	Vazão total (kg/h)			
	RAG	RAA	RBG	RBA
Insumos				
Metanol	221,9	221,9	124,3	124,3
Óleo	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
H_2SO_4	162,4	162,4	27,1	27,1
NaOH	-	-	10,0	10,0
CaO	270,2	270,2	67,5	67,5
H_3PO_4	-	-	11,4	11,4
Água	10,7	183,8	10,5	364,4
Glicerina	-	-	104,8	104,8
Efluentes				
$CaSO_4$	227,9	227,9	38,1	38,1
Na_3PO_4	-	-	14,8	14,8
Aquoso	324,1	571,3	12,7	586,2
Produto				
Óleo combustível	103,7	103,5	106,4	106,4
Biodiesel (FAME)	906,4	906,6	903,4	903,4
Glicerol	103,1	-	280,1	-
Ácido succínico	-	29,1	-	60,5

IV.2.3. Otimização do consumo de utilidades

A Tabela 16 mostra os resultados da otimização do uso de utilidades realizada para todas as rotas estudadas a partir do critério econômico de minimização dos custos com utilidades. Apesar de os processos de separação serem realizados sob vácuo, são necessárias altas temperaturas nas colunas de destilação. As principais razões são as difíceis separações que ocorrem nas colunas de destilação, se refletindo no elevado consumo de energia térmica por todas as rotas. As rotas RAG e RAA consomem mais água de resfriamento por causa da maior quantidade de metanol nos condensadores das colunas de destilação e da menor integração energética presente nas rotas ácidas. Elas também usam mais vapor de média pressão devido à maior presença de água na coluna que purifica o glicerol. Para as rotas RBG e RBA, o maior consumo de vapor de baixa pressão e a utilização de água refrigerada se deve à presença da seção de pré-tratamento, não existente nas rotas ácidas. Para as rotas produtoras de ácido succínico (RAA e RBA), devido à existência de um aquecedor na seção de conversão do glicerol a ácido succínico, observa-se um maior consumo de vapor de baixa pressão em relação às biorrefinarias tradicionais.

Tabela 16 - Uso de utilidades

Utilidade	Quantidade (kg/h)			
	RAG	RAA	RBG	RBA
Água refrigerada	-	-	1.896,4	1.896,4
Água de resfriamento	9.789,6	9.792,1	672,9	672,9
Água de caldeira	881,3	881,4	877,7	877,7
Vapor de baixa pressão	-	191,0	747,2	1.233,9
Vapor de média pressão	4.516,6	4.517,8	351,8	351,8
Vapor de alta pressão	1.430,7	1.430,9	1.416,6	1.416,6
Eletricidade (kWh)	1,32	1,44	1,43	2,01

IV.3. Resultados da avaliação econômica

IV.3.1. Fluxos de caixa

As estimativas de investimento, receitas operacionais e despesas esperadas para cada rota, expressas em milhões de dólares, estão dispostas na Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19, respectivamente. Estes dados referem-se ao processamento de 1 t/h de óleo de fritura residual, o que corresponde a uma produção anual de 7.500 toneladas de biodiesel (rendimento aproximado de 90%).

Tabela 17 - Investimento estimado das rotas estudadas

Ano	Investimento (10 ⁶ US\$)			
	RAG	RAA	RBG	RBA
2003	5,23	7,92	7,19	10,87
2017	7,38	11,18	10,14	15,34

Tabela 18 - Receitas operacionais das rotas estudadas

Produto	Receita (10 ⁶ US\$/ano)			
	RAG	RAA	RBG	RBA
Óleo combustível	0,51	0,51	0,53	0,53
Biodiesel	6,59	6,59	6,57	6,57
Glicerol	0,10	-	0,28	-
Ácido succínico	-	0,38	-	0,80
Total	7,21	7,49	7,38	7,90

Tabela 19 - Custos operacionais das rotas estudadas

Categoria	Custo Operacional (10 ⁶ US\$/ano)			
	RAG	RAA	RBG	RBA
Matérias-Primas	3,28	3,29	2,47	2,48
Efluentes	0,75	1,08	0,09	0,86
Utilidades	0,57	0,58	0,43	0,46
Total	4,60	4,95	2,99	3,80

A Tabela 17 mostra que as rotas ácidas (RAG e RAA) necessitam de menor investimento do que as suas correspondentes rotas alcalinas, devido, principalmente, à necessidade da seção de pré-tratamento para as últimas. Por outro lado, as rotas alcalinas geram maior receita (vide Tabela 18), uma vez que tem maior produtividade de glicerol ou ácido succínico em relação às rotas ácidas. Observa-se ainda que as rotas produtoras de ácido succínico (RAA e RBA) são mais custosas na fase de implantação (vide Tabela 17), por conterem uma seção adicional para a produção do ácido e apresentam maiores custos operacionais (Tabela 19), devido ao maior consumo de utilidades. Em contrapartida, elas geram maiores receitas por terem um coproduto de maior valor agregado que o glicerol.

Apesar de fornecerem informações econômicas importantes acerca das rotas consideradas, os dados apresentados acima não nos permitem concluir diretamente qual é a rota economicamente mais viável, pois existem outros aspectos que precisam ser considerados a longo prazo, como a depreciação dos equipamentos e os impostos que incidem sobre os rendimentos, por exemplo. Por esse motivo se faz necessária a elaboração dos fluxos de caixa e a determinação dos indicadores econômicos, os quais trazem informações mais completas a respeito da viabilidade econômica dos processos quando avaliados a longo prazo. Os fluxos de caixa líquidos estão representados graficamente na Figura 21. O tempo de operação considerado para as plantas de biodiesel foi de 20 anos.

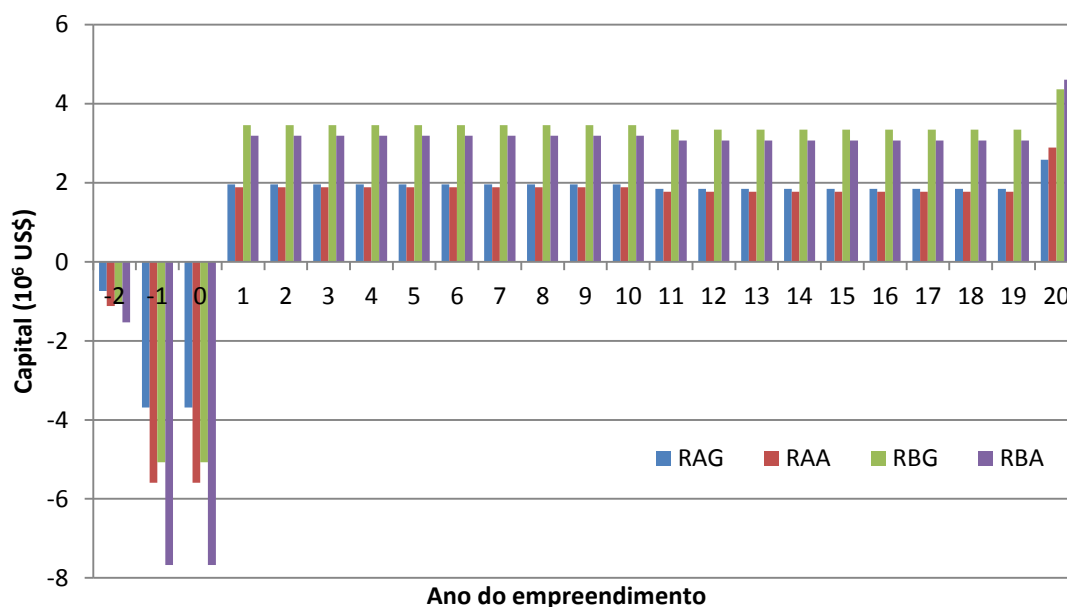


Figura 21 - Fluxos de caixa líquidos.

A partir da Figura 21 percebe-se que durante os anos de operação das biorrefinarias, o maior valor comercial do ácido succínico em relação ao do glicerol parece não ter vantagens, uma vez que é observado menor lucro líquido das rotas RAA e RBA quando comparadas às rotas produtoras de glicerol. Esse fato pode ser explicado devido à baixa conversão de glicerol a ácido succínico e ao alto consumo de utilidades nas biorrefinarias integradas aqui estudadas. Uma forma de reduzir esse consumo é através da otimização energética de redes de trocadores de calor. Outro aspecto importante a observar na Figura 21 é que o lucro líquido nos anos de operação das rotas básicas é aproximadamente 1,7 vezes maior do que o das rotas ácidas. Isso se deve principalmente ao menor consumo de matérias-primas como o metanol, o ácido sulfúrico e óxido de cálcio.

Outro aspecto importante a ser lembrado é o impacto que as incertezas associadas aos balanços de massa e energia podem ter sobre a avaliação econômica. Esse ponto reforça a necessidade de se avaliar diversos modelos termodinâmicos ao se realizar a simulação de um processo, a fim de se ter confiança nos resultados obtidos com o uso do simulador.

IV.3.2. Indicadores econômicos

Os indicadores econômicos calculados para as rotas avaliadas são mostrados na Tabela 20. Verifica-se que, entre as vias catalisadas por ácido (RAG e RAA), o BEP é maior para aquela que converte o glicerol em ácido succínico, e o mesmo é observado para as rotas de catalisadores alcalinos. Disso pode-se concluir que o valor mais elevado do ácido succínico em comparação ao glicerol não consegue superar o maior custo de investimento e o maior gasto com utilidades, relacionados às plantas coprodutoras de ácido succínico. Por isso, economicamente, não vale a pena implantar uma seção de produção de ácido succínico nas biorrefinarias estudadas para o cenário econômico avaliado. O mesmo raciocínio é ratificado pelos valores de VPL, que são menores para as plantas produtoras de ácido succínico.

Tabela 20 - Indicadores econômicos

Indicador	RAG	RAA	RBG	RBA
VPL (10⁶ US\$)	6,49	2,37	14,32	7,54
TRI (%)	20,61	12,81	26,14	16,19
TR (anos)	6,12	12,62	4,42	8,71
BEP (US\$/kg)	0,733	0,831	0,545	0,708

Usinas de biodiesel tradicionais convertem óleos vegetais virgens em biodiesel e glicerol através de uma rota com catalisador alcalino, resultando em um preço médio de venda do biodiesel de US\$ 0,887/kg. Neste trabalho, a rota RBG é a mais semelhante às usinas de biodiesel tradicionais. A diferença reside na substituição do óleo vegetal por um óleo mais barato e mais sustentável. Verifica-se que, apesar da necessidade de uma seção de pré-tratamento para os ácidos graxos livres presentes neste tipo de óleo, esta alternativa é muito atrativa: o custo de produção calculado do biodiesel (US\$ 0,545/kg) é 38,6% mais barato do que o seu preço médio. Contudo, todas as outras vias podem ser economicamente vantajosas, dependendo dos critérios de rentabilidade adotados. Nota-se que a rota RAA é a economicamente menos viável, pois esta apresenta os menores valores de VPL (US\$ 2,37 milhões) e de TRI (12,81%) e os maiores valores de tempo de retorno (12,62 anos) e de BEP (US\$ 0,831/kg). Esse resultado nos mostra que o maior uso de metanol e utilidades torna a rota catalisada por ácido a alternativa menos atraente, mesmo sem necessitar de uma seção de pré-tratamento. Apesar do BEP do biodiesel pela rota RAA ser maior do que o preço do diesel comum (0,764 US\$/kg), essa rota ainda pode ser considerada viável, uma vez que o biodiesel é um combustível "verde" capaz de almejar um preço de venda *premium*. Primeiro, porque usa um resíduo contaminante (óleo de fritura residual) como matéria-prima e, segundo, porque acredita-se que a cadeia produtiva do biodiesel gera menos emissões de CO₂ do que a do diesel do petróleo. Nesse caso, haveria um valor no fato de o impacto ambiental de se usar biodiesel ser menor do que de se usar diesel. É interessante observar que as rotas produtoras de glicerol são as mais rentáveis, pois as receitas obtidas com a venda dos produtos superam em maior intensidade o investimento e os custos operacionais quando comparadas às rotas produtoras de ácido succínico.

IV.3.1. *Análise de sensibilidade*

Avaliou-se a sensibilidade do VPL em relação às variações nas receitas, provocadas pelas variações nos preços do glicerol ou do ácido succínico, nos custos, relacionados a variações nos preços do óleo de fritura residual e do metanol e no valor total do investimento. Os resultados para a sensibilidade do VPL para as quatro rotas estudadas relativos às variações no preço do glicerol e do ácido succínico, no preço do óleo de fritura residual, no preço do metanol e no valor total do investimento estão apresentados na Figura 22, Figura 23, Figura 24 e Figura 25, respectivamente. Verifica-se que todas as rotas são muito sensíveis às variações no preço do óleo de fritura residual e no valor total do investimento, mas menos sensíveis ao preço do metanol e aos preços do glicerol e do ácido succínico.

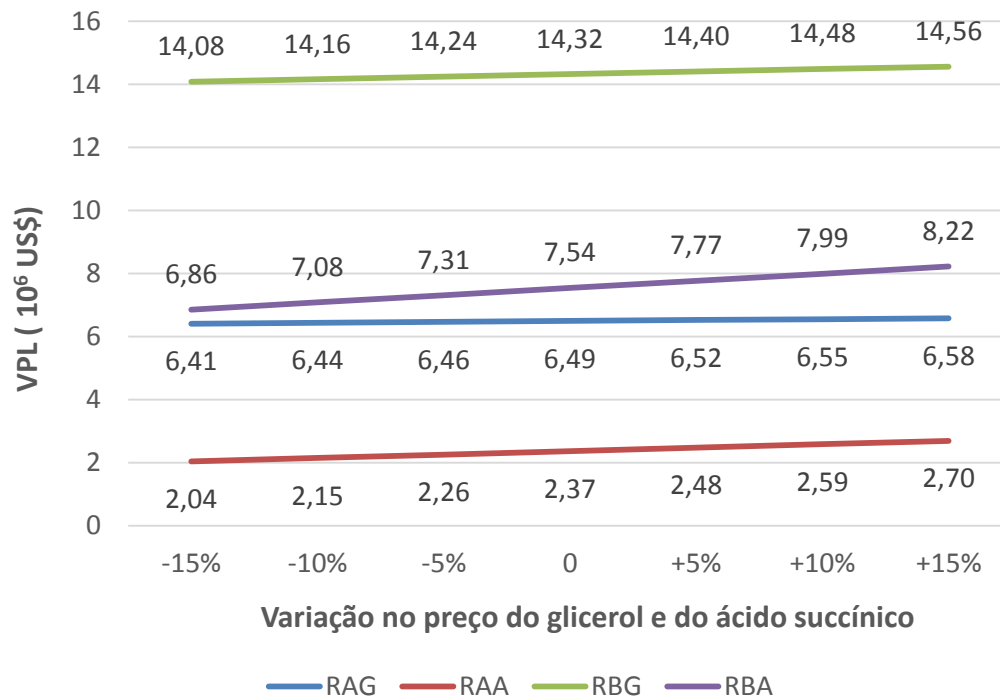


Figura 22 - Sensibilidade do VLP aos preços do glicerol e do ácido succínico

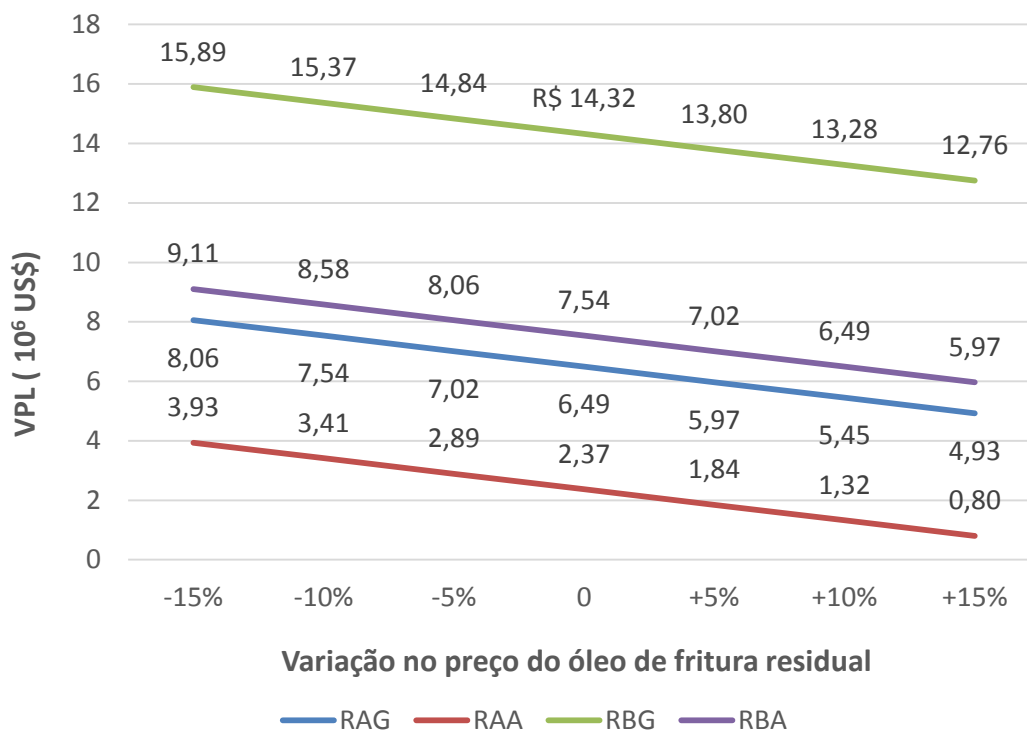


Figura 23 - Sensibilidade do VLP ao preço do óleo de fritura residual

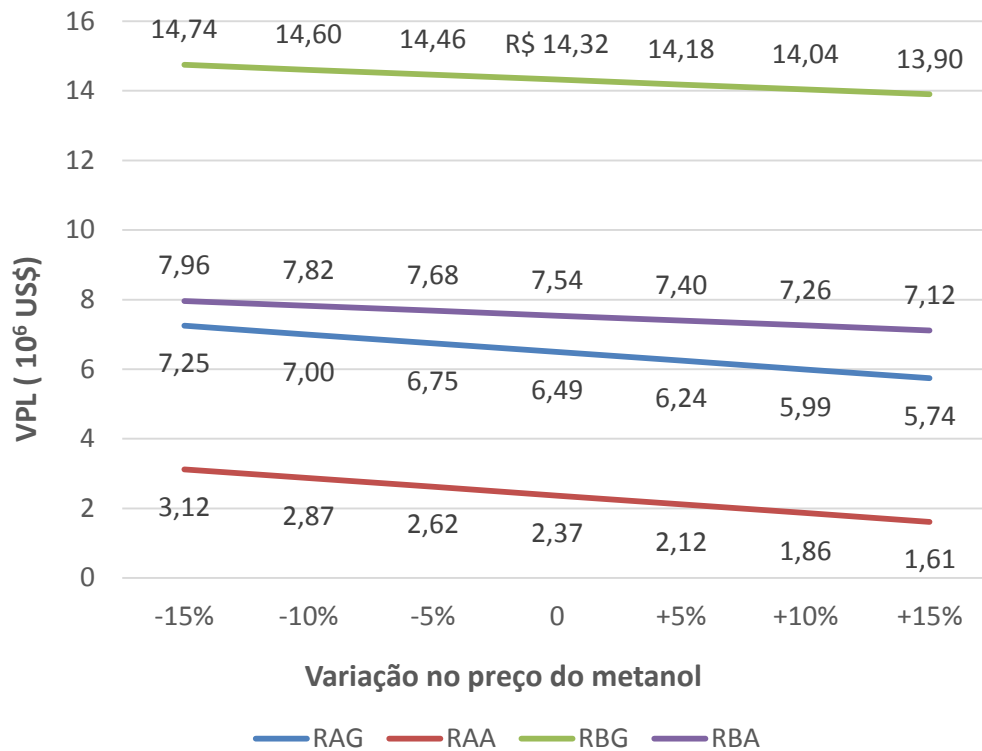


Figura 24 - Sensibilidade do VLP ao preço do metanol

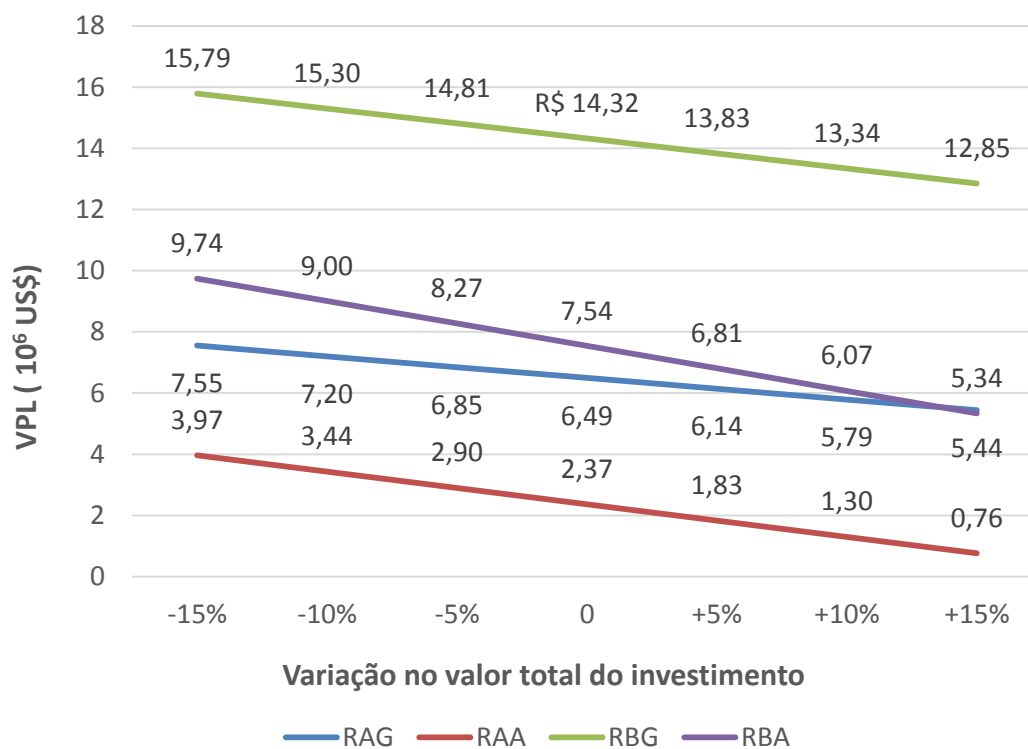


Figura 25 - Sensibilidade do VLP ao valor total do investimento

Verifica-se pela Figura 22 que as rotas RAA e RBA são mais sensíveis aos preços dos coprodutos, uma vez que o preço unitário do ácido succínico é maior do que o do glicerol. Nota-se também que para que as rotas produtoras de ácido succínico sejam mais vantajosas do que as produtoras de glicerol, o preço do ácido succínico deveria aumentar muito mais do que 15%, o que parece improvável. Uma alternativa para tornar as rotas RAA e RBA é estudar maneiras de aumentar a conversão do glicerol a ácido succínico. Outro fato interessante a se pontuar é que se os preços do glicerol e do ácido succínico tiverem reduções iguais ou superiores a 15% as rentabilidades das rotas RAG e RBA se tornam bem próximas. Pela Figura 23 é possível notar que pequenas variações no preço do óleo de fritura residual ($\pm 5\%$) podem ter impactos severos no VPL das biorrefinarias, sendo mais significativo quanto menor for o VPL original. Por exemplo, para a rota mais rentável (RBG) um aumento de 5% no preço do óleo de fritura residual reduz em aproximadamente 3,6% o seu VPL. Já para rota menos rentável (RAA), essa mesma variação reduz em 22% o VPL. Por isso, a utilização do óleo de fritura residual, em detrimento do óleo virgem, deve ser uma medida adotada com cautela do ponto de vista financeiro, pois se não houver de alguma forma a garantia da estabilidade do preço do óleo de fritura residual, os resultados econômicos esperados podem ser seriamente comprometidos, a depender da rota utilizada para a produção do biodiesel. Na Figura 24 percebe-se que variações no preço do metanol impactam menos as biorrefinarias do que o preço do óleo de fritura residual. As rotas que mais são impactadas pelas variações no preço do metanol são as rotas que utilizam catalisador ácido (RAG e RAA), uma vez que elas consomem uma maior quantidade deste insumo no processo. Como mostrado na Figura 25, todas as rotas são fortemente impactadas por variações no valor total do investimento. As rotas produtoras de ácido succínico (RAA e RBA) são as mais impactadas pois são as que apresentam maiores valores absolutos de investimento. É interessante notar que, se o valor do investimento para as rotas RBA e RAG aumentar pelo menos 15%, a primeira torna-se menos rentável que a segunda.

IV.4. Resultados da avaliação ambiental

A Tabela 21 resume as correntes elementares de entrada e de saída, em kg, obtidas para o processamento de 1 t de óleo de fritura residual para todas as rotas estudadas, incluindo o consumo de utilidades frias. É possível ver, pela Tabela 21, que as rotas que utilizam catalisador ácido (RAG e RAA), por não consumirem água refrigerada, emitem menos poluentes atmosféricos, a exemplo do dióxido de carbono e do metano, e menos sólidos dissolvidos nos efluentes aquosos. Uma desvantagem das rotas ácidas é que, devido aos grandes volumes circulantes de metanol nos processos, as perdas para o ambiente deste composto tóxico também são maiores. Pode ser visto também que as

rotas produtoras de glicerol (RAG e RBG) consomem menos água fresca e também geram menos efluentes aquosos, uma vez que a demanda por água na produção de ácido succínico é elevada. Outro ponto a destacar é que apenas as rotas produtoras de ácido succínico (RAA e RBA) emitem substâncias orgânicas nos seus efluentes líquidos, devido à presença de ácido fórmico e acético nos efluentes aquosos gerados na etapa de fermentação do glicerol. Percebe-se também que as rotas catalisadas por ácido, apesar de descartarem para o ambiente apenas um tipo de sólido (sulfato de cálcio), geram uma quantidade bem maior de resíduos sólidos totais do que as respectivas rotas básicas que, além de descartarem o sulfato de sódio, descartam também o fosfato de sódio. As emissões atmosféricas e os efluentes líquidos e sólidos gerados pelas biorrefinarias é que determinam o impacto ambiental gerado por cada uma das quatro rotas consideradas neste trabalho.

Tabela 21 - Inventário de correntes elementares das rotas de produção de biodiesel para 1 t de óleo de fritura residual processado

Corrente (kg)	RAG	RAA	RBG	RBA
Água fresca (insumo)	10,68	183,75	10,48	364,38
Dióxido de Carbono	3,74	11,03	94,47	101,75
Monóxido de Carbono	0,00	0,00	0,03	0,03
Metano	0,01	0,04	0,33	0,36
Orgânicos voláteis	0,00	0,00	0,02	0,02
Óxidos de Nitrogênio	0,01	0,02	0,20	0,22
Óxidos de enxofre	0,01	0,03	0,28	0,30
Sólidos dissolvidos	0,17	0,50	4,30	4,63
Água (efluente)	204,90	451,79	7,92	581,11
Metanol	119,24	119,49	4,75	5,07
Fosfato de sódio	-	-	14,8	14,8
Sulfato de cálcio	227,9	227,9	38,1	38,1
Substâncias Orgânicas	-	0,15	-	0,32

A Figura 26, a Figura 27 e a Figura 28 resumem os impactos ambientais de médio prazo de cada uma das plantas de produção de biodiesel consideradas neste trabalho, determinadas pelo método ReCiPe 2008 a partir das correntes elementares dos Inventários de Ciclo de Vida apresentadas na Tabela 21. Não foram identificados impactos ambientais significativos (<0,001 ecoponto) para os indicadores: *ocupação de*

terras aráveis, eutrofização de água doce, depleção de recursos fósseis, radiação ionizante, depleção de recursos minerais, transformação da terra natural, ocupação de terras urbanas, depleção de ozônio e depleção da água. Os indicadores que apresentaram impacto relevante foram representados em gráficos distintos devido às grandes diferenças nas ordens de grandeza dos seus valores.

Como pode ser visto na Figura 26, todas as plantas têm impacto no aquecimento global, representado pelo indicador de mudança climática, devido justamente às emissões atmosféricas geradas na produção das utilidades frias, principalmente água refrigerada. As rotas RGB e RBA são as que apresentam maior impacto na mudança climática porque utilizam maiores vazões das utilidades frias. A partir da Figura 27 e Figura 28 pode-se notar que as rotas RAG e RAA têm maior impacto na toxicidade humana e na ecotoxicidade da água doce por causa da maior geração de efluentes aquosos contendo metanol. Já as rotas RGB e RBA impactam mais na acidificação do terrestre e eutrofização marinha, devido às grandes emissões de resíduos sólidos contendo sais e efluentes aquosos contendo substâncias orgânicas.

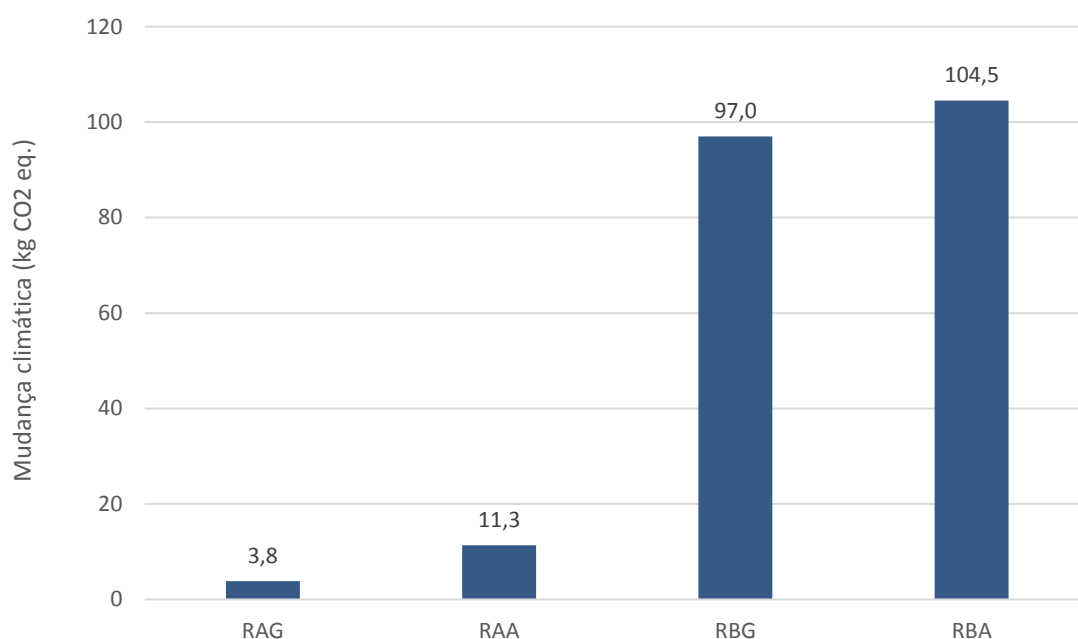


Figura 26 - Impacto ambiental de médio prazo: Mudança climática.

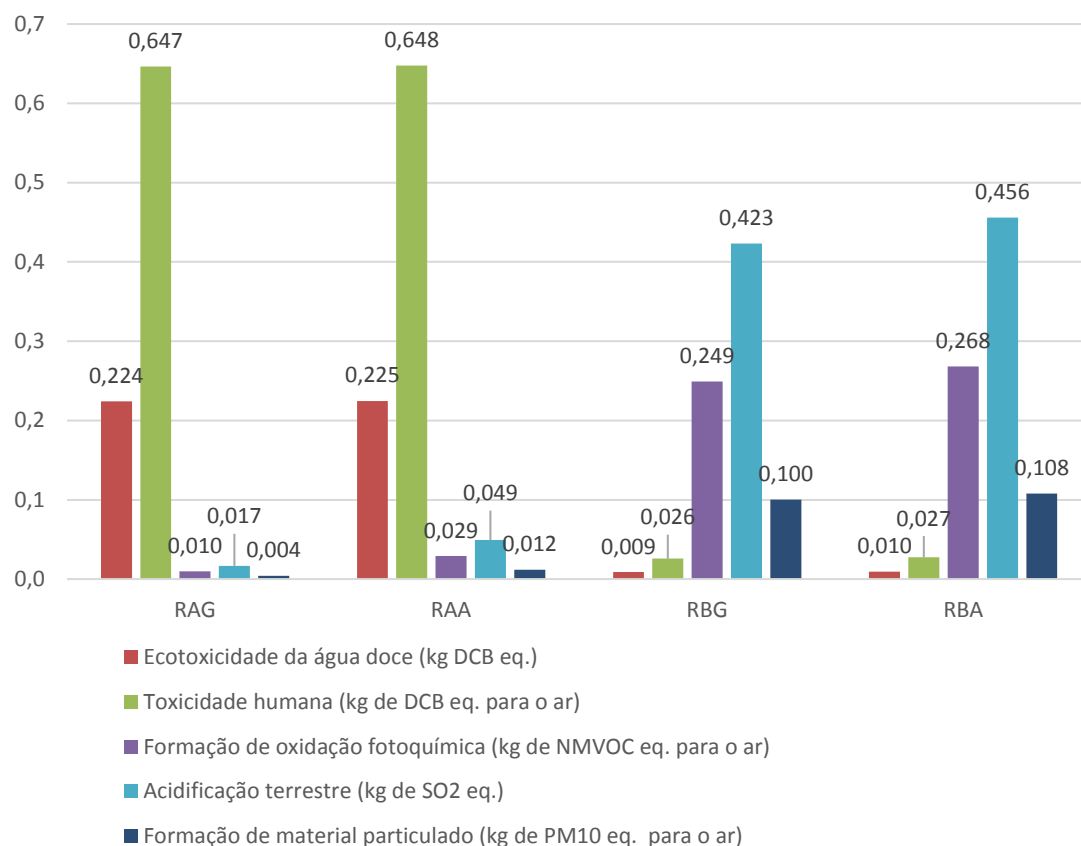


Figura 27 - Impacto ambiental de médio prazo: Ecotoxicidade da água doce, Toxicidade humana, Formação de oxidação fotoquímica, Acidificação terrestre e formação de material particulado.

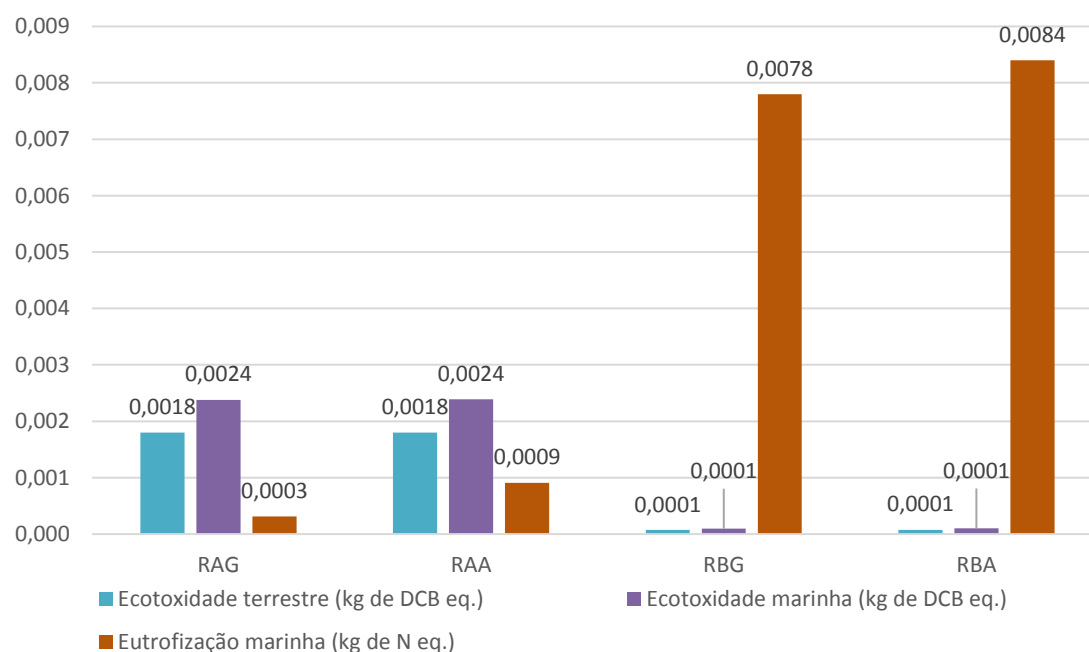


Figura 28 - Impacto ambiental de médio prazo: Ecotoxicidade terrestre, Ecotoxicidade marinha e Eutrofização marinha.

A Figura 29 resume o impacto ambiental de longo prazo de cada uma das plantas de produção de biodiesel consideradas neste trabalho, calculadas pelo método ReCiPe 2008 e a partir dos indicadores de médio prazo discutidos acima. Não foram identificados impactos ambientais significativos para o indicador *Recursos Naturais*. Devido à sua menor magnitude, o indicador *Ecosistemas* foi representado em um eixo diferente. Percebe-se pela Figura 29 que nenhuma das rotas consideradas neste estudo apresenta grande impacto na dinâmica dos ecossistemas, mas o impacto gerado se concentra na preservação da saúde humana. O impacto ambiental gerado pelas rotas RBG e RBA é aproximadamente 8 vezes maior que o das rotas RAG e RAA, mostrando que, do ponto de vista ambiental, para se processar óleo de fritura residual é mais vantajosa a utilização de catalisador ácido. Outro fato importante a ser destacado é que, ao se compararem a biorrefinarias integradas (RAA e RBA) com as tradicionais (RAG e RBG), nota-se que as primeiras têm maior impacto ambiental global. A produção adicional de ácido succínico a partir do glicerol gera mais emissões atmosféricas de gases estufa e efluentes aquosos contendo substâncias orgânicas. O aumento dos custos com efluentes provocados pelas biorrefinarias integradas aqui estudadas, como mostrado na seção anterior, as torna menos atrativas tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. Uma forma de reduzir a geração de efluentes é através da otimização do consumo de água na biorrefinaria, a partir de alternativas mais eficientes de separação, por exemplo.

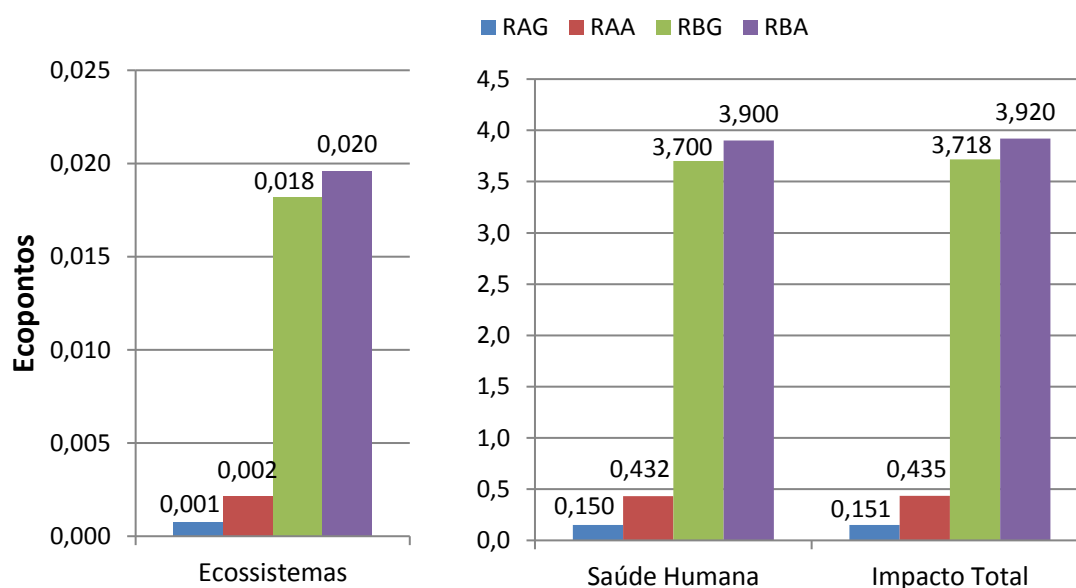


Figura 29 - Impacto ambiental de longo prazo para as plantas de biodiesel

Outro ponto relevante para se analisar é que, mesmo a planta de biodiesel que apresenta o maior impacto ambiental (catalisador básico com coprodução de ácido succínico), de aproximadamente 4 ecopontos por tonelada de biodiesel produzido, ainda está muito distante do massivo impacto *Cradle-to-Gate* gerado pela produção de diesel comum: 269,8 ecopontos/t de diesel. Obviamente a análise *Cradle-to-Gate* engloba toda a cadeia de suprimentos, ou seja, a obtenção das matérias-primas e utilidades, por isso não é um parâmetro direto de comparação para este estudo. Porém, é possível ter uma noção de qual o maior é o impacto ambiental gerado pela produção de diesel.

Como observado para o estudo de viabilidade econômica, as incertezas associadas aos balanços de massa e energia também podem impactar os resultados obtidos no estudo de viabilidade ambiental. Mais uma vez, destaca-se a importância do conhecimento e avaliação de modelos termodinâmicos na simulação de processos, principalmente no que tange à confiança dos resultados dos balanços material e energético.

IV.5. Conclusão

Este capítulo apresentou o balanço material e de energia das rotas consideradas neste trabalho. Também foram apresentados os resultados da estimativa dos parâmetros dos modelos termodinâmicos e da otimização do uso de utilidades. Por fim foram discutidos os resultados dos estudos de viabilidade econômica e ambiental.

No que tange ao aspecto técnico, destacou-se a importância da avaliação de diferentes modelos termodinâmicos e a sua validação a partir de dados experimentais para a confiança dos resultados dos balanços de massa e energia obtidos através da simulação computacional de processos. Constatou-se também que a maior parte do uso de utilidades está na separação dos produtos, uma vez que o processo é realizado sob vácuo e são necessárias altas temperaturas. Para as rotas catalisadas por base, as utilidades mais caras foram as mais consumidas, o que tem impacto direto na viabilidade econômica dessas rotas. Já o grande excesso de metanol exigido nas rotas catalisadas por ácido tem impacto negativo no consumo de água de resfriamento e de vapor de alta pressão. O rendimento de biodiesel em relação ao óleo de fritura residual foi similar para todas e ficou em torno de 90%.

Em relação ao estudo econômico, trabalhos anteriores já demonstraram a viabilidade econômica de plantas de biodiesel com coprodução de ácido succínico, utilizando óleo virgem como matéria-prima. Este capítulo mostrou a viabilidade econômica de biorrefinarias integradas que utilizam o óleo de fritura residual como principal matéria-prima. A rota que utiliza hidróxido de sódio como catalisador na reação de

transesterificação e coproduz glicerol mostrou-se a mais atraente do ponto de vista econômico, com VPL de US\$ 14,43 milhões, TRI de 26,14%, TR de 4,42 anos e de BEP US\$ 0,545/kg. O indicador VPL se mostrou bem sensível às variações no investimento e nos custos com o óleo de fritura residual.

Na esfera ambiental, este trabalho mostrou um estudo de viabilidade ambiental de biorrefinarias coprodutoras de glicerol ou ácido succínico a partir de óleo de fritura residual, através de uma análise de ciclo de vida *Gate-to-Gate*. A rota que utiliza catalisador ácido e coproduz glicerol (RAG) apresentou menor impacto ambiental total (0,151 ecoponto). Comparada à RBG (3,718 ecopontos), rota que também coproduz glicerol, mas que usa catalisador alcalino, seu impacto foi 25 vezes menor. A rota RBA foi a que apresentou maior impacto ambiental total (3,920 ecopontos), devido principalmente ao seu maior consumo de utilidades frias e, consequentemente, maior emissão de poluentes. Deve-se ressaltar ainda quão intenso é o impacto ambiental *Cradle-to-Gate* da produção de diesel (269,80 ecopontos), devido principalmente à grande emissão de gases do efeito estufa gerados na obtenção de combustíveis fósseis a partir do petróleo. A produção de biodiesel deve usar uma quantidade relativamente pequena de combustíveis fósseis ao longo da sua cadeia de abastecimento, necessários principalmente para obtenção de utilidades e para a produção do metanol. O presente trabalho realizou uma análise *Gate-to-Gate* da produção do biodiesel, ou seja, falta ainda contabilizar as emissões das cadeias de suprimentos de matérias-primas e utilidades para as plantas de biodiesel. Desse modo será possível conduzir uma análise *Cradle-to-Gate* para a produção de biodiesel e comparar efetivamente o impacto ambiental da sua produção com a produção do diesel comum, desde a obtenção de todos os insumos necessários para a sua produção nas biorrefinarias.

As quatro rotas estudadas apresentaram vantagens e desvantagens ao se avaliar separadamente os seus aspectos técnicos, econômicos e ambientais. Contudo, ao se avaliar esses três aspectos conjuntamente, e somando-se a eles as possíveis incertezas contidas na obtenção dos dados e na geração dos resultados, pode-se concluir que a rota mais competitiva dos pontos de vista técnico, econômico e ambiental é a RAG, utilização de catalisador ácido com coprodução de glicerol. Ela é a rota mais simples para a produção de biodiesel a partir do óleo de fritura residual, uma vez que não necessita da seção de pré tratamento. Além disso, por também não possuir a seção de produção de ácido succínico, ela é a rota que consome menos utilidades e a que, consequentemente, gera menos emissões atmosféricas, não à toa, ela também é a rota que apresenta menor impacto ambiental. Do ponto de vista econômico a RAG não é a mais rentável, mas a depender das variações de mercado, ela pode ser a segunda mais rentável, atrás apenas da RBG, a qual é mais complexa do ponto de vista técnico e apresenta impacto ambiental quase 25 vezes maior.

CAPÍTULO V- CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V.1. Conclusões

A produção de biodiesel a partir do óleo de fritura residual é uma alternativa promissora para a obtenção mais limpa de combustíveis. Nesta dissertação, estudou-se a viabilidade técnica, econômica e ambiental de quatro rotas distintas de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual: duas que utilizam catalisador ácido para a reação de transesterificação, sendo uma coprodutora de glicerol e a outra de ácido succínico, e outras duas similares às primeiras, mas que utilizam catalisador alcalino. A seguir são apresentadas as conclusões obtidas neste estudo.

A partir da revisão da literatura foi possível constatar que, apesar de existirem diversos trabalhos que tratam da temática de produção do biodiesel, poucos tem abordado o conceito de biorrefinaria integrada, importante para o desenvolvimento e diversificação da indústria de biocombustíveis. Outro aspecto importante observado é a grande ausência da avaliação de impactos ambientais em estudos de viabilidade de biorrefinarias, sendo essa a principal lacuna que este trabalho visou preencher.

Na etapa de avaliação técnica, este trabalho modelou e simulou quatro rotas distintas para a produção de biodiesel a partir do óleo de fritura residual e destacou a importância da validação do modelo termodinâmico utilizado, para a confiança dos resultados dos balanços de massa e energia obtidos através da simulação computacional. As rotas que utilizam catalisador ácido se mostraram vantajosas na menor utilização de utilidades, mas apresentaram como desvantagem o maior consumo de metanol. Já as rotas que utilizam catalisador alcalino apresentaram como ponto positivo menor geração de resíduos sólidos, e como ponto negativo a maior complexidade e maior uso de utilidades. Com relação ao rendimento de biodiesel em relação ao óleo de fritura residual, não houve diferenças significativas entre as rotas. O rendimento aproximado foi em torno de 90%.

A partir dos balanços de massa e energia obtidos na etapa de avaliação técnica, foi possível realizar um estudo de viabilidade econômica das rotas estudadas e, assim, compará-las financeiramente. Foram determinados os custos de investimento, os custos operacionais e as receitas geradas por cada uma das rotas. De posse dessas informações

foi possível determinar os indicadores econômicos e a viabilidade econômica de cada uma das rotas. A rota que utiliza catalisador alcalino na reação de transesterificação e que produz como coproduto o glicerol (RBG) foi a que se mostrou mais rentável com um VPL de US\$ 14,43 milhões. Foram também realizadas análises de sensibilidade para avaliar como possíveis mudanças no cenário econômico podem impactar a rentabilidade das rotas. Notou-se que, a depender dos custos de investimento e das condições de preço das matérias-primas e produtos, uma determinada rota pode ser mais ou menos rentável que as demais.

Do ponto de vista ambiental, esse trabalho investigou o impacto ambiental *Gate-to-Gate* gerado pelas quatro rotas estudadas. O impacto ambiental de um determinado processo está relacionado ao seu consumo de recursos naturais e sua geração de poluentes, sejam eles gasosos, líquidos ou sólidos. A partir dos balanços materiais e energéticos obtidos na etapa de avaliação ambiental, foi possível quantificar o consumo de recursos naturais e a geração de poluentes de cada uma das rotas avaliadas. A rota que apresentou menor impacto ambiental foi a RAG, com um total de 0,151 ecoponto. As rotas que utilizam catalisador alcalino apresentaram impacto ambiental muito maior que as que utilizam catalisador ácido, devido principalmente ao maior consumo de utilidade e, conseqüentemente, maior emissão de gases de efeito estufa, contribuindo com mais intensidade para a *Mudança Climática*.

É difícil determinar qual a rota mais competitiva, pois cada uma apresenta vantagens e limitações nas três esferas avaliadas. Contudo, ponderando os pontos positivos e negativos de cada uma e avaliando as esferas técnica, econômica e ambiental simultaneamente, é possível concluir que a rota mais competitiva é a RAG (catalisador ácido e coprodução de glicerol). Os principais aspectos que lhe concedem esse título, para as condições avaliadas e incertezas consideradas nesta dissertação, são os seguintes: (1) ela é a rota menos complexa, (2) ela é a rota que apresenta menor impacto ambiental e (3) ela é economicamente viável com um VPL de 6,5 milhões de dólares, apesar de não ser a mais rentável dentre as rotas estudadas.

V.2. Sugestões

Esta dissertação estudou a viabilidade técnica, econômica e ambiental de rotas distintas de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual, contudo ainda existem aspectos que podem ser explorados com o intuito de desenvolver a indústria de produção de biocombustíveis.

É possível a realização de um estudo comparativo da utilização de metanol ou etanol em biorrefinarias que utilizam o óleo de fritura residual como matéria-prima. Esse estudo ajudaria a responder como a escolha do álcool impacta na produtividade do biodiesel,

nos custos e rentabilidade de uma biorrefinaria e no impacto ambiental gerado pela mesma.

Esse trabalho mostrou a importância da validação do modelo termodinâmico para confiança dos resultados da simulação. Nesse contexto, pode-se também realizar um estudo de sensibilidade dos parâmetros do modelo termodinâmico selecionado para a modelagem dos processos, ou seja, quantificar como desvios nos parâmetros afetam os estudos de viabilidade econômica e ambiental, uma vez que parâmetros termodinâmicos diferentes produzem balanços de massa e energia distintos. A pergunta a ser respondida é: qual a ordem de grandeza dessa influência para um dado processo? Outro ponto de melhoria para o modelo computacional, no sentido de melhor representar as propriedades dos produtos obtidos, é a realização de uma modelagem química mais detalhada, cinética, considerando que tanto o óleo de fritura residual como o biodiesel são misturas de diversos componentes.

O baixo custo do óleo de fritura residual, quando comparado ao óleo virgem, é algo relativo. Este custo depende muito da localização da biorrefinaria e da disponibilidade de ambos os óleos nas suas proximidades. Esse trabalho mostrou o impacto significativo da variação do preço do óleo de fritura residual na rentabilidade das biorrefinarias. Para trabalhos futuros, pode-se fazer uma análise dos custos de logística e transporte do óleo de fritura residual e avaliar até que ponto, ou até a que distância da biorrefinaria, ele é vantajoso economicamente em relação aos óleos virgens.

O ácido succínico não se mostrou economicamente vantajoso em relação ao glicerol nos cenários avaliados nesse estudo, devido, principalmente à baixa conversão de glicerol a ácido succínico nas condições aqui consideradas. Contudo, o glicerol pode se tornar um problema ambiental com o crescimento da demanda de biodiesel. Por isso é importante avaliar alternativas de conversão do glicerol em outros produtos de maior demanda e aplicação. Logo, se sugere para trabalhos futuros a realização de estudos de viabilidade econômica de diferentes produtos nos quais o glicerol pode ser convertido pois, se uma biorrefinaria tiver a flexibilidade de fornecer diferentes coprodutos, ela poderá se ajustar às demandas do mercado e manter a rentabilidade menos sensível às variações no cenário econômico.

Para trabalhos futuros sugere-se também a realização uma análise de ciclo de vida *Cradle-to-Gate* de biorrefinarias tradicionais ou integradas. Somente com as informações adicionais do impacto ambiental gerado por toda a cadeia de suprimentos (obtenção de matérias-primas e utilidades) é que se pode comparar o impacto ambiental de biorrefinarias e com o das refinarias tradicionais, constatando ou não que a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual é, de fato, ambientalmente mais viável que a produção do diesel fóssil. Além disso, incentivos governamentais relacionados à redução de impacto ambiental, como a diminuição nas emissões de CO₂,

por exemplo, somados à viabilidade ambiental do biodiesel, podem torná-lo, também do ponto de vista econômico, uma alternativa real ao diesel.

Referências Bibliográficas

ALVES, C. T.; OLIVEIRA, A.; CARNEIRO, S. A. V.; SILVA, A. G.; ANDRADE, H. M. C.; VIEIRA DE MELO, S. A. B.; TORRES, E. A. Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst. **Fuel Processing Technology** 106 (2013) 102–107.

ANEEL, **Agência Nacional de Energia Elétrica**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br>>. Acesso em: agosto de 2018.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. Disponível em: <https://www.anp.gov.br/preco/prc/Resumo_Ultimos_Meses_Index.asp>. Acesso em: outubro de 2018.

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.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 16 (2012) 2070–2093.

BIODIESEL BR. **Governo anuncia novas alíquotas de PIS/Cofins sobre combustíveis**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias>>. Acesso em: agosto de 2018.

BONET, J.; COSTA, J.; SIRE, R.; RENAUME, J. M.; PLESU, A. E.; PLESU, V.; BOZGA, G. Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis. **Food and Bioproducts Processing** 87 (2009) 171–178.

BRONDANI, M. HOFFMANN, R. MAYER, F. D.; KLEINERT, J. S. Environmental and energy analysis of biodiesel production in Rio Grande do Sul, Brazil. **Clean Technologies and Environmental Policy** 17 (2015) 129–143.

CAESB, **Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal**. Disponível em: <<https://www.caesb.df.gov.br/tarifas-e-precos.html>>. Acesso em: outubro de 2018.

CARRARETTO, C.; MACOR, A.; MIRANDOLA, A.; STOPPATO, A.; TONON, S. Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations. **Energy** 29 (2004) 2195-2211.

CASTANHEIRA, E. G.; GRISOLI, R.; COELHO, S.; ANDER DA SILVA, G.; FREIRE, F. Life-cycle assessment of soybean-based biodiesel in Europe: Comparing grain, oil and biodiesel import from Brazil. **Journal of Cleaner Production** 102 (2015) 188-201.

CAVALCANTI, V. M. S. Extração de espilantol de *Spilanthes acmella* var *oleraceae* com dióxido de carbono supercrítico. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2008.**

CEPCI. Chemical Engineering Plant Cost Index. **Chemical Engineering Magazine**, p. 72, Janeiro, 2018.

CNPE. **Conselho Nacional de Políticas Energéticas**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/conselhos-e-comites/cnpe>>. Acesso em: agosto de 2018.

DEMIRBAS, A.; FATIH DEMIRBAS, M. Importance of algae oil as a source of biodiesel. **Energy Conversion and Management** 52 (2011) 163-170.

DUFOUR, J.; IRIBARREN, D. Life cycle assessment of biodiesel production from free fatty acid-rich wastes. **Renewable Energy** 38 (2012) 155-162.

GOEDKOP, M., HEIJUNGS, R., HUIJBREGTS, M., DE SCHRYVER, A.M., STRUIJS, J., VAN ZELM, R., 2012. ReCiPe 2008: a Life Cycle Impact Assessment Method Which Comprises Harmonised Category Indicators at the Midpoint and the Endpoint Level, **Report I: Characterization**, first ed. Disponível em: <<http://www.lciarecipe.net>>. Acesso em: 20 de dezembro de 2013.

HAAS, MICHAEL J.; MCALOON, ANDREW J.; YEE, WINNIE C.; FOGLIA, THOMAS A. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology** 97 (2006) 671-678.

HU, Z.; TAN, P.; YAN, X.; LOU, D. Life cycle energy, environment and economic assessment of soybean-based biodiesel as an alternative automotive fuel in China. **Energy** 33 (2008) 1654–1658.

IGLESIAS, L.; LACA, A.; HERRERO, M.; DÍAZ, M. A life cycle assessment comparison between centralized and decentralized biodiesel production from raw sunflower oil and waste cooking oils. **Journal of Cleaner Production** 37 (2012) 162–171.

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental** 85 (2008) 86–91.

KOMERS, KAREL; SKOPAL, FRANTISEK; STLOUKAL, RADEK; MACHEK, JAROSLAV. Kinetics and mechanism of the KOH - catalysed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. **European Journal Lipid Science Technology** 104 (2002) 728-737.

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** 89 (2011) 2626–2642.

LIM, Y.; LEE, H.; LEE, Y.; HAN, C. Design and economic analysis of the process for biodiesel fuel production from transesterificated rapeseed oil using supercritical methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 48 (2009) 5370–537.

LIU, S.; NIE, K.; ZHANG, X.; WANG, M.; DENG, L.; YE, X.; WANG, F.; TAN, T. Kinetic study on lipase-catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic** 99 (2014) 43– 50.

LIU, Y.; YAN, Y.; HU, F.; YAO, A.; WANG, Z.; WEI, F. Transesterification for Biodiesel Production Catalyzed by Combined Lipases: Optimization and Kinetics. **AIChE Journal** 56 (2010) 1659– 1665.

LOPES, D. C.; NETO, A. J. S.; MENDES, A. A.; PEREIRA, D. T. V. Economic feasibility of biodiesel production from Macauba in Brazil. **Energy Economics** 40 (2013) 819–824.

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

MBI, Michigan Biotechnology Institute. **Available Technologies**. Disponível em: <<http://www.mbi.org/available-technologies>>. Acesso em: 15 de setembro de 2018.

MDIC. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. **Comércio Exterior**. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/comercio-exterior>>. Acesso em: 15 de setembro de 2018.

MME, Ministério de Minas e Energia. **Estatísticas de comércio exterior**. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior>>. Acesso em: 15 de agosto de 2018.

MORAIS, S.; MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; PINTO, G. A. ; COSTA, C. A. V. Simulation and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils. **Journal of Cleaner Production** 18 (2010) 1251-1259.

NRLE, National Renewable Energy Laboratory. **Life Cycle Inventory Data**. Disponível em: <<https://www.lcacommons.gov/nrel/search>>. Acesso em: 20 de dezembro de 2015.

OPENLCA. **OpenLCA 1.4 overview and first steps**. Disponível em: <<http://www.openlca.org>>. Acesso em: 27 de agosto de 2018.

PAMPLONA, EDSON DE OLIVEIRA E MONTEVECHI, JOSÉ ARNALDO BARRA. **Engenharia Econômica I**. Disponível em: <<http://www.iepg.unifei.edu.br>>. Acesso em: 18 de agosto de 2018.

POLING, E. B.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5th Edition. (2001).

PONNUSAMY, S.; REDDY, H. K.; MUPPANENI, T.; DOWNES, C. M.; DENG, S. Life cycle assessment of biodiesel production from algal bio-crude oils extracted under subcritical water conditions. **Bioresource Technology** 170 (2014) 454-461.

POSADA, J. A.; RINCÓN, L. E.; CARDONA, C. A. Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem. **Bioresource Technology** 111 (2012) 282-293.

RECEITA FEDERAL, **Ministério da Fazenda**. Disponível em: <<http://idg.receita.fazenda.gov.br/dados>>. Acesso em: 27 de agosto de 2018.

RINCÓN, L. E.; JARAMILLO, J. J.; CARDONA, C. A. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. **Renewable Energy** 69 (2014) 479–487.

SAJID, Z.; KHAN, F.; ZHANG, Y. Process simulation and life cycle analysis of biodiesel production. **Renewable Energy** 85 (2016) 945-952.

SANTANA, G. C. S.; MARTINS, P. F.; DA SILVA, N. D.; BATISTELLA, C. B.; MADE 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.

SANTORI, GIULIO; DI NICOLA, GIOVANNI; MOGLIE, MATTEO; POLONARA, FABIO. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. **Applied Energy** 92 (2012) 109-132.

SEIDER, WARREN D.; SEADER, J. D.; LEWIN, DANIEL R.; WIDAGDO, SOEMANTRI. **Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design**, 3rd Edition. (2006).

SILVA, P. G.; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for microbiology. **Biotechnology Advances** 27 (2009) 30–39.

SOUJANYA, J.; BANKUPALLI, S.; PRASAD, T. E. V. Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures. **Journal of Chemical Thermodynamics** 42 (2010) 621–624

SOUZA, T. P.C.; STRAGEVITCH, L.; KNOECHELMANN, A.; PACHECO, J. G.A.; SILVA, J. M. F. Simulation and preliminary economic assessment of a biodiesel plant and comparison with reactive distillation. **Fuel Processing Technology** 123 (2014) 75–81.

TABERNERO, A.; MARTÍN DEL VALLE, E. M.; GALÁN, M. A. Evaluating the industrial potential of biodiesel from a microalgae heterotrophic culture: Scale-up and economics. **Biochemical Engineering Journal** 63 (2012) 104– 115.

TASIC, M. B.; STAMENKOVIC, O. S.; VELJKOVIC, V. B. Cost analysis of simulated base-catalyzed biodiesel production processes. **Energy Conversion and Management** 84 (2014) 405–413.

TORRES, E.A.; CERQUEIRA, G.S.; FERRER, T.M.; QUINTELLA, C.M.; RABONI, M.; TORRETTA, V.; URBINI, G. Recovery of different waste vegetable oils for biodiesel production: A pilot experience in Bahia State, Brazil. **Waste Management** 33 (2013) 2670-2674.

USEIA, United States Energy Information Administration. **Independent Statistics & Analysis**. Disponível em: < <http://www.eia.gov> >. Acesso em: 30 de março de 2018.

VARANDA, M. G.; PINTO, G.; MARTINS, F. Life cycle analysis of biodiesel production. **Fuel Processing Technology** 92 (2011) 1087–1094.

VENERAL, Josamaique G.; BENAZZI, Tassio; MAZUTTI, Marcio A.; VOLL, Fernando A.P.; CARDOZO-FILHO, Lúcio; CORAZZA, Marcos L.; GUIRARDELLO, Reginaldo; OLIVEIRA, J. Vladimir. Thermophysical properties of biodiesel and related systems. Part I. Vapour–liquid equilibrium at low pressures of binary and ternary systems involving methanol, ethanol, glycerol, water and NaCl. **Journal of Chemical Thermodynamics** 58 (2013) 398–404.

VLYSIDIS, ANESTIS; BINNS, MICHAEL; WEBB, COLIN; THEODOROPOULOS, CONSTANTINOS. Utilisation of glycerol to platform chemicals within the biorefinary concept: A case for succinate production. **Chemical Engineering Transactions** 18 (2009) 537-542.

VLYSIDIS, ANESTIS; BINNS, MICHAEL; WEBB, COLIN; THEODOROPOULOS, CONSTANTINOS. A Techno-economic analysis of biodiesel biorefineries: Assessment of integrated designs for the co-production of fuels and chemicals. **Energy** 36 (2011) 4671-4683.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, 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.

YEE, K. F.; TAN, K. T.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. Life cycle assessment of palm biodiesel: Revealing facts and benefits for sustainability. **Applied Energy** 86 (2009) 189-196.

YOUNG, A. F. Simulação e Avaliação Econômica da Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico e em Meio Enzimático. **Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

YUN, H.; WANG, M.; FENG, W.; TAN, T. Process simulation and energy optimization of the enzyme-catalyzed biodiesel production. **Energy** 54 (2013) 84-96.

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** 90 (2003b) 229-240.

Apêndice I – Caracterização das Correntes de Processo

Este apêndice apresenta as principais características físicas e químicas dos insumos utilizados e dos produtos gerados em cada uma das rotas estudadas.

Tabela 22 – RAG: Rota Ácido-Glicerol

Corrente	Álcool	Catalisador	OFR	Água	Biodiesel
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	59,3
Pressão (bar)	1,0	1,0	1,0	1,1	0,1
Entalpia (cal/s)	-112940	-89792	-147570	-11573	-149110
Massa específica (g/cm ³)	0,79	1,83	0,83	0,99	0,85
Massa molecular (g/mol)	32,04	98,08	784,92	18,02	287,12
Vazão volumétrica (l/min)	4,81	1,52	20,68	0,18	18,39
Vazão molar (kmol/h)	7,13	1,71	1,31	0,61	3,25
Vazão mássica (kg/h)	228,6	167,3	1030,0	11,0	933,6
Fração mássica					
Metanol	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0025
Óleo de fritura Residual	0,0000	0,0000	0,9400	0,0000	0,0002
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,9965
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácidos graxos livres	0,0000	0,0000	0,0600	0,0000	0,0000
Água	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0008
H ₂ SO ₄	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 22 – RAG: Rota Ácido-Glicerol (cont.)

Corrente	Glicerol	Efluente 1	Efluente 2	Óleo
Temperatura (°C)	129,3	58,1	59,3	283,6
Pressão (bar)	0,5	0,4	0,1	0,2
Entalpia (cal/s)	-54048	-277310	-5215	-12609
Massa específica (g/cm ³)	1,18	0,87	0,00	0,62
Massa molecular (g/mol)	69,33	21,18	26,04	360,40
Vazão volumétrica (l/min)	1,50	6,19	1666,30	2,88
Vazão molar (kmol/h)	1,53	15,32	0,36	0,30
Vazão mássica (kg/h)	106,2	324,4	9,4	106,8
Fração mássica				
Metanol	0,0003	0,3409	0,7038	0,0000
Óleo de fritura Residual	0,0000	0,0000	0,0000	0,2666

Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0001	0,7334
Glicerol	0,9200	0,0000	0,0000	0,0000
Ácidos graxos livres	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0797	0,6591	0,2961	0,0000
H2SO4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 23 - RAA: Rota Ácido-Ácido succínico

Corrente	Metanol	Catalisador ácido	OFR	Água	Biodiesel
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	59,3
Pressão (bar)	1,0	1,0	1,0	1,1	0,1
Entalpia (cal/s)	-112940	-89792	-147570	-11573	-149140
Massa específica (g/cm3)	0,7929	1,8341	0,8301	0,9940	0,8461
Massa molecular (g/mol)	32,04	98,08	784,92	18,02	287,13
Vazão volumétrica (l/min)	4,81	1,52	20,68	0,18	18,39
Vazão molar (kmol/h)	7,13	1,71	1,31	0,61	3,25
Vazão mássica (kg/h)	228,61	167,32	1030,00	11,00	933,83
Fração mássica					
Metanol	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0025
Óleo de fritura Residual	0,0000	0,0000	0,9400	0,0000	0,0002
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,9965
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácidos graxos livres	0,0000	0,0000	0,0600	0,0000	0,0000
Água	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0008
H2SO4	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Succínico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido acético	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido fórmico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 23 – RAA: Rota Ácido-Ácido succínico (cont.)

Corrente	Ácido succínico	Água Diluição	Efluente 1	Efluente 2	Efluente 3
Temperatura (°C)	121,0	25,0	58,1	59,3	4,0
Pressão (bar)	3,0	0,5	0,4	0,1	1,0
Entalpia (cal/s)	-5	-1875500	-277610	-5216	-379
Massa específica (g/cm3)	1,5600	0,9940	0,8743	0,0001	1,0364
Massa molecular (g/mol)	118,09	18,02	21,17	26,04	19,68
Vazão volumétrica (l/min)	-	29,89	6,19	1666,78	0,01
Vazão molar (kmol/h)	-	98,95	15,34	0,36	0,02
Vazão mássica (kg/h)	29,9	1782,64	324,72	9,43	0,38
Fração mássica					
Metanol	0,0000	0,0000	0,3406	0,7038	0,0000
Óleo de fritura Residual	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0781
Ácidos graxos livres	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Água	0,1500	1,0000	0,6593	0,2961	0,8947
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Succínico	0,8500	0,0000	0,0000	0,0000	0,0193
Ácido acético	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0052
Ácido fórmico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0027

Tabela 23 – RAA: Rota Ácido-Ácido succínico (cont.)

Corrente	Óleo	Umidade	Impurezas
Temperatura (°C)	283,7	4,0	121,0
Pressão (bar)	0,2	1,0	3,0
Entalpia (cal/s)	-12585	-42	12
Massa específica (g/cm ³)	0,6183	1,0364	0,0002
Massa molecular (g/mol)	360,54	19,68	2,19
Vazão volumétrica (l/min)	2,87	0,001	11,77
Vazão molar (kmol/h)	0,30	0,002	0,06
Vazão mássica (kg/h)	106,58	0,04	0,17
Fração mássica			
Metanol	0,0000	0,0000	0,0000
Óleo de fritura Residual	0,2671	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,7329	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0781	0,0000
Ácidos graxos livres	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0000	0,8947	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Succínico	0,0000	0,0193	0,0000
Ácido acético	0,0000	0,0052	0,9173
Ácido fórmico	0,0000	0,0027	0,0827

Tabela 24 – RBG: Rota Base-Glicerol

Corrente	Álcool	Catalisador ácido	Catalisador alcalino	OFR	Água
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Pressão (bar)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1
Entalpia (cal/s)	-64489	-15262	-4904	-150440	-11573
Massa específica (g/cm ³)	0,7929	1,8341	1,8925	0,8301	0,9940
Massa molecular (g/mol)	32,04	98,08	40,00	784,92	18,02
Vazão volumétrica (l/min)	2,74	0,26	0,09	21,08	0,18
Vazão molar (kmol/h)	4,07	0,29	0,26	1,34	0,61
Vazão mássica (kg/h)	130,53	28,44	10,53	1050,00	11,00
Fração mássica					
Metanol	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Óleo de fritura Residual	0,0000	0,0000	0,0000	0,9400	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácidos graxos livres	0,0000	0,0000	0,0000	0,0600	0,0000

Água	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NAOH	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000

Tabela 24 – RBG: Rota Base-Glicerol (cont.)

Corrente	Glicerina	Biodiesel	Glicerol 1	Glicerol 2	Efluente 1
Temperatura (°C)	25,0	53,1	60,0	129,0	53,1
Pressão (bar)	2,0	0,1	1,1	0,5	0,1
Entalpia (cal/s)	-52913	-152560	-125420	-53832	-2644
Massa específica (g/cm ³)	1,2730	0,8499	1,1117	1,1776	0,0001
Massa molecular (g/mol)	92,09	286,12	36,38	69,35	22,28
Vazão volumétrica (l/min)	1,44	18,60	2,82	1,50	787,94
Vazão molar (kmol/h)	1,19	3,32	5,18	1,53	0,17
Vazão mássica (kg/h)	110,00	948,56	188,31	105,80	3,89
Fração mássica					
Metanol	0,0000	0,0015	0,0798	0,0005	0,4367
Óleo de fritura Residual	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,9965	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	1,0000	0,0000	0,5842	0,9200	0,0000
Ácidos graxos livres	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0000	0,0016	0,3361	0,0795	0,5632
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NAOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 24 – RBG: Rota Base-Glicerol (cont.)

Corrente	Efluente 2	Óleo
Temperatura (°C)	57,0	288,0
Pressão (bar)	0,4	0,2
Entalpia (cal/s)	-7839	-12766
Massa específica (g/cm ³)	0,8663	0,6248
Massa molecular (g/mol)	21,62	424,79
Vazão volumétrica (l/min)	0,18	2,981
Vazão molar (kmol/h)	0,44	0,263
Vazão mássica (kg/h)	9,41	111,74
Fração mássica		
Metanol	0,3812	0,0000
Óleo de fritura Residual	0,0000	0,4541
Biodiesel	0,0000	0,5459
Glicerol	0,0000	0,0000
Ácidos graxos livres	0,0000	0,0000
Água	0,6188	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000
NAOH	0,0000	0,0000

Tabela 25 - RBA: Rota Base-Ácido succínico

Corrente	Álcool	Catalisador ácido	Catalisador alcalino	OFR	Água
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Pressão (bar)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1
Entalpia (cal/s)	-64487	-15262	-4904	-150440	-11573
Massa específica (g/cm ³)	0,7929	1,8341	1,8925	0,8301	0,9940
Massa molecular (g/mol)	32,04	98,08	40,00	784,92	18,02
Vazão volumétrica (l/min)	2,74	0,26	0,09	21,08	0,18
Vazão molar (kmol/h)	4,07	0,29	0,26	1,34	0,61
Vazão mássica (kg/h)	130,53	28,44	10,53	1050,00	11,00
Fração mássica					
Metanol	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Óleo de fritura Residual	0,0000	0,0000	0,0000	0,9400	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácidos graxos livres	0,0000	0,0000	0,0000	0,0600	0,0000
Água	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Ácido Succínico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido acético	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido fórmico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 25 – RBA: Rota Base-Ácido succínico (cont.)

Corrente	Glicerina	Biodiesel	Ácido succínico	Água Diluição	Efluente 1
Temperatura (°C)	25,0	53,1	121,0	25,0	53,1
Pressão (bar)	2,0	0,1	3,0	0,5	0,1
Entalpia (cal/s)	-52913	-152560	-11	-3909600	-2644
Massa específica (g/cm ³)	1,2730	0,8499	1,5600	0,9940	0,0001
Massa molecular (g/mol)	92,09	286,12	118,09	18,02	22,27
Vazão volumétrica (l/min)	1,44	18,60	0,00	62,31	787,95
Vazão molar (kmol/h)	1,19	3,32	0,00	206,27	0,17
Vazão mássica (kg/h)	110,00	948,56	63,5	3716,03	3,89
Fração mássica					
Metanol	0,0000	0,0015	0,0000	0,0000	0,4367
Óleo de fritura Residual	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,9965	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácidos graxos livres	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0000	0,0016	0,1500	1,0000	0,5633
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Succínico	0,0000	0,0000	0,8500	0,0000	0,0000
Ácido acético	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Ácido fórmico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
----------------------	--------	--------	--------	--------	--------

Tabela 25 – RBA: Rota Base-Ácido succínico (cont.)

Corrente	Efluente 2	Efluente 3	Óleo	Umidade	Impurezas
Temperatura (°C)	57,0	4,0	288,0	4,0	121,0
Pressão (bar)	0,4	1,0	0,2	1,0	3,0
Entalpia (cal/s)	-7839	-803	-12766	-89	26
Massa específica (g/cm³)	0,8663	1,0360	0,6248	1,0360	0,0002
Massa molecular (g/mol)	21,62	19,70	424,79	19,70	2,19
Vazão volumétrica (l/min)	0,18	0,01	2,98	0,001	24,98
Vazão molar (kmol/h)	0,44	0,04	0,26	0,005	0,14
Vazão mássica (kg/h)	9,41	0,81	111,74	0,09	0,30
Fração mássica					
Metanol	0,3811	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Óleo de fritura Residual	0,0000	0,0000	0,4541	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,5459	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0782	0,0000	0,0782	0,0000
Ácidos graxos livres	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,6189	0,8928	0,0000	0,8928	0,0000
H₂SO₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Succínico	0,0000	0,0193	0,0000	0,0193	0,0000
Ácido acético	0,0000	0,0052	0,0000	0,0052	0,9173
Ácido fórmico	0,0000	0,0027	0,0000	0,0027	0,0827

Apêndice II – Especificações dos Equipamentos

Este apêndice apresenta as especificações de processo consideradas nos equipamentos utilizados em cada uma das rotas estudadas.

Tabela 26 – Especificações dos equipamentos utilizados nas rotas de catalisador ácido

Reatores			
R-101		R-102	
Temperatura (°C)	70,0	Temperatura (°C)	60,0
Pressão (kPa)	400	Pressão (kPa)	110
Reação de esterificação	Conversão = 100%	Reação de neutralização	Conversão = 100%
Reação de transesterificação	Conversão = 95%		
Colunas			
T-201		T-301	
Número de estágios teóricos	5	Número de estágios teóricos	6
Prato de alimentação	3	Prato de alimentação	3
Razão de refluxo molar	2	Razão de refluxo molar	2
Pressão (kPa)	45	Pressão (kPa)	20
Recuperação de metanol	94%	Pureza do Biodiesel	99,65% (em massa)
T-401		Lavagem com água	
Número de estágios teóricos	4	Número de estágios teóricos	4
Prato de alimentação	3	Fase aquosa	Água + Glicerol
Razão de refluxo molar	2	Fase oleosa	Biodiesel + óleo
Pressão (kPa)	50	Pressão (kPa)	120
Pureza do Glicerol	92 % (em massa)	Faixa de temperatura	50 °C a 60 °C

Tabela 27 - Especificações dos equipamentos utilizados nas rotas de catalisador básico

Reatores			
R-101		R-102	
Temperatura (°C)	70,0	Temperatura (°C)	60,0
Pressão (kPa)	400	Pressão (kPa)	110
Reação de esterificação	Conversão = 100%	Reação de neutralização	Conversão = 100%
R-201		R-202	
Temperatura (°C)	60,0	Temperatura (°C)	60,0
Pressão (kPa)	400	Pressão (kPa)	110
Reação de transesterificação:	$E = 5,95 \cdot 10^7$ J/kmol	Reação de neutralização	Conversão = 100%
Direta	$k = 7,00 \cdot 10^7$ m ³ /kmol.s		
Inversa	$k = 3,75 \cdot 10^6$ m ³ /kmol.s		
Colunas			
T-101		T-201	
Número de estágios teóricos	6	Número de estágios teóricos	5
Prato de alimentação	3	Prato de alimentação	3
Razão de refluxo molar	2	Razão de refluxo molar	2
Pressão (kPa)	50	Pressão (kPa)	45
Recuperação de metanol	94%	Recuperação de metanol	94%
T-301		T-401	
Número de estágios teóricos	6	Número de estágios teóricos	4
Prato de alimentação	3	Prato de alimentação	3
Razão de refluxo molar	2	Razão de refluxo molar	2
Pressão (kPa)	20	Pressão (kPa)	50
Pureza do Biodiesel	99,65% (em massa)	Pureza do Glicerol	92 % (em massa)
Lavagem com água		Lavagem com glicerol	
Número de estágios teóricos	4	Número de estágios teóricos	5
Fase aquosa	Água + Glicerol	Fase aquosa	Água + Glicerol
Fase oleosa	Biodiesel + óleo	Fase oleosa	Biodiesel + óleo
Pressão (kPa)	120	Pressão (kPa)	200
Faixa de temperatura	50 °C a 60 °C	Faixa de temperatura	40 °C a 45 °C

Tabela 28 - Especificações dos equipamentos utilizados na seção de produção de ácido succínico

Equipamentos			
R-301		Evaporador	
Temperatura (°C)	121,0	Temperatura (°C)	100,0
Pressão (kPa)	300	Pressão (kPa)	110
Conversão a ácido succínico	30%		
Conversão a ácido acético	5%	F-302	
Conversão a ácido fórmico	3%	Recuperação de líquidos	90%
Cristalizador		Secador	
Pressão (kPa)	100	Pressão (kPa)	300
Solubilidade	20 g/l	Umidade final	15%

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA
CEP: 40.210-630
Telefone: (71) 3283-9800
E-mail: pei@ufba.br
Home page: <http://www.pei.ufba.br>

