

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL EM
UNIDADE PILOTO**

RENATA ARAUJO DANTAS

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL EM
UNIDADE PILOTO**

RENATA ARAUJO DANTAS

Sob a Orientação da Professora Dr^ª.

Marisa Fernandes Mendes

Dissertação submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre em Ciência
em Engenharia Química, Área de
concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Dezembro 2016

662.669

D192a

T

Dantas, Renata Araujo, 1990-

Análise técnica e econômica da produção de biodiesel utilizando óleo de fritura residual em unidade piloto / Renata Araujo Dantas - 2016.

87 f.: il.

Orientador: Marisa Fernandes Mendes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Bibliografia: f. 76-81.

1. Biodiesel - Teses. 2. Óleos vegetais como combustível - Teses. 3. Combustíveis - Teses. 4. Energia - Teses. 5. Engenharia química - Teses. I. Mendes, Marisa Fernandes, 1972-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

RENATA ARAUJO DANTAS

Dissertação/Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 15/12/2016

Prof^a. Dr^a. Marisa Fernandes Mendes (Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)
(Orientadora)

Prof^o. Dr^o. Hélio Fernandes Machado Júnior (Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)

Prof^o. Dr^o. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa (Departamento de Engenharia Química/EQ/UFRJ)

Dedico esta dissertação aos meus pais, Marise e Renato, por estarem sempre presentes e me apoiarem em todos os momentos da minha vida. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por sua imensa bondade e força divina nos momentos de dificuldade.

Aos meus pais, Renato e Marise, por serem meu alicerce e meu amparo. Dentre os diversos ensinamentos passados a mim, me fizeram enxergar que o conhecimento é a maior conquista do ser humano e que na vida, devemos correr atrás daquilo que sonhamos. Muito obrigada pelo apoio. Sem vocês eu não teria finalizado mais essa etapa.

À minha orientadora Profa. Dra. Marisa Fernandes Mendes, pela dedicação e competência naquilo que faz. Apesar das “broncas”, sei que tudo foi em prol de uma conquista importante. Muito obrigada por esses anos de convivência não só profissional, mas também pessoal, pois diversos aprendizados serão levados para a vida.

Aos companheiros do LTAB, por dividirem diariamente as alegrias e os “perrengues” da vida ruralina. Todos vocês, sem exceção, me deram força de alguma forma para chegar até aqui.

Aos colegas de trabalho do INT, agradeço pela experiência profissional e disponibilidade de ajuda neste projeto, principalmente Felipe, Camila, Amanda e Luiz Fernando.

À UFRRJ, em especial ao corpo docente do DEQ/IT, pela oportunidade de aprendizagem e crescimento profissional.

Muito obrigada a TODOS que, diretamente ou indiretamente, fizeram parte desta conquista.

RESUMO

DANTAS, Renata. **Análise técnica e econômica da produção de biodiesel utilizando óleo de fritura residual em unidade piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

O crescente desenvolvimento econômico e tecnológico associado ao aumento populacional tem provocado uma grande demanda de energia. No Brasil, através do Balanço Energético Nacional divulgado pelo Ministério de Minas e Energia, foi apontado que o setor de transporte foi o maior responsável pelo consumo de energia no país, sendo a maior parte (45,2%) referente ao uso de óleo diesel. Neste cenário, os combustíveis renováveis tornam-se uma alternativa atraente devido aos inúmeros benefícios atribuídos ao seu uso, como degradabilidade, ausência de toxicidade, redução da emissão de poluentes e origem renovável. Assim como em outros países, o Brasil autorizou o uso de misturas mínimas obrigatórias de biodiesel ao diesel. Atualmente, de acordo com a lei federal nº. 11.097/2005, o percentual de mistura mínima é equivalente a 7% e, para o ano de 2016, foi aprovado o aumento para 8%. Entretanto, a maior barreira para produção e utilização de biodiesel em larga escala é o elevado custo operacional. De acordo com a literatura, o custo de aquisição da matéria prima é o mais alto e corresponde entre 70-85% do custo total de produção. O uso de fontes de triglicerídeos alternativas e menos dispendiosas para produção de biodiesel tem sido amplamente estudada. O óleo residual, proveniente do consumo doméstico e comercial, é uma fonte em potencial devido a sua vasta abundância e baixo valor agregado. Neste contexto, a produção de biodiesel em uma unidade piloto presente na UFRRJ foi estudada a partir da reação de transesterificação homogênea básica. A condição operacional empregada na planta piloto foi previamente determinada a partir de um planejamento experimental, objetivando maior conversão e menor gasto energético e material. Com auxílio de um simulador comercial, SuperPro Designer®, o balanço de massa e energia foi realizado. Com base no mercado nacional e internacional, os preços de materiais, utilidades, consumíveis e custos com operadores foram determinados. Uma análise prévia da produção de 250 kg/batelada de biodiesel, de acordo com as operações unitárias presentes na planta original, apresentou-se inviável economicamente considerando o custo unitário de biodiesel de \$0,62/kg. A análise de sensibilidade mostrou que a planta torna-se viável economicamente a partir de um preço de venda do biodiesel igual ou superior a \$0,754/kg, 34 centavos acima do valor inicialmente estimado. Simulações da produção de biodiesel na unidade piloto com óleos vegetais de diferentes custos de aquisição foram realizadas. Os resultados mostraram-se insatisfatórios do ponto de vista econômico, ratificando a importância do uso de matérias-primas de baixo valor agregado. Um “scale up” foi feito a partir da unidade piloto e os dados técnicos e econômicos mostraram que o projeto torna-se mais lucrativo partindo da produção de 2.500 kg de óleo residual, apresentando TIR e tempo de retorno de, respectivamente, 116,9% e 1 ano. A produção de biodiesel na unidade piloto foi realizada e o biodiesel produzido foi analisado e comparado quanto às especificações da ANP. Os valores de viscosidade cinemática, massa específica, ponto de fulgor, índice de iodo, corrosividade ao cobre e aspecto atenderam os limites preconizados pela ANP.

Palavras-Chave: Simulação, planejamento experimental, taxa interna de retorno, ponto de nivelamento.

ABSTRACT

DANTAS, Renata. **Techno-economic study of biodiesel production from waste frying oil in a pilot plant.** Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

The increasing economic and technological development over the world has caused a huge demand of energy. In Brazil, the transportation sector is the main responsible for energy consumption in the country, reaching 45.2% of the diesel use. In this scenario, renewable fuels become an attractive alternative due to the numerous benefits attributed to their use, such as degradability, absence of toxicity, reduction of pollutant emission and renewable origin. As in other countries, Brazil has authorized the use of a minimum quantity of biodiesel in diesel. Currently, according to federal law n° 11.097/2005, the minimum mixing percentage is equivalent to 7% and during 2016, it will increase to 8%. However, the major challenge to produce biodiesel in a large-scale is the high operating cost. According to the literature, the raw material costs are so high, and correspond to 70-85% of the total cost of production. The use of alternative and low cost sources of triglycerides for biodiesel production has been extensively studied. Waste oil, from domestic and commercial consumption, is a potential residue because of its high quantity available and low aggregated value. In this context, the production of biodiesel in a pilot unit present in the UFRRJ was studied using the homogeneous alkaline transesterification reaction. The operational condition used in the pilot plant was previously determined from an experimental planning, choosing the best one that gave the high conversion and acceptable values of viscosity. The simulations were performed in the SuperPro Designer®, and the prices of materials, utilities, consumables and costs with operators were determined based on the domestic and international market. A previous analysis of the production of 250 kg/batch of biodiesel was economically viable considering the unit cost of biodiesel of \$ 0.62/kg. The sensitivity analysis showed that the plant becomes economically viable from a biodiesel price equal or greater than \$ 0.754/kg, almost 34 cents above the initially estimated value. In order to turn the biodiesel production more profitable, simulations were done with different vegetable oils with different levels of costs. The results were unsatisfactory from the economic point of view, confirming the importance of the use of low cost raw materials. A scale up was made from the pilot unit and the technical and economic data showed that the project becomes more profitable starting from the production of 2.500 kg of residual oil, presenting IRR and return time of respectively 116.9 % and 1 year. The production of biodiesel in the pilot unit was carried out and the specifications were compared to ANP. The values of viscosity, specific mass, flash point, iodine content and corrosivity were in the limit range established by ANP.

Keywords: simulation, experimental design, internal rate of return, break-even point.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efeito da adição de biodiesel nas emissões diretas de motores de ciclo diesel.....	3
Figura 2 – Consumo de energia no setor de transportes.....	4
Figura 3 – Materias primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil	7
Figura 4 – Esquema geral da reação de transesterificação	10
Figura 5 – Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais.....	11
Figura 6 – Reação de saponificação de ácidos graxos livres.....	12
Figura 7 – Reação de hidrólise de triglicerídeos	12
Figura 8 – Evolução dos instrumentos regulatórios do biodiesel no Brasil	16
Figura 9 – Principais consumidores de biodiesel	17
Figura 10 – Capacidade instalada de produção de biodiesel	17
Figura 11 – Exportação brasileira de glicerina bruta e glicerol.....	18
Figura 12 – Unidades produtoras de biodiesel no Brasil com autorização de comercialização da ANP	19
Figura 13 – Preço médio dos leilões de biodiesel e do diesel	20
Figura 14 – Fluxograma do desenvolvimento experimental aplicado no estudo da análise econômica de uma usina de produção de biodiesel.....	27
Figura 15 – Aparato experimental para reação de transesterificação alcalina homogênea	30
Figura 16 – Ilustração da separação de fases entre biodiesel e glicerol (a) e do processo de lavagem do biodiesel (b).....	31
Figura 17 – Ilustração do biodiesel produzido antes (a) e após o aquecimento (b)	31
Figura 18 – Interface do registro dos componentes presentes na base de dados do simulador	32
Figura 19 – Diagrama representativo da unidade piloto para produção de biodiesel.....	33
Figura 20 – Fluxograma da produção de biodiesel por transesterificação alcalina	35
Figura 21 – Estequiometria da reação de transesterificação alcalina	36
Figura 22 – Usina de produção de biodiesel localizada no DEQ/UFRRJ	37
Figura 23 – Cromatograma do óleo residual	42
Figura 24 – Cromatograma do óleo de soja comercial.	43
Figura 25 - Gráfico de Pareto para a análise do rendimento de ésteres metílicos.....	45
Figura 26 – Variação do rendimento de biodiesel em função da temperatura e do (a) tempo; (b) razão óleo/álcool e (c) catalisador	47
Figura 27 – Influência do preço do biodiesel sobre a TIR e o tempo de retorno	52
Figura 28 – Influência do preço de glicerol sobre a TIR e o tempo de retorno.....	53
Figura 29 – Distribuição do custo operacional em função dos custos fixos e variáveis	56
Figura 30 – Ponto de nivelamento: receitas e custos em função da taxa de produção	60
Figura 31 – Mecanismo de esterificação metílica	63
Figura 32 – Condições operacionais da produção de biodiesel a partir da esterificação/transesterificação	63
Figura 33 – Fluxograma da produção de biodiesel por esterificação/transesterificação alcalina homogênea.....	65
Figura 34 – Etapa de filtração do óleo residual na unidade piloto	68
Figura 35 – Retirada do metanol do galão de armazenamento para o tanque misturador com auxílio de uma bomba	69
Figura 36 – Inserção manual do catalisador no tanque misturador	69
Figura 37 – Separação da fase leve e pesada no decantador	70
Figura 38 – Recolhimento do biodiesel após a etapa de purificação.....	70
Figura 39 – Controle de processo e produção de biodiesel através do painel de controle digital	71
Figura 40 – Biodiesel produzido na unidade experimental	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificação do biodiesel	6
Tabela 2 – Percentual das matérias primas para produção de biodiesel por região brasileira ..	7
Tabela 3 – Quantidade de óleo residual gerado por diversos países	8
Tabela 4 – Revisão bibliográfica para a transesterificação alcalina para a produção de biodiesel a partir de matérias primas pouco usuais.....	15
Tabela 5 - Unidades produtoras por região brasileira.....	19
Tabela 6 – Variáveis e níveis estudados no planejamento 2^{4-1}	22
Tabela 7 –Matriz do planejamento 2^{4-1}	29
Tabela 8 – Volume dos equipamentos presentes na unidade piloto	34
Tabela 9 – Fatores de multiplicação associados ao custo de aquisição dos equipamentos	39
Tabela 10 – Propriedades físico-químicas do óleo residual	41
Tabela 11 – Composição dos ácidos graxos presentes no óleo residual	42
Tabela 12 – Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de soja comercial	42
Tabela 13 – Matriz do planejamento fatorial 2^{4-1}	44
Tabela 14 – Coeficientes de regressão, t-valor e p-valor para rendimento de biodiesel	44
Tabela 15 – Análise de variância do rendimento de ésteres metílicos	46
Tabela 16 – Preço dos materiais, produtos e utilidades.....	47
Tabela 17 – Aspectos técnicos e econômicos da simulação da produção de biodiesel na unidade piloto.....	48
Tabela 18 – Capital fixo de investimento da unidade piloto	49
Tabela 19 – Custos operacionais para a produção de biodiesel na usina da UFRRJ	49
Tabela 20 – Variação do preço do biodiesel nos leilões da ANP em 2015	51
Tabela 21 – Influência do preço do biodiesel sobre a TIR e o tempo de retorno.....	51
Tabela 22 – Influência do preço de venda do glicerol sobre a TIR e o tempo de retorno.....	53
Tabela 23 – Simulação da produção de biodiesel utilizando diferentes óleos como matéria prima	55
Tabela 24– Variáveis e níveis para o planejamento experimental 2^4	56
Tabela 25 – Matriz do planejamento experimental e seus respectivos resultados	57
Tabela 26 – Resultados da análise de variância	57
Tabela 27 – Valores dos coeficientes de regressão correspondentes às variáveis significativas	58
Tabela 28 – Análise do fluxo de caixa em função da taxa de produção de biodiesel	59
Tabela 29 – Aspectos técnicos e econômicos da simulação da produção de biodiesel em escala industrial.....	60
Tabela 30 – Capital fixo de investimento da planta industrial	61
Tabela 31 – Custo operacional para a produção de biodiesel em escala industrial	61
Tabela 32 – Aspectos técnicos e econômicos da produção de biodiesel com etapa de pré-tratamento do óleo residual.....	66
Tabela 33 – Aspectos econômicos da simulação da produção de biodiesel com etapa de pré-tratamento do óleo residual.....	66
Tabela 34 – Capital fixo de investimento da unidade piloto produtora de biodiesel com etapa de pré-tratamento do óleo residual	67
Tabela 35 – Custo operacional anual para simulação da produção de biodiesel com etapa de pré-tratamento do óleo residual	67
Tabela 36 – Caracterização do biodiesel produzido na unidade piloto	71

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Cálculo do investimento total	22
Equação 2 – Cálculo do custo operacional	22
Equação 3 – Cálculo do fluxo de caixa	44
Equação 4 – Cálculo do tempo de retorno.....	23
Equação 5 – Determinação do índice de acidez	28
Equação 6 – Determinação da viscosidade cinemática	28
Equação 7 – Determinação doo índice de iodo	38
Equação 8 – Determinação do custo do equipamento com base no índice CEPCI.....	39
Equação 9 – Determinação da massa molar do óleo residual	43
Equação 10 – Determinação da massa molar do biodiesel metílico	43
Equação 11 – Superfície de resposta para o rendimento do biodiesel.....	46
Equação 12 – Modelo de 1° ordem para a taxa interna de retorno.....	58
Equação 12 – Modelo de 1° ordem para o tempo de retorno	58

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Biodiesel.....	3
2.1.1	Matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel	5
2.2	Métodos de obtenção de biodiesel.....	9
2.2.1	Catalisadores homogêneos	10
2.3	Evolução do mercado de biodiesel no Brasil e no mundo.....	15
3	SIMULAÇÃO E ANÁLISE ECONÔMICA DE PROCESSO	21
3.1	Síntese de processo	21
3.2	Análise de rentabilidade	21
3.3	Simulação de processos	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1	Materiais	27
4.2	Metodologia.....	27
4.2.1	Caracterização do óleo residual.....	27
4.2.2	Planejamento experimental	29
4.2.2.1	Transesterificação alcalina homogênea	30
4.2.2.2	Caracterização das amostras de biodiesel	31
4.3	Simulação da unidade piloto	32
4.3.1	Parâmetros de simulação	32
4.3.2	Fluxograma do processo.....	33
4.4	Produção de biodiesel na unidade piloto	37
4.5	Análise econômica do processo semi-industrial da produção de biodiesel.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Caracterização do óleo residual	41
5.2	Planejamento experimental	44
5.3	Simulação do processo e análise econômica	47
5.3.1	Investimento total	48
5.3.2	Custo operacional	49
5.3.3	Indicadores econômicos: Taxa interna de retorno e tempo de retorno.....	51
5.3.4	Análise de sensibilidade	52
5.3.4.1	Análise do preço de venda do biodiesel	52
5.3.4.2	Variando o preço de venda do glicerol.....	53
5.3.4.3	Análise da matéria prima	54
5.3.5	Ponto de nivelamento	59
5.4	Efeito do aumento da escala da unidade piloto	60
5.5	Simulação do processo de produção de biodiesel a partir da esterificação e transesterificação do óleo residual.....	62
5.6	Produção de biodiesel em unidade piloto presente na UFRRJ	68
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	74
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1 INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis é apontada como responsável por mais de dois terços das emissões antropogênicas de gases do efeito estufa. A intensificação do aumento da temperatura do planeta nos últimos 50 anos se deve, em grande parte, ao aumento da emissão de gases como CO₂, CH₄, N₂O, clorofluorcarbonetos (CFC's) (FRACETTO, 2015).

Mundialmente, os combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) são intensamente consumidos, gerando graves problemas ambientais e instabilidade econômica, devido à concentração destes combustíveis em empresas de grande porte internacionais. De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN, 2015), o óleo diesel é a fonte de energia mais consumida no setor de transporte brasileiro, seguido do consumo da gasolina. Como alternativa para a dependência do petróleo e seus riscos associados, a implantação de fontes alternativas vem sendo incentivadas.

Neste contexto, destaca-se o biodiesel. De acordo com a ANP, o biodiesel é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal. Dentre suas principais vantagens ambientais destacam-se sua origem renovável, biodegradabilidade, baixa emissão de compostos poluentes quando comparado ao diesel e o melhor fechamento do ciclo de carbono. Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor de biodiesel do mundo, apresentando uma capacidade produtiva de 19.976,81 m³/dia (ANP, 2016). Além das vantagens citadas, o aumento do consumo de biodiesel ajudaria a diminuir a importação do óleo diesel, aquecendo a economia local e gerando empregos no setor primário, principalmente na região centro-oeste do país, devido ao vasto cultivo da soja, principal matéria prima para produção do biodiesel brasileiro.

Apesar das vantagens ambientais e sociais, devido ao baixo preço do óleo diesel mineral frente ao preço final do biodiesel, a difusão deste biocombustível no mercado energético é dificultada. O alto custo de produção do biodiesel é em torno de 70-85% associado ao custo de aquisição de óleos refinados. Desta forma, o emprego de fontes de triglicerídeos menos dispendiosas torna-se essencial para a minimização dos custos relacionados à cadeia produtiva deste combustível.

O óleo residual, proveniente do processo de fritura de alimentos, é uma fonte em potencial para produção de biodiesel devido a sua vasta abundância e baixo valor agregado. Além da vantagem econômica, fatores ambientais também são destacáveis, como o destino correto deste rejeito doméstico que, embora apresente valor comercial, é na maior parte descartado em locais inapropriados contaminando solos e cursos d'água. Porém, devido às suas propriedades físico-químicas indesejáveis, como a presença de ácidos graxos livres e água, estudos vem sendo conduzidos a fim de otimizar a produção de biodiesel a partir de óleos residuais, visando minimizar reações secundárias e aumentar o rendimento produtivo de ésteres metílicos ou etílicos.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo realizar uma análise técnica e econômica da produção de biodiesel utilizando óleo residual em uma unidade piloto presente na UFRRJ, além de realizar análises de sensibilidade comparando diferentes variáveis de entrada que possam maximizar a viabilidade econômica da produção deste biocombustível. Para isso, será produzido biodiesel, em escala laboratorial, usando um planejamento de experimentos, a fim de identificar as variáveis significativas e que influenciem na qualidade do combustível. A partir da identificação das melhores condições, será realizada a simulação do processo presente na usina piloto e, conseqüentemente, uma avaliação econômica. Ao final, o biodiesel produzido na usina será caracterizado de acordo com os critérios estabelecidos pela ANP.

Diante disso, esta dissertação é apresentada em 6 capítulos. O capítulo 2 relata a revisão bibliográfica que aborda um breve histórico da produção de biodiesel, evolução deste combustível no setor energético e cenário brasileiro atual. No capítulo 3 apresentam-se todos os materiais que foram utilizados nesta dissertação, bem como a descrição do processo de simulação da unidade piloto, com auxílio de ferramenta computacional. Um estudo em escala de bancada também foi conduzido a fim de determinar as condições experimentais ótimas a serem utilizadas em escala semi-industrial. O capítulo 4 introduz conceitos de simulação de processo e rentabilidade de projetos, além de equações pertinentes ao assunto. É apresentada uma revisão sobre os trabalhos envolvendo estudos econômicos de plantas de biodiesel e suas diferentes tecnologias empregadas. No capítulo seguinte, são apresentados os resultados experimentais e análise das simulações realizadas, discutindo-se aspectos que possam ser pertinentes à produção de biodiesel e sua viabilidade econômica, projetando-se diferentes cenários possíveis. Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

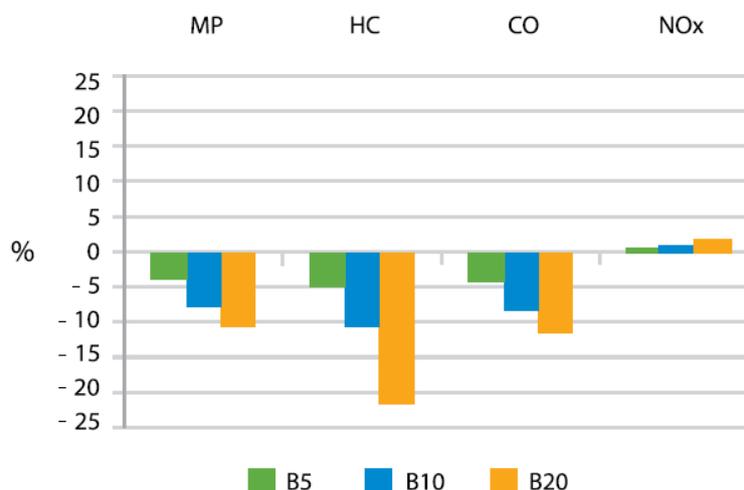
Neste capítulo de revisão bibliográfica será apresentado um breve histórico sobre a produção de biodiesel, uma contextualização do cenário atual, o uso de matérias primas e os principais processos de produção em escala semi-industrial e em plantas piloto. São apresentados também estudos sobre análise econômica da produção de biodiesel com auxílio de softwares comerciais de simulação que, além de outras funções, podem prever a viabilidade de um dado projeto.

2.1 Biodiesel

Segundo a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), o biodiesel é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzidos a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas e gordura de origem vegetal ou animal (ANP, 2016a). Atualmente, este combustível é utilizado em motores de ignição por compressão (motor diesel) em substituição parcial ou total do diesel, sem necessidade de adaptações do mesmo. Essa substituição é possível devido às características físico-químicas semelhantes entre os dois combustíveis, mesmo apresentando estruturas químicas diferentes: o diesel é composto de hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos, enquanto o biodiesel é uma mistura de ésteres (SINGH *et al.*, 2010).

O biodiesel apresenta inúmeras vantagens frente ao diesel, dentre elas pode-se destacar sua origem renovável, biodegradabilidade e a diminuição significativa da emissão de poluentes. Devido a maior quantidade de compostos oxigenados em sua estrutura, a queima do biodiesel é mais completa quando comparada ao diesel, possibilitando a redução da emissão de material particulado (MP), hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e aumento da emissão de óxidos nitrosos (NO_x), que estão entre os poluentes considerados indicadores da qualidade do ar, conforme ilustrado na Figura 1 (SZULCZYK e McCARL, 2010). Além disso, o biodiesel apresenta uma quantidade muito reduzida ou nula da emissão de enxofre, mercúrio, fósforo e compostos aromáticos, classificados como carcinogênicos (SHARMA *et al.*, 2009).

Figura 1: Efeito da adição de biodiesel nas emissões diretas de motores de ciclo diesel (Adaptado de SZULCZYK e McCARL, 2010)



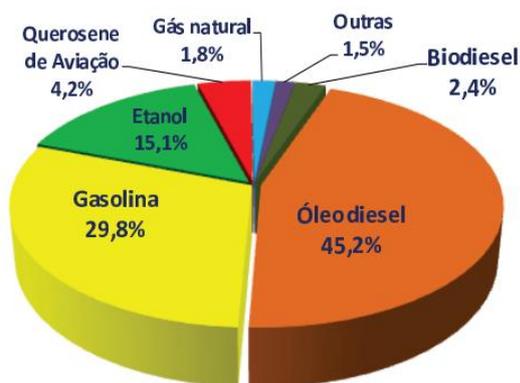
Além da vantagem ambiental, o uso do biodiesel como combustível alternativo ao diesel abrange tanto o aspecto social, quanto o econômico. No primeiro caso, pode-se citar o incentivo à agricultura familiar através do Selo Combustível Social, administrado pelo Programa

Nacional de Uso e Produção de Biodiesel (PNPB). Este tem como objetivo gerar empregos no setor primário através do cultivo de matérias primas para a produção de biocombustível, destacando-se a soja (majoritária), mamona, girassol, gergelim, canola e dendê. O produtor possuidor deste selo tem como obrigação adquirir um percentual mínimo de matéria prima oriundo da agricultura familiar, incentivando a inclusão social de áreas rurais e, em troca, recebe incentivos financeiros e comerciais por parte do governo, como participação assegurada nos leilões públicos administrados pela ANP, acesso a condições especiais de financiamentos junto aos bancos que operam o programa e etc.. De acordo com o Ministério de Desenvolvimento Agrário (MDA), foram adquiridos um volume de 3.033,29 mil toneladas de matéria prima através deste programa no ano de 2014, sendo a soja o produto majoritário (MDA, 2016).

No aspecto econômico tem-se o indicativo da diminuição da importação do diesel em virtude do aumento da produção de biodiesel no Brasil. Segundo a ANP, foram importados 6.940.100 m³ de diesel no ano de 2015, visto que o Brasil não produz esse combustível para atender à demanda nacional, sendo esse valor reduzido quando comparado aos anos anteriores, devido a maior participação obrigatória do biodiesel na matriz energética brasileira (ANP, 2016b).

Segundo o Balanço Energético Nacional de 2015, divulgado pelo Ministério de Minas e Energia (BEN, 2015), o Brasil gastou 32,5% de toda energia do país no setor de transporte, perdendo apenas para o setor industrial (32,9%). Deste montante, observou-se a predominância do óleo diesel como fonte energética empregada neste setor, conforme ilustrado na Figura 2. De acordo com este estudo, o Brasil, no ano de 2014, consumiu 49.935x10³ tep de óleo diesel, superando em quantidade todas as outras fontes de energia. Sendo assim, é possível dimensionar a importância da inserção e difusão do biodiesel no mercado consumidor brasileiro (ANP, 2016b).

Figura 2: Consumo de energia no setor de transportes (Adaptado de BEN, 2015).



Dentre as desvantagens relacionadas ao uso dos biocombustíveis, pode-se destacar problemas relacionados ao armazenamento. Devido à presença de compostos oxigenados e insaturações em sua estrutura, a estabilidade do biodiesel pode ser comprometida, afetando o produto final. Outra desvantagem em relação ao diesel é que o biodiesel possui maior capacidade de absorver água, denominada de hidroscolabilidade, que aliada à presença de oxigênio e outros fatores podem levar à proliferação de microorganismos no combustível, promovendo a degradação do tanque e problemas futuros (FETRANSPOR, 2011).

Devido às inúmeras matérias primas que podem ser empregadas para a produção de biodiesel, sua característica final também pode ser alterada. Esse fato ocorre devido à predominância de diferentes ácidos graxos na composição do óleo ou gordura utilizado. O biodiesel oriundo de sebo animal, por exemplo, cristalizam sob baixas temperaturas,

dificultando o transporte e armazenamento do mesmo em locais frios. Isso ocorre, pois as gorduras animais apresentam maior quantidade de ácidos graxos saturados, os quais demonstram uma tendência maior à precipitação em baixas temperaturas do que os ácidos graxos insaturados (SZULCZYK e McCARL, 2010).

O ponto de entupimento de filtro a fio, temperatura mínima na qual há formação de ceras e cristais no combustível, é um fator essencial para o controle de armazenamento e transporte de combustíveis. KRAUSE (2008) comparou o ponto de entupimento de diferentes combustíveis e estes apresentaram os seguintes resultados: diesel (-2,7 °C), biodiesel de soja (-3,3 °C); biodiesel de sebo (8 °C) e biodiesel de banha (8,3 °C). Esses resultados corroboram a análise feita acima. No óleo de soja, há predominância de ácidos graxos insaturados, sendo este combustível líquido à temperatura ambiente e com baixo ponto de congelamento. As gorduras, ricas em ácidos graxos saturados são, na maioria das vezes, sólidas à temperatura ambiente e, portanto, apresentam maior ponto de entupimento, dificultando o transporte em locais mais frios.

Diante das variadas características do biodiesel obtido através de diferentes matérias primas, fez-se necessário a criação de uma padronização em prol da qualidade final do combustível. Para tal, foi necessário o estabelecimento de padrões de qualidade fixando teores limites de contaminantes para que estes não prejudiquem etapas seguintes, como a queima, desempenho, integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. A Tabela 1 exemplifica as especificações estabelecidas pela ANP.

2.1.1 Matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel

As matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel podem ser divididas em três grupos: óleos e gorduras de origem vegetal, animal ou residual. Estes são misturas complexas de triacilglicerídeos simples e mistos, cuja composição varia de acordo com o óleo ou gordura de origem (SINGH *et al.*, 2010).

Quimicamente, os triglicerídeos são triésteres formados a partir de três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerina (propanotriol). Os ácidos graxos comumente encontrados em óleos e gorduras são os ácidos esteárico (C18:0), palmítico (C16:0), oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3). Além destes componentes, também podem conter ácidos graxos livres (geralmente 1-5%), fosfolipídeos, carotenoides, tocoferóis, componentes sulfurados e traços de água em sua composição (SINGH *et al.*, 2010).

Os ácidos graxos representam cerca de 96% do peso total das moléculas de triglicerídeos, contribuindo nas propriedades mais características dos diferentes tipos de óleos e gorduras. Ácidos graxos saturados são menos reativos e apresentam ponto de fusão superior aos correspondentes de mesmo tamanho com uma ou mais insaturações. Estes são sólidos a temperatura ambiente e, por isso, geralmente são denominados de gorduras. Os triglicerídeos com predominância de ácidos graxos insaturados são poucos resistentes à oxidação e líquidos a temperatura ambiente, sendo assim, classificados como óleos (RIBEIRO *et al.*, 2007).

O Brasil, devido à grande variedade climática, possui capacidade produtiva de diversas oleaginosas com elevado potencial para produção de biodiesel. Dentre estas destacam-se o óleo de soja, milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma, entre outros. Apesar de não apresentar elevado teor de óleo comparado com outras oleaginosas (cerca de 18–20%) (MORETTO e FETT, 1998), a produção de biodiesel usando óleo de soja domina o cenário nacional, principalmente na região norte. Essa realidade pode ser atribuída ao fato da cultura da soja apresentar uma cadeia produtiva bem estruturada, às tecnologias de produção definidas e modernas, à adaptabilidade e ao rápido retorno de investimento, em torno de 4 a 5 meses, ao fato da soja ser uma “commodity” agrícola e apresentar ainda, um preço mais competitivo frente às demais oleaginosas (CASTRO e LIMA, 2010a).

Tabela 1: Especificação do biodiesel

Característica	Unidade	Limite
Aspecto	-	(1)
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (2)
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de Fulgor, mín.	°C	100,0 (3)
Teor de éster, mín.	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1
Número de Cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(4)
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de Iodo, máx.	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	8

Fonte: Resolução ANP nº45, 2014.

(1) Límpido e isento de impureza, com anotação da temperatura de ensaio.

(2) Para efeito de fiscalização, será admitida variações de +50 mg/kg no teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) Os limites variam conforme a região e a estação do ano.

Em relação à produção através de gorduras, o sebo bovino representa a segunda maior fonte de produção de biodiesel no Brasil. Neste contexto, destacando-se a região Sudeste do país, devido à presença de grandes frigoríferos e ao menor custo de aquisição dessa matéria prima (ANP, 2016). A Figura 3 apresenta graficamente o perfil nacional da produção de biodiesel em relação às matérias primas e, a Tabela 2 mostra o percentual de utilização das matérias primas processadas de acordo com as regiões brasileiras.

Figura 3: Matérias primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2016c)

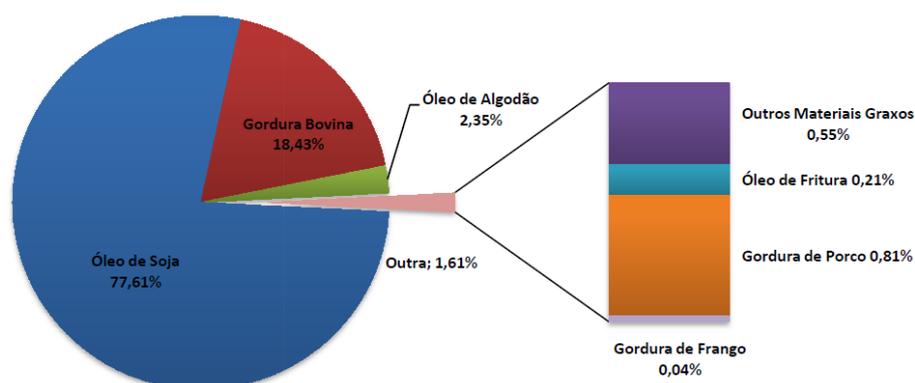


Tabela 2: Percentual das matérias primas para produção de biodiesel por região brasileira

Matéria Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	99,99%	70,32%	89,62%	33,85%	80,17%
Gordura bovina		27,28%	6,47%	55,15%	16,34%
Óleo de algodão			0,79%		
Outros materiais graxos			2,09%	2,07%	0,98%
Óleo de fritura usado	0,01%	0,09%	0,02%	7,40%	0,13%
Gordura de porco			0,24%		2,35%
Gordura de frango			0,01%	0,60%	0,03%
Óleo de palma/dendê		2,30%	0,77%	0,93%	

Fonte: Adaptado de ANP, 2016c.

Como pode-se observar nos dados informativos, em 2016, no acumulado até o mês de maio, destaca-se a participação do óleo de soja (77,61%) e da gordura bovina (18,43%) como matérias primas majoritárias para produção de biodiesel, sendo a primeira concentrada na região nordeste, e a segunda na região sudeste do país, fato este motivado por questões geográficas.

Assim como o uso de gorduras animais vem crescendo na produção de biodiesel, fontes alternativas menos dispendiosas são cada vez mais estudadas, a fim de diminuir o custo do produto final. Logo, o custo de aquisição do óleo ou gordura é fundamental para a competitividade do biocombustível no mercado. Zhang *et al.* (2003), em seus estudos sobre análise econômica da produção de biodiesel, atribuíram uma margem de 70 – 95% do custo total de produção ao preço da matéria prima, que varia de acordo com a fonte de origem.

Neste contexto, podem-se destacar os óleos residuais. Algumas vantagens que exemplificam o uso destes como matérias primas são a não necessidade de gastos relacionados ao cultivo e extração do óleo, por se tratar de um resíduo, vantagens de cunho ambiental, caracterizada pelo destino adequado deste rejeito que continuamente é descartado em locais inapropriados prejudicando o bioma local, preço de aquisição menor, barateando a cadeia produtiva deste combustível (TSAI *et al.*, 2007).

No Brasil, o consumo de óleos vegetais por integrante familiar é de, aproximadamente, 7 kg/ano, segundo dados do IBGE (2016a). Assumindo uma perda máxima de 18% relativo à quantidade de óleo que é absorvida pelo alimento durante o processo de fritura, e considerando uma população atual de 205.284.717 habitantes (IBGE, 2016b), é possível estimar uma geração de óleo residual equivalente a $1,22 \times 10^6$ t/ano. Mundialmente, a utilização de óleo para fins

comestíveis também é intensa. A Tabela 3 mostra a quantidade utilizada por ano, juntamente com a origem do óleo mais largamente consumido em diversos países.

Tabela 3: Quantidade de óleo residual gerada por diversos países.

Países	Quantidade (milhões de toneladas/ano)	Tipo de óleo
EUA	10	Óleo de soja
China	4,5	Óleo de oliva e gordura animal
Europeus	0,7-10	Óleo de canola e colza
Japão	0,45-0,57	Óleo de soja, palma e gordura animal
Tailândia	0,07	Óleo de soja, palma e gordura animal e banha
Malásia	0,5	Óleo de palma
Canadá	0,12	Gordura animal e óleo de canola
Inglaterra	1,6	Óleo de soja e canola
Irlanda	0,153	Óleo de colza

Fonte: Adaptado de YAAKOB *et al.*, 2013.

Como exemplificado na tabela, os óleos e gorduras são amplamente consumidos em todo o mundo, tornando-se, na maioria das vezes, um problema ambiental eminente. Todavia, mesmo diante da abundante quantidade ofertada e menor preço de aquisição, a produção de biodiesel através de óleo residual ainda é limitada, principalmente por questões relacionadas à deficiência no sistema de coleta e armazenamento para uso em escala industrial. Por outro lado, um aumento tímido no uso desta matéria prima pode ser observado quando se compara sua utilização no mesmo período do ano de 2010 (0,17%) e 2016 (0,59%) (ANP, 2016c).

Uma das principais desvantagens do uso dos óleos residuais na cadeia produtiva de biodiesel é sua elevada acidez, consequência do alto índice de ácidos graxos livres, ocasionados pelo aquecimento do mesmo. O processo de fritura pode ser definido como o aquecimento do óleo em temperaturas entre 160 °C e 220 °C em presença de ar durante um longo período de tempo. A presença de água e calor acelera a hidrólise dos triglicerídeos e aumenta a acidez do óleo, causando efeitos negativos na produção de biodiesel. Além desta característica principal, outras alterações físico-químicas podem ser observadas nos óleos provenientes do processo de cocção, como aumento da viscosidade, diminuição do número de iodo (proporcional ao teor de insaturações), mudança no aspecto (cor), odor desagradável, entre outras (CVENGROS e CVENGROSOVÁ, 2004).

Os ácidos graxos livres podem diminuir a formação de ésteres metílicos ou etílicos em virtude da ocorrência de reações secundárias com catalisadores básicos convencionais como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), prejudicando o rendimento final da reação (ALPTEKIN, 2014). Enquanto este valor em óleos vegetais refinados é inferior a 1%, nos óleos residuais giram em torno de 3% a 25%. Estudos apontam que o teor de ácidos graxos livres presentes nas matérias primas para produção de biodiesel devem ser reduzidos a níveis abaixo de 1% - 2% para uso sequencial de catalisadores alcalinos (CANAKCI & VAN GERPEN, 2001 citado por ALPTEKIN *et al.*, 2014).

Devido às diferentes proporções dos constituintes presentes nos óleos e gorduras, como por exemplo, os triglicerídeos e ácidos graxos livres, muitas variações podem existir com relação aos processos de produção de biodiesel, tema que será discutido adiante.

2.2 Métodos de obtenção de biodiesel

De acordo com Adewale *et al.* (2015) e Abbaszaadeh *et al.* (2012), existem quatro principais métodos com potencial de diminuição da viscosidade de óleos vegetais e gorduras animais: o uso direto de misturas de óleo/diesel, microemulsão, craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação (alcoólise). A transesterificação é o método mais comumente empregado produzindo ésteres alquílicos. Metodologias como a microemulsão e pirólise produzem compostos com viscosidade inferior ao triglicérido de partida, embora estes não sejam denominados de biodiesel, por não apresentarem as características equivalentes a este combustível.

O uso direto de óleos vegetais vem sendo estudado ao longo dos anos. Seu principal obstáculo para uso como combustível é a elevada viscosidade e pouca volatilidade. Misturas de óleos e gorduras com diesel têm sido testadas visando reduzir a resistência ao escoamento. Como principal vantagem dessa combinação, pode-se citar a ausência de modificações técnicas e a fácil execução, resultando em melhoras das propriedades físicas dos óleos.

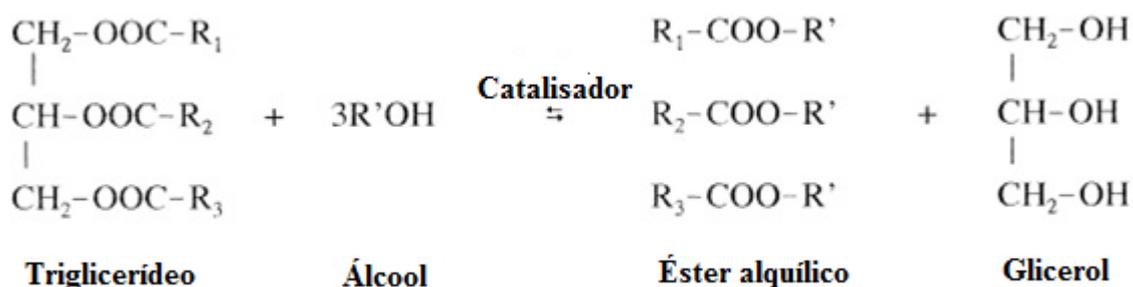
Porém, estes estudos apontam problemas de atomização do óleo em sistemas de compressão (motor diesel), impossibilitando seu uso como combustível direto ou em misturas óleo/diesel (ADEWALE *et al.*, 2015).

A pirólise ou craqueamento térmico consiste num método onde há quebra das moléculas do material graxo ao serem submetidas a elevadas temperaturas (superiores a 450 °C) em ausência de ar ou oxigênio, podendo ser empregados catalisadores como óxido de silício (SiO₂) ou de alumínio (Al₂O₃) (KNOTHE *et al.*, 2006). O processo de produção é simples e rápido, e não necessita de reagentes como alcoóis, por exemplo. Porém, o consumo energético é elevado e dispendioso, tornando o método inviável economicamente para produção de biodiesel. É importante ressaltar que o combustível produzido pelo processo de pirólise não é considerado biodiesel pela nomenclatura internacional e brasileira, sendo denominado de bio-óleo, um líquido de coloração negra e densidade elevada (SHARMA *et al.*, 2009).

Outro processo de destaque é através das microemulsões. As microemulsões são definidas como uma dispersão coloidal em equilíbrio, de microestruturas fluidas e opticamente isotrópicas, com dimensões da ordem de 1 a 150 nm. Estas dispersões são formadas espontaneamente a partir de dois líquidos normalmente pouco miscíveis, e por um ou mais anfifílicos iônicos ou não iônicos (SCHWAB *et al.*, 1987, citado por MA e HANNA, 1999). As formações de microemulsões tendem a aumentar o contato superficial entre o óleo vegetal e o álcool, diminuindo sua alta viscosidade. As microemulsões resultantes do processo entre óleo vegetal com solventes como etanol, metanol e 1-butanol apresentam características satisfatórias em diversos aspectos como, por exemplo, conteúdo de cinzas, enxofre e de ácidos graxos livres. Em contrapartida, a grande quantidade de depósito de carbono no motor, ocorrência de combustão incompleta e o aumento da viscosidade dos óleos lubrificantes inviabilizam a sua utilização (MA e HANNA, 1999).

O processo de produção de biodiesel mais largamente implementado é através da transesterificação. Também denominada de alcoólise, a transesterificação é a reação de um óleo e/ou gordura em presença de álcool para formação de um éster e um glicerol, ou seja, transformação de um éster em outro diferente do inicial. A reação de transesterificação é exemplificada na Figura 4 abaixo.

Figura 4: Esquema geral da reação de transesterificação (MA e HANNA, 1999).



Na reação geral acima, os radicais R₁, R₂ e R₃ representam os ácidos graxos constituintes da molécula de triglicerídeos. Esta reação ocorre de maneira consecutiva e reversível, portanto, um excesso de álcool é requerido para deslocar o equilíbrio para os produtos, ou seja, é necessário um volume de álcool acima da razão estequiométrica - 1 mol de glicerídeos para cada 3 mols de álcool (ZHANG, *et al.*, 2003).

O álcool é considerado o agente de transesterificação da reação e deve conter até no máximo oito átomos de carbono em sua cadeia. Entre os alcoóis que podem ser aplicados neste processo destacam-se o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, o metanol e etanol são os mais empregados mundialmente (BARNWAL e SHARMA, 2005; MA e HANNA, 1999).

O metanol é o álcool mais utilizado em escala industrial. Fatores como o menor consumo de vapor e de energia elétrica, menor volume de equipamentos, menor custo de produção, etapa de purificação facilitada, visto que sua polaridade contribui para uma maior interação com o glicerol, são uma das principais justificativas para a predominância do emprego do metanol em relação ao etanol. Por outro lado, o metanol apresenta elevada toxicidade, o que gera problemas na comercialização do glicerol residual para indústrias alimentícias e farmacêuticas. Além disto, sua origem não renovável, produzido predominantemente a partir do gás natural, contraria o cunho ambiental dos biocombustíveis (FALCÃO, 2011).

Segundo o Ministério da Agricultura (2016), o Brasil é o maior produtor de etanol do mundo a partir do processo de fermentação da cana de açúcar. Sendo assim, seu custo de aquisição é menor, em relação ao metanol. Porém, devido à existência de reações secundárias no processo de transesterificação, seu uso anidro é importante para o rendimento do processo de obtenção de biodiesel encarecendo seu valor frente ao metanol. Além disso, a separação das fases é dificultada, sendo necessário optar pela centrifugação, que exige um maior gasto de energia quando comparada à decantação (VIANNA, 2006; VILLELA, 2009). Diante das dificuldades apresentadas, diversos estudos vêm sendo elaborados visando maximizar a produção de biodiesel a partir de etanol, buscando tornar esse processo o mais renovável possível.

Outro fator essencial é o emprego dos catalisadores para aumentar o rendimento final da reação de transesterificação. Estes podem ser classificados como homogêneos (ácidos ou álcalis) ou heterogêneos. Mundialmente, os catalisadores homogêneos básicos são os mais empregados para produção de ésteres alquílicos (ADEWALE *et al.*, 2015).

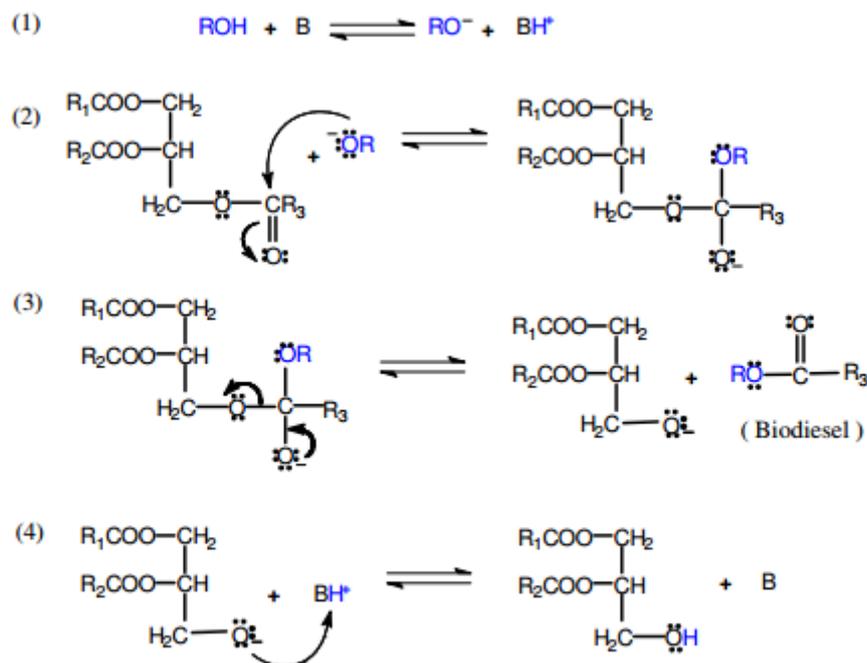
2.2.1 Catalisadores Homogêneos

A transesterificação homogênea alcalina é o método de obtenção de biodiesel mais usual em escala industrial. Os catalisadores alcalinos são preferíveis aos ácidos ou enzimáticos em virtude da maior taxa de conversão em menor tempo, considerando as mesmas condições de trabalho; menor custo e condições operacionais mais brandas (temperatura e pressão), além de

apresentarem menores problemas relacionados à corrosão. De fato, há relatos de pesquisas e trabalhos científicos em que reações catalisadas por base podem ser até 4000 vezes mais rápidas do que as catálises ácidas (FUKUDA *et al.*, 2001; KULKARNI & DALAI, 2006; LEUNG *et al.*, 2010).

O mecanismo de produção de biodiesel via catálise homogênea básica é ilustrado na Figura 5 e é proposto por diversos pesquisadores como Ma & Hanna (1999); Fukuda *et al.* (2001); Lotero *et al.* (2005); Meng *et al.* (2008); entre outros.

Figura 5: Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais (MA e HANNA, 1999).



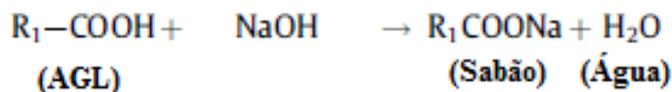
A primeira etapa da reação é caracterizada pela formação do alcóxido por meio da protonação do catalisador. Posteriormente, ocorre um ataque nucleofílico do alcóxido recém formado ao grupo carbonila do triglicerídeo, gerando um complexo intermediário tetraédrico. Na etapa seguinte, há a formação de um ânion do diglicerídeo e um éster monoalquílico. Por último, o catalisador é desprotonado sendo, portanto, regenerado, e o diglicerídeo formado. Este, por sua vez, reage com um alcóxido para formação do monoglicerídeo e, por fim, os monoglicerídeos são convertidos em ésteres monoalquílicos e glicerol (MA e HANNA, 1999).

Os catalisadores básicos apresentam como principal desvantagem a ocorrência de reações secundárias. O teor de ácidos graxos livres e a presença de água no óleo ou gordura são dois fatores cruciais para a obtenção de ésteres monoalquílicos. Assim, um elevado teor dessas substâncias podem gerar reações indesejáveis que competem com a transesterificação, como a reação de saponificação e a hidrólise dos triglicerídeos formados.

A saponificação, como ilustrado na Figura 6, é a reação de ácidos graxos livres com catalisador básico, formando água e sabão. Estas reações são prejudiciais ao rendimento da transesterificação, pois diminui a atividade do catalisador e, por consequência, o rendimento reacional, além de prejudicar a separação entre as fases. Isso ocorre devido à alta polaridade dessas moléculas, nas quais interagem fortemente com o glicerol durante a etapa de separação

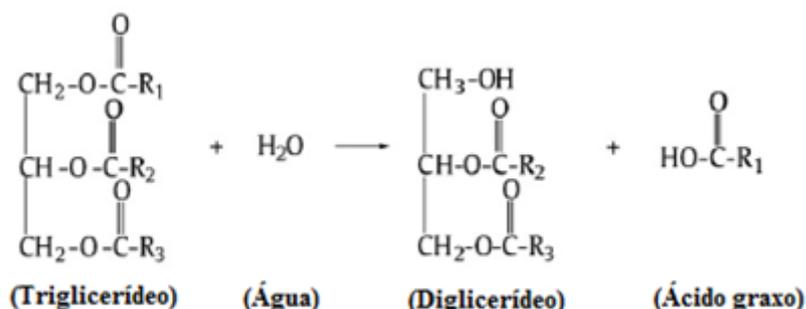
das fases (MA & HANNA, 1999; LAM *et al.*, 2010; LEUNG *et al.*, 2010; ABBASZAADEH *et al.*, 2012).

Figura 6: Reação de saponificação de ácidos graxos livres



Os elevados teores de água presentes na matéria prima também afetam a produção de ésteres, especialmente em temperaturas elevadas, pois geram a hidrólise de triglicerídeos em diglicerídeos formando ácidos graxos livres, conforme ilustrado na Figura 7. Estes ácidos, por sua vez, reagem com o catalisador básico e formam sabões, como mostrado na reação acima (FELIZARDO *et al.*, 2006; LAM *et al.*, 2010).

Figura 7: Reação de hidrólise de triglicerídeos



Diversos estudos foram desenvolvidos sobre a transesterificação catalisada por bases em matérias primas com variados teores de ácidos graxos livres e água. Freedman *et al.* (1984) afirmaram que a síntese de ésteres é totalmente comprometida em virtude da presença desses compostos acima citados.

Wright *et al.* (1944), citado por Ma e Hanna (1999), observaram a influência das matérias primas no processo de produção de biodiesel e sugeriram que o teor de ácidos graxos livres deveria ser inferior a 1% e todos os reagentes isentos de água, evitando reações concorrentes.

Fangrui *et al.* (1999) também avaliaram a presença de ácidos graxos livres e estipularam um teor aceitável de até 1%. Crabbe *et al.* (2001) atribuíram um maior gasto de catalisadores básicos para teores acima de 1%. Por outro lado, Fukuda *et al.* (2001) defenderam o uso de matérias prima com teor de acidez até 2% sem comprometimento de rendimento, e Dorado *et al.* (2003) restringiram o uso de catalisadores básicos para óleos e gorduras com acidez acima de 3%.

O índice de acidez de óleos *in natura* é normalmente baixo quando comparado com óleos oriundos do processo de cocção. Tyagi *et al.* (1996) relataram que a acidez do óleo de soja aumenta entre 0,04% até 1,51% em um processo de aquecimento a 70 °C durante 190 minutos; o óleo de canola sofre um aumento entre 2 e 5,6% e o óleo de palma entre 5,6 e 20% de ácidos graxos livres.

Encinar *et al.* (2005) pesquisaram a influência de diferentes tipos de catalisadores como NaOH, KOH, NaOCH₃ e KOCH₃ na transesterificação de óleo de fritura e metanol. As

condições reacionais estudadas foram: temperatura (25 – 65 °C), catalisador (0,1-1,5% p/p) e razão molar óleo/álcool (1:3 e 1:9). Os resultados indicaram o melhor rendimento quando foi utilizado 1% de KOH. A temperatura apresentou influência positiva na conversão dos ésteres, obtendo-se um máximo de 94,2% de biodiesel a 65 °C.

Huaping *et al.* (2006) utilizaram óxido de cálcio (CaO) como catalisador na reação de transesterificação do óleo de pinhão manso com metanol. Por ser um catalisador básico heterogêneo, a transferência de massa foi mais demorada e apresentou conversão baixa nos primeiros 30 minutos (< 80%). Porém, a conversão aumentou rapidamente durante a segunda hora reacional, obtendo ao final de 2,5 h, uma conversão máxima de 93%. Segundo o estudo, os parâmetros ótimos estudados foram iguais a 70 °C, 2,5 h de reação, 1,5% de catalisador e relação metanol/álcool de 9:1.

Felizardo *et al.* (2006) utilizaram KOH e MgSO₄ anidro como catalisador para produção de biodiesel a partir de óleo residual com índice de acidez na faixa de 0,42 até 2,07 mg KOH/g a 65 °C e 1 h de reação, razão molar de 3,6 e 5,4 de óleo residual/metanol e 0,2 – 1% p/p de catalisador. Os parâmetros investigados foram índice de acidez do óleo e catalisador. Os resultados apontaram que os ácidos com menores índices de acidez apresentaram maior conversão de ésteres metílicos (92%). Foi relatado também, que uma elevada razão molar óleo/álcool, pode-se reduzir a quantidade necessária de catalisador para uma mesma taxa de conversão.

Meng *et al.* (2008) produziram biodiesel com óleo de soja residual e catálise básica. Preliminarmente, o óleo residual foi tratado com solução de 40% de ácido fosfórico para eliminação de fosfolipídios e 1% de ácido sulfúrico para a etapa de esterificação. Após esse processo, a transesterificação alcalina foi realizada com hidróxido de sódio e metanol. Os pesquisadores estudaram o efeito de diferentes parâmetros operacionais na conversão de biodiesel e na qualidade do produto final. Entre esses parâmetros foram avaliados a razão molar álcool/óleo (3:1, 5:1, 6:1, 7:1 e 8:1), quantidade de catalisador (0,5, 0,7, 1,0, 1,1, 1,2 p/p%), tempo de reação (30, 50, 60, 70, 90 e 110 minutos) e temperatura (30, 40, 45, 50, 60 e 70 °C). A conversão máxima de ésteres metílicos (88,9%) foi alcançada utilizando-se razão molar óleo/álcool equivalente a 1/7. Porém, resultados semelhantes (88,4%) foram obtidos empregando-se uma razão molar de 1/6. Desta forma, considerando também os aspectos econômicos, a razão molar mais adequada determinada pelos autores foi de 1/6. Analisando o efeito do catalisador, os autores observaram que, entre a faixa de 0,5–1,0% (p/p) de catalisador, a conversão de biodiesel aumenta proporcionalmente ao aumento da quantidade de catalisador. Quantidades superiores a 1% não se mostraram vantajosas em relação ao rendimento. Analisando o fator tempo, os autores descreveram que, após 60 minutos de reação, a conversão não era mais afetada, sendo os primeiros 30 minutos responsáveis pelo rendimento quase total da reação. Por último, o efeito da temperatura foi analisado. A eficiência máxima de conversão foi obtida a 50 °C. Isso ocorre pois quando a temperatura reacional excede a temperatura de ebulição do metanol, há vaporização do mesmo e formação de bolhas, dificultando a reação. Embora condensadores possam ser usados para diminuir a perda do solvente, observou-se uma diminuição da conversão final do biodiesel.

Refaat *et al.* (2008) compararam o uso de KOH e NaOH como catalisadores na produção de biodiesel utilizando óleo de soja usado e metanol. Os resultados mostraram uma conversão 1% mais elevada e rápida com o uso de KOH.

Allawzi & Kandah (2008) também fizeram um estudo baseado na comparação entre o KOH e NaOH no processo de produção de biodiesel através de óleo de soja residual com acidez igual a 2,76 mgKOH/g e etanol como agente de transesterificação. Através dos resultados, os pesquisadores provaram que a conversão com KOH era mais eficiente em compostos com elevada acidez do que com o NaOH, obtendo um rendimento máximo de 78,5% de ésteres

etílicos utilizando 12 g/L de KOH e 30% em volume de etanol. Condições reacionais acima dos valores citados favoreceram reações secundárias, diminuindo o rendimento do biodiesel.

Allawzi e Kandah (2008) efetuaram a transesterificação alcalina etílica do óleo de soja residual utilizando diferentes concentrações de etanol (30-40% v/v), tempo de reação (30 - 40 minutos) e teor de KOH (9 - 14 g/L). Os rendimentos em éster obtidos foram baixos (78,5%), sendo a melhor condição a de 12 g/L de catalisador em 30% de álcool.

Yatish *et al.* (2016) estudaram a produção de biodiesel utilizando como matéria prima óleo oriundos de caixa de gordura. A partir de um planejamento experimental contendo 30 experimentos, o maior rendimento de ésteres metílicos (93%) foi obtido a partir das seguintes condições operacionais: razão molar óleo/álcool de 1/4,5; tempo reacional de 75 minutos; 1,2% de catalisador e temperatura reacional de 62 °C. Através de um estudo estatístico, as variáveis mais significativas no rendimento final do biodiesel foram a porcentagem de catalisador adicionada e a temperatura da reação.

Objetivando utilizar matérias primas com alto teor de ácidos graxos livres (15%), Berchamans e Hirata (2008) compararam dois processos de produção de biodiesel com e sem pré-tratamento. No primeiro caso, foram analisados óleo de pinhão manso, óleo de palma cru e óleo de coco. A concentração de catalisador variou de 0,5 a 3,0% p/p de NaOH, a concentração de metanol variou de 10 a 40% p/p, temperatura de 65 °C e agitação de 400 rpm durante 2 h. As melhores condições de rendimento obtidas para os ésteres metílicos oriundos de óleo de palma cru (85% de conversão) e óleo de coco (87% de conversão) foram usando 1,0% p/p de NaOH e 28% de metanol. Já para o pinhão manso, o máximo de conversão obtido foi de 55% nas condições de 3,3% p/p de NaOH e 70% de metanol. Os pesquisadores atribuíram a baixa conversão de ésteres metílicos à presença de reações secundárias oriundas da quantidade excessiva de ácidos graxos livres na matéria prima, os quais não foram neutralizados previamente.

Um estudo detalhado da produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual foi realizado por Chakraborty e Banerjee (2010) por meio de análise de etapas de esterificação ácida catalisada por ácido sulfúrico, seguida da transesterificação alcalina utilizando hidróxido de sódio como catalisador. As variáveis estudadas foram tempo reacional, razão metanol/óleo, concentração de catalisador, temperatura de reação e velocidade de agitação, baseadas no teor de ésteres produzidos. O melhor cenário de redução da acidez foi de 18% m/m para 0,95% m/m, com rendimento de éster igual a 94,7% (razão óleo/metanol de 0,30% v/v, 0,75% m/m de catalisador, tempo reacional de 1 h e 50 °C). Já na etapa de transesterificação, a condição otimizada gerou um biodiesel com teor de éster de 98,98%, tendo sido empregado uma razão óleo/metanol de 0,20 % v/v, 1% m/m catalisador em relação a massa de matéria prima, temperatura de 60 °C e 5 h de reação.

Uma avaliação sobre as condições experimentais para o óleo da seringueira com alto teor de ácidos graxos foi realizada por Ramadhas *et al.* (2005). A transesterificação foi realizada em duas etapas. Primeiramente, a esterificação com ácido sulfúrico com concentração de 0,5% para uma redução máxima de AGL para 2%. A etapa seguinte foi com catalisador básico homogêneo (NaOH) em uma escala de 0,3% a 1% em relação a massa do óleo. Como conclusão do estudo, foi observada que a atividade do catalisador foi máxima em 0,5% p/p e o aumento dessa quantidade provocava a formação de emulsão. Em relação à razão molar óleo: álcool observou-se que a conversão teve aumento significativo até uma razão igual a 1:9 e, acima deste valor, a conversão manteve-se praticamente constante.

Wang *et al.* (2007) estudaram a produção a partir de óleos com elevados índices de acidez (75,92 mg KOH/g). Na primeira etapa reacional, os AGL foram tratados com metanol e ácido férrico, alcançando uma conversão de 97% utilizando-se 2% de catalisador ácido, proporção de 1:10 de óleo/metanol, 96 °C e tempo reacional de 4 horas. O excesso de álcool foi retirado a vácuo e a etapa seguinte, reação de transesterificação, ocorreu em presença de

metanol e catalisador básico sob as seguintes condições: 1% KOH, razão 1:6 óleo/álcool, 65 °C e 1 hora de reação. O rendimento final foi equivalente a 97,02% de conversão de biodiesel.

Lowe *et al.* (1998) usaram excesso de catalisador básico para neutralizar os AGL presentes no óleo residual oriundo da cocção de alimentos em restaurantes, utilizando uma razão molar de óleo/etanol de 1/6 e 1,43% de KOH como catalisador principal. Para cada 1% de AGL, um excesso de 0,197 g de KOH era adicionado. Para evitar a formação de emulsão na fase de lavagem e purificação, 1-octanol, ácido tânico e água foram adicionados ao biodiesel, obtendo-se por fim, uma conversão superior a 92%.

Dorado *et al.* (2002) também estudaram a etapa de adição de catalisador básico em excesso como forma de neutralizar os AGL, utilizando como matéria prima óleos residuais como gordura hidrogenada, azeite espanhol e óleos vegetais com acidez de 5,12, 2,24 e 1,28% de AGL, respectivamente. De acordo com os resultados, os pesquisadores afirmaram que o tratamento é de baixo custo e eficaz para matérias primas com AGL inferior a 3%. A eficiência de conversão relatada foi de 88-95% após as duas etapas.

Na Tabela 4 são listados resumidamente os principais parâmetros discutidos anteriormente para produção de biodiesel a partir de matérias primas de baixo valor agregado.

Tabela 4: Revisão bibliográfica referente à transesterificação alcalina para a produção de biodiesel a partir de matérias primas pouco usuais.

Matéria prima	Razão molar O:A	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Catalisador	Conversão (%)	Referência
Óleo residual	1:6/Metanol	65	45	KOH (1%)	94,2	Encimar <i>et al.</i> , (2005)
Óleo de pinhão manso	1:9/Metanol	70	150	CaO (1,5)	93	Huaping <i>et al.</i> , (2006)
Óleo residual	-	65	60	MgSO ₄	92	Felizardo <i>et al.</i> , (2006)
Óleo residual	1:6/Metanol	50	60	NaOH (1%)	88,4	Meng <i>et al.</i> , (2008)
Óleo de caixa de gordura	1:4,5	62	75	KOH (1,2%)	93	Yatish <i>et al.</i> , (2016)
Óleo de palma cru	*28 % metanol (m/m)	65	120	NaOH (1%)	85	Berchamans e Hirata (2008)
Óleo residual pré-tratado	1:6/Metanol	65	60	KOH (1%)	97,02	Wang <i>et al.</i> , (2007)
Óleo residual	1:6/Etanol	-	-	KOH (1,43%) com excesso	92	Lowe <i>et al.</i> , (1998)

2.3 Evolução do Mercado de Biodiesel no Brasil e no Mundo

Em agosto de 1980, o professor da Universidade Federal do Ceará, Expedito José de Sá Parente, solicitou o primeiro pedido de patente de biodiesel no Brasil (PI 8004358-5). O desenvolvimento desse combustível alternativo foi resultado de incentivos governamentais que ocorriam em paralelo com o programa Pró-alcool, chamado Pró-diesel. Apesar da descoberta, não houve investimentos fiscais suficientes, visto que o setor de etanol era prioridade

momentânea. Além deste fato, o baixo preço do petróleo e seus derivados contribuíram para o desinteresse do estudo do biodiesel (PARENTE, 2007).

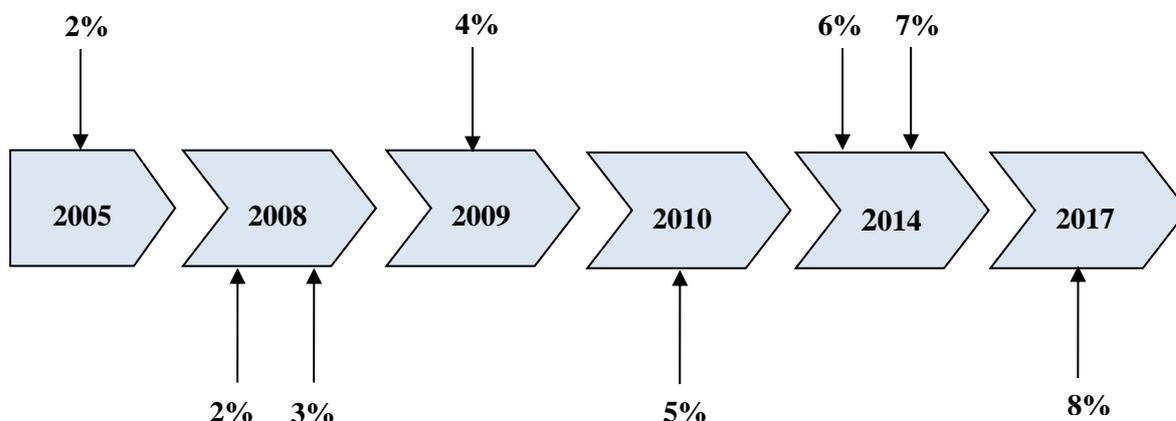
Após anos de negligência, o interesse pela produção de biodiesel retornou devido às discussões mundiais e acordo brasileiro, juntamente com outros países em desenvolvimento, em reduzir em 5% a emissão de CO₂ através do protocolo de Kyoto. Além do apelo ambiental, fez-se necessário o desenvolvimento de energias alternativas com potencial de substituição dos combustíveis não renováveis (PLÁ, 2002). Em 2004, houve o início do Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel (PNPB).

A lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, atribuindo-lhe um conjunto de atividades relacionadas à regulamentação e fiscalização relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura diesel/biodiesel. A designação para esta mistura é precedida pela letra B, referente à palavra inglesa *Blend*, seguida pela concentração em volume de biodiesel presente na mistura do biocombustível com o diesel (ANP, 2016a).

A partir desta lei, tornou-se obrigatória a adição de percentuais mínimos de biodiesel ao óleo diesel comercializado em território nacional, sendo o valor inicial fixado em 2,0% (B2) em 2008, evoluindo rapidamente para 5,0% (B5) em 2010. Em novembro de 2014, a mistura mínima obrigatória aumentou para 7,0% (B7).

Além disto, no mesmo ano, foi autorizado pela CNPE (Conselho Nacional de Política Energética) a comercialização e uso voluntário de misturas com biodiesel em diesel em quantidade superior ao percentual obrigatório de: I - vinte por cento em frotas cativas ou consumidores rodoviários atendidos por ponto de abastecimento; II - trinta por cento no transporte ferroviário; III - trinta por cento no uso agrícola e industrial; e IV - cem por cento em uso experimental, específico ou em demais aplicações autorizadas pela ANP (Diário Oficial, nº 196, 2015). Em 23 de março de 2016 foi sancionada o Projeto de Lei do Senado (nº 613, 2015) que eleva o percentual mandatório de biodiesel para 8%, 9% e 10% em até doze, vinte e quatro e trinta e seis meses após a referida data, respectivamente. A Figura 8 abaixo exemplifica a evolução do biodiesel no mercado energético brasileiro.

Figura 8: Evolução dos instrumentos regulatórios do biodiesel no Brasil (Adaptado de EPE a partir de ANP 2016a).



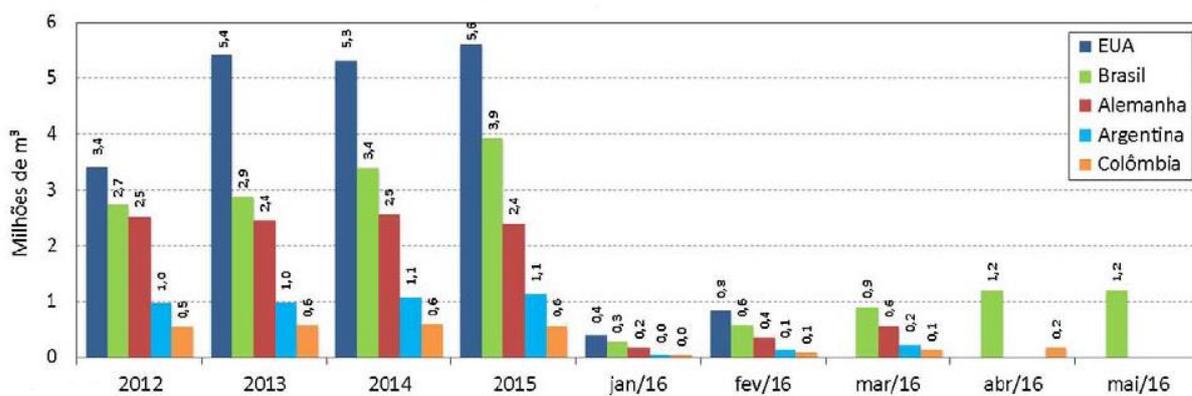
Atualmente, o Brasil está em segundo lugar no ranking mundial de produção e consumo de biodiesel. Esse fato deve-se principalmente ao aumento de 15% na produção brasileira em relação ao ano de 2014 e políticas de incentivo ao uso desse biocombustível. Em relação às

exportações, em 2015 o Brasil exportou 10,4 mil toneladas de biodiesel, principalmente para a União Europeia (MDIC, 2016).

Os EUA são os maiores produtores e consumidores mundiais, suprimindo a demanda do mercado interno e exportando esse combustível para outros países. Assim como no Brasil, nos EUA há políticas federais para incentivo à inserção do biodiesel no mercado, como a RFS (*Renewable Fuel Standard*) no qual exige a utilização de um valor mínimo entre 2%-10% de biodiesel nos meios de transportes vendidos no país, produzidos principalmente a partir da soja, óleo de cozinha reciclado e gordura animal (UBRABIO, 2016).

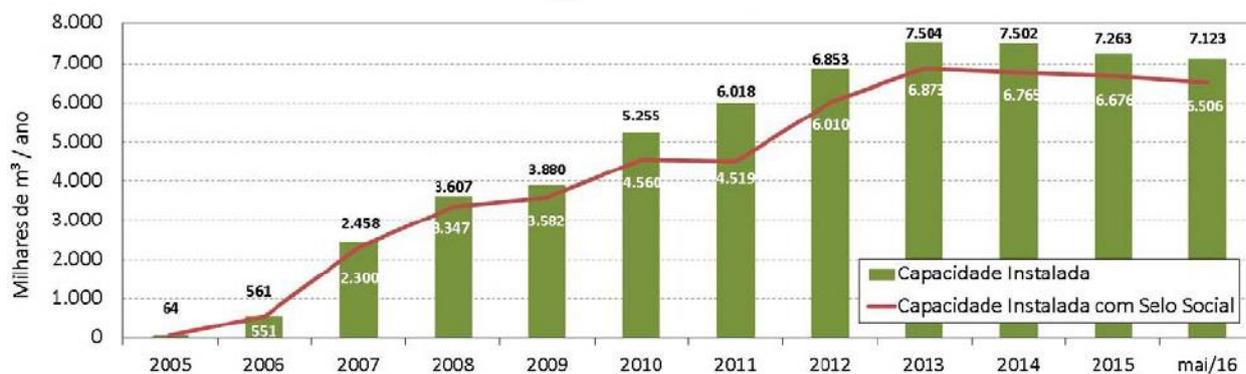
No continente europeu, a Alemanha destaca-se como maior produtora e terceira no ranking mundial de consumo de biodiesel, principalmente a partir de óleo de canola, com uma produção anual, em 2015, equivalente a 2,4 milhões de m³. Por seguinte, no ranking encontra-se a Argentina com um consumo de 1,1 milhões de m³ (2015), utilizando a soja como matéria prima principal (MME, 2016). A Figura 9 ilustra os principais consumidores mundiais de biodiesel e as respectivas quantidades.

Figura 9: Principais consumidores de biodiesel (MME 2016)



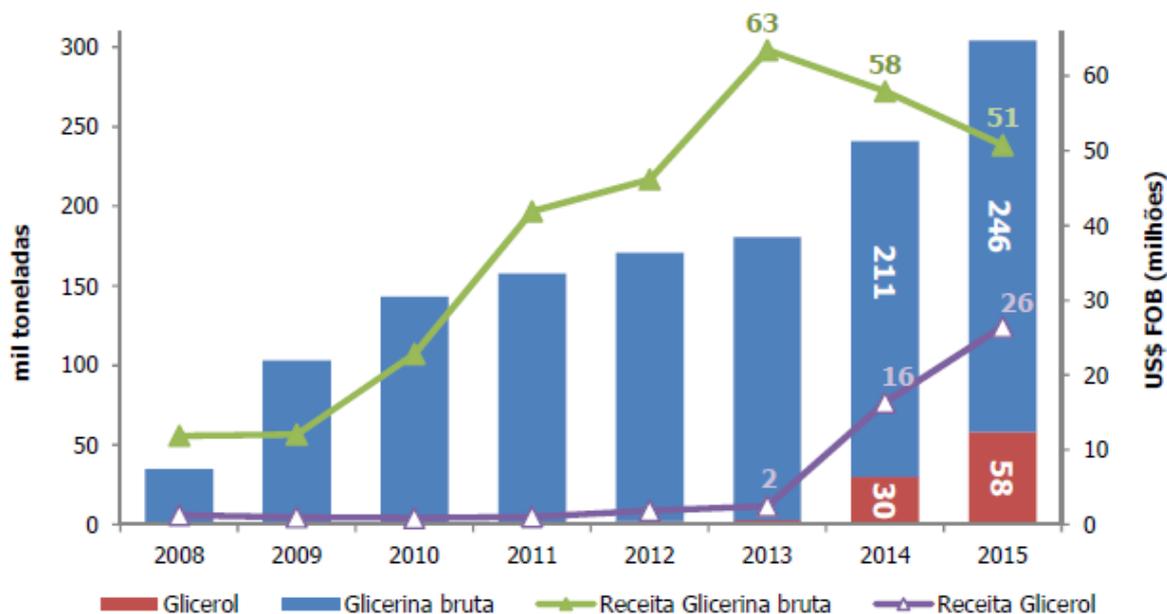
De acordo com MME, em 2015 foram produzidos 3,9 bilhões de litros de biodiesel no Brasil. Considerando desde o ano de implantação do PNPB (2005) até dezembro de 2015, já foram produzidos 21,3 bilhões de litros desse combustível. A capacidade instalada de produção vem evoluindo ao longo dos anos, juntamente com a participação da agricultura familiar na cadeia produtiva do biodiesel (Selo Social), como mostra a Figura 10.

Figura 10: Capacidade instalada de produção de biodiesel (MME 2016)



A partir da produção de biodiesel tem-se como subproduto a glicerina bruta, oriunda da reação de transesterificação, correspondendo em torno de 10% em massa da produção do biocombustível. Em 2015, a indústria brasileira de biodiesel produziu cerca de 390 mil toneladas deste coproduto, e sua exportação total atingiu 246 mil toneladas, gerando 51 milhões de dólares, conforma ilustra a Figura 11. A China representa o principal destino de exportação com, aproximadamente, 80% do total produzido (EPE a partir de MDIC, 2016).

Figura 11: Exportação brasileira de Glicerina bruta e Glicerol (EPE a partir de MDIC 2016).



O termo glicerol aplica-se geralmente ao composto puro (1,2,3-propanotriol), enquanto o termo glicerina bruta aplica-se aos subprodutos oriundos da produção de biodiesel que, além da presença do glicerol, possui impurezas como água, óleo ou gordura não reagido, excesso de álcool, catalisador, etc. Devido ao maior valor comercial, consequência da elevada pureza, diversas unidades estão instalando equipamentos para sua purificação, visando o lucro com as receitas dos subprodutos.

Atualmente, o Brasil possui 48 usinas produtoras aptas para operar comercialmente, do ponto de vista legal e regulatório, com uma capacidade total autorizada de 19.976,81 m³/dia (MME - Boletim n°100/2016). Há ainda 2 novas plantas autorizadas para construção e 2 para expansão da capacidade produtiva. Com a finalização destes projetos e posterior autorização, a capacidade de produção nacional poderá ser aumentada em 2.515 m³/dia, representando um acréscimo de 12,59% na capacidade atual, facilitando assim, o cumprimento do aumento mandatório de 8% de biodiesel em diesel previsto para 2017. Destas unidades em operação, 37 detêm o Selo Combustível Social, ou seja, parte da matéria prima é oriunda da agricultura familiar. A Figura 12 ilustra a distribuição das plantas produtoras em território nacional.

Como pode ser observado no mapa, há uma elevada concentração das usinas na região Centro-Oeste e Sul. Esse fato se deve, principalmente, ao cultivo regional da soja, matéria prima majoritária para produção de biodiesel no Brasil, facilitando o transporte e comercialização entre os produtores rurais e os de biodiesel. A Tabela 5 exemplifica as unidades produtoras de acordo com as regiões.

Figura 12: Unidades produtoras de biodiesel no Brasil com autorização de comercialização da ANP (MME 2016)

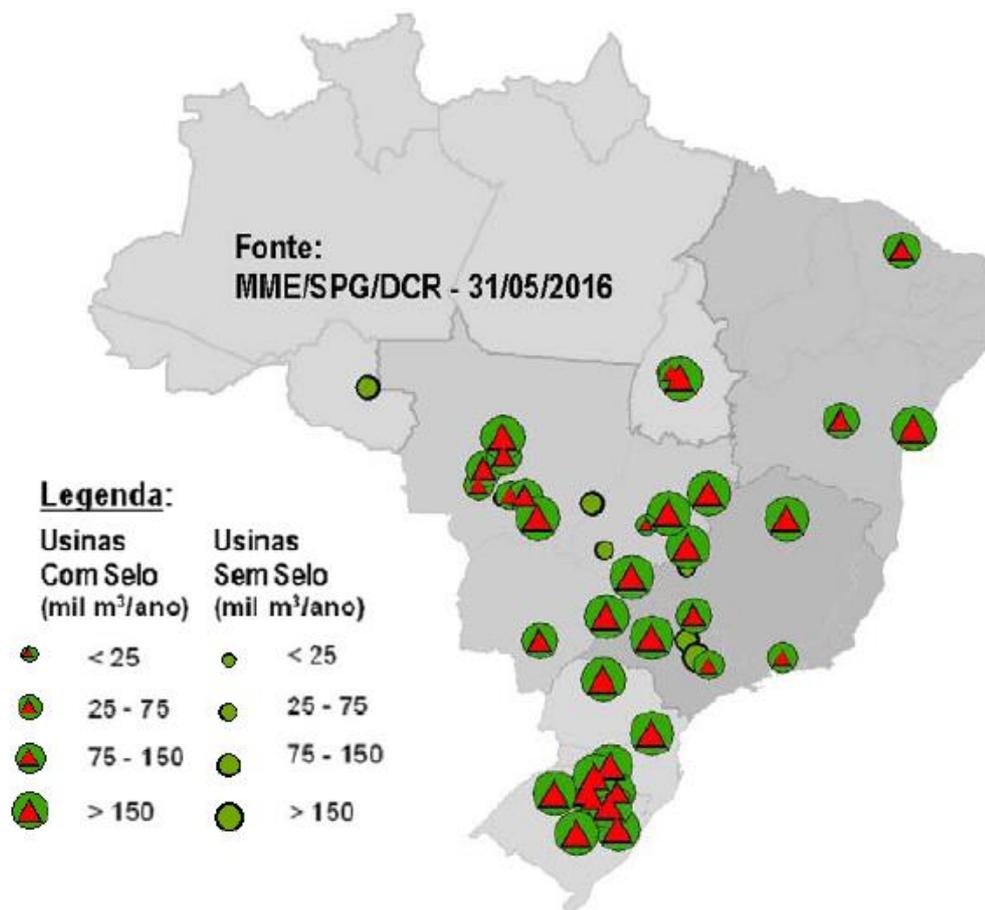


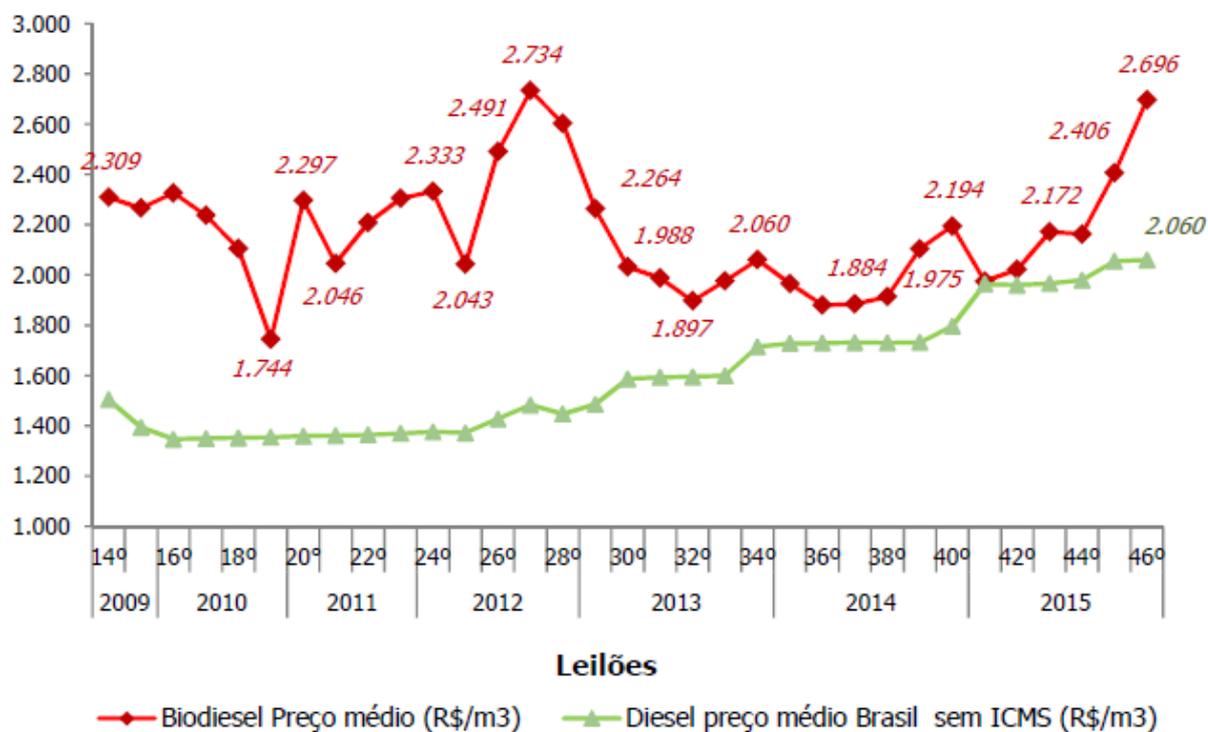
Tabela 5: Unidades produtoras por região brasileira

Região	Nº de Usinas	Capacidade Instalada	
		Mil m ³ /ano	%
N	3	241	3%
NE	3	456	7%
CO	21	2.857	40%
SE	8	834	12%
S	13	2.735	38%
Total	48	7.123	100%

Fonte: MME (2016)

Todo biodiesel destinado a atender à demanda mínima obrigatória de mistura ao diesel é vendido através de leilões da ANP, no qual os adquirentes podem escolher as usinas fornecedoras de acordo com suas necessidades e mediante consulta às distribuidoras, que também participam ativamente do processo. Nessa modalidade, além do preço e logística de distribuição, são levados em conta fatores como qualidade, regularidade de suprimento e confiabilidade do fornecedor. Em 2015 foram realizados 6 leilões, totalizando 46 desde o início do PNPB. A Figura 13 ilustra o preço médio de venda desse biocombustível adquiridos nos leilões, confrontando com o preço do diesel.

Figura 13: Preço médio dos leilões de biodiesel e do diesel (EPE a partir de ANP, 2016)



Através do gráfico é possível observar que o custo de aquisição do biodiesel é maior do que o do diesel, consequência direta do seu elevado custo operacional, gerados pela aquisição de matéria prima e purificação do produto final, por exemplo. Estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de minimizar os custos oriundos do processo de produção desse combustível, equiparando-o ao preço do diesel, tornando o biodiesel cada vez mais competitivo no mercado de energia.

3 SIMULAÇÃO E ANÁLISE ECONÔMICA DE PROCESSO

Neste capítulo será apresentada uma revisão sobre análise e conceitos de rentabilidade de projetos, o emprego de indicadores econômicos, bem como as equações que os regem. Uma abordagem sobre simulação de processos foi realizada, além de uma revisão bibliográfica sobre uso de simuladores comerciais, para prever o comportamento de plantas de produção de biodiesel.

3.1 Síntese de processo

O processo de desenvolvimento de um projeto envolve diversas e complexas etapas. Após a definição da ideia geral, um levantamento preliminar deve ser iniciado, considerando aspectos diversos como pesquisa de mercado, experimentos em escala de bancada e produção de amostras do produto final para análises de qualidade. Quando as potencialidades do projeto são, de forma preliminar, estabelecidas, este está pronto para a fase de testes, como por exemplo, o desenvolvimento de uma planta piloto, que é uma réplica em pequena escala do projeto final. Nesta etapa, um estudo de custos deve ser realizado, a fim de prever a rentabilidade do projeto. Se o cenário econômico mostrar-se satisfatório, a concepção final pode ser iniciada, consistindo na construção completa do empreendimento (PETERS e TIMMERHAUS, 1991).

Em um processo produtivo, todas as reações e perspectivas de mercado devem ser analisadas, a fim de prever sua estabilidade frente às oscilações de mercado. Alguns pontos importantes a serem investigados são aqui destacados.

1. Matérias primas – disponibilidade, quantidade, qualidade, custo;
2. Termodinâmica e cinética das reações químicas envolvidas – equilíbrio, rendimentos reacionais, condições ótimas;
3. Instalações e equipamentos disponíveis e que devem ser adquiridos;
4. Estimativa dos custos de produção e investimento total;
5. Lucros - prováveis e metas, retorno sobre o investimento;
6. Mercados – ofertas, demandas, faixa de preço para os produtos e subprodutos;
7. Propriedade do produto - propriedades físico-químicas e físicas, especificações, armazenamento.

De acordo com Peters e Timmerhaus (1991), alguns dos principais fatores que podem afetar o custo final do investimento e o custo de produção são as variações dos preços dos equipamentos, de acordo com a matéria-prima e preço de fornecedores; flutuações de preços de mercado, tanto para aquisição dos materiais quanto para venda dos produtos; taxa de produção e tempo operacional e políticas governamentais.

Com o objetivo de prever situações pessimistas e otimistas de mercado enfrentadas pelo empreendimento, um estudo econômico detalhado deve ser conduzido antes de sua realização, a fim de prever sua rentabilidade ao longo do tempo de funcionamento do mesmo.

3.2 Análise de rentabilidade

O objetivo de todo empreendimento é ter sucesso em seus investimentos. Isto é conseguido, de uma maneira geral, quando o valor gasto para implementação do projeto e produção do produto é menor do que o lucro obtido pela venda do mesmo. As técnicas

necessárias para investigar a rentabilidade econômica são resultantes, principalmente, de dois parâmetros: investimento e receitas/custos (MENDES, 2002).

Um dos métodos utilizados para estimar o custo de investimento de um novo empreendimento é dado pelo método do fator individual de Guthrie, que tem precisão de +/- 20%. A partir deste método, o investimento total (IT) é obtido através da soma entre o capital fixo de investimento (CFI) e o capital de giro (CG), segundo a Equação 1.

$$IT = CFI + CG \quad (1)$$

O capital fixo de investimento corresponde aos gastos necessários para suprir a fabricação e construção da planta, incluindo compra de terrenos, engenharia, equipamentos e todos os auxiliares necessários para o funcionamento do projeto. O capital de giro relaciona os gastos necessários para operar a planta. Neste contexto, incluem-se o valor total investido em (1) matérias-primas e suprimentos para estoque, (2) caixa para pagamento mensal de despesas operacionais, como salários, vencimentos, impostos e outras eventualidades e (3) gastos necessários para operação nos primeiros meses antes da contabilização das receitas. A proporção de capital de giro varia de acordo com cada projeto, sendo geralmente, 10% a 20% do total do capital fixo (PETERS e TIMMERHAUS, 1991).

O segundo parâmetro fundamental é a contabilidade das receitas, ou seja, toda a renda gerada pelo projeto. As receitas e os custos são funções contínuas do tempo que representam os fundos e os custos de operação (MENDES, 2002). O custo mais influente no aspecto econômico de fabricação de um determinado produto é o custo operacional (CO). Este é calculado com base no custo fixo (CF) e no custo variável (CV), conforme representa a Equação 2.

$$CO = CF + CV \quad (2)$$

Os custos fixos são determinados independentes do volume de produção, não levando em conta o tempo de funcionamento da planta, como depreciação dos equipamentos, taxas locais, despesas gerais, pesquisa e desenvolvimento e gastos administrativos. Os custos variáveis são relativos aos custos de operação que variam de acordo com a taxa de produção, como por exemplo, matéria-prima, tratamento de resíduos, utilidades (energia, vapor, água de resfriamento, refrigeração) e operadores (PETERS e TIMMERHAUS, 1991; TURTON, 2009).

A fim de optar pela realização ou não do projeto, indicadores econômicos que reflitam a viabilidade do mesmo devem ser avaliados. A taxa interna de retorno (TIR) e o tempo de retorno foram considerados neste estudo.

A taxa interna de retorno (TIR) é a taxa de juros que anula algebricamente, em um determinado momento do projeto, o valor presente das entradas (vendas) com o das saídas (pagamentos). Os métodos usualmente empregados na análise de rentabilidade apostam em uma taxa mínima aceitável. Esta taxa é definida como taxa mínima de atratividade (TMA), que é comparada à taxa de juros a fim de aceitar ou recusar a proposta de um empreendimento. De acordo com Mendes (2002), as condições de aceite podem ser baseadas na comparação entre a taxa mínima de atratividade e a taxa interna de retorno. Quando a TIR for maior que a TMA, significa que o investimento é favorável economicamente. Quando estas taxas apresentam valores iguais, o investimento está em uma situação de indiferença. Quando a TIR possui valores menores do que a TMA, não é aconselhável o investimento.

A taxa interna de retorno é calculada com base no fluxo de caixa do projeto, que representa a resultante final de todas as entradas e saídas de recursos monetários gerados ao longo do tempo de vida do empreendimento. Este valor é calculado através da dedução dos custos variáveis (CV), custos fixos (CF) e o imposto de renda retido (IR) do montante total de

receitas (R) geradas (MENDES, 2002). A Equação 3 exemplifica o cálculo do fluxo de caixa (FC).

$$FC = R - CV - CF - IR \quad (3)$$

O outro indicador utilizado foi o tempo de retorno, que é definido como o tempo necessário para que o fluxo de caixa gerado recupere o valor investido na implementação do projeto. A Equação 4 representa o cálculo necessário para obtenção do tempo de retorno (TR).

$$TR = \frac{IT}{R - CV - CF} \quad (4)$$

Quanto menor o tempo de retorno, mais atrativo é considerado o projeto. De maneira inversamente proporcional, a TIR calculada deve ser tal que supere a TMA estipulada, indicando que o empreendimento será satisfatório do ponto de vista econômico.

Visando facilitar o estudo econômico, simuladores comerciais são empregados na etapa inicial de desenvolvimento de um projeto, com o objetivo de auxiliar na concepção e dimensionamento do mesmo, tendo como base fluxogramas, informações referentes aos balanços de massa e energia, e tamanho/capacidade do projeto como um todo, objetivando minimizar o esforço humano e facilitar a tomada de decisão em relação à implementação do mesmo ou rejeição.

3.3 Simulação de processos

A simulação permite a redução do tempo necessário para o desenvolvimento de processos, além da comparação entre cenários e processos integrados. O simulador possibilita o ajuste de condições operacionais permitindo que uma indústria reduza os custos e o tempo com experimentação e ensaios em planta piloto (JULLY *et al.*, 2004).

Saliby (1999) afirma que a simulação consiste na construção de um modelo que replica o funcionamento de um sistema real ou idealizado (ainda a ser construído) e na condução de experimentos computacionais com este modelo, a fim de entender melhor o problema e estudar diferentes cenários. Em geral, a simulação tem como principal vantagem uma previsão rápida da viabilidade de um dado projeto, além da possibilidade de otimização e melhoria de parâmetros que maximizem a produção e a qualidade do produto final.

As ferramentas computacionais utilizadas para estes fins são chamadas de simuladores de processos. Diversos destes softwares comerciais encontram-se disponíveis no mercado; dentre os mais utilizados em pesquisas acadêmicas destacam-se o Hysys.Plant®, ChemCAD Aspen Plus® e o SuperPro Design®, sendo este último utilizado como principal ferramenta computacional em todo processo de simulação desenvolvido por este estudo.

Segundo a Intelligen (2014), o SuperPro Designer® é um simulador capaz de facilitar a modelagem, avaliação e otimização de processos integrados em uma ampla gama de indústrias, possibilitando avaliações econômicas e o planejamento de atividades, realizando os cálculos através de balanços de massa e energia. O simulador possui mais de 140 operações unitárias em sua biblioteca e é capaz de operar plantas em batelada e em modo contínuo. Com auxílio de um banco de dados de componentes químicos, o simulador permite ao usuário analisar operações unitárias básicas, assim como uma cadeia de operações consecutivas, tornando possível uma visão ampla do processo (FLORA *et al.*, 1999; INTELLIGEN Inc., 2011).

Os simuladores vêm sendo empregados para fins de pesquisa em diversas áreas da indústria química, visando avaliar dados técnicos e econômicos de processos de interesse. No âmbito da produção de biodiesel, tema principal desta dissertação, o uso de simuladores

também tem se mostrado eficiente. Estudos de diferentes cenários, variando-se matéria prima, tecnologia empregada para produção, agente de transesterificação (álcool), etapas de purificação, capacidade produtiva, são alguns dos exemplos encontrados na literatura, como descrito a seguir.

Zhang *et al.* (2003) simularam, com o auxílio do software HYSYS®, o custo de produção de uma usina com capacidade de produção de 8000 ton/ano de biodiesel seguindo quatro diferentes rotas de produção: duas delas a partir de transesterificação alcalina, sendo uma utilizando óleo de soja refinado (Caso I) e outra partindo de óleo de soja residual do processo de fritura (Caso II). As outras duas rotas foram por meio da transesterificação ácida usando óleo residual: via catálise ácida (Caso III) e por catálise ácida usando extração com hexano (Caso IV). Foram observadas taxas de conversão de 97% e 95% para as transesterificações básica e ácida, respectivamente. O resultado da taxa interna de retorno obtida para os cenários propostos foi de -85,27%, -51,18%, -15,63% e -21,48% para os processos I, II, III e IV, respectivamente. De acordo com os autores, a transesterificação alcalina do óleo de soja refinado (Caso I) apresentou menor capital fixo de investimento, devido ao menor dimensionamento e revestimento requerido pelo catalisador. Em contrapartida, gerou um maior gasto operacional, decorrente do elevado custo de aquisição de óleos refinados e tratamento da água residual, superando negativamente, a vantagem anteriormente citada. No caso II, o óleo residual foi utilizado, porém devido à presença de ácidos graxos livres em contato com o catalisador básico, uma etapa adicional de esterificação foi requerida, diminuindo a viabilidade do projeto em relação aos demais. Os casos III e IV mostraram-se mais viáveis do ponto de vista econômico, em virtude da utilização de matéria prima de menor valor, reduzindo os custos variáveis. Dentre os dois casos, o Caso III apresentou maior viabilidade econômica, principalmente devido ao maior crédito pela venda da glicerina, resultando numa taxa interna de retorno maior. Além desses dados, de acordo com a análise de sensibilidade realizada, os principais fatores que mostraram-se sensíveis em relação ao retorno econômico final do projeto foram a capacidade de produção da planta, o preço do óleo residual e o preço do biodiesel.

Haas *et al.* (2006) estimaram o custo de produção de biodiesel de soja em uma usina com capacidade anual de, aproximadamente, 38 milhões de litros através do simulador Aspen Plus. A tecnologia empregada foi a transesterificação alcalina homogênea com rendimento de 99% de ésteres metílicos, utilizando-se dois reatores em série. O preço final do biodiesel produzido foi de \$0,53/L. O gasto atribuído à matéria prima foi 88% do custo de produção. A análise econômica incluiu a venda do glicerol (80% p/p), obtendo uma redução de 6% do valor total. O projeto mostrou-se economicamente viável para o preço de venda do biodiesel equivalente a \$0,52/L.

Um trabalho similar foi desenvolvido por West *et al.* (2008) a partir da metanólise do óleo de canola considerando a presença de 5% m/m de ácidos graxos livres. Dentre os quatro processos estudados (catálise básica, homogênea ácida, heterogênea ácida e condições supercríticas), o que apresentou menor e maior custo total de produção foi o processo catalisado por sólidos ácidos (\$4,45 milhões) e via catálise básica (\$5,78 milhões), respectivamente. As taxas internas de retorno dos referidos processos foram -22,2%, -8,71%, 58,76% e -0,9%. Como pode-se observar, a produção de biodiesel a partir da catálise heterogênea ácida foi a única rota tecnológica a apresentar lucros líquidos e, portanto, TIR positiva. De acordo com os autores, isto é reflexo dos elevados custos operacionais requeridos pelos outros processos. No caso I houve um maior gasto no tratamento para purificação do glicerol e custo com catalisador, enquanto que nos casos II e IV, observou-se um consumo excessivo de metanol.

Em 2008, Marchetti e Errazu realizaram uma análise econômica da produção de biodiesel utilizando o software SuperPro Designer® comparando 4 cenários distintos: (I) catálise básica homogênea com pré-tratamento da matéria prima, (II) catálise ácida homogênea, (III) catálise ácida heterogênea e (IV) condições supercríticas. O custo de produção de biodiesel

em cada cenário foi, respectivamente, \$0,508/kg, \$0,516/kg, \$0,522/kg e \$0,98/kg. Os valores de taxa interna de retorno foram, respectivamente, 11,17%, 6,95%, 31,95% e 1,80%. De acordo com as simulações realizadas, o processo de produção de biodiesel utilizando CO₂ supercrítico apresentou maior receita (\$18.741/ano) devido ao maior rendimento de ésteres metílicos, porém proporcionou o maior custo de investimento, consequência das altas temperaturas e pressões requeridas pela tecnologia. A rota que resultou na maior taxa interna de retorno e, portanto, maior viabilidade econômica, foi a partir da produção por catalisador ácido heterogêneo, mesmo apresentando um custo unitário de biodiesel mais elevado do que as rotas I e II. Segundo os autores, este fato por ser explicado devido ao menor valor do investimento total e maior crédito pela venda da glicerina, resultado da diminuição de etapas de tratamento do biodiesel e de água de lavagem e maior pureza do subproduto, respectivamente.

Apostolakou *et al.* (2009) analisaram economicamente, através do simulador HYSYS®, o processo de produção de biodiesel a partir de catálise homogênea alcalina e óleo de canola como matéria prima. Para uma planta com capacidade produtiva de 15.000 toneladas por ano, o custo unitário de produção foi de \$1,15/L de biodiesel. O custo de aquisição do óleo de canola foi equivalente a 87,9% do custo total de produção. De acordo com os indicadores de rentabilidade, o processo só seria viável economicamente para uma taxa de produção de 50.000 – 80.000 toneladas/ano.

Santana *et al.* (2010) simularam, com o software HYSYS®, uma usina de produção contínua e capacidade de 1000 kg/h de biodiesel utilizando como matéria-prima óleo de mamona, etanol na razão óleo/álcool 1:12 e catalisador alcalino, obtendo-se 100% de conversão. Os pesquisadores estudaram três diferentes cenários para a análise econômica: (I) considerando o preço do óleo de mamona praticado no Brasil igual a \$1,15/kg, considerando a etapa de purificação do glicerol; (II) preço do óleo de mamona igual a \$1,15/kg, sem a etapa de purificação do glicerol e (III) considerando o preço do óleo igual a \$0,526/kg. Os resultados dos custos de produção para cada cenário analisado foram, respectivamente, \$1,56/L, \$1,52/L e \$0,92\$/L. Comparando os casos I e II, as etapas de purificação da glicerina mostraram-se dispendiosas, frente ao crédito obtido pelo glicerol purificado, não sendo atraente economicamente. O aumento do custo de operação foi atribuído, principalmente, ao alto consumo energético desta etapa de purificação, cerca de 82% da energia de toda planta. O cenário III, otimista em relação ao baixo preço de aquisição do óleo de mamona, mostrou a influência do preço de aquisição da matéria prima, refletindo na rentabilidade do projeto através de um valor mais acessível do óleo.

Posteriormente, em 2013, Marchetti estudou a influência de variáveis diversas na rentabilidade final do processo de produção de biodiesel com fluido supercrítico, utilizando também o SuperPro Design®. As variáveis estudadas foram o preço do óleo, preço de venda do biodiesel, preço de venda do glicerol, preço do álcool, propaganda e despesas de venda, taxas de subsídios, investimento em pesquisas e desenvolvimento e produtos abaixo do padrão de qualidade. De acordo com os resultados, o preço de venda do biodiesel e do glicerol tiveram efeitos positivos na TIR, diminuindo o tempo de retorno. Porém, o autor destacou que o preço de venda do biodiesel foi muito mais pronunciável do que o do glicerol. Diminuindo o preço de venda do biodiesel de 650 U\$/L para 530 USD/L, seria exigido do projeto 80% a mais de tempo para recuperar o investimento realizado. A influência na variação do glicerol também foi estudada. Considerando uma variação do preço de venda do glicerol de 450 U\$/t para níveis de pureza inferiores a 70% e 700 U\$/t acima de 90%, o tempo de retorno obtido foi de, respectivamente, 10 e 7 anos. Sendo assim, mesmo que fosse produzido e comercializado glicerol com elevada pureza, o tempo de retorno no investimento ainda seria elevado, considerando o tempo de vida estipulado para o projeto (20 anos). As demais variáveis estudadas tiveram efeitos contrários aos indicadores econômicos destacados, mostrando que suas variações tornavam o processo menos favorável economicamente.

Santander *et al.* (2014) estudaram a viabilidade técnica e econômica da produção de biodiesel a partir de microalgas *Botryococcus braunii* utilizando tecnologia alcalina homogênea. A simulação do processo foi realizada através do software ChemCAD, obtendo-se uma produção de 75000 ton/ano de biodiesel, considerando uma conversão de 95%. O custo de manufatura e o custo de produção da planta foram de, respectivamente, \$103714/ano e \$110165/ano. O custo unitário de produção de biodiesel foi de \$1,21/litro e a venda do subproduto da reação, glicerol, foi equivalente a \$6451/ano, com pureza de 91%. O projeto mostrou-se viável, a partir de um valor presente líquido e uma taxa interna de juros de \$15912,0 e 12%. Um estudo de sensibilidade foi conduzido a fim de determinar as variáveis mais influentes no processo. Com exceção do preço do metanol, as demais variáveis, sendo elas preço do biodiesel, preço da matéria prima, preço do glicerol e taxa de juros, mostraram-se significativas. Isso é justificável, segundo o autor, devido à baixa quantidade de metanol requerida pela tecnologia, diferentemente das tecnologias convencionais.

Acevedo *et al.* (2015) analisaram os custos operacionais de uma unidade piloto com capacidade produtiva de 20.000 L/dia de biodiesel. A reação investigada foi a metanolise básica do óleo de palma. A etapa de purificação do biodiesel foi realizada através da adsorção de impurezas usando silicato de magnésio, evitando assim, custos operacionais elevados envolvendo o tratamento de água residual, já relatados na literatura. O custo unitário de produção e a receita envolvendo a venda do biodiesel e dos co-produtos (glicerol e fertilizantes) foram, respectivamente, \$0,99/L e \$1,28/L, representando um lucro de 22,4%. Dentre os custos de operação, a aquisição de matéria prima correspondeu a 73% do total (\$0,93/L). Os resultados mostraram que o uso do óleo refinado diminui em 9% os lucros obtidos com a venda do biodiesel em comparação com o óleo de palma bruto e o aumento da capacidade de produção aumenta gradativamente o lucro do projeto final.

Pereira (2015) estudou a transesterificação do óleo de palma com etanol e enzima *Novozyme*® 435 a 42°C e razão molar óleo/álcool de 1:6. A conversão máxima de biodiesel obtido foi de 80% após 24 horas de reação. Um estudo econômico foi conduzido com auxílio do software Aspen HYSYS® e o mesmo mostrou que a variável que mais influencia na rentabilidade do projeto é o preço de aquisição da enzima e, posteriormente, do etanol. Os preços obtidos a partir de uma pesquisa de mercado mostraram que o projeto era inviável, tornando-se economicamente atrativo apenas para um preço de compra da enzima de oito vezes menor do que o valor cotado para o ano em questão.

Diante de todos os trabalhos apresentados, é notório que a principal barreira para comercialização em larga escala do biodiesel é seu elevado custo final frente aos combustíveis fósseis. Esse fator está diretamente relacionado ao alto custo de aquisição de óleos refinados, encarecendo a cadeia produtiva e desestimulando sua produção e maior difusão no setor energético.

Diversos estudos visando otimizar a produção de biodiesel a partir de matérias primas de menor valor agregado vem sendo desenvolvidos a fim de tornar este combustível mais competitivo.

A tecnologia alcalina homogênea é, atualmente, o método mais empregado para produção de biodiesel, devido, principalmente, ao maior rendimento reacional. Como desvantagem, os métodos de purificação empregados neste caso, tornam o projeto mais dispendioso em comparação à utilização de catalisadores heterogêneos, por exemplo, devido à necessidade do tratamento de grande volume de água residual básica e alto consumo energético. O uso de colunas de purificação por via seca (colunas de adsorção) são menos empregados industrialmente, embora sejam eficientes e não gerem efluentes líquidos, sendo uma alternativa para o tratamento do biodiesel bruto.

Pode-se concluir que estudos que visem à maximização da produção de biodiesel em larga escala, considerando fatores econômicos, são fundamentais para o cenário mundial atual.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos todos os materiais empregados no desenvolvimento deste estudo, assim como a metodologia empregada. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (LTAB/UFRRJ) e no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do Instituto Nacional de Tecnologia (LACOL/INT).

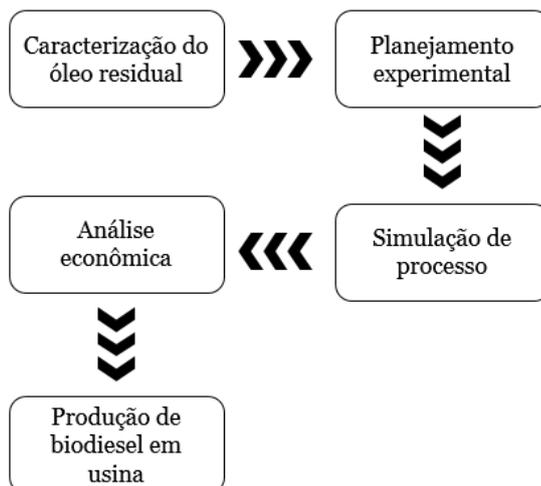
4.1 Materiais

O óleo residual utilizado neste trabalho foi coletado no restaurante universitário da UFRRJ e vizinhanças. Os reagentes necessários para a etapa de transesterificação em escala de bancada foram: metanol (99,9% de pureza) da Isofar; etanol (99,8% de pureza) e hidróxido de sódio fornecidos pela Sigma-Aldrich. Sulfato de sódio anidro P.A da Vetec Química fina Ltda. também foi empregado.

4.2 Metodologia

A metodologia aplicada a este estudo desenvolveu-se de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 14, composto das seguintes etapas: caracterização do óleo residual, planejamento experimental, simulação do processo, aplicação em escala semi-industrial (unidade piloto) e análise econômica do projeto como um todo. Cada etapa será descrita adiante, com todos os detalhes necessários.

Figura 14: Fluxograma do desenvolvimento experimental aplicado no estudo da análise econômica de uma usina de produção de biodiesel



4.2.1 Caracterização do óleo residual

O óleo residual foi analisado visando determinar suas características físico-químicas como o índice de acidez, viscosidade cinemática, teor de água e massa específica. O perfil de ácidos graxos também foi investigado.

Inicialmente, o óleo residual foi homogeneizado e filtrado para retenção das impurezas provenientes do processo de cocção de alimentos. O índice de acidez foi determinado de acordo com a norma ABNT NBR 14448.

No ensaio, 20 ± 2 g de óleo residual e 100 mL de solvente (solução 1:1 de tolueno e álcool isopropílico) são titulados com hidróxido de potássio (1 mol/L), previamente padronizado com biftalato de potássio. O indicador α -naftol foi adicionado e a titulação realizada até o aparecimento da coloração esverdeada por, no mínimo, 15 segundos. A titulação prévia do branco (solvente e o indicador) é requerida para minimização de erros experimentais. O índice de acidez é expresso em miligramas de hidróxido de potássio por grama de amostra e é calculado pela Equação (5):

$$IA = \frac{56,1 \times (V_a - V_b) \times C}{m} \quad (5)$$

sendo V_a e V_b o volume, em mL, da solução de KOH utilizado na titulação da amostra e na titulação do branco, respectivamente; C a concentração molar da solução de KOH; 56,1 a massa molar de KOH e m a massa molar em gramas da amostra.

A fim de determinar a viscosidade do óleo residual e compará-la com o óleo refinado e com o biodiesel produzido, uma análise de viscosidade cinemática foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 10441. Este ensaio consiste na medição do tempo de escoamento de um determinado volume de líquido sob ação da força da gravidade, através de sensores localizados em pontos distintos do tubo viscosimétrico, imerso em um banho termostático a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, com variação máxima de $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. A medição foi realizada em um viscosímetro automático Cannon modelo mini AV-X, localizado no LACOL/INT. O cálculo da viscosidade cinemática é dado pela Equação (6).

$$\mu = K \times t \quad (6)$$

sendo μ a viscosidade cinemática em mm^2/s , t o tempo do escoamento da amostra (média da duplicata) e K a constante de calibração do tubo, considerada igual a $0,2812 \text{ mm}^2/\text{s}$.

O ensaio para determinação do teor de água no óleo residual foi realizado de acordo com a norma ASTM D6304. Uma alíquota da amostra, previamente pesada, é injetada no vaso de titulação do aparelho Karl Fischer Coulométrico fornecido pela Metrohm (modelo 757F), no qual o iodo para a reação Kark Fischer é gerado coulometricamente no anodo. Quando toda a água é titulada, o excesso de iodo é detectado por um detector de ponto final eletrométrico e a titulação é finalizada. A quantidade de água presente na amostra é quantificada de acordo com a lei de Faraday da eletrólise. De acordo com a equação, o avanço de uma reação no eletrodo é diretamente proporcional à quantidade de carga que passa pelo mesmo. O teor de água é dado pelo aparelho em mg.kg^{-1} .

Para determinação da massa específica do óleo foi utilizado um densímetro digital ANTON PAAR, modelo DMA 5000. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 14065. A massa específica é a massa por unidade de volume de uma substância, a uma temperatura definida. Através de uma seringa sem agulha, com capacidade mínima de 2 mL, ponta Luer cônica, o óleo é injetado no aparelho numa temperatura equivalente a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. O procedimento é realizado em duplicata e, entre os ensaios, o canal medidor é limpo com n-heptano e acetona P.A, ambos fornecidos pela Sigma Aldrich LTDA.

A identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes no óleo foi realizado por análise em cromatografia gasosa. O ensaio foi empregado tanto para o óleo residual quanto para o óleo de soja refinado, a fim de comparar as estruturas antes e após o processo de cocção de alimentos em elevadas temperaturas. A derivatização do óleo foi necessária para comparação dos tempos de retenção do mesmo com um padrão ($\text{C}_4 - \text{C}_{24}$, SUPELCO 37 Component FAME Mix da Sigma Aldrich). Primeiramente, o óleo foi esterificado, através de uma razão molar óleo/álcool de 1:6, 1% de H_2SO_4 , temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo reacional de 60 minutos.

Posteriormente, a transesterificação alcalina foi realizada, a partir de uma razão óleo/álcool 1:9, 1% de NaOH, temperatura de 60 °C e 60 minutos de reação.

Os ésteres metílicos obtidos foram diluídos em tolueno (0,5 g de amostra em 10 mL de tolueno) e injetados em um cromatógrafo gasoso Agilent 5965C, localizado no LACOL/INT. O equipamento é constituído de uma coluna DB23 (60 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,20 µm de espessura de filme) e um detector FID. As condições de operação cromatográficas foram as seguintes: temperatura inicial de 130 °C durante 1 minuto, taxa de aquecimento de 6,5 °C/min até 170 °C, taxa de aquecimento de 2,75 °C/min até 215 °C; temperatura da interface de 250 °C; pressão constante de 35 psi; split 1:10; gás de arraste hélio com vazão de 1 mL/min, ar sintético com vazão de 300 mL/min, nitrogênio com vazão de 30 mL/min e volume de injeção da amostra de 1 µL/min.

4.2.2 Planejamento Experimental

Para a determinação das variáveis operacionais ótimas a serem empregadas em escala semi-industrial (unidade piloto) e avaliação da influência de uma determinada variável sobre o rendimento reacional da produção de biodiesel por catálise homogênea básica, um delineamento fatorial fracionado (DOE) foi realizado. As variáveis avaliadas estatisticamente (variáveis independentes) foram: razão óleo residual: álcool, quantidade de catalisador (NaOH), tempo reacional e temperatura, conforme ilustrado na Tabela 6.

Tabela 6: Variáveis e níveis estudados no planejamento 2^{4-1}

Variáveis/código	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
Temperatura (°C)/X ₁	50	60	70
Tempo (min) /X ₂	30	45	60
Razão óleo/álcool (% m/m) /X ₃	1/6	1/7,5	1/9
Catalisador (% m/m) /X ₄	0,5	1,0	1,5

O DOE foi aplicado à metodologia de superfície de resposta (MSR) 2^{4-1} com 8 ensaios e 3 pontos centrais, totalizando 11 experimentos. Os experimentos foram realizados segundo uma matriz de planejamento, ilustrada na Tabela 7. As variáveis dependentes escolhidas como resposta foram o rendimento de ésteres metílicos e a viscosidade cinemática.

Tais variáveis foram escolhidas devido às especificações da ANP frente ao combustível produzido, podendo a viscosidade variar de 3-6 mm²/s e o teor de ésteres deve ser maior do que 96,5%.

Tabela 7: Matriz do planejamento experimental 2^{4-1}

	Temperatura	Tempo	Razão óleo/álcool	Catalisador
1	-	-	-	-
2	+	-	-	+
3	-	+	-	+
4	+	+	-	-
5	-	-	+	+
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	+
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0

4.2.2.1 Transesterificação alcalina homogênea

O aparato experimental utilizado para a realização dos experimentos de bancada pertinentes ao DFF é ilustrado na Figura 15, no qual é composto por um balão de fundo redondo de 500 mL com três entradas, contendo um condensador, um agitador mecânico e um termômetro digital. Um banho térmico é empregado para aquecimento da mistura reacional. A reação de transesterificação alcalina homogênea foi conduzida utilizando óleo residual como fonte de triglicerídeos, hidróxido de sódio como catalisador e metanol como agente de transesterificação.

O óleo residual foi pesado, transferido para o balão de fundo redondo e aquecido até a temperatura de interesse. O metanol e o hidróxido de sódio foram aquecidos em um bécher para formação do íon alcóxido e, posteriormente, foram adicionados ao balão. O sistema foi fechado para evitar perdas, a temperatura foi controlada através de um termômetro digital inserido no seio da solução e o sistema foi mantido sob agitação de 500 rpm.

Após um tempo pré-estabelecido, a reação é interrompida com a imersão do balão em um banho de gelo e a solução direcionada para um funil de separação, para a imediata separação das fases.

Figura 15: Aparato experimental para reação de transesterificação alcalina homogênea



Após 24 horas, a fase mais densa, composta majoritariamente por glicerol, foi removida, e a fase superior, rica em ésteres metílicos, foi lavada com solução de ácido sulfúrico 5% v/v. Nas lavagens seguintes, utilizou-se água destilada a 80 °C até o pH da água de lavagem ser equivalente ao pH da água utilizada no início do processo. A Figura 16 (a) ilustra a separação entre as fases oriundas da reação de transesterificação e a (b) durante o processo de lavagem da fase rica em biodiesel com água aquecida.

Figura 16: Ilustração da separação de fases entre biodiesel e glicerol (a) e do processo de lavagem do biodiesel (b)



Posteriormente à etapa de lavagem, o biodiesel foi aquecido a, aproximadamente, 110 °C em chapa de aquecimento para a remoção da água e, em seguida, filtrado com sulfato de sódio anidro. A Figura 17 ilustra a amostra após o aquecimento e filtração com agente dessecante e antes à etapa de purificação.

As amostras de biodiesel referentes a cada planejamento foram reservadas em ambiente refrigerado para posterior análise quanto à viscosidade e teor de ésteres.

Figura 17: Ilustração do biodiesel produzido antes (a) e após o aquecimento (b)



4.2.2.2 Caracterização das amostras de biodiesel

A determinação da viscosidade cinemática foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 10441, conforme detalhado no item 4.2.1.

O teor de éster foi determinado por cromatografia gasosa nas mesmas condições operacionais citadas no item 4.2.1. Antes da injeção, as amostras de biodiesel foram filtradas para retenção de particulados que pudessem interferir na análise.

4.3 Simulação da unidade piloto

A simulação do processo de produção de biodiesel utilizando tecnologia homogênea básica foi realizada com o software comercial SuperPro Design na versão 9.0 da Intelligen, Inc., adquirido com apoio da FAPERJ, pelo LTAB/DEQ. O cenário estudado foi baseado na reprodução da unidade piloto existente na universidade. A simulação foi realizada de acordo com as premissas descritas a seguir.

4.3.1 Parâmetros de simulação

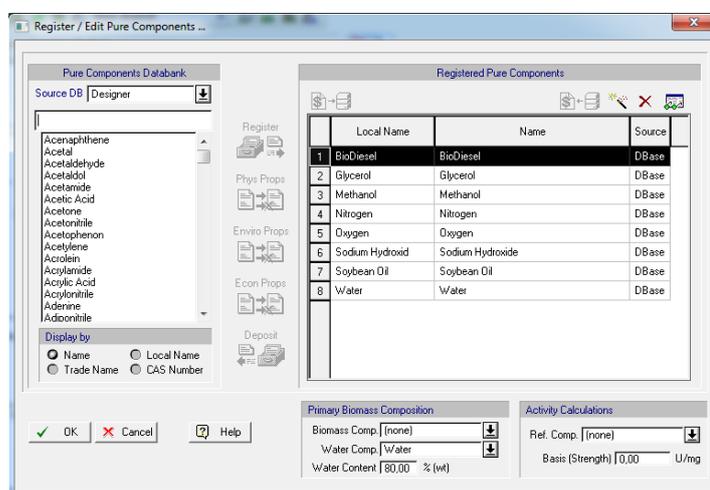
As simulações realizadas apresentam as seguintes características e considerações, necessárias para a operação do simulador:

- Processo em batelada;
- Ano de análise: 2015;
- Período de construção da planta: 3 meses;
- Período de iniciação do projeto: 1 mês;
- Tempo de vida do projeto: 20 anos;
- Tempo de produção anual: 7920 h (330 dias);
- Moeda considerada na simulação: Dólar americano – 1 US\$ = R\$ 3,68 (Cotado em dezembro de 2015);
- Preço de insumos, matérias-primas, produtos e subprodutos, utilidades e mão de obra foram obtidos através de pesquisa de mercado.

A seleção dos componentes químicos do processo foi realizada através do banco de dados do simulador, no qual fornece informações físico-químicas de diversas substâncias, dentre elas as utilizadas na simulação em questão como metanol, hidróxido de sódio e glicerol. O óleo residual foi considerado sendo constituído unicamente de óleo de soja, sendo sua massa molecular determinada experimentalmente e inserida no simulador para o correto cálculo da estequiometria da reação, necessária ao balanço de massa do processo.

A massa molecular do biodiesel foi determinada a partir da massa do óleo residual, na qual é obtida experimentalmente através da análise em cromatografia gasosa. As substâncias nitrogênio, oxigênio e água estão automaticamente inseridos na simulação. A Figura 18 apresenta a interface do banco de dados do simulador, para a inserção da matéria-prima, solvente e catalisador.

Figura 18: Interface do registro dos componentes presentes na base de dados do simulador.

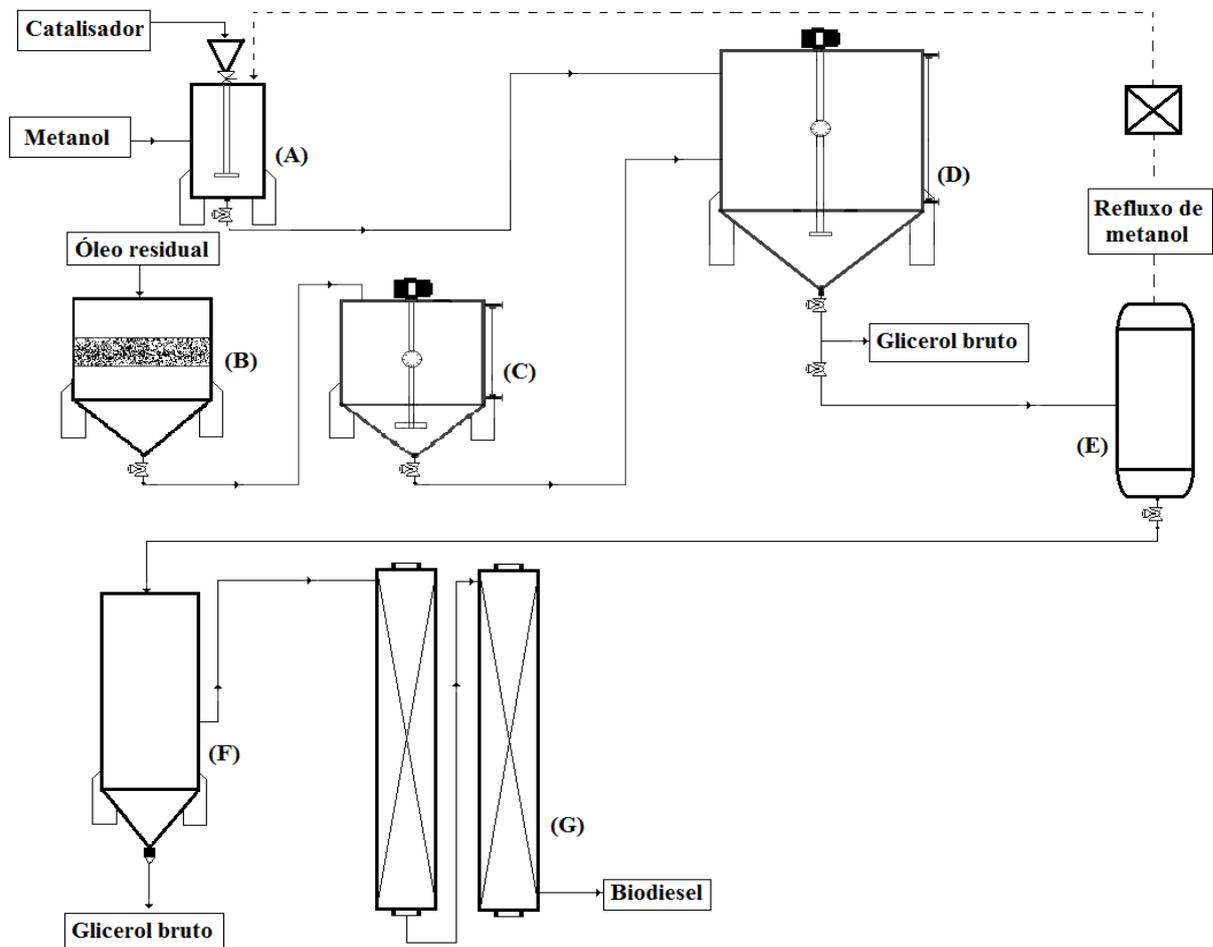


4.3.2 Fluxograma do processo

A fase inicial para o desenvolvimento do fluxograma é a determinação das operações unitárias envolvidas no processo. Como o objetivo do trabalho é utilizar o simulador como ferramenta de otimização e análise econômica da planta piloto, as operações unitárias e volumes dos principais equipamentos foram reproduzidos de acordo com o projeto original.

A Figura 19 mostra todas as etapas ilustrativas presentes na usina piloto de produção de biodiesel, localizada no LTAB/DEQ/IT/UFRRJ.

Figura 19: Diagrama representativo da unidade piloto para produção de biodiesel. (A) tanque misturador, (B) mesa filtro, (C) tanque de aquecimento, (D) reator de transesterificação, (E) destilador flash, (F) decantador, (G) coluna de adsorção.



Como observado no diagrama, a unidade piloto é constituída de um tanque misturador, onde ocorre a formação do íon alcóxido pela adição do metanol e do catalisador; mesa filtradora, para remoção dos materiais particulados presentes no óleo residual; tanque de aquecimento do óleo; reator de transesterificação; unidade de recuperação do metanol; decantador para separação do biodiesel e do glicerol pela diferença das fases e colunas de purificação compostas por resinas de adsorção.

As dimensões de cada unidade estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Volume dos equipamentos presentes na unidade piloto

Equipamento	Condições de simulação
Misturador	80 L
Filtro	350 L
Tanque de aquecimento	300 L
Reator de Transesterificação	400 L
Flash	765 L
Decantador	265 L
Coluna de adsorção	125 L

Desta forma, as dimensões dos equipamentos foram inseridas no simulador, no qual o usuário descreve os dados pertinentes ao tamanho e material no qual o mesmo é constituído.

A Figura 20 ilustra o fluxograma gerado pelo simulador. O processo de produção de biodiesel é descrito a seguir.

Ao misturador (P-2/V-101) são adicionadas quantidades determinadas de metanol e de hidróxido de sódio para formação do íon alcóxido, catalisador da reação. A solução é homogeneizada e a mistura é aquecida até a temperatura de interesse. A corrente de saída (S-104), com auxílio de uma bomba (P-3/PM-102), é direcionada para o reator de transesterificação (P-8/R-101).

Simultaneamente, o óleo residual é filtrado (P-4/DE-101) para retenção de impurezas (S-107). O filtrado (S-109) é adicionado a um tanque de aquecimento (P-6/V-102) e, posteriormente, é direcionado ao reator (P-8/R-101). A solução é homogeneizada e mantida sob agitação constante (160 rpm) durante todo o processo reacional.

Após o tempo reacional determinado, a corrente de saída (S-112), proveniente do reator de transesterificação, é direcionada para um destilador “flash” (P-10/V-103) a uma temperatura máxima de 150 °C com o objetivo de separar o álcool. Essa fase mais volátil (S-114), composta majoritariamente por metanol, é resfriada através de um trocador de calor (P-11/HX-101) e, em seguida, é retornada para o misturador (S-117). A corrente de fundo (S-115), rica em biodiesel, glicerol e impurezas, também é resfriada por meio de um trocador de calor (E-13 / HX-101) e inserida num decantador (E-15 / V-104) durante 240 minutos. As fases são separadas por diferença de densidade. A fase pesada, que consiste principalmente de glicerol, foi separada para posterior venda. A fase leve (corrente S-101), biodiesel bruto, é encaminhada para a coluna de adsorção (P-17 / GAC-101 e P-19 / GAC-102).

A etapa final da purificação do biodiesel foi realizada em uma coluna de leito fixo recheada com resina de troca iônica (Amberlite BD10 Dry®), constituída de sítios de adsorção capazes de interagir com as impurezas presentes no biodiesel tal como metanol, glicerol, sabão e traços de catalisador que não reagiram, visando obter um biodiesel purificado. A resina em questão é regenerada através da lavagem com metanol, que é posteriormente reciclado para o misturador (S-117 e S-121).

Na simulação do processo em batelada, devem ser adicionadas ao software as operações que ocorrerão em cada equipamento, seja sua função principal, como o aquecimento em um tanque de aquecimento, sejam nas operações pré/pós ao processo, como carga e descarga do conteúdo. Seguindo esta metodologia do simulador, as operações pertinentes a cada etapa são descritas a seguir.

- Misturador: *Transfer In* para inserção da corrente de metanol (S-102); *Charge* para adição do catalisador (NaOH); *Agitate* para agitação e homogeneização da solução; *Heat* para aquecimento até a temperatura determinada; *Transfer Out* para corrente de saída da solução (S-104). *Transfer In-1* para entrada da corrente de refluxo do metanol (S-124).
- Filtração: *Filter* para filtração do óleo residual; *Transfer Out* para saída da corrente composta de óleo filtrado (S-109).
- Tanque de aquecimento: *Transfer In* para entrada da corrente oriunda da filtração; *Heat* para aquecimento até a temperatura estipulada; *Transfer Out* para saída da mesma (S-107).
- Reator de Transesterificação: *Transfer In-1* da corrente (S-105); *Transfer In-2* da corrente (S-110); *Agitate* para homogeneização da solução; *Hold* para manutenção da temperatura adequada durante o processo de reação; *React* para reação principal, através da inserção da estequiometria da reação, conforme ilustrado na Figura 21; *Transfer Out* para saída da corrente (S-112).

Figura 21: Estequiometria da reação de transesterificação alcalina

Reactants					Products						
	Component	Molar Coeff.	MW	Mass Coeff.		Component	Molar Coeff.	MW	Mass Coeff.		
1	Methanol	3,0000	32,042	96,1260	1	BioDiesel	3,0000	291,640	874,9200		
2	Soybean Oil	1,0000	870,910	870,9100	2	Glycerol	1,0000	92,094	92,0940		
Total Mass					967,0360	Total Mass					967,0140

Como pode-se observar na Figura 21, para fins de cálculo de balanço de massa, o total de massa dos reagentes deve ser igual ao total de massa dos produtos. Para tal, é necessário inserir a relação estequiométrica dos componentes envolvidos na reação. É possível observar que o catalisador (NaOH) não é inserido nesta equação, visto que durante a reação este é regenerado, não sendo necessário no cálculo do balanço de massa.

- Destilação Flash: *Flash* para separação da solução a partir das temperaturas de ebulição de cada componente: corrente de topo (S-114) e corrente de fundo (S-115). Vapor foi utilizado como utilidade quente, considerando uma temperatura máxima de aquecimento igual a 150 °C e pressão de 1,013 bar. O coeficiente de transferência de calor foi de 1500 W/m².K.

- Trocador de calor: *Cool* para resfriamento das correntes (S-116 e S-118). Água de resfriamento foi utilizada como utilidade fria com uma capacidade térmica de 5,0221 kcal/kg. A temperatura de saída das correntes foi equivalente a 50 °C.
- Decantador: *Decant* para separação da mistura por diferença de densidade.
- Coluna de adsorção: *Load* para passagem do biodiesel (S-103 e S-108) através da coluna recheada de resina de adsorção; *Wash* para lavagem das resinas com metanol (S-117 e S-121).
- Bombas: Todas as bombas foram acionadas através da operação *Pump* para transferência de correntes.
- Misturador de correntes: Operação *Mixer* foi selecionada para a função.

O tempo de cada operação (*scheduling*) foi determinado com base no tempo real de operação da unidade piloto.

4.4. Produção de biodiesel na unidade piloto

Após o estudo da simulação da unidade piloto, a produção de biodiesel em escala semi-industrial foi realizada. As condições operacionais empregadas, como temperatura de reação, razão óleo/álcool, porcentagem de catalisador e tempo reacional foram as que forneceram os melhores resultados de acordo com o planejamento experimental apresentado em 4.2.2.

A Figura 22 ilustra a unidade presente na universidade, fornecida e instalada pela Biotechnos projetos sustentáveis (www.biotechnos.com.br, 2016).

Figura 22: Usina de produção de biodiesel localizada no DEQ/IT/UFRRJ. (1) tanque misturador, (2) mesa de filtração, (3) tanque de aquecimento, (4) reator de transesterificação, (5) destilador flash, (6) decantador e (7) coluna de adsorção.



Após a produção de biodiesel em processo batelada, o produto foi analisado de acordo com as características físico-químicas com base nas especificações da ANP. Os ensaios foram realizados a fim de determinar a qualidade deste biodiesel e sua possível utilização como combustível em adição ao óleo diesel.

As análises de viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água por Karl Fischer, massa específica a 20 °C, índice de acidez e teor de éster (% m/m) foram descritas na seção 5.2.1. As demais análises realizadas no biodiesel foram a determinação do ponto de fulgor, aspecto visual, teor de cinzas sulfatadas, corrosividade ao cobre e índice de iodo.

O ensaio de ponto de fulgor Pensky-Martens foi realizado segundo a norma ABNT NBR 14598. O ponto de fulgor é a temperatura mínima, onde é observada a liberação de vapores de um líquido, que ao entrarem em contato com uma chama (fonte de calor), se inflamam. O ensaio foi realizado em um equipamento automatizado (TANAKA APM-6) contendo uma cuba de ensaio e tampa, obturador, agitador, fonte de aquecimento e dispositivo de ignição, dispositivo de medição de temperatura eletrônico, como termômetros de resistência ASTM 10C.

A determinação do aspecto visual do biodiesel é uma análise qualitativa que está presente na resolução nº45 (2014) da ANP. Este ensaio consiste em uma verificação preliminar quanto a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou turvação. O biodiesel é inserido em uma proveta de 1 L sem graduação e a temperatura deve ser controlada (20 °C). O resultado é dado em comparação com padrões pré-determinados.

O método de ensaio de teor de cinzas sulfatadas segue a norma ABNT NBR 6294, onde visa determinar a concentração de contaminantes inorgânicos presentes no biodiesel. O método baseia-se na queima da amostra em presença de ácido sulfúrico concentrado (1:1), a fim de converter as impurezas metálicas em seus respectivos sulfatos. Após esta etapa de carbonização em cadinho de porcelada de 100 mL e utilização do bico de Bunsen, a etapa de calcinação é realizada em um forno mufla (modelo EDG3000 10P-S) sob temperatura de 775 ± 25 °C durante 30 minutos. Em seguida, a amostra é inserida em um dessecador para resfriar e a medição final é realizada.

O ensaio de corrosividade ao cobre segue a norma ABNT NBR 14359 e visa determinar a capacidade de corrosão do combustível em peças metálicas. O ensaio ocorre da seguinte maneira: uma lâmina de cobre com superfície polida é submersa no combustível a 50 °C durante 3 h. Após esta etapa, a lâmina é lavada e comparada com lâminas padrões que representam diferentes graus de corrosão, atribuindo valores de 1 a 5.

O ensaio de índice de iodo foi realizado de acordo com a norma EN 14111. Através deste ensaio é possível medir o grau de insaturações de óleos e gorduras. Para a determinação do índice de iodo pesou-se em uma cápsula de vidro 0,13 a 0,15 g de amostra. Essa cápsula foi colocada em um erlenmeyer juntamente com 20 mL do solvente (ácido acético glacial e ciclohexano 1:1) e 25 mL da solução comercial de Wijs. Posteriormente, a mistura deve ficar em repouso durante 1 hora em ambiente escuro. Em seguida foram adicionados 20 mL de solução de iodeto de potássio 10% e 150 mL de água destilada. A titulação foi realizada com tiossulfato de sódio 0,1 M e o indicador usado foi o amido. O fim da titulação foi observado pelo aparecimento da cor branca leitosa na solução. O índice de iodo é dado pela Equação 7.

$$\text{Índice de iodo} = \frac{12,69 \times (V_2 - V_1) \times C}{m} \quad (7)$$

sendo V_1 e V_2 o volume, em mL, da solução de tiossulfato de sódio gasto na titulação da amostra e na titulação do branco, respectivamente; C a concentração molar da solução de tiossulfato de sódio; 12,69 o fator de padronização do tiossulfato de sódio e m a massa molar em gramas da amostra.

4.5 Análise Econômica do processo semi-industrial de produção de biodiesel

A viabilidade econômica de um processo é uma das etapas mais cruciais para o desenvolvimento de um projeto. Sendo assim, um estudo econômico alinhado a uma análise técnica são dois parâmetros fundamentais a serem estudados num processo industrial. Ao se utilizar simuladores comerciais, a análise econômica é mais facilmente investigada através do cenário disposto no simulador. De posse de todos os aspectos econômicos descritos no Capítulo 4, o simulador em questão faz uso do método dos fatores para o cálculo dos custos diretos e indiretos (PERRY e GREEN; PETERS e TIMMERHAUS, 1991).

O capital fixo de investimento, correspondente ao custo necessário para implementação da planta, é estimado através do simulador com base no custo dos equipamentos. A Tabela 9 apresenta os fatores de multiplicação pelos quais os custos diretos, indiretos e outros custos são relacionados ao custo de aquisição dos equipamentos (EP).

Tabela 9: Fatores de multiplicação associados ao custo de aquisição dos equipamentos

<i>Custos Diretos</i>	
Tubulação	0,35 x EP
Instrumentação	0,40 x EP
Isolamento da área	0,03 x EP
Instalações Elétricas	0,10 x EP
Construção	0,45 x EP
Melhorias	0,15 x EP
Instalações Auxiliares	0,40 x EP
<i>Custos Indiretos</i>	
Engenharia	0,25 x EP
Construção	0,35 x EP
<i>Outros Custos</i>	
Taxas	0,05 x EP
Contingências	0,10 x EP

O custo dos equipamentos foi determinado de acordo com o preço real de compra da usina, realizada no ano de 2008, equivalente a R\$ 105.000,00. Este valor foi atualizado para o ano de análise da simulação (2015), através dos índices CEPCI (Chemical Engineering Plant Index), com $CE_{2008}=567$ e $CE_{2015}=573$ (CHEMICAL ENGINEERING, 2015) de acordo com a Equação 8 (TURTON, 2009).

$$Cp^0(2015) = Cp^0(2008) \cdot \frac{CEPCI_{2015}}{CEPCI_{2008}} \quad (8)$$

sendo $Cp^0(2015)$ o valor de compra da unidade atualizado e $Cp^0(2008)$ o valor no ano em questão.

O capital de giro, necessário para operar o projeto inicialmente, foi calculado baseado na estimativa de suprir os custos da compra de matéria prima, operadores e utilidades nos 30 dias iniciais do projeto.

O custo operacional foi dividido e classificado de acordo com os que variam com a taxa de produção e os que não variam. Neste trabalho, para os custos variáveis, foram considerados os custos com matéria prima (metanol, hidróxido de sódio e óleo residual), consumíveis (filtros e resinas), operadores e utilidades (vapor de baixa pressão, eletricidade e água de resfriamento). Os custos fixos foram referentes aos gastos com supervisor e facilidades (manutenção e depreciação dos equipamentos, despesas gerais).

As receitas do projeto foram obtidas através da venda do biodiesel, produto principal, e pela venda do subproduto da reação de transesterificação, o glicerol bruto.

Os principais indicadores econômicos considerados no projeto foram a taxa interna de retorno (TIR), baseada numa taxa mínima de atratividade (TMA) de 25%; e o tempo de retorno do investimento. A TIR foi calculada baseada no fluxo de caixa após a dedução do imposto de renda, considerado 22,5% (www.receita.fazenda.gov.br, 2015). O método de cálculo da TIR foi baseado em PERRY e GREEN (1984) e PETERS e TIMMERHAUS (1991).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das etapas propostas no presente trabalho, como do planejamento experimental envolvendo os parâmetros operacionais de produção de biodiesel, os resultados da simulação, da produção e da caracterização do biodiesel em escala semi-industrial e análise econômica do projeto como um todo.

5.1 Caracterização do óleo residual

A determinação dos aspectos físico-químicos do óleo residual foi realizada de acordo com normas internacionais e nacionais publicadas para óleos e gorduras, a fim de caracterizar e determinar sua qualidade. A Tabela 10 ilustra as propriedades físico-químicas do óleo residual. Os resultados apresentados foram determinados em duplicata e o desvio padrão relativo foi calculado para cada ensaio realizado.

Tabela 10: Propriedades físico-químicas do óleo residual

Propriedade	Unidade	Valor	Desvio (%)
Índice de acidez	mg KOH/g	7,62	0,37
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	921,4	0,009
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	33,87	0,88
Teor de água	mg/kg	2141	28,3

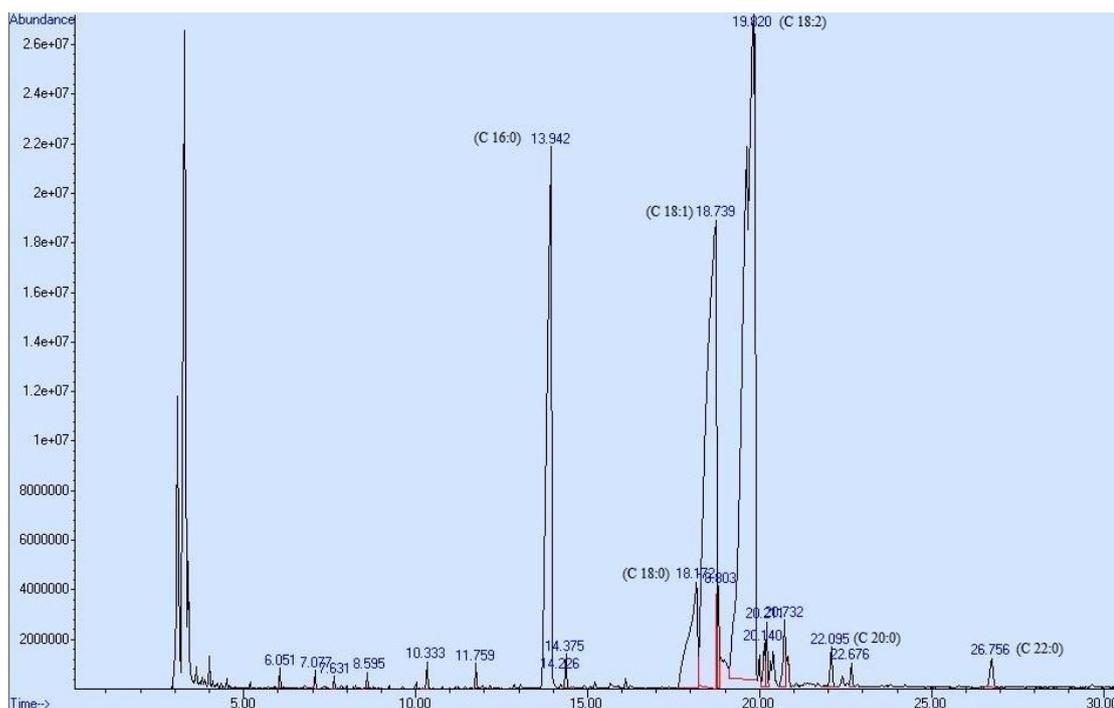
O índice de acidez é um importante parâmetro a ser analisado que indica o teor de ácidos graxos livres presentes na amostra. Durante o aquecimento do óleo no processo de fritura, ocorre uma série de reações químicas como a hidrólise, oxidação e polimerização, favorecendo a formação de ácidos graxos livres (CVENGROS & CVENGROSOVÁ, 2004). Estes componentes, em presença de catalisadores básicos, formam sais de ácidos graxos (sabão), diminuindo o rendimento reacional. Com base no resultado, o índice de acidez é considerado alto comparado com óleo de soja refinado (<0,05 mg KOH/g) (CHAKRABORTY, 2010), porém aceitável em se tratando de um óleo oriundo do processo de cocção de alimentos.

A água encontrada no óleo residual (2141 ppm) é oriunda do processo de fritura pela qual o mesmo foi submetido, favorecendo reações secundárias, como a hidrólise dos triglicerídeos gerando ácidos graxos e aumentando a acidez do óleo.

A massa específica observada é maior quando comparada ao óleo de soja refinado - 918,5 kg/m³ (QUEIROZ, 2011). Esse aumento pode ser explicado pela presença de particulados e impurezas no óleo, e por possíveis reações de polimerização devido às altas temperaturas de aquecimento. A viscosidade cinemática obtida está de acordo com a viscosidade do óleo de soja (34 mm²/s), também observada por QUEIROZ (2011).

A determinação da composição química do óleo residual foi realizada a partir da identificação e caracterização dos ácidos graxos. Após o processo de derivatização, os ésteres metílicos foram analisados por cromatografia gasosa. A Figura 23 mostra o cromatograma da composição do óleo residual. O primeiro pico representa o padrão interno adicionado. Posteriormente, são observados seis picos principais, correspondentes aos ácidos graxos em questão, identificados através do tempo de retenção de cada um.

Figura 23: Cromatograma do óleo residual



Os resultados desta análise e o percentual relativo de cada componente são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Composição dos ácidos graxos presentes no óleo residual

Ácido graxo	Fórmula molecular	Massa molar	% Molar
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	256,42	0,16
Estearíco	$C_{18}H_{36}O_2$	284,48	0,06
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	282,46	0,30
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	280,45	0,46
Araquídico	$C_{20}H_{40}O_2$	312,53	0,01
Behênico	$C_{22}H_{44}O_2$	340,58	0,01

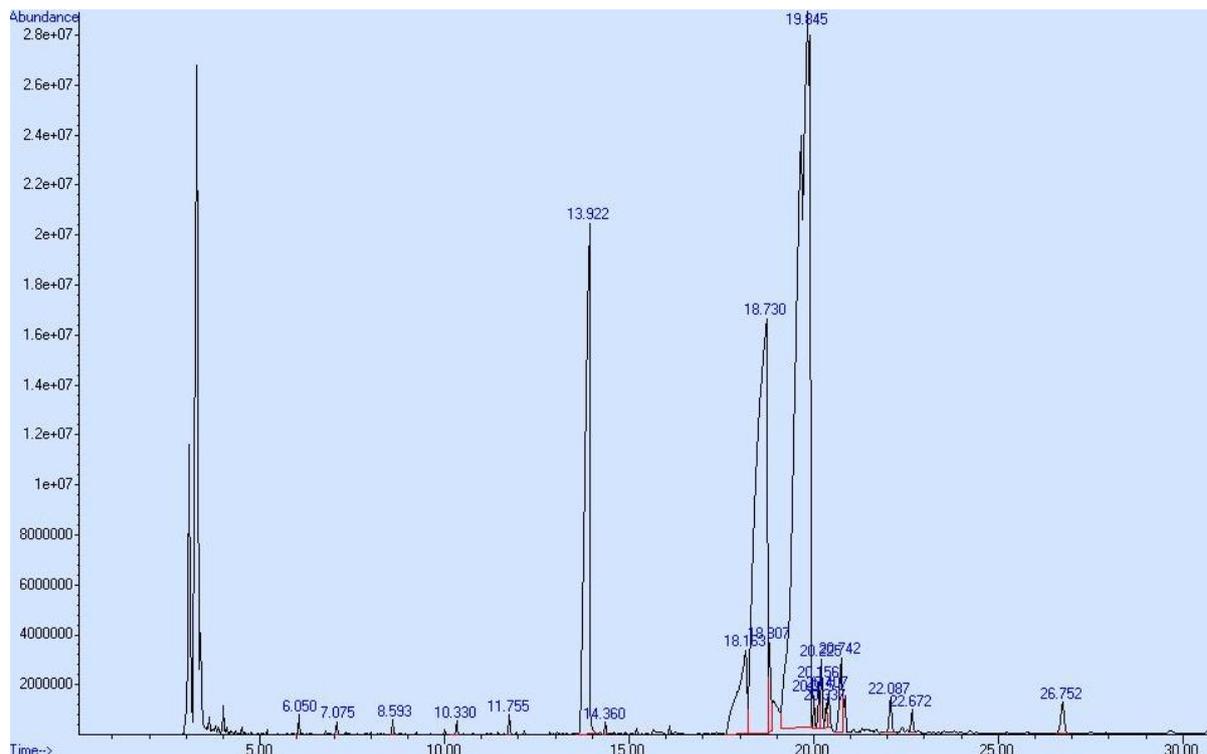
Através da Tabela 11 é possível observar que há predominância de ácidos graxos insaturados (76%) quando comparado aos saturados (23%), semelhante aos resultados presentes na literatura (FONSECA e GUTIERREZ, 1974).

O perfil graxo de um óleo de soja comercial também foi analisado, a fim de comparar o óleo antes e após o processo de fritura. A composição dos ácidos graxos do óleo comercial é ilustrada na Tabela 12, bem como o cromatograma que é apresentado na Figura 24.

Tabela 12: Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de soja comercial

Ácido graxo	Fórmula molecular	Massa molar	% Molar
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	256,42	0,13
Estearíco	$C_{18}H_{36}O_2$	284,48	0,04
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	282,46	0,28
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	280,45	0,53
Araquídico	$C_{20}H_{40}O_2$	312,53	0,01
Behênico	$C_{22}H_{44}O_2$	340,58	0,01

Figura 24: Cromatograma do óleo de soja comercial



Observando ambos os cromatogramas, é possível afirmar que não houve alterações significativas na composição de ácidos graxos no óleo residual quando comparado ao óleo de soja. Porém, através da Tabela 12, observa-se uma maior proporção de ácidos graxos insaturados (81%) frente aos saturados (19%) no óleo de soja comercial. Esse fato é consequência do efeito da temperatura na quebra das ligações duplas, aumentando a composição de ácidos graxos saturados no óleo residual.

De posse dessa composição foi possível determinar a massa molecular do óleo residual, através da Equação 9 (PIGHINELLI, 2007).

$$MM_{\text{ÓLEO}} = 3 \cdot (\sum X_i M_i) + MM_{\text{GLICEROL}} - 3(MM_{\text{ÁGUA}}) \quad (9)$$

sendo $MM_{\text{ÓLEO}}$ a massa molecular do óleo residual em g/mol; X_i a quantidade de ácido graxo i na molécula; M_i a massa molar do ácido graxo i em g/mol; MM_{GLICEROL} a massa molar do glicerol e $MM_{\text{ÁGUA}}$ a massa molar da água perdida na formação dos triglicerídeos.

Com base na Tabela 12 e na Equação 9, a massa molar do óleo residual determinada foi de 870,9 g/mol.

A massa molar do biodiesel metílico produzido a partir deste óleo também foi calculada, com base na Equação 10.

$$MM_{\text{ÓLEO}} = 3 \cdot (\sum X_i M_i) + MM_{\text{CH}_2} \quad (10)$$

sendo $MM_{\text{ÓLEO}}$ a massa molar do óleo residual em g/mol; X_i a quantidade de ácido graxo i na molécula; M_i a massa molar do ácido graxo i em g/mol e MM_{CH_2} a massa molecular correspondente ao (CH_2) .

De acordo com a equação descrita acima, a massa molar do biodiesel metílico determinada foi de 291,64 g/mol.

5.2 Planejamento experimental

Para avaliar o efeito das variáveis independentes (temperatura, tempo, % catalisador e razão óleo/álcool) sobre as variáveis respostas (rendimento de ésteres metílicos e viscosidade cinemática), um delineamento fatorial fracionado (DFF) 2^{4-1} foi realizado.

A Tabela 13 apresenta o resultado dos 11 experimentos conduzidos.

Tabela 13: Matriz de planejamento fatorial 2^{4-1}

	Temperatura (°C) X_1	Tempo (min) X_2	Razão molar óleo/álcool X_3	Catalisador (%m/m) X_4	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	Conversão (%)
1	50	30	1/6	0,5	5,37	73,2
2	70	30	1/6	1,5	4,31	85,8
3	50	60	1/6	1,5	4,32	84,1
4	70	60	1/6	0,5	4,46	83,8
5	50	30	1/9	1,5	4,35	88,7
6	70	30	1/9	0,5	4,30	84,3
7	50	60	1/9	0,5	4,38	79,2
8	70	60	1/9	1,5	4,38	85,8
9	60	45	1/7,5	1,0	4,32	83,4
10	60	45	1/7,5	1,0	4,27	82,4
11	60	45	1/7,5	1,0	4,32	82,6

A partir dos dados apresentados na Tabela 13, é possível observar que a viscosidade cinemática obtida para as amostras de biodiesel de cada experimento variou entre 4,266 e 5,366 mm²/s a 40 °C. Esse resultado está consistente com o valor estabelecido pela especificação n°45 da ANP, no qual determina um limite entre 3 a 6 mm²/s para a viscosidade cinemática (ANP, 2016). Desta forma, o processo de transesterificação mostrou-se eficiente, reduzindo a viscosidade original do óleo residual, equivalente a 33,87 mm²/s, para níveis aceitáveis dessa variável.

A viscosidade é uma importante propriedade a ser investigada, visto que está diretamente relacionada com a injeção e atomização do combustível. Problemas com partida a frio, entupimento de filtros e bicos injetores, depósito de carbono, entre outros são consequências da alta viscosidade de um combustível (KNOTHE, 2005).

A conversão de ésteres metílicos foi determinada a partir da análise cromatográfica para cada experimento. Os cromatogramas são apresentados no Anexo 1. A partir da Tabela 12, é possível observar que o rendimento máximo obtido foi de 88,7% a 50 °C, 30 minutos de tempo reacional, razão molar óleo/álcool equivalente a 1:9 e 1,5% de catalisador (% m/m baseada na massa do óleo).

A influência das quatro variáveis independentes no rendimento de biodiesel foi analisada estatisticamente considerando um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$). Os coeficientes de regressão, erro padrão, t-valor e p-valor foram calculados em função do rendimento de biodiesel e estão listados na Tabela 14.

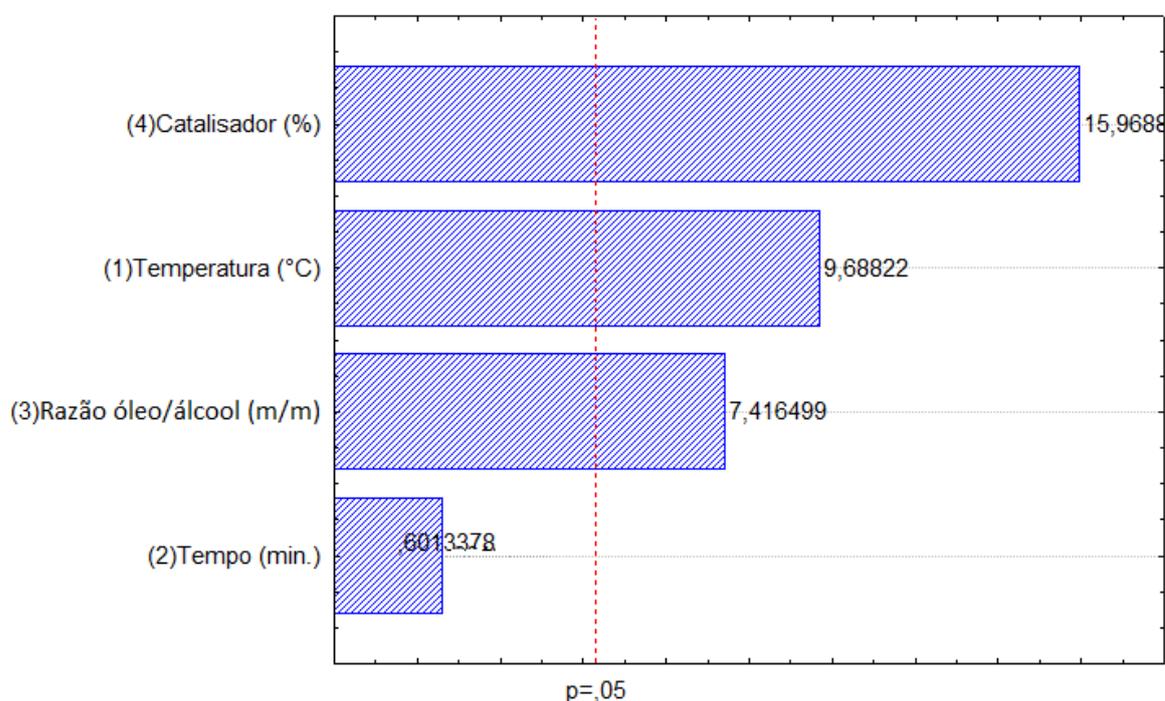
Tabela 14: Coeficiente de regressão, erro padrão, t-valor e p-valor para rendimento de biodiesel

Fator	Coeficiente de regressão	Erro padrão	T-valor	P-valor
Média	58,902	1,617	36,422	0,001
Temperatura (X ₁)	0,181	0,019	9,688	0,010
Tempo (X ₂)	0,007	0,012	0,601	0,609
Razão molar óleo/álcool (X ₃)	0,925	0,125	7,416	0,018
Catalisador (X ₄)	5,975	0,374	15,969	0,004

Para que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p correspondente deve ser menor que 0,05 para o nível de confiança estudado. Desta forma, baseado nos p-valores presentes na Tabela 14, a variável tempo não foi significativa. Este resultado pode ser corroborado através do t-valor.

Quanto maior a magnitude do t-valor e menor o p-valor, mais significativo é o coeficiente correspondente. Isso implica dizer que a variável com maior efeito sobre o rendimento de ésteres metílicos, neste caso, foi o catalisador. A representação desses dados pode ser observada pelo diagrama de Pareto (Figura 25).

Figura 25: Gráfico de Pareto para a análise do rendimento de ésteres metílicos



As alturas das barras fornecem os resultados dos efeitos das variáveis (T-valor) e estão dispostas em ordem decrescente, corroborando a maior influência do catalisador. Como observado na Figura 25, todas as variáveis, com exceção da variável tempo, são estatisticamente significativas. Estas variáveis tiveram efeitos positivos sobre o rendimento de ésteres metílicos, ou seja, o aumento do seu nível proporciona um aumento do rendimento.

Sánchez *et al.* (2015) estudaram a influência da temperatura e do catalisador no rendimento final de biodiesel produzido a partir de óleo de pinhão manso. Através de análises estatísticas, foi observado que a variável catalisador foi mais efetiva do que a temperatura, assim como observado neste trabalho.

Tavares (2012) também investigou as variáveis influentes na conversão de biodiesel, a partir da utilização da mistura de óleo de fritura e sebo bovino. Os resultados mostraram que a temperatura e o catalisador foram as variáveis que mais causavam efeitos significativos no rendimento. Também foi observado um maior efeito do catalisador, tendo a viscosidade do biodiesel como variável resposta.

Segundo Moura (2012), o aumento da concentração inicial de catalisador implica em um aumento na disponibilidade do íon metóxido e, por consequência, ocorre um aumento na formação dos produtos, diminuindo a viscosidade inicial do óleo.

Para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, utilizou-se a Tabela 15, que ilustra os principais efeitos para análise de variância (ANOVA) para um intervalo de 95% de confiança.

Tabela 15: Análise de variância do rendimento de ésteres metílicos

Fonte de Variação	Grau de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	F _{cal}	F _{tab}	P-valor
Regressão (R)	7	162,201	23,172	105,126	8,887	0,01
Resíduo (r)	3	0,661	0,220			
Falta de ajuste	4	49,117				
Erro puro	2	0,560				
Total (R + r)	10	162,862				

R² = 0,695

Através da Tabela 15 é possível observar que o p-valor do modelo foi de 0,01, ilustrando que o mesmo foi significativo. Além disto, pode-se observar através do teste F, que a análise de regressão também foi significativa, visto que o valor do F_{cal} (105,126) foi maior do que o F_{tab} (8,887).

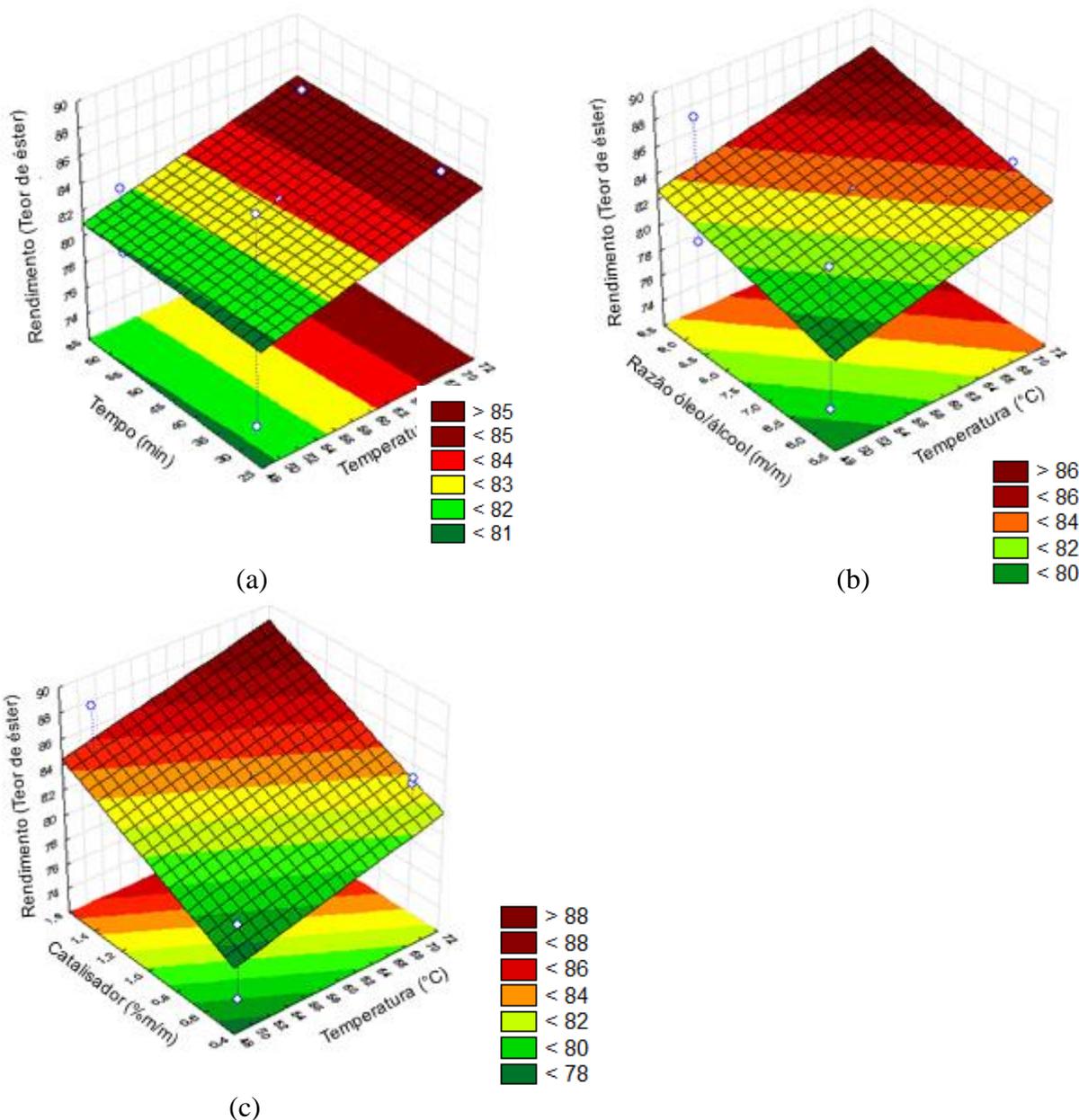
Como o F_{cal} foi maior do que o F_{tab}, com base na análise de variância e nos coeficientes de regressão, um modelo de primeira ordem foi determinado a partir das variáveis significativas. A equação 11 representa o modelo codificado que descreve as superfícies de resposta para o rendimento de biodiesel produzido.

$$Y = 58,902 + 0,181 X_1 + 0,925 X_3 + 5,975 X_4 \quad (11)$$

sendo Y a conversão de biodiesel, X₁, X₃ e X₄ a temperatura, razão óleo/álcool e catalisador, respectivamente.

A superfície de resposta define as condições mais adequadas que maximizam a variável dependente. A Figura 26 apresenta as superfícies de respostas que ilustram o rendimento de biodiesel em função da temperatura, razão molar óleo/álcool, tempo e catalisador.

Figura 26: Variação do rendimento de biodiesel em função da temperatura e do (a) tempo; (b) razão óleo/álcool e (c) catalisador.



A Figura 26a representa a variação do rendimento em função da temperatura e do tempo. É possível observar que utilizando temperaturas acima de 66 °C e tempo elevado, a conversão de biodiesel é acima de 85%. A Figura 26b ilustra o rendimento em função da temperatura e razão óleo/álcool. Rendimentos acima de 82% podem ser alcançados utilizando-se temperaturas acima de 64 °C e razão molar 1:9. A Figura 26c, que relaciona o rendimento em função da temperatura e do catalisador, mostra que rendimentos maiores que 82% podem ser obtidos com temperaturas acima de 68 °C e catalisador acima de 1%.

Com base nos resultados obtidos no estudo estatístico, os parâmetros operacionais que juntos geram um maior rendimento de ésteres metílico (88,7%) foram reproduzidos na simulação da unidade piloto, objetivando realizar uma análise técnica e econômica deste projeto.

5.3 Simulação do Processo e Análise econômica

O processo de produção de biodiesel na usina piloto foi simulado usando as variáveis que forneceram o melhor rendimento (88,7%). A partir desta simulação, uma análise econômica foi realizada a fim de prever a viabilidade financeira do funcionamento da unidade piloto.

A Tabela 16 exemplifica os preços das matérias-primas, produtos e utilidades consideradas no processo.

Tabela 16: Preço dos materiais, produtos e utilidades

Insumos	Especificação	Preço (US\$)	Referências
<i>Material</i>			
Óleo residual		Doação	
Metanol	99,8%	0,28/kg	METHANEX (2016)
Hidróxido de sódio		0,71/kg	ALICEWEB (2016)
<i>Produtos</i>			
Biodiesel	89% ésteres	0,72/kg	ANP (2016c)
Glicerol	62% (m/m)	0,109/kg	BIOMERCADO (2016)
<i>Utilidades</i>			
Água de resfriamento		0,285/t	PEREIRA (2014)
Vapor		18,15/t	PEREIRA (2014)
Eletricidade		0,083 kWh	EPE (2016)

O rendimento de ésteres metílicos foi considerado equivalente ao encontrado no estudo em escala laboratorial (89%), visto que as condições operacionais empregadas na usina foram as mesmas. O glicerol bruto, obtido como subproduto da reação de transesterificação, foi considerado como subproduto para posterior venda contendo 62% de glicerina, de acordo com a simulação realizada.

Com base nos dados inseridos no simulador, nas condições operacionais pré-determinadas e nas equações sobre análise econômica apresentadas no Capítulo 4, a Tabela 17(a) ilustra aspectos técnicos e a Tabela 17(b) os aspectos econômicos obtidos previamente na simulação.

Tabela 17(a): Aspectos técnicos da simulação da produção de biodiesel em unidade piloto

Aspectos técnicos	
Tempo de vida do projeto (anos)	20
Capacidade da planta (kg/ano)	258.405,12
<i>Correntes de entrada (kg/batelada)</i>	
Óleo	250
Metanol	82,78
Hidróxido de Sódio	3,75
<i>Correntes de saída (kg/batelada)</i>	
Glicerol	37,44
Biodiesel	220,29
Tempo de batelada (h)	6,75
Total de bateladas por ano (h)	1173

Tabela 17(b): Aspectos econômicos da simulação da produção de biodiesel em unidade piloto

Aspectos Econômicos	
Investimento total (\$/ano)	\$182.354,0
Custo operacional anual (\$/ano)	\$160.415,71
Total receita (\$/ano)	\$190.839,0
Preço unitário Biodiesel (\$/kg)	\$0,62
Taxa interna de retorno (TIR)	18,79%
Tempo de retorno (anos)	5,7

Os dados apresentados na Tabela 17 foram obtidos através da simulação do processo. A produção de biodiesel e de glicerol, por batelada, obtido foi equivalente a 220,29 kg e 37,44 kg, respectivamente. Para isto, foram utilizados 250 kg de óleo residual, 82,78 kg de metanol e 3,75 kg de hidróxido de sódio. O tempo total de cada batelada foi de 6,75 h, totalizando 1173 bateladas por ano. Nestas condições, a quantidade de biodiesel produzida durante os 330 dias de operação da planta, corresponderam a 258.405,12 kg/ano.

Os principais aspectos econômicos foram também destacados na Tabela 17, sendo discutidos detalhadamente a seguir.

5.3.1 Investimento total

O investimento total é atribuído ao montante de dinheiro requerido para suprir gastos referentes a compra de equipamentos, manufaturas, facilidades, além de despesas envolvidas na operação da planta como um todo.

O método utilizado pelo simulador para o cálculo do capital fixo de investimento foi baseado no valor de compra dos equipamentos (método dos fatores) (PERRY e GREEN, 1984). Esse valor foi equivalente a R\$ 106.111,11 (aproximadamente \$29000,00), atualizado para o ano de 2015. A Tabela 18 ilustra detalhadamente os custos diretos e indiretos, que somados referem-se ao capital fixo de investimento do projeto.

Tabela 18: Capital fixo de investimento da unidade piloto

A. Custo direto da planta	
1. Equipamentos	\$29.000,00
2. Instalação	\$10.000,00
3. Tubulação	\$10.000,00
4. Instrumentação	\$12.000,00
5. Isolamento	\$1.000,00
6. Eletricidade	\$3.000,00
1. Construção	\$13.000,00
8. Melhorias no terreno	\$4.000,00
9. Instalações auxiliares	\$12.000,00
B. Custo Indireto da planta	
9. Engenharia	\$23.000,00
10. Construção	\$33.000,00
C. Custo total da Planta (C = A + B)	
	\$150.000,00
D. Taxas e Contingências do contratante	
11. Taxas	\$7.000,00
12. Contingências	\$15.000,00
E. Capital Fixo do projeto (E = C + D)	
	\$172.000,00

O capital de giro estimado pelo simulador foi de \$10.354,00 necessários para suprir despesas de compra de matéria prima, operadores e utilidades durante os primeiros 30 dias de produção. Desta forma, o investimento total deste projeto foi equivalente à soma do capital fixo de investimento e o capital de giro, totalizando \$182.354,00.

5.3.2 Custo operacional (CO)

A Tabela 19 detalha os custos operacionais classificados em custos variáveis e fixos.

Tabela 19: Custos operacionais para a produção de biodiesel na usina da UFRRJ

Custos variáveis	\$/ano	% do CO
Material	\$35.509,00	22,1
Consumíveis	\$21.411,06	13,13
Operador	\$32.868,00	20,5
Utilidades	\$4.477,78	2,8
Custos fixos		
Supervisor	\$41.316,00	25,7
Facilidades	\$24.843,00	15,6
Custo total	\$160.415,71	100

O custo envolvendo a compra dos materiais corresponde apenas à aquisição do metanol e hidróxido de sódio, visto que o óleo residual foi doado pela comunidade local. Esse fato diminui consideravelmente a porcentagem associada aos gastos com matérias primas, que giram em torno de 70-85% para óleos refinados (HAAS *et al.*, 2006). A estimativa do custo total dos materiais é calculada com base no balanço de massa realizado para a produção de biodiesel.

Os gastos com consumíveis são atribuídos aos materiais que devem ser regularmente substituídos. Neste processo, foi considerado o filtro e a resina utilizada como adsorvente na coluna de purificação. O filtro, importante para a retenção das impurezas presentes no óleo, foi cotado a \$40,76/unidade (BIOTECHNOS, 2015) e sua vida útil estipulada em 100 bateladas. O preço de compra da resina Amberlite BD10 Dry® foi equivalente a \$4,10/kg (Dow Chemical Company®, 2015) e sua vida útil de 50 bateladas. As propriedades físicas da resina como densidade (0,870 g/L) e diâmetro de partícula (0,33 mm) também foram inseridos no simulador, a fim de determinar o volume desse adsorvente em cada coluna de leito fixo, com base no volume da unidade experimental.

O tempo operacional anual da planta piloto foi considerado de 7920 horas anuais. Desta forma, foi requerido um operador trabalhando por turno, totalizando 3 turnos por dia. O salário de cada operador foi de \$4,15/hora, com base no salário de um técnico em química (SINDQUIM, 2015).

Os custos atrelados às utilidades consistem nos gastos com os agentes de transferência de calor – água de refrigeração e vapor – e o custo energético requerido pelo processo. Esses valores foram estimados com base no balanço energético calculado pelo simulador. O consumo anual de energia elétrica, água de resfriamento e vapor de baixa pressão foi de, respectivamente, 7845,5 kWh, 8173,78 kg e 82,48 kg.

Os custos fixos foram determinados a partir dos gastos referentes ao supervisor e às facilidades. O supervisor, sendo o responsável técnico pela produção, teve seu horário de trabalho fixo em um turno de 8 horas diárias, correspondente a \$15,65/h, com base no salário de um engenheiro químico (SENGERJ, 2015).

As facilidades correspondem aos custos associados à manutenção dos equipamentos, depreciação e diversidade, tais como seguros, impostos locais e despesas gerais da usina. O custo de manutenção foi estimado pelo simulador a partir de 5% do custo do capital fixo direto (CFD). A depreciação foi calculada através dos métodos dos fatores baseada no custo individual de cada equipamento. Gastos relacionados a seguros, impostos locais e despesas gerais foram estimados em 1%, 2% e 5% do CFD, respectivamente.

5.3.3 Indicadores econômicos: Taxa interna de retorno e tempo de retorno

Os principais indicadores econômicos utilizados neste trabalho para avaliar a rentabilidade do processo estudado foram a taxa interna de retorno (TIR) e o tempo de retorno. Como discutido no Capítulo 4, a TIR foi comparada a uma taxa mínima de atratividade (TMA) de 25%, para análise de viabilidade ou não do projeto.

Usando os dados da Tabela 16 e os conceitos apresentados no Capítulo 4, a análise econômica preliminar apresentou TIR equivalente a 18,79%, abaixo da TMA estimada e tempo de retorno de 5,7 anos. O custo unitário do biodiesel, calculado com base na razão entre o custo anual de operação e a taxa produtiva por ano, foi de \$0,62/kg. Esse cenário geral foi obtido considerando o preço de venda do biodiesel e do glicerol a \$0,72/kg e \$0,109/kg, respectivamente.

Neste contexto, a produção de biodiesel em unidade piloto apresentou uma TIR positiva, mas em comparação com a TMA, apresentou-se inviável economicamente a partir dos preços de venda das receitas praticadas, necessitando de um estudo mais detalhado para tornar a usina de biodiesel da UFRRJ mais lucrativa.

5.3.4 Análise de sensibilidade

De modo a otimizar o processo de produção de biodiesel em escala semi-industrial e torná-lo viável, uma análise de sensibilidade foi conduzida com objetivo de avaliar a influência de algumas variáveis na rentabilidade final do projeto.

5.3.4.1 Análise do preço de venda do biodiesel

No mercado brasileiro de biodiesel, o preço de venda deste combustível é negociado através de leilões públicos organizados pela ANP, com o objetivo de adquirir a quantidade mínima que deve ser comercializada juntamente com o diesel de petróleo.

De acordo com a ANP, em 2015 foram vendidos 3.934.367,0 m³ de biodiesel, distribuídos em 6 leilões. O preço de venda do biodiesel não é fixo e depende, entre outros fatores, do distribuidor, da quantidade ofertada e de taxas e subsídios do governo. A Tabela 20 ilustra a variação máxima e mínima dos preços do biodiesel ofertados em cada leilão no ano de 2015.

Tabela 20: Variação do preço do biodiesel nos leilões da ANP em 2015

Preço do biodiesel (\$/kg)	Mínimo	Máximo
41° leilão (1/2015)	0,570	0,675
42° leilão (2/2015)	0,593	0,724
43° leilão (3/2015)	0,626	0,752
44° leilão (4/2015)	0,640	0,770
45° leilão (5/2015)	0,703	0,813
46° leilão (6/2015)	0,797	0,938

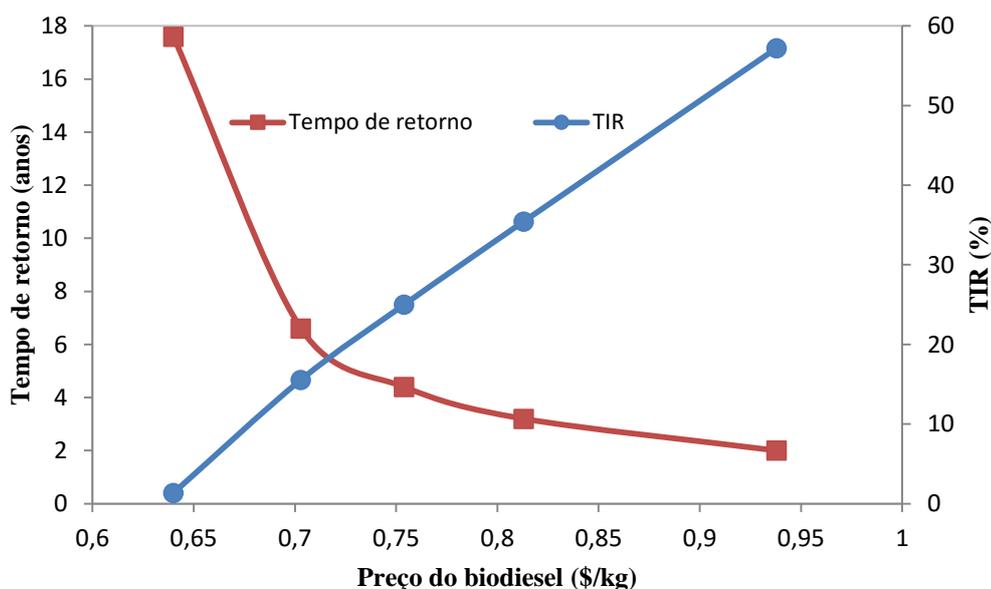
Visando avaliar a influência do preço do biodiesel sobre os indicadores econômicos, foram realizadas simulações com o preço de venda do biodiesel variando entre \$0,570/kg e \$0,938/kg, de acordo com o valor mínimo e máximo praticado nos leilões de 2015. Todas as demais variáveis, incluindo o preço de venda do glicerol bruto, mantiveram-se constantes.

A Tabela 21 e a Figura 27 ilustram o comportamento da TIR e do tempo de retorno, de acordo com a variação mencionada.

Tabela 21: Influência do preço do biodiesel sobre a TIR e o tempo de retorno

Preço do biodiesel (\$/kg)	TIR (%)	Tempo de retorno (anos)
0,64	1,35	17,6
0,703	15,56	6,6
0,754	25,0	4,4
0,813	35,44	3,2
0,938	57,21	2,0

Figura 27: Influência do preço do biodiesel sobre a TIR e o tempo de retorno



Como pode-se observar na Figura 27, a TIR e o tempo de retorno são inversamente proporcionais. A TIR aumenta linearmente com o aumento do preço do biodiesel, enquanto que o tempo de retorno diminui, porém em funções distintas.

Preços de venda de biodiesel abaixo de \$0,64/kg não apresentaram valores mensuráveis de TIR e de tempo de retorno, uma vez que estes resultados estavam fora do intervalo de análise. Ao variar o preço de \$0,64/kg a \$0,938/kg, observou-se uma elevação de 1,35% para 57,21% na TIR, correspondendo a um aumento de 99,7%. Esse valor ressalta a grande influência do preço do biodiesel na viabilidade econômica.

Através desta análise, foi possível determinar também o preço mínimo que o biodiesel deve ser ofertado de modo a tornar o projeto economicamente sustentável, ou seja, para que a TIR seja, no mínimo, igual a TMA. Esse valor foi equivalente a \$0,754/kg, 34 centavos a mais do que o valor inicialmente determinado.

Toralles *et al.* (2016) também estudaram a viabilidade econômica de uma planta de biodiesel com uma taxa produtiva de 12.000 kg/h a partir da utilização de óleo residual. A tecnologia empregada foi a hidroesterificação, onde inicialmente os triglicerídeos são convertidos em ácidos graxos livres em presença de água e condições subcríticas e, posteriormente, estes são transformados em ésteres etílicos através da reação de esterificação com etanol e catalisador heterogêneo (aluminato de zinco). O estudo apontou que entre os insumos (álcool, catalisador e óleo residual), o preço do catalisador e do óleo foram os mais impactantes negativamente. Neste caso, somente alterações no preço de venda do biodiesel tornariam o projeto viável ($VPL > 0$). A partir de uma análise de sensibilidade, observou-se que o valor mínimo de venda do biodiesel deveria ser de \$1,12/kg, bem acima do valor encontrado neste presente trabalho. Isso pode ser explicado devido a rota empregada apresentar mais etapas e também o custo de aquisição do etanol e do catalisador empregado ser maior, resultando em um maior custo operacional.

Marchetti e Erazu (2008) estudaram a produção de biodiesel utilizando metanol supercrítico. O custo unitário de produção de biodiesel foi de \$0,98/kg. Este alto valor encontrado foi atribuído, principalmente, ao custo total de investimento. Como ponto positivo desta técnica, pode-se destacar a pureza do subproduto, que é refletida num maior preço de venda do glicerol, porém não sendo suficiente para recuperar o alto custo de investimento do projeto.

5.3.4.2. Variando o preço de venda do glicerol

De acordo com a simulação deste processo, por ano, são produzidos 43.918,3 kg de glicerol bruto contendo, em média, 62% de glicerol, oriundo da reação de transesterificação. É notório que o processo de purificação deste glicerol é dispendioso e inviável para usinas de pequeno e médio porte.

Santana *et al.* (2010) avaliaram economicamente o processo de produção de biodiesel a partir de 1000 L de óleo de mamona e concluíram que a etapa de purificação do glicerol gerado era inviável, uma vez que o gasto energético era muito elevado frente ao lucro obtido com a venda do glicerol. Diante disso, não foi considerado o tratamento do glicerol bruto gerado, sendo este comercializado a \$0,109/kg, com base no grau de pureza do mesmo e no comércio nacional.

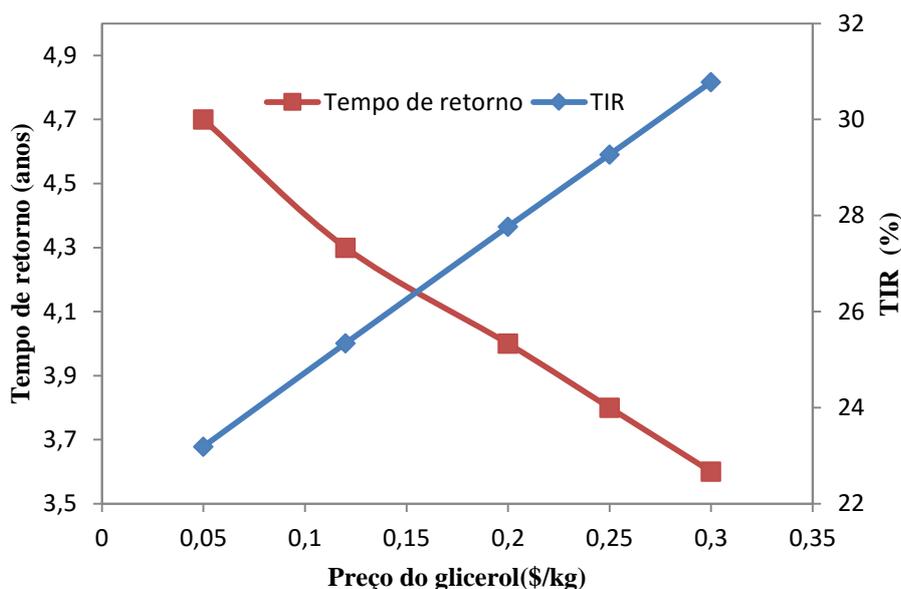
O preço de venda do glicerol bruto também foi avaliado quanto ao comportamento da TIR e do tempo de retorno. De acordo com o estudo anterior, o preço de venda do biodiesel foi fixado a \$0,754/kg (TIR = 25%) sendo, neste momento, variado apenas o preço do glicerol entre \$50/t e \$300/t.

A Tabela 22 e a Figura 28 ilustram a variação dos indicadores econômicos em função da variação do preço do glicerol.

Tabela 22: Influência do preço de venda do glicerol nos indicadores econômicos

Preço do glicerol (\$/kg)	TIR (%)	Tempo de retorno (anos)
0,05	23,19	4,7
0,12	25,34	4,3
0,2	27,77	4,0
0,25	29,27	3,8
0,3	30,78	3,6

Figura 28: Influência do preço do glicerol sobre a TIR e o tempo de retorno



Com base na Tabela 22 pode-se comparar o pior (\$0,05/kg) e o melhor (\$0,3/kg) cenário para o preço de venda do glicerol bruto e suas respectivas variações da TIR. No primeiro caso, a TIR obtida foi equivalente a 23,29%, enquanto que no segundo caso foi de 30,78%. Isso implica afirmar que, aumentando o valor de venda do glicerol bruto em 5 vezes, o aumento da TIR será de apenas 24,6%, ratificando a menor influência do preço de venda do glicerol em comparação ao preço do biodiesel. Isso pode ser explicado devido a menor quantidade produzida de glicerol e ao seu baixo valor agregado, devido a sua baixa pureza.

5.3.4.3 Análise da matéria-prima

Neste estudo, o uso do óleo residual foi escolhido a fim de diminuir o custo operacional da planta piloto. Sendo assim, visando ressaltar a importância do emprego desta matéria-prima de baixo valor agregado, um cenário comparativo com óleos refinados com diferentes custos de aquisição foi realizado.

A Tabela 22 ilustra os aspectos técnicos e econômicos obtidos a partir da simulação da produção de biodiesel utilizando o óleo de soja, óleo de algodão e óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) com preços equivalentes a \$0,76/kg, \$1,61/kg e \$0,27/kg, respectivamente (BIOMERCADO, 2015; ABOISSA, 2015). As simulações foram realizadas de forma similar ao óleo residual, considerando o preço de venda do biodiesel e do glicerol a, respectivamente, \$0,72/kg e \$0,104/kg. As condições operacionais foram buscadas na literatura e devidamente referenciadas na Tabela 23.

Para os óleos refinados, foi possível observar um rendimento alto de ésteres metílicos, quando comparado ao óleo residual, que pode ser atribuído a baixa acidez dos mesmos. A pureza do glicerol produzido através da reação de transesterificação com óleos refinados foi maior, devido também a maior taxa de conversão. Em contrapartida, a análise econômica na planta em questão não foi viável, consequência direta do alto custo operacional. Para os óleos refinados simulados, não foi possível calcular os indicadores econômicos, visto que o custo operacional foi maior do que as receitas obtidas.

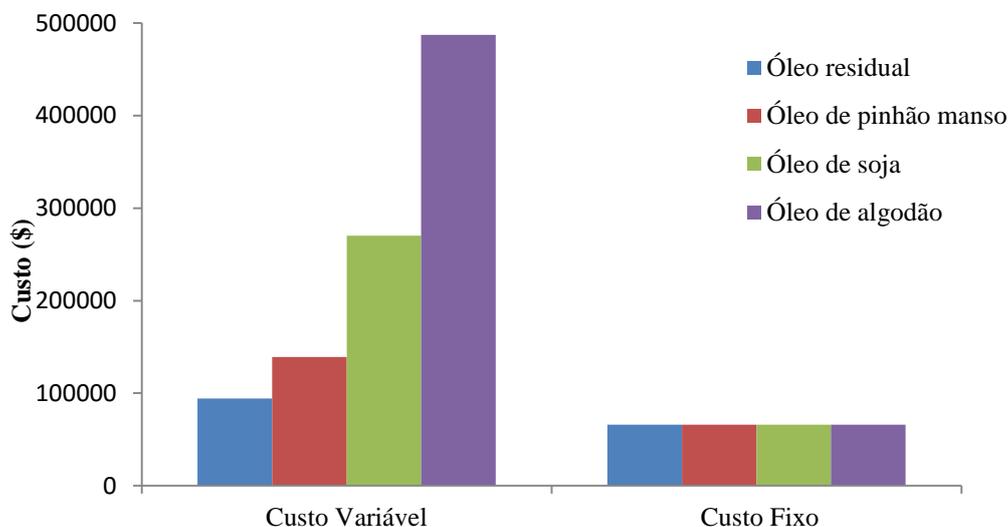
A Figura 29 ilustra um cenário comparativo da distribuição do custo operacional em função dos custos variáveis (materiais, laboratório, consumíveis e utilidades) e fixos (supervisor e facilidades), obtidos a partir da simulação das matérias primas estudadas.

Tabela 23: Simulação da produção de biodiesel utilizando diferentes óleos como matéria prima

Variável/ Acidez (mg KOH/g)	Condições operacionais					Aspectos técnicos		Aspectos econômicos					Referências
	T (°C)	O/A	T (min)	C (%m/m)	Conversão (%)	Biodiesel (kg/ano)	Glicerol (kg/ano)/pureza	Custo operacional (\$/ano)	Receitas (\$/ano)	TIR (%)	Tempo de retorno (anos)	Custo unitário Biodiesel (\$/kg)	
Pinhão- manso/0,5	60	1:6	120	1	98	232.346,91	30.365,2/80,8%	205.208,1	170.600,0	-	-	0,88	CHITRA <i>et al.</i> (2005); PATIL <i>et al.</i> (2009)
Óleo de algodão/0,16	60	1:6	90	0,75	96,9	244.251,51	32.977,5/78,3%	553.410,1	179.456,0	-	-	2,27	RASHID <i>et al.</i> (2009); DENNIS <i>et al.</i> (2010);
Óleo de soja/<0,5	60	1:6	90	1	97	244.652,27	32.951,9/78,4%	336.560,7	179.741,0	-	-	1,38	NOUREDDINI <i>et al.</i> (1997)
Óleo residual/1,89	50	1:9	30	1,5	89	258.405,12	43.918,3/62%	160.415,7	190.839,0	18,79	5,7	0,62	

T = temperatura; O/A = razão molar óleo/álcool; t = tempo; C = porcentagem de catalisador

Figura 29: Distribuição do custo operacional em função dos custos fixos e variáveis



Os custos fixos mantiveram-se constantes independentes das matérias primas, pois os gastos com supervisores e facilidades consideram apenas o custo/hora do funcionário e gastos com manutenção de equipamentos e despesas gerais da planta, respectivamente. Os custos variáveis estão diretamente relacionados ao preço dos materiais, sendo possível observar na Figura 30 a discrepância entre o custo variável do óleo de algodão e do óleo residual.

Os gastos atribuídos à aquisição da matéria prima foram de 64,2%, 78,2% e 41,9% do custo operacional total para o óleo de soja, óleo de algodão e pinhão manso, respectivamente. Em consequência disso, o custo final unitário do biodiesel foi alto, proporcional ao custo de aquisição do óleo.

Com base nos dados apresentados, pode-se ilustrar a influência do uso de óleos refinados e residuais nos aspectos técnicos e econômicos da produção de biodiesel. Os óleos refinados apresentam conversões mais elevadas devido às suas características físicas favoráveis, aumentando o rendimento da reação de transesterificação. Por outro lado, seu alto custo influencia negativamente na viabilidade econômica da produção do biodiesel em usinas de pequeno porte, como a simulada neste trabalho.

Com objetivo de realizar uma análise quantitativa da influência das variáveis destacadas anteriormente, uma análise estatística foi conduzida simulando diferentes variáveis de entrada. Esta metodologia foi empregada em processos de otimização de análises econômicas.

Santander *et al.* (2015) estudaram estatisticamente a viabilidade da instalação de uma unidade de produção de biodiesel através do uso de microalgas no deserto do Atacama, no Chile. De acordo com suas observações, o preço do biodiesel é o fator mais influente na viabilidade da planta, seguido do preço do óleo, taxas de subsídios, preço de venda do glicerol e custo do metanol. A fim de comprovar as observações de Santander *et al.* (2015), foi realizado um planejamento visando verificar os mesmos efeitos na avaliação econômica.

O planejamento fatorial foi aplicado à metodologia de superfície de resposta 2^4 com 16 experimentos. As variáveis independentes foram o preço de venda do biodiesel, o preço de venda do glicerol, preço do óleo e do metanol. A taxa interna de retorno e o tempo de retorno foram escolhidos como variáveis respostas.

A Tabela 24 ilustra as variáveis independentes e os níveis estudados.

Tabela 24: Variáveis e níveis para o planejamento experimental 2^4

Variáveis/Código	Nível	
	-1	+1
Matéria prima (óleo)/(A)	\$0/kg	\$0,744/kg
Preço de venda do biodiesel/(B)	\$1,54/kg	\$1,95
Preço de venda do glicerol/(C)	\$0,07/kg	\$0,19/kg
Preço do metanol/(D)	\$0,14/kg	\$0,36/kg

Para o custo da matéria prima foi considerado o óleo residual (doação) e óleo de soja (\$0,744/kg) (BIOMERCADO, 2015). O preço do glicerol e do metanol foi determinado a partir de perspectivas pessimistas e otimistas em relação ao valor de mercado. O preço do biodiesel foi estipulado acima do preço real para que, após a simulação, fosse possível obter um valor mensurável para a TIR e o tempo de retorno em todos os testes realizados.

A Tabela 25 ilustra a matriz do planejamento experimental com os respectivos resultados da simulação.

Tabela 25: Matriz do planejamento experimental e seus respectivos resultados

Teste	Variáveis independentes				Variáveis dependentes	
	Preço do óleo (\$/kg)	Preço de venda do biodiesel (\$/kg)	Preço de venda do glicerol (\$/kg)	Preço do metanol (\$/kg)	TIR (%)	Tempo de retorno (anos)
1	0	1,54	0,07	0,14	171,44	0,7
2	0,744	1,54	0,07	0,14	24,59	4,5
3	0	1,95	0,07	0,14	242,61	0,5
4	0,744	1,95	0,07	0,14	96,05	1,2
5	0	1,54	0,14	0,14	174,98	0,7
6	0,744	1,54	0,14	0,14	28,23	3,9
7	0	1,95	0,14	0,14	246,15	0,5
8	0,744	1,95	0,14	0,14	99,59	1,1
9	0	1,54	0,07	0,36	154,35	0,7
10	0,744	1,54	0,07	0,36	4,91	13,1
11	0	1,95	0,07	0,36	225,53	0,5
12	0,744	1,95	0,07	0,36	78,96	1,4
13	0	1,54	0,14	0,36	157,89	0,7
14	0,744	1,54	0,14	0,36	9,61	9,3
15	0	1,95	0,14	0,36	229,07	0,5
16	0,744	1,95	0,14	0,36	82,50	1,4

Com base nos resultados obtidos nas simulações acima, as variáveis independentes foram analisadas estatisticamente para um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$). A Tabela 26 ilustra os principais efeitos para análise de variância (ANOVA).

Tabela 26: Resultado da análise de variância

Resposta	Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrática	F _{CALCULADO}	P _{VALOR}	Contribuição
TIR	A	1	86668,4	86668,42	318510,9	0,000*	79,8
	B	1	20625,3	20625,27	75798,9	0,000*	19,0
	C	1	54,7	54,69	201,0	0,000*	0,1
	D	1	1239,4	1239,39	4554,8	0,000*	1,1
	AxB	1	1,6	1,6	5,9	0,060	0
	AxC	1	0,1	0,1	0,4	0,572	0
	AxD	1	1,1	1,07	3,9	0,104	0
	BxC	1	0,1	0,1	0,4	0,572	0
	BxD	1	1,1	1,07	3,9	0,104	0
	CxB	1	0,1	0,07	0,3	0,633	0
	Erro	5	1,4	0,27			0
Total	15	108593,1					
Tempo de retorno	A	1	60,45	60,45	20,83	0,006*	30,3
	B	1	43,89	43,89	15,13	0,011*	22,0
	C	1	1,26	1,26	0,44	0,538	0,6
	D	1	13,14	13,14	4,53	0,087	6,6
	AxB	1	38,75	38,75	13,35	0,014*	19,4
	AxC	1	1,26	1,26	0,44	0,538	0,6
	AxD	1	13,14	13,14	4,55	0,087	6,6
	BxC	1	1,15	1,15	0,40	0,556	0,6
	BxD	1	11,39	11,39	3,93	0,104	5,7
	CxB	1	0,60	0,60	0,21	0,668	0,3
	Erro	5	14,50	2,90			7,3
Total	15	199,5594					

$$R^2(\text{TIR}) = 0,99999 / R^2(\text{Tempo de retorno}) = 0,9273$$

Como observado na Tabela 26, para o primeiro caso (TIR), as variáveis estatisticamente significativas foram o preço do óleo (A), preço de venda do biodiesel (B), preço de venda do glicerol (C) e preço do metanol (D), sendo a contribuição da variável A predominante frente às demais. A influência negativa do preço de aquisição de óleos foram também identificadas por Marchetti (2008); Haas (2009); West *et al.* (2009); Acevedo *et al.* (2015) entre outros, que atribuíram este custo em até 85% do custo total de produção.

No segundo caso (tempo de retorno), apenas o preço do óleo (A), o preço de venda do biodiesel (B) e a interação AxB foram significantes, não havendo predominância de nenhuma variável. Os valores dos coeficientes de regressão são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27: Valores dos coeficientes de regressão correspondentes às variáveis significantes

Fator	Coefficiente de regressão
TIR	
Média	-85,124
A	-204,137
B	171,881
C	65,422
D	-99,489
Tempo de retorno	
Média	-9,3299
A	37,5671
B	4,9335
AxB	-20,4072

É possível observar que, como esperado, as variáveis significantes exibidas na Tabela 27 são correlatas com os valores apresentados na análise de variância. Com base nessas análises, os modelos de primeira ordem para a TIR (Equação 12) e o tempo de retorno (Equação 13) são descritos a seguir.

$$Y_1 = -85,124 - 204,137.A + 171,881.B + 65,422.C - 99,489.D \quad (12)$$

sendo Y_1 a TIR, A, B, C e D os preços do óleo, de venda do biodiesel, de venda do glicerol e do metanol, respectivamente.

$$Y_2 = -9,3299 + 37,5671.A + 4,9335.B - 20,4072.AB \quad (13)$$

sendo Y_2 o tempo de retorno, A, B e AxB os preços do óleo, de venda do biodiesel e a interação entre ambos os fatores, respectivamente.

Como pode-se observar, o preço de aquisição da matéria prima tem uma influência negativa na rentabilidade do projeto, assim como o preço do metanol. Para as receitas, quanto maior seu valor, maior será o valor da TIR, visto que são diretamente proporcionais.

Corroborando com a análise de sensibilidade realizada anteriormente, o tempo de retorno é menos sensível quando comparado a TIR, não sendo influenciado pelo preço de venda do glicerol e nem pelo preço do metanol.

Desta forma, pode-se concluir que todas as variáveis de entrada mostraram-se influentes na rentabilidade do projeto, quando a TIR for utilizada como indicador econômico. Quando foi considerado o tempo de retorno, apenas as variáveis principais, preço de aquisição do óleo e preço de venda do biodiesel são levadas em consideração, visto que a sensibilidade deste indicador é menor.

5.3.5 Ponto de nivelamento

Outra variável importante para se avaliar economicamente um projeto, em conjunto com a TIR e o tempo de retorno, é o ponto de nivelamento. O ponto de nivelamento (*break-even point*) é determinado como a taxa mínima de produção para que o projeto gere receitas iguais ao custo total.

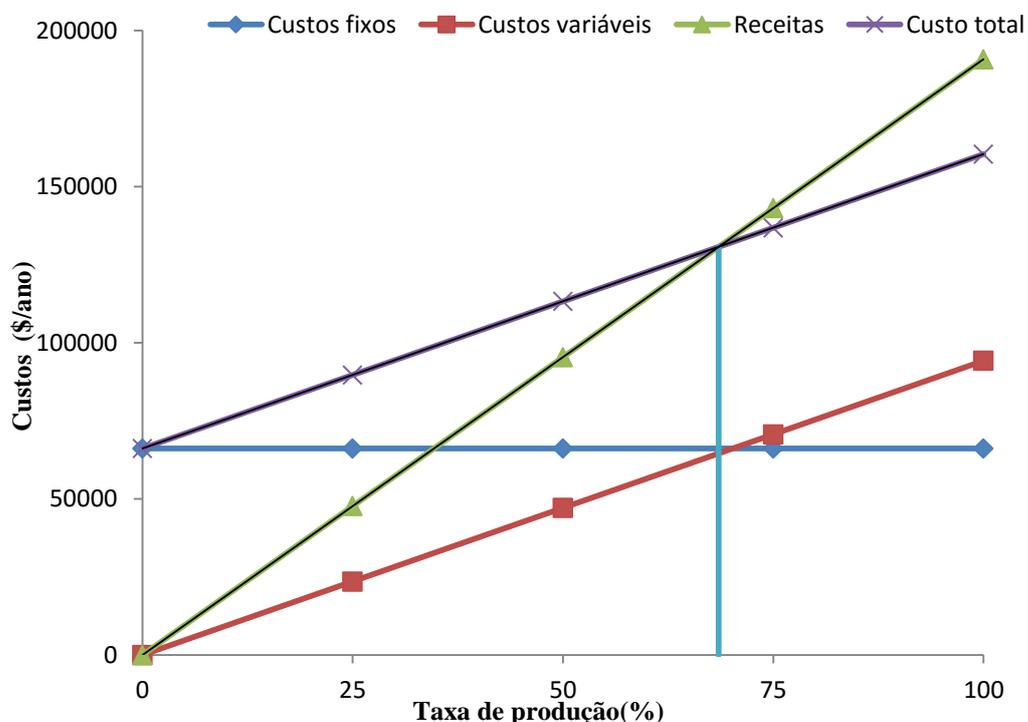
Este ponto é calculado variando-se os níveis de produção que irão influenciar diretamente no fluxo de caixa do projeto. Para este cálculo foi adotado um preço de venda de biodiesel de \$0,754/kg, correspondente ao preço mínimo que torna o processo viável economicamente.

A Tabela 28 e a Figura 30 representam os custos e as receitas obtidas em função da taxa de produção de biodiesel. Os custos variáveis são aqueles que variam em função da taxa de produção, enquanto que os custos fixos permanecem inalterados.

Tabela 28: Análise do fluxo de caixa em função da taxa de produção de biodiesel

Taxa de produção (%)	Custo Fixo (\$/ano)	Custo Variável (\$/ano)	Custo total (\$/ano)	Receita (\$/ano)
0	66.159,0	0	66.159	0
25	66.159,0	23.564,18	89.723,18	47.709,75
50	66.159,0	47.128,25	113.287,25	95.419,5
75	66.159,0	70.692,53	136.851,53	143.129,25
100	66.159,0	94.256,71	160.415,71	190.839,0

Figura 30: Ponto de nivelamento: receitas e custos em função da taxa de produção



Através da determinação do ponto de nivelamento, foi possível observar que a taxa de produção mínima necessária é de 68,5%. Isso implica afirmar que se a planta operar abaixo

desse valor, os custos produtivos serão maiores do que o total da receita obtido com a venda do biodiesel e do glicerol e, portanto, o fluxo de caixa permanecerá negativo, prejudicando a “vida” econômica da usina.

5.4 Efeito do aumento da escala da unidade piloto

Considerando uma unidade industrial com as mesmas condições operacionais anteriormente citadas e replicando as operações unitárias presentes na planta original, foi realizada uma simulação considerando a produção de biodiesel a partir de 2.500 kg de óleo residual (10 vezes acima da quantidade máxima requerida na unidade piloto). As dimensões dos equipamentos foram adequadas à escala industrial. O preço de aquisição dos materiais, venda dos produtos e utilidades são os mesmos descritos na Tabela 16. A Tabela 29 ilustra os principais aspectos técnicos e econômicos obtidos a partir desta simulação.

Tabela 29: Aspectos técnicos e econômicos da simulação da produção de biodiesel em escala industrial

Aspectos técnicos	
Tempo de vida do projeto (anos)	20
Capacidade da planta (kg/ano)	2.185.318,66
<i>Correntes de entrada (kg/batelada)</i>	
Óleo	2.500
Metanol	827,8
Hidróxido de Sódio	37,5
<i>Correntes de saída (Kg/batelada)</i>	
Glicerol	374,41
Biodiesel	2.202,94
Tempo de batelada (h)	7,98
Total de bateladas por ano (h)	992
Aspectos Econômicos	
Investimento total (\$/ano)	\$1.079.863,0
Custo operacional anual (\$/ano)	\$574.060,9
Total receita (\$/ano)	\$1.613.913,0
Preço unitário Biodiesel (\$/kg)	\$0,26
Taxa interna de retorno (TIR)	116,9%
Tempo de retorno (anos)	1,0

Como pode-se observar na Tabela 29, as quantidades alimentadas na simulação em escala industrial seguiram as mesmas proporções utilizadas na unidade piloto. Consequentemente, a quantidade de produto (biodiesel e glicerol) aumentou, também de forma proporcional. O tempo gasto por batelada foi maior do que o anteriormente descrito, devido a maior quantidade de materiais necessários para serem transportados de um equipamento para o outro e para a realização das operações unitárias pertinentes ao processo. Analogamente, o total de bateladas realizadas por ano foi menor.

O investimento total da planta foi de \$1.079.863,00. O capital fixo de investimento é calculado por meio do método dos fatores, tendo como base o custo dos equipamentos. O custo de aquisição da planta, com as dimensões e capacidade simuladas, foi fornecido pela

Biotechnos Produtos Sustentáveis. O valor do investimento foi equivalente a R\$ 627.000,00 (aproximadamente \$170.000,00) para o ano de 2016. Desta forma, o custo do capital fixo de investimento é detalhado na Tabela 30.

Tabela 30: Capital fixo de investimento da planta industrial

C. Custo direto da planta	
2. Equipamentos	\$170.000,00
2. Instalação	\$54.000,00
3. Tubulação	\$60.000,00
4. Instrumentação	\$68.000,00
5. Isolamento	\$5.000,00
6. Eletricidade	\$17.000,00
2. Construção	\$77.000,00
8. Melhorias no terreno	\$26.000,00
9. Instalações auxiliares	\$68.000,00
D. Custo Indireto da planta	
10. Engenharia	\$136.000,00
10. Construção	\$190.000,00
C. Custo total da Planta (C = A + B)	\$871.000,00
D. Taxas e Contingências do contratante	
11. Taxas	\$44.000,00
12. Contingências	\$130.000,00
E. Capital Fixo do projeto (E = C + D)	\$1.045.000,00

O capital de giro estimado foi de \$34.863,0, que somado ao custo do capital fixo de investimento, geram o investimento total requerido para operacionalização da planta.

O custo operacional estimado para produção de biodiesel foi de \$574.060,90. A Tabela 31 detalha os custos variáveis e fixos.

Tabela 31: Custo operacional para produção de biodiesel em escala industrial

Custos variáveis	\$/ano	% do CO
Material	\$273.981,00	47,7
Consumíveis	\$43.993,00	7,7
Operador	\$32.858,90	5,7
Utilidades	\$37.186,00	6,5
Custos fixos		
Supervisor	\$41.316,00	7,2

Facilidades	\$144.726,00	25,2
Custo total	\$574.060,90	100

Devido a maior quantidade de metanol e catalisador requeridos para a produção de biodiesel, o custo dos materiais correspondeu a quase 50% do custo total operacional. Esse valor ainda é considerado baixo, quando comparado com a aquisição de óleos refinados para serem empregados como matéria prima, acima de 80% (HAAS, 2006).

A receita total do projeto foi de \$1.613.913,00, sendo 97,5% deste total atribuído à venda do biodiesel.

A viabilidade do projeto foi positiva economicamente, apresentando indicadores econômicos otimistas. A TIR obtida foi de 116,9%, valor este bem acima da TMA de 25%. Consequentemente, o tempo de retorno do investimento foi baixo, equivalente a 1 ano.

Com base nos dados discutidos, observa-se que em uma escala industrial, utilizando-se 2.500 kg de óleo residual por batelada, a rentabilidade do projeto é favorecida, visto que a receita obtida com a venda do biodiesel é muito superior aos gastos com a implementação do projeto. Sendo assim, pode-se afirmar que o aumento da capacidade produtiva da produção de biodiesel irá aumentar gradativamente o lucro do projeto final.

Resultados semelhantes foram observados por Acevedo *et al.* (2015), avaliando a produção de biodiesel a partir do óleo de palma bruto e refinado em diferentes escalas de produção (2.500 t/ano, 5.000 t/ano, 10.000 t/ano e 15.000 t/ano). Como resultados obtidos, os lucros com a venda do biodiesel foram de, respectivamente, 20,6%, 22,4%, 23,9% e 24,4% para o óleo de palma bruto e, 11,6%, 13,5%, 15% e 15,5% para o óleo de palma refinado. Desta forma, concluiu-se que o cenário mais favorável para produção de biodiesel foi na maior escala produtiva estudada e utilizando a matéria prima de menor valor agregado (óleo de palma bruto).

Portela (2008) também investigou a influência da capacidade produtiva de biodiesel na viabilidade econômica de três plantas distintas (50.000 t/ano, 100.000 t/ano e 200.000 t/ano), a partir do óleo de soja e transesterificação alcalina.

Os custos anuais estimadas foram, respectivamente, de R\$64.536.937,15; R\$124.409.974,30 e R\$79.398.601,70. A TIR e o tempo de retorno para cada planta foram equivalentes a 3,72% e 14 anos; 18,96% e 5 anos; e 20,72% e 5 anos, respectivamente, evidenciando que a planta com maior capacidade apresentou maior retorno de investimento.

5.5 Simulação do processo de produção de biodiesel a partir da esterificação e transesterificação do óleo residual

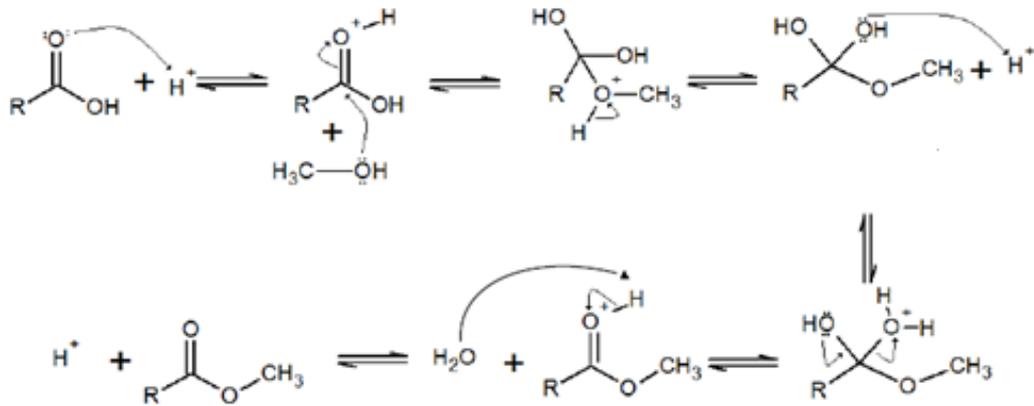
Óleos residuais apresentam elevada acidez devido à presença de ácidos graxos livres, que formam reações secundárias, diminuindo o rendimento de biodiesel. Como consequência desta acidez do óleo residual empregado neste trabalho (7,62 mg KOH/g), o teor máximo de éster metílico obtido, através da transesterificação alcalina, foi de 88,7%.

Visando diminuir o teor de ácidos graxos livres e aumentar a conversão de ésteres metílicos, foi realizado um pré-tratamento no óleo residual através da reação de esterificação ácida, onde os ácidos graxos livres são convertidos em ésteres metílicos, conforme exemplificado na Figura 31.

Como pode-se observar, a principal vantagem da reação de esterificação é a utilização de fontes de triglicerídeos com elevado teor de ácidos graxos livres e umidade, uma vez que não há formação de sabão, devido à ausência de metais alcalinos.

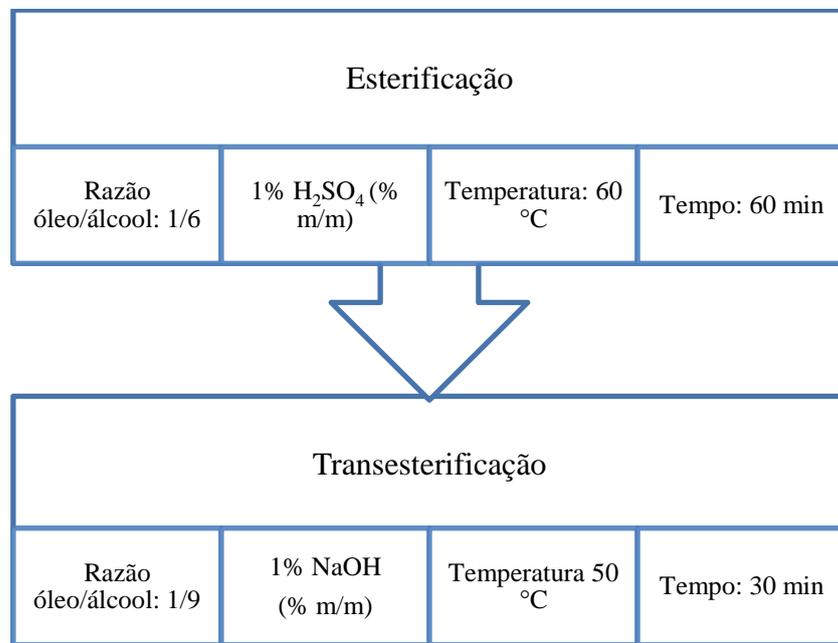
Porém, a esterificação é desvantajosa do ponto de vista energético, visto que necessita de temperatura mais elevadas e maior tempo reacional quando comparado à catálise básica homogênea (LEUNG *et al.* 2010).

Figura 31: Mecanismo de esterificação metílica (LEUNG *et al.* 2010).



Seguido da esterificação, a transesterificação alcalina foi requerida visando formar ésteres metílicos a partir dos triacilgliceróis presentes no óleo, buscando-se maximizar a formação de biodiesel. As condições operacionais empregadas para a realização da esterificação e da transesterificação em escala de bancada são apresentadas na Figura 32.

Figura 32: Condições operacionais da produção de biodiesel a partir da esterificação/transesterificação (ENWEREMADO e MBARAWA, 2009).



Após a separação do subproduto (glicerol) e purificação do biodiesel, o teor de ésteres metílicos foi analisado por cromatografia gasosa, de acordo com as condições operacionais descritas no Capítulo 4. O rendimento final foi de 94,5%. Os cromatogramas da análise estão apresentados no Anexo 2 (ensaio realizado em duplicata).

Com base nos parâmetros operacionais descritos anteriormente para produção de biodiesel a partir da reação de esterificação, seguido da transesterificação alcalina, um cenário foi simulado visando analisar os aspectos técnicos e a viabilidade do projeto novamente, objetivando uma comparação com o outro processo.

A usina presente na UFRRJ, na qual foi baseada as simulações anteriormente descritas, não possui a etapa de pré tratamento do óleo. Sendo assim, esta etapa foi simulada com base nas operações unitárias empregadas na escala em bancada e as dimensões, de acordo com a capacidade produtiva da planta piloto original. O rendimento de ésteres metílicos simulado foi de 94,5%, com base no valor experimental observado.

O fluxograma gerado pelo simulador é apresentado na Figura 33. O processo de produção de biodiesel a partir da esterificação seguido da transesterificação é detalhado a seguir.

Ao misturador (P-1/V-101) são adicionadas quantidades pré-determinadas de metanol e ácido sulfúrico para formação do íon hidroxônio (H_3O^+), catalisador da reação de esterificação. A solução é homogeneizada e aquecida e, posteriormente, direcionada para o reator de esterificação (P-3/R-102).

Paralelamente, o óleo residual é filtrado no tanque de filtração (P-2/DE-102) para retenção das impurezas e também inserido no reator (P-3/R-102). Ambas as correntes são homogeneizadas, mantidas sob agitação constante (160 rpm) e aquecidas até a temperatura reacional. Após o tempo de reação estabelecido, a corrente de saída do reator (S-127) é inserida no decantador (P-4/V-106) durante 180 minutos para separação das fases.

A fase pesada, composta majoritariamente por glicerol, é separada para posterior venda. A fase superior (S-129) é encaminhada para um lavador (P-5/WSH-101), onde é feita a neutralização do óleo esterificado, através da lavagem com água aquecida. A água acidificada é reservada para posterior tratamento.

O óleo esterificado (S-132) é encaminhado para um destilador Flash (P-6/V-107) para separação do excesso de metanol, que é obtido na corrente de topo (S-107), resfriado por meio de um trocador de calor (P-19/HX-103) e reinserido no misturador (P-1/V-101).

A corrente de fundo (S-109) é resfriada, também através de um trocador de calor (P-7/HX-103) e direcionada para um tanque de estocagem (P-8/V-102).

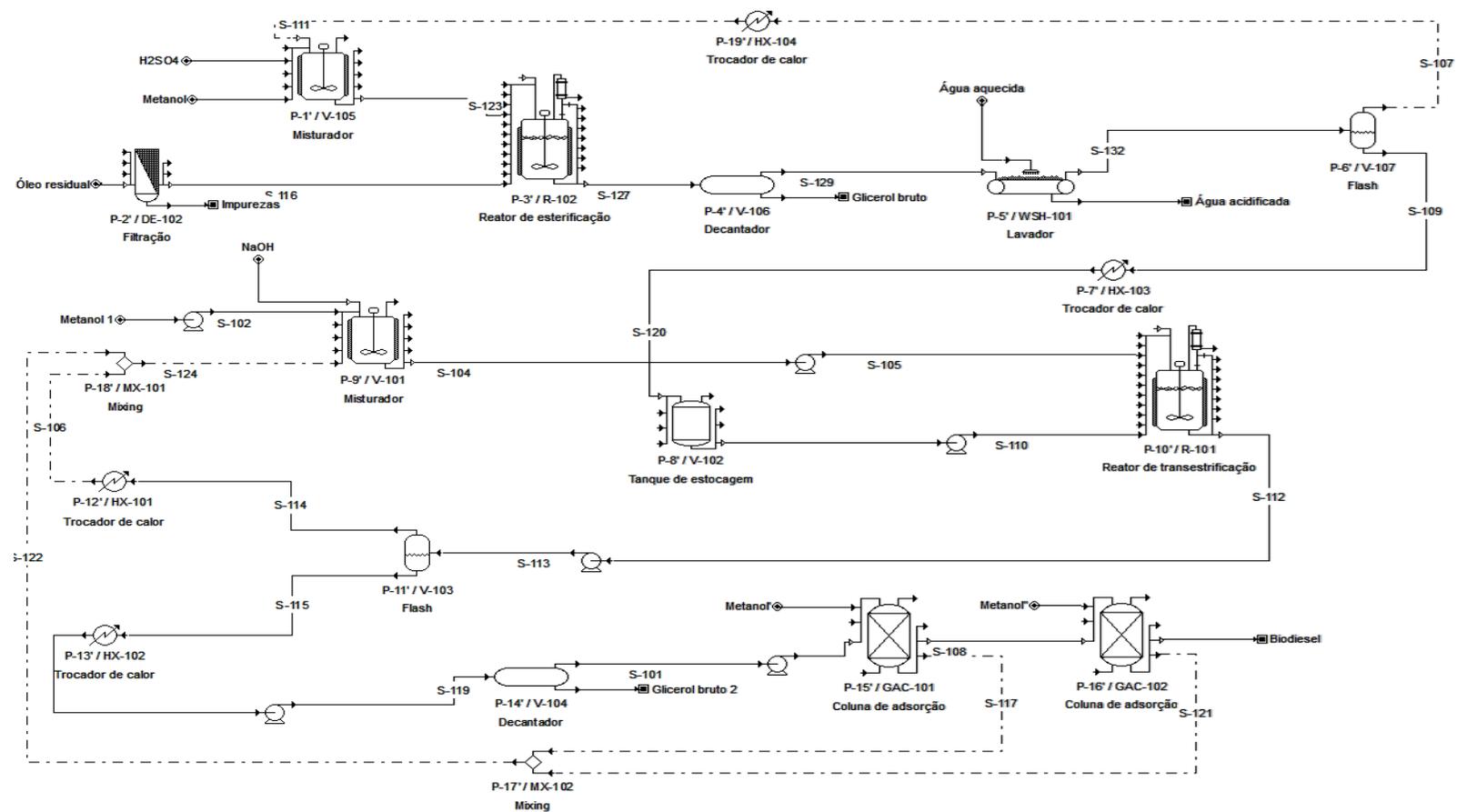
A etapa da reação de transesterificação inicia-se no misturador (P-9/V-101) através da inserção do metanol e do hidróxido de sódio. A solução é misturada, aquecida e a corrente de saída (S-104) é encaminhada para o reator de transesterificação (P-10/R-101), onde é também inserido o óleo esterificado através da corrente S-110. A mistura é homogeneizada e aquecida até a temperatura reacional de interesse.

Após o tempo de reação, a corrente de saída (S-112) é encaminhada para outro destilador Flash (P-11/V-103), a fim de separar o excesso de metanol requerido para a reação de transesterificação. A corrente de topo (S-114) é condensada por meio de um trocador de calor (P-12/HX-101) e reciclada para o misturador (P-9/V-101).

A fase menos volátil (S-115) também é resfriada em um trocador de calor (P-13/HX-101) e, posteriormente, separada em um decantador (P-14/V-104).

O biodiesel bruto (corrente S-101) é purificado em colunas de leito fixo (P-15/GAC-101 e P-16/GAC-102) recheadas com resinas de adsorção (Amberlite BD 10 Dry®). As correntes S-117 e S-121 são compostas por metanol, utilizado para regenerar as resinas, entre uma batelada e outra, e posteriormente, são reciclados para o misturador (P-9/V-101).

Figura 33: Fluxograma da produção de biodiesel por esterificação/transesterificação alcalina homogênea



A Tabela 32 ilustra os principais aspectos técnicos obtidos a partir da simulação da produção de biodiesel considerando o pré-tratamento do óleo residual.

Tabela 32: Aspectos técnicos da simulação da produção de biodiesel com etapa de pré-tratamento do óleo residual

Aspectos técnicos	
Tempo de vida do projeto (anos)	20
Capacidade da planta (kg/ano)	137.998,20
<i>Correntes de entrada (kg/batelada)</i>	
Óleo	250
Metanol	134,70
Ácido sulfúrico	2,5
Hidróxido de Sódio	2,4
<i>Correntes de saída (kg/batelada)</i>	
Glicerol	39,6
Biodiesel	235,5
Tempo de batelada (h)	13,5
Total de bateladas por ano (h)	586

Como pode-se observar na Tabela 32, partindo de 250 kg de óleo residual, foi utilizado um total de 134,7 kg de metanol, sendo 55,2 kg requerido pela etapa de esterificação e 79,5 kg para a etapa de transesterificação. As quantidades de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio foram de, respectivamente, 2,5 kg e 2,4 kg. Ao final do processo, foram obtidos 235,5 kg de biodiesel e 39,5 kg de glicerol bruto.

O tempo de batelada total para o processo de produção de biodiesel foi de 13,5 h, o dobro do tempo da simulação baseada na unidade piloto da UFRRJ (6,75 h). Desta forma, o número de bateladas por ano diminui (586), diminuindo a capacidade produtiva da planta (137.998,2 kg/ano).

A viabilidade econômica do projeto também foi investigada. O preço de aquisição dos materiais, venda dos produtos e utilidades são os mesmos considerados na Tabela 16. O custo de aquisição do ácido sulfúrico e da água foi de, respectivamente, \$0,181/kg (RIBEIRO, 2015) e \$0,000625/kg (CEDAE, 2016). A Tabela 33 apresenta os principais aspectos econômicos obtidos por meio da simulação da unidade piloto com pré-tratamento do óleo residual.

Tabela 33: Aspectos econômicos da simulação da produção de biodiesel com etapa de pré-tratamento do óleo residual

Aspectos Econômicos	
Investimento total (\$/ano)	\$297.424,0
Custo operacional anual (\$/ano)	\$173.929,75
Total receita (\$/ano)	\$101.888,0
Preço unitário Biodiesel (\$/kg)	\$1,26

O investimento total do projeto foi calculado com base no custo dos equipamentos. Os gastos correspondentes à aquisição dos equipamentos pertinentes à etapa de pré-tratamento do óleo (esterificação) foram estimados pela Biotchenos Projetos Sustentáveis. O custo de aquisição da unidade como um todo foi de, aproximadamente, R\$177.000,00 (\$48000). O capital fixo de investimento é detalhado na Tabela 34.

Tabela 34: Capital fixo de investimento da unidade produtora de biodiesel com etapa de pré-tratamento do óleo residual

A. Custo direto da planta	
3. Equipamentos	\$48.000,00
2. Instalação	\$18.000,00
3. Tubulação	\$17.000,00
4. Instrumentação	\$19.000,00
5. Isolamento	\$1.000,00
6. Eletricidade	\$5.000,00
3. Construção	\$22.000,00
8. Melhorias no terreno	\$7.000,00
9. Instalações auxiliares	\$19.000,00
B. Custo Indireto da planta	
11. Engenharia	\$39.000,00
10. Construção	\$55.000,00
C. Custo total da Planta (C = A + B)	\$250.000,00
D. Taxas e Contingências do contratante	
11. Taxas	\$13.000,00
12. Contingências	\$25.000,00
E. Capital Fixo do projeto (E = C + D)	\$288.000,00

O capital de giro estimado foi de \$9.424,0. Desta forma, o investimento total para implementação do projeto foi de \$297.424,00 (CFI + CG).

O custo operacional da planta é detalhado na Tabela 35.

Tabela 35: Custo operacional anual para simulação da produção de biodiesel com etapa de pré-tratamento do óleo residual

Custos variáveis	\$/ano	% do CO
Material	\$26.052,0	15,0
Consumíveis	\$10.695,85	6,2
Operador	\$32.868,0	18,9
Utilidades	\$21.510,9	12,4
Custos fixos		
Supervisor	\$41.316,0	23,8
Facilidades	\$41.487,0	23,7
Custo total	\$173.929,75	100

Segundo a Tabela 35, o custo operacional total foi alto, superando o total de receitas obtida com a venda do biodiesel e do glicerol (\$101.888,00). Desta forma, o projeto mostrou-se inviável do ponto de vista econômico, visto que o fluxo de caixa não gerou valores positivos. O custo unitário de produção de biodiesel foi de \$1,26 kg.

Zhang *et al.* (2009) também simularam a produção de biodiesel via óleo residual com acidez elevada. Visando aumentar o rendimento reacional, um pré-tratamento com ácido

sulfúrico foi realizado, seguido da transesterificação alcalina homogênea. A capacidade produtiva da planta piloto foi de 8.000 t/ano e a conversão estimada de ésteres metílicos foi de 99,6%. O custo unitário de biodiesel foi de \$0,95/L, próximo ao valor obtido nesta simulação em questão.

Ribeiro (2015) também estudou a produção de biodiesel a partir de óleo residual, considerando a etapa de pré-tratamento do óleo (esterificação) e transesterificação com catalisador homogêneo básico e metanol. De acordo com a análise econômica realizada, o investimento total da planta foi de \$11.321.000, o custo unitário de produção de biodiesel foi equivalente a \$6,10 e a receita total obtida do projeto foi de \$376.910,00. O projeto não apresentou TIR positiva, devido principalmente ao alto custo de implementação da unidade.

5.6 Produção de biodiesel em unidade piloto presente na UFRRJ

Após a simulação do processo e estudo econômico, a produção de biodiesel na unidade piloto foi realizada. Foram realizadas duas bateladas seguindo os parâmetros operacionais pré-determinados: tempo reacional equivalente a 30 min, temperatura de 50 °C, razão óleo/álcool de 1/9 e 1,5% de catalisador (% m/m). As etapas da produção são descritas a seguir.

Inicialmente, o óleo residual é filtrado conforme ilustra a Figura 34. Posteriormente, o filtrado é direcionado para o tanque de aquecimento, a fim de atingir a temperatura determinada para a reação de transesterificação.

Figura 34: Etapa de filtração do óleo residual na unidade piloto



Paralelamente, o metanol é adicionado ao misturador com auxílio de uma bomba, e o catalisador é adicionado manualmente. A Figura 35 e 36 ilustram a adição do metanol e do catalisador, respectivamente.

Figura 35: Retirada do metanol do galão de armazenamento para o tanque misturador com auxílio de uma bomba



Figura 36: Inserção manual do catalisador no tanque misturador



Após a homogeneização da mistura de metanol e catalisador e o aquecimento do óleo, ambas as correntes são direcionadas para o reator de transesterificação.

Por seguinte, a mistura reacional é direcionada para o decantador, para separação das fases, como ilustrado na Figura 37.

Figura 37: Separação das fases leve (biodiesel bruto) e pesada (glicerol) no decantador



Após o tempo necessário para separação por diferença de densidade, o glicerol é recolhido para posterior análise, e o biodiesel bruto é direcionado para a coluna de adsorção. A Figura 38 ilustra o recolhimento do biodiesel após a etapa de purificação.

Figura 38: Recolhimento do biodiesel após a etapa de purificação



Todo o processo de produção de biodiesel na unidade piloto é controlado através de um painel de controle, conforme ilustrado na Figura 39.

Figura 39: Controle do processo de produção de biodiesel através do painel de controle digital



A partir da utilização de 100 L (89 kg) de óleo residual, 42 L de metanol e 1,3 kg de catalisador (NaOH), obteve-se, aproximadamente, 15 L de glicerol e 85 L de biodiesel purificado.

É importante ressaltar que, diferentemente do processo simulado, na produção de biodiesel na escala piloto, o destilador flash não foi utilizado, devido à instalação incompleta do equipamento.

Após a produção do biodiesel na unidade experimental, o mesmo foi analisado quanto ao aspecto, massa específica, viscosidade cinemática, teor de água, ponto de fulgor, teor de éster, corrosividade ao cobre, índice de acidez e índice de iodo, tendo como base a resolução n°45 (2014) da ANP. Os resultados são apresentados na Tabela 36.

Tabela 36: Caracterização do biodiesel produzido na unidade piloto

Característica	Batelada 1	Batelada 2	Limite
Aspecto	LII	LII	(1)
Massa específica a 20 °C	887,7	883,1	850 a 900 kg/m ³
Viscosidade Cinemática a 40 °C	4,891	4,658	3,0 a 6,0 mm ² /s
Teor de água	300	458	200 mg/kg (2)
Ponto de Fulgor	164	142	100 °C (mín.) (3)
Teor de éster	63,95	63,1	96,5% m/m (mín.)
Corrosividade ao cobre	1A	1A	1
Índice de acidez	0,98	1,64	0,50 mg KOH/g
Índice de Iodo	126	154	Anotar (g I ₂ /100 g)

(1) Límpido e isento de impureza, com anotação da temperatura de ensaio.

(2) Para efeito de fiscalização, será admitida variações de +50 mg/kg no teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

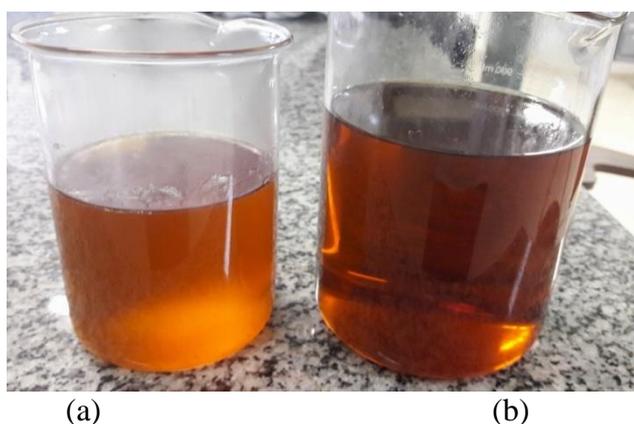
(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

Como observa-se na Tabela 36, a caracterização do biodiesel produzido na unidade piloto foi realizado e o resultado, confrontado com os limites estipulados pela ANP.

O ensaio de aspecto do biodiesel foi realizado pelo método visual e o resultado observado estava de acordo com o recomendado: límpido e isento de impureza (LII). Esta análise é qualitativa e é importante para destacar a eficiência da coluna de adsorção presente na unidade. O método mais usual em unidades industriais é a lavagem via úmida, onde o biodiesel bruto é lavado com água, até sua neutralização. Este método é muito eficiente para eliminação de impurezas, porém gera um grande volume de efluente que, posteriormente, deve ser tratado. A purificação via seca é realizada com adsorvente em colunas de leito fixo, tendo como principal vantagem a não geração de resíduos aquosos e a regeneração do adsorvente.

Faccini (2008) estudou a purificação do biodiesel através de diferentes adsorventes, dentre eles a resina Amberlite BD10 Dry® utilizada neste trabalho. Seus resultados mostraram que a purificação do biodiesel foi satisfatória, com base na especificação brasileira, exceto pelo teor de sabão e potássio. A Figura 40 abaixo ilustra um comparativo entre o biodiesel recolhido no decantador (antes do processo de purificação) e após a coluna de adsorção.

Figura 40: Biodiesel produzido na unidade experimental: antes da etapa de purificação (a) e após a etapa de purificação (b).



O biodiesel recolhido após a etapa de purificação não apresenta turvação, característico da presença de água, e é límpido, de acordo com o exigido pela especificação da ANP.

O resultado da análise do teor de água pelo método do Karl Fischer coulométrico corrobora a purificação do biodiesel pela coluna de adsorção, em relação à quantidade de água. O teor de água presente inicialmente no óleo foi de 2.141 mg/kg, enquanto que o teor de água presente no biodiesel foi de 300 mg/kg e 458 mg/kg, para a batelada 1 e 2, respectivamente. Porém, o teor mínimo de água permitido pela especificação da ANP é de 200 mg/kg, sendo aceitável uma variação de + 50 mg/kg para o produtor. Desta forma, o limite de água presente no biodiesel foi acima do estipulado. Este controle da quantidade de água presente no biodiesel é importante, pois pode promover a hidrólise dos éteres alquílicos, resultando na formação de ácidos graxos livres e outros problemas na etapa de armazenamento, como proliferação de micro-organismos e corrosão do tanque de estocagem.

O resultado da massa específica do biodiesel produzido nas bateladas 1 e 2 foram de, 887,7 kg/m³ e 883,1 kg/m³, respectivamente, estando dentro do limite estabelecido pela ANP (850 a 900 kg/m³).

A viscosidade cinemática do biodiesel produzido nas duas bateladas também apresentaram valores dentro do limite estimado. Este é um importante parâmetro de controle de qualidade do biodiesel a ser considerado, visto que a alta viscosidade dos óleos vegetais é o principal impedimento do seu uso *in-natura* nos motores de combustão.

O ponto de fulgor determinado está dentro da especificação da ANP, acima de 100 °C. Esta análise é importante, principalmente, em relação à segurança na estocagem e transporte do combustível, visto que um biodiesel com baixo ponto de fulgor pode entrar em combustão se armazenado em locais quentes. Além disto, para valores de ponto de fulgor acima de 130 °C torna-se dispensável a análise do teor de metanol ou etanol, visto que a presença destes álcoois utilizados na reação de transesterificação, diminui drasticamente o ponto de fulgor do biodiesel.

O ensaio de corrosividade ao cobre apresentou resultados dentro dos limites satisfatórios (1A). Esta análise está relacionada com a potencialidade do combustível causar corrosão em peças metálicas presentes nos motores ou tanques de armazenamento.

O Índice de iodo determinado para as bateladas 1 e 2 foi de, respectivamente, 126 g I₂/100 g e 154 g I₂/100 g. Esta análise é um método empírico para medir o grau de insaturação presentes no combustível. De acordo com Pereira (2007), quando maior o índice de iodo, maior será o número de insaturações e, com isso, maior é a tendência a oxidação do óleo vegetal e de seu biodiesel. Na literatura foram relatados um valor de índice de iodo para o óleo de fritura entre 69 e 143 g I₂/100 g (DEMIRBAS, 2002; SILVA *et al.*, 2010). Desta forma, a batelada 2 apresentou um elevado índice de iodo, aumentando a propensão à ocorrência de processos.

Os valores do índice de acidez encontrados para as bateladas 1 e 2 foram de, respectivamente, 0,98 mg KOH/g e 1,64 mg KOH/g. Ambos os valores estavam acima do limite máximo estipulado pela ANP (0,5 mg KOH/g). Esse resultado é consequência da elevada acidez do óleo residual (7,62 mg KOH/g). Segundo Schuchardt *et al.* (1998), quando a matéria-prima apresenta elevada acidez, o processo de produção de biodiesel, utilizando catalisadores alcalinos, passa a competir com reações secundárias, como a reação de saponificação e a reação de neutralização dos ácidos graxos livres reduzindo, assim, o rendimento da reação.

Analogamente, o rendimento de ésteres metílicos também ficou abaixo do limite preconizado pela especificação brasileira (96,5% m/m). As conversões de biodiesel obtidas nas bateladas 1 e 2 foram de, respectivamente, 63,95% e 63,1%. Esses valores são consequência direta da ocorrência de reações secundárias em detrimento da reação de transesterificação. Os cromatogramas do teor de éster para cada batelada estão detalhados no Anexo 3.

Esse resultado indica que, se a usina piloto da UFRRJ for usada para a produção de biodiesel a ser utilizado pela própria universidade, recomenda-se um pré-tratamento do óleo, visando aumentar a conversão em ésteres metílicos.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Um estudo técnico e econômico foi realizado na unidade piloto com auxílio de um software comercial, considerando as operações unitárias presentes no projeto original e suas respectivas dimensões. Os parâmetros econômicos determinados foram a TIR e o tempo de retorno equivalente a 18,79% e 5,7 anos, respectivamente. Esses resultados foram obtidos considerando a conversão de biodiesel máxima de 88,7%, analisada para o combustível produzido a 50 °C, 30 min, com razão óleo/álcool de 1/9 e 1,5% de catalisador básico.

A partir deste estudo, foi identificado que a planta tornar-se-ia viável, do ponto de vista econômico, a partir da venda do biodiesel e do glicerol a, respectivamente, \$ 0,754/kg e \$ 0,109/kg. Através da determinação do ponto de nivelamento, observou-se que a taxa mínima produtiva necessária para tornar o projeto rentável é de 68,5%.

Um estudo de sensibilidade também foi conduzido. A partir desta análise, determinou-se que o preço de aquisição do óleo é o fator mais influente na viabilidade econômica em uma cadeia produtiva de biodiesel. Utilizando-se diferentes óleos vegetais, um estudo comparativo mostrou um custo unitário de biodiesel equivalente a \$ 0,88/kg, \$ 2,27/kg, \$ 1,38/kg para o óleo de pinhão-mansão, óleo de algodão e óleo de soja, respectivamente. Em contrapartida, utilizando-se óleo residual, o custo unitário da produção de biodiesel foi de \$0,62/kg.

O estudo do aumento da escala piloto para uma escala industrial foi realizado e, partindo-se de 2.500 kg de óleo residual e nas mesmas condições empregadas na unidade piloto, o projeto mostrou-se viável. A TIR e o tempo de retorno calculado foi de, 116,9% e 1 ano.

A simulação de uma planta piloto com etapa adicional de pré-tratamento da matéria prima (esterificação do óleo residual) também foi realizada. Do ponto de vista econômico, o projeto não se mostrou rentável para as condições determinadas, visto que o custo de operação foi muito elevado, em comparação com o lucro obtido pela venda do biodiesel e do glicerol.

Por fim, a produção de biodiesel na unidade piloto foi realizada e o biodiesel analisado quanto a alguns aspectos determinados pela ANP. Os resultados quanto ao aspecto, massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, índice de iodo e corrosividade ao cobre foram satisfatórios e atendiam a especificação brasileira. Em contrapartida, o teor de água, índice de acidez e teor de éster não atenderam aos resultados preconizados pela ANP.

Diante dos resultados obtidos, sugere-se o estudo de outras fontes de triglicerídeos menos dispendiosas do que os óleos refinados vegetais, a fim de comparar, tanto do ponto de vista técnico quanto econômico, a eficiência do processo de produção de biodiesel. Resíduos gordurosos animais (bovino e frango) são alternativas em potencial, principalmente na região sudeste do país.

Além disto, tem-se a necessidade de incluir na análise econômica a logística de recolhimento do óleo residual para o local de produção de biodiesel, visto que este é um dos principais impedimentos para produção do biodiesel em larga escala a partir desta matéria prima de menor valor comercial.

Apesar do biodiesel obtido na planta piloto, usando óleo de fritura com alto teor de acidez, sugere-se usar esse biodiesel em máquinas agrícolas da universidade, visando realizar um estudo de análise de eficiência e consumo do mesmo, assim como de manutenção nas mesmas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M.; NAJAFI, G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, v. 63, p. 138-148, 2012.

ABOISSA ÓLEOS. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br/produtos/view/562/oleo_de_pinhao_manso>. Acessado em: maio de 2016.

ADEWALE, P.; DUMONT, M.; NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 45, p. 574-588, 2015.

ALLAWZI, M.; KANDAH, M. I. Parametric study of biodiesel production from used soybean oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 110, nº 8, p. 760–767, 2008.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. *Waste Management*, v. 34, p. 2146-2154, 2014.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Biocombustíveis: Biodiesel*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acessado em janeiro de 2016a.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Petróleo e seus derivados*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acessado em fevereiro de 2016b.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Dados Estatístico Mensais*, 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acessado em Maio de 2016c.

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*, v. 90, p. 1023-1031, 2009.

ARQUIZA, A.C.; BAYUNGAN, M.C.; TAN, R. Production of biodiesel and oleo chemicals from used frying oil. University of Philippines, Los Banos, 2000.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.9, p. 363-366, 2005.

BEN - BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL. Disponível em: < <https://ben.epe.gov.br/>>. Acessado em 29 de janeiro de 2016.

BERCHMANS, H, J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 1716-1721, 2008.

BIOMERCADO. Disponível em: <<http://biomercado.com.br/indicadoresPorProduto.php?produto=56>>. Acessado em junho de 2016.

BIOTECHNOS PRODUTOS SUSTENTÁVEIS. Disponível em: <www.biotechnos.com.br>. Acessado em junho de 2016.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J.H. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *T ASABE*, v. 44, p. 1429–1436, 2001.

CHAKRABORTY, R.; BEPARI, S. R.; BANERJEE, A. Transesterification of soybean oil catalyzed by fly ash and egg shell derived solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, p. 798-805. 2010.

CHITRA, P.; VENKATACHALAM, P.; SAMPATHRAJAN, A. Optimisation of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalysed transesterification of *Jatropha curcus* oil. *Energy Sustain Dev.*, n° 9, p. 13–18, 2005.

CRABBE, E.; HIPOLITO, C.N.; KOBAYASHI, G.; SONOMOTO, K.; ISHIZAKI, A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochem*, v. 37, p. 65-71, 2001.

CVENGROS, J. J.; CVENGROSOVÁ, Z. Used frying oil and fats and theirs utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. *Biomass and Bioenergy*, v. 27, p.173-182, 2004.

DENNIS, Y.C.; LEUNG, W.; LEUNG M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, n. 87, p. 1083–1095, 2010.

DORADO, M.P.; BALLESTEROS, E.; ALMEIDA, J.A.; SCHELLET, C.; LOHRLEIN, H.P.; KRAUSE R. An alkali-catalyzed transesterification process for high frr fatty acid oils. *Trans ASAE*, v. 45, p. 525–529, 2002.

DORADO, M.P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J.M.; GOMEZ, J.; LOPEZ, F.J. Exhaust emissions from a diesel engine fuelled with transesterified waste olive oil. *Fuel*, v. 82, p. 1311-1315, 2003.

DOW CHEMICAL COMPANY. Disponível em: <<http://www.dow.com/brasil/>>. Acessado em julho de 2016.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Disponível em <<http://www.epe.gov.br/AnuarioEstatisticodeEnergiaEletrica>>. Acessado em maio de 2016.

ENCINAR, J.M.; GONZALEZ, J.F.; RODRIGUEZ-REINARES, A. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. *Eng. Chem. Res.* v. 44, p. 5491–5499, 2005.

FALCÃO, P. W. Produção de biodiesel em meio supercrítico. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química. COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

FANGRUI, M.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol*, v. 70, p. 1-15, 1999.

FELIZARDO, P.; NEIVA, M. J.; RAPOSO, I.; MENDES, J.F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J.M. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Manage*, v. 26, p. 487 - 94, 2006.

FETRANSPOR - FEDERAÇÃO DAS EMPRESAS DE TRANSPORTES DE PASSAGEIROS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. *Biodiesel B20 – O Rio de Janeiro anda na frente*. Rio de Janeiro, RJ, 2011.

FLORA, J. R. V.; MCANALLY, A. S.; PETRIDES, D. Treatment plant instructional modules based on SuperPro Designer® v.2.7., *Environmental Modelling & Software*, v.14, p.69-80, 1999.

FRACETTO, F.J.C; FRACETTO, G.G.M; FEIGL, B.J; CERRI, C.C. Emissões de gases de efeito estufa na produção de mamona e de seus subprodutos, *Revista Caatinga*, v.28, p. 90-98, 2015.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J Am. Oil Chem Soc.* v. 61, p. 1638-1643, 1984.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J Biosci Bioenergy*, v. 92, p. 405-416, 2001.

HAAS, M. J., MCALOON, A. J., YEE, W.C., FOGLIA, T., A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresour. Technol.* v. 97, p. 671–678, 2006.

HUAPING, Z.; ZONGBIN, W.; YUANXIONG, C.; PING, Z.; SHIJIE, D.; XIAOHUA, L.; ZONGQIANG, M.; CATA, C. J. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 27, nº. 5, p. 391– 396, 2006.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Estatística da População brasileira. Disponível em: <[http:// www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/](http://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/)> Acessado em Janeiro 2016b.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa de Orçamentos Familiares: Aquisição Alimentar Domiciliar Per Capita. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/analise_consumo/pofnalise.pdf/>. Acessado em Janeiro 2016a.

INTELLIGEN, Guia do Usuário. SuperPro Designer®. Disponível em: <http://www.intelligen.com/superpro_overview.html />. Acessado em março de 2016.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de biodiesel, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2006.

KULKARNI, M.G.; DALAI, A.K. Waste cooking oil – an economical source for biodiesel: a review. *Ind Eng Chem Res*, v. 45, p. 2901-2913, 2006.

- LAM, M.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, v. 28, p. 500–518, 2010.
- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, n. 87, p. 1083-1095, 2010.
- LEUNG, D.Y.C; XUAN WU, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, v. 87, p. 1083-1095, 2010.
- LOWE, G.A.; PETERSON, C.L.; THOMPSON, J.C.; TABERSKI, J.S. Producing HySEE biodiesel from used French fry-oil and ethanol for an over-the-road truck. In: *Presented at ASAE annual meeting*, 1998.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v.70, p.1-15, 1999.
- MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. *Fuel processing technology*, p. 740-748, 2008.
- MDA - MINISTÉRIO DE DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. Disponível em: <<http://www.mda.gov.br/>>. Acessado em janeiro de 2016.
- MDIC - MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. Acesso aos Dados Estatísticos das Exportações e Importações Brasileiras. Disponível em <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acessado em fevereiro, 2016.
- MENG, X.; CHEN, G.; WANG, Y. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Process Technol*, v. 89, p. 851–857, 2008.
- METHANEX CORPORATION. Disponível em <<https://www.methanex.com/our-business/pricing>>. Acessado em junho de 2016.
- MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Boletim mensal de combustível renovável. Disponível em:< <http://www.mme.gov.br/>>. Acessado em maio de 2016.
- MORETTO, E.; FETT, R. Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo, Varela, p. 144, 1998.
- NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Soc. Chem.* n. 74, p. 1457–1463, 1997.
- PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. *Tecbio*, v.1, 2003.
- PEREIRA, M. S. Estudo da reação de transesterificação enzimática do óleo de palma e do comportamento das fases. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química. COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2014.
- PERRY, R.H.; GREEN, D.; PERRY .Y. Chemical Engineers. Handbook, 6ª edição, McGraw-Hill.

- PLÁ, J.A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. Indicadores Econômicos FEE. Porto Alegre, v. 30, n.2, p. 179-190, 2002.
- PATIL, P.D.; DENG S. Optimization of biodiesel production from edible and non edible vegetable oils. *Fuel*, n, 88, p. 1302–1306, 2009.
- RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, v. 84, p. 335–340, 2005.
- RASHID, U.; ANWAR, F.; KNOTHE, G. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. *Fuel Process Technol*, n. 90, p.1157–1163, 2009.
- REFAAT, A.A.; ATTIA, N.K.; SIBAK, H.A.; EL SHELTAWY, S.T.; EL DIWANI, G.I. Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil. *Int J. Environ Sci Technol*, v.5, p.75-82, 2008.
- RIBEIRO, A. P. B.; MOURA, J. M. L. N.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G. Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero trans, *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1295-1300, 2007.
- SALIBY, E. Tecnologia de Informação: uso da simulação para obtenção de melhorias em operações logísticas. *Revista Tecnológica*, 1999.
- SANTANA, G. C. S.; MARTINS, P. F.; SILVA, N. L.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. *Chemical Engineering Research & Design*, Elmsford, v. 88, p. 626-632, 2010.
- SANTANDER, P.A.; ROBLES, L.A.; CISTERNAS, M. Technical–economic feasibility study of the installation of biodiesel from microalgae crops in the Atacama Desert of Chile. *Fuel Processing Technology*, v.125, p. 267-276, 2014.
- SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel*, v.66, p.1372-1378, 1987.
- SHARMA, Y.C.; SINGH, B. Development of Biodiesel: Current Scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 1646–1651, 2009.
- SINDICATOS DOS ENGENHEIROS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. Disponível em: < <http://www.sengerj.org.br/>> Acessado em julho de 2016.
- SINDICATOS DOS TRABALHADORES DA INDUSTRIA QUÍMICA E FARMACÊUTICA. Disponível em: <www.sindquimbru.org.br>. Acessado em julho de 2016.
- SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oil and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.14, p.200-216, 2010.
- SZULCZYK, K.R.; McCARL, B.A. Market penetration of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 2426–2433, 2010.

TORALLES, L. P; ALVES, C.T; TORRES, E.A; ANDRADE, H.M; PESSOA, F.L.P; DE MELO, S.A.B. Economic study of waste frying oil as a raw material for biodiesel production via esterification. *XXI Congresso brasileiro de engenharia química*, 2016.

TSAI, W. T.; LIN, C.; YEH, C. An analysis of biodiesel fuel from waste edible oil in Taiwan. TYAGI, V.K.; VASISHTHA, A.K. Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. *J. Amer Oil Chem Soc*, v. 73, p. 499-506, 1996.

UBRABRIO - UNIÃO BRASILEIRA DE BIODIESEL E BIOQUEROSENE. Disponível em: <http://www.ubrablo.com.br/1891/noticias/nos Estados Unidos biodiesel utilizado em misturas que evaio_258074/> Acessado em Março de 2016.

VIANNA, S.C. Análise de Ecoeficiência: Avaliação do Desempenho Econômico-Ambiental do Biodiesel e Petrodiesel. Dissertação de M.Sc., Escola Politécnica, USP, São Paulo, SP, Brasil, 2006.

VILLELA, A.A. O Dendê como Alternativa Energética Sustentável em Áreas Degradadas da Amazônia. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

WANG, Y.; OU, P. L. S.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two step catalysed process. *Energy conversion and management*, n. 48, p. 184-188, 2007.

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J.B.; CLARK, H.V.; COBUM, S.K.; LANGDON, E.E.; DUPUIS, R.N. A report on ester interchange. *Oil & Soap*, v. 21, p. 145-148, 1944.

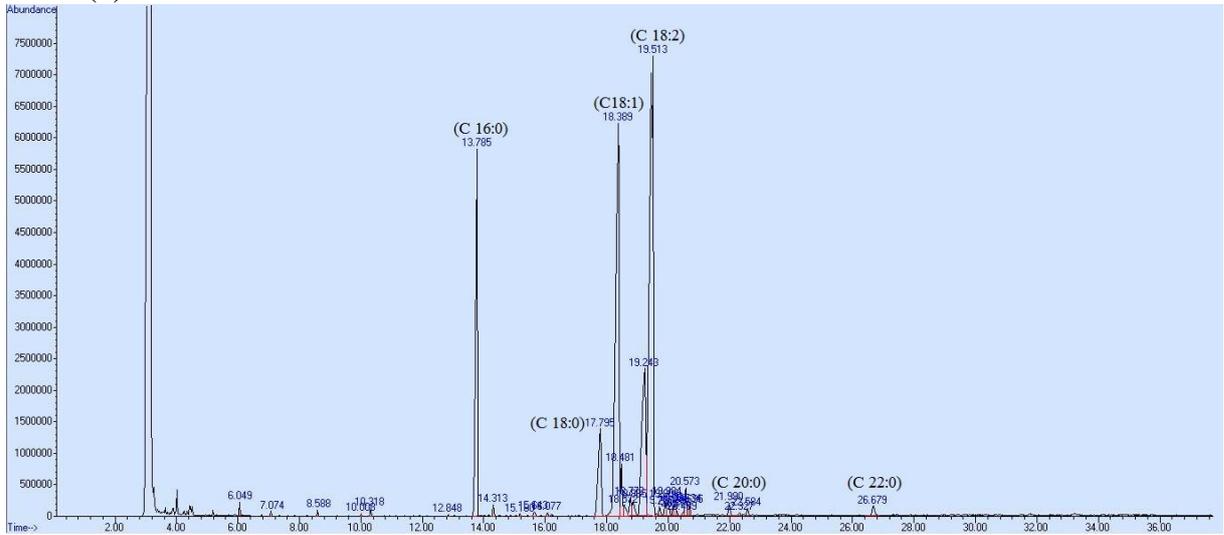
YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 18, p. 184-193, 2013.

YATISH, K.V; LALITHAMBA, H.S; SURESH, R; ARUN, S.B. Optimization of scum oil biodiesel production by using response surface methodology, *Process safety and environmental protection*, v. 102, p. 667-672. 2016.

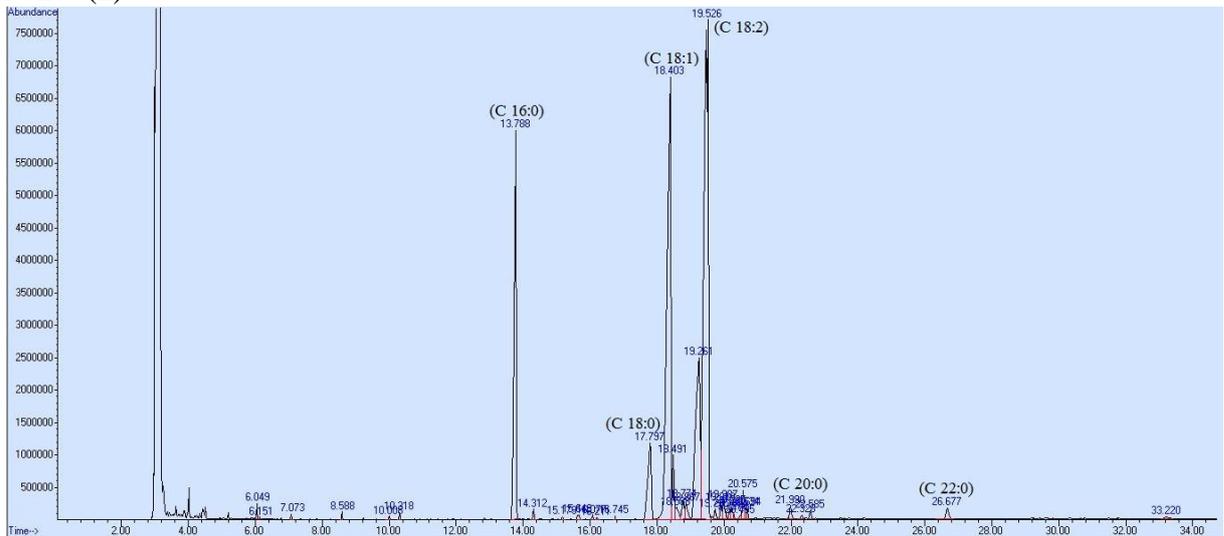
ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; LEAN, D.D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, v. 90, p. 229-240, 2003.

ANEXO 1 – Cromatogramas do planejamento experimental

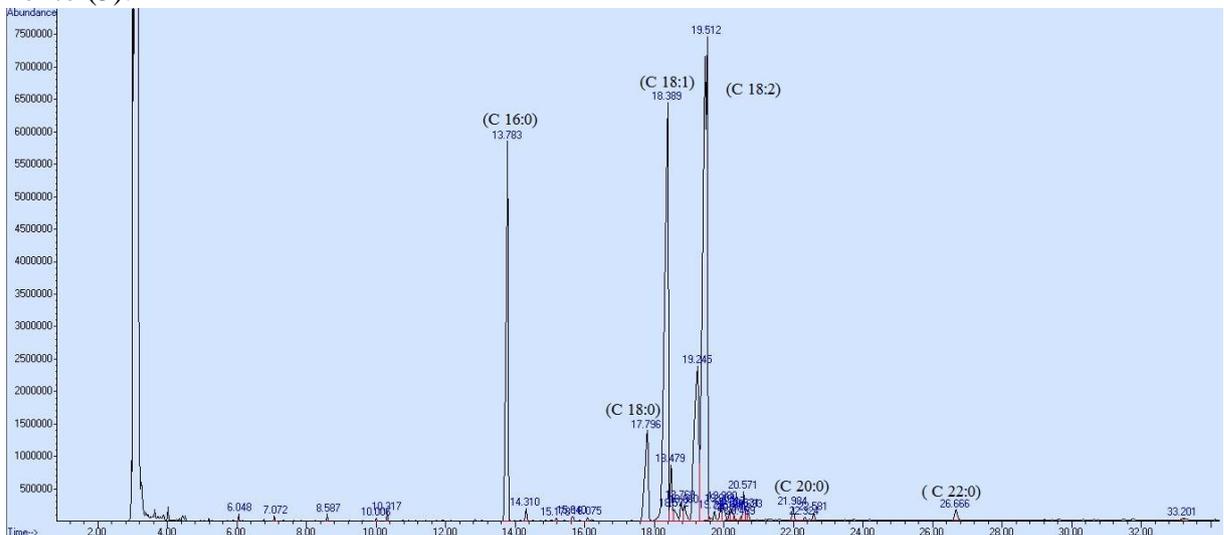
Ponto (1):



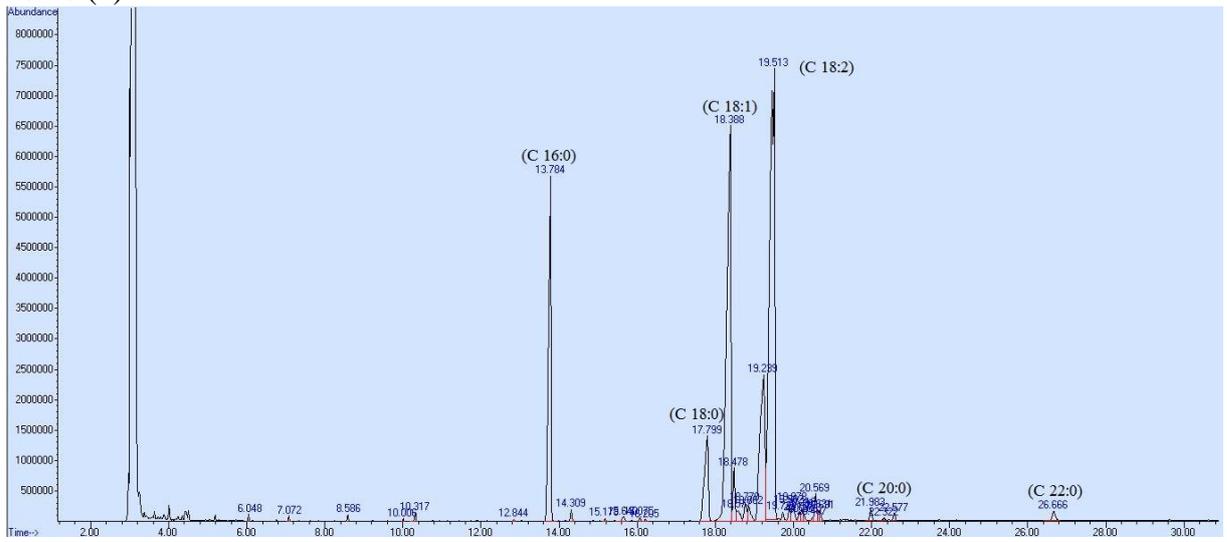
Ponto (2):



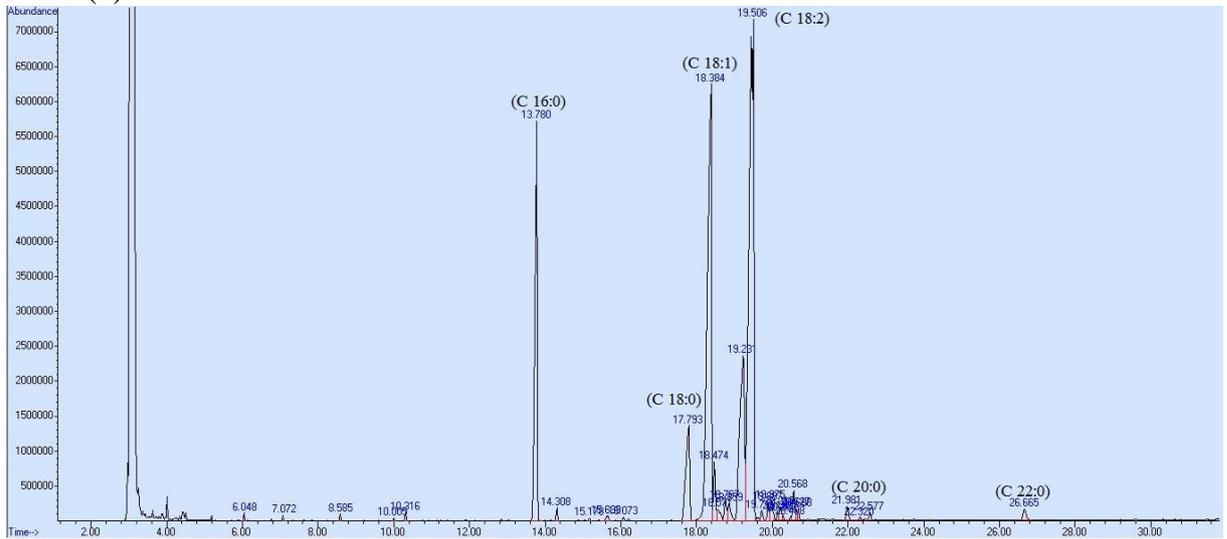
Ponto (3):



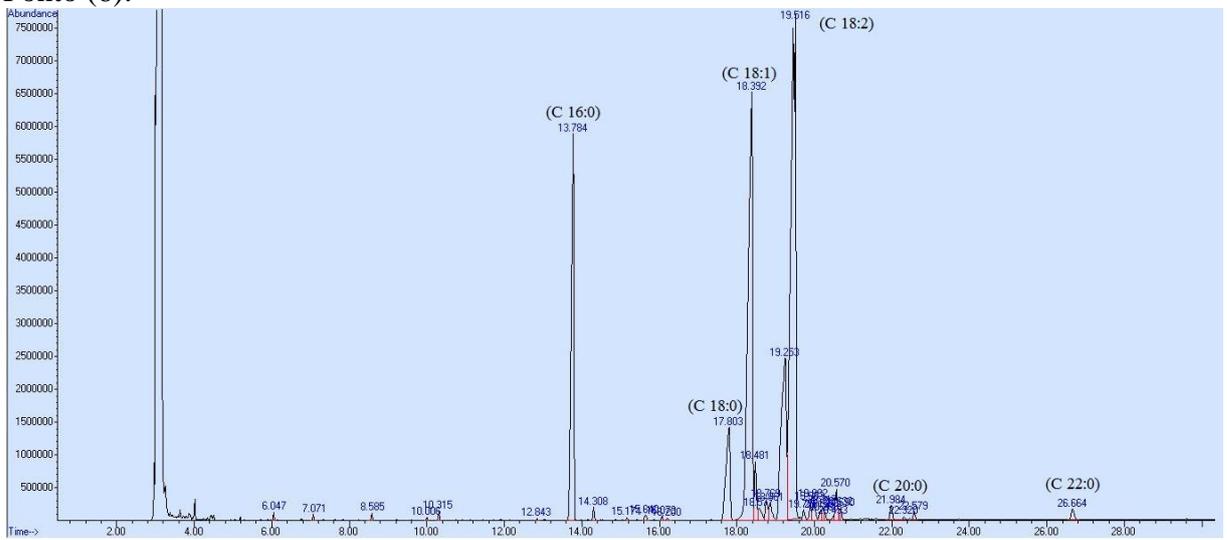
Ponto (4):



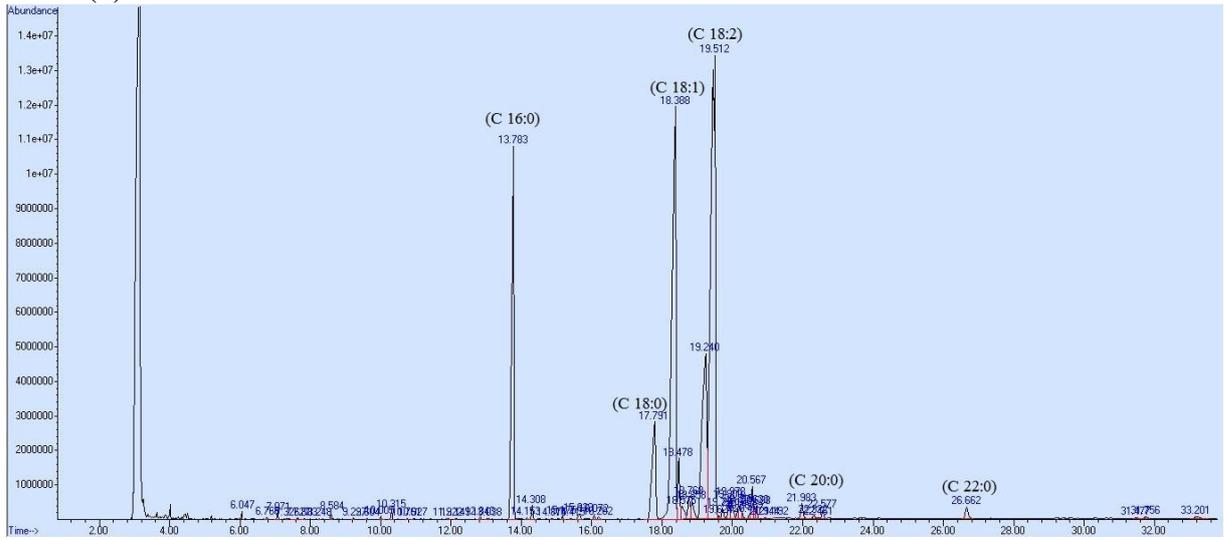
Ponto (5):



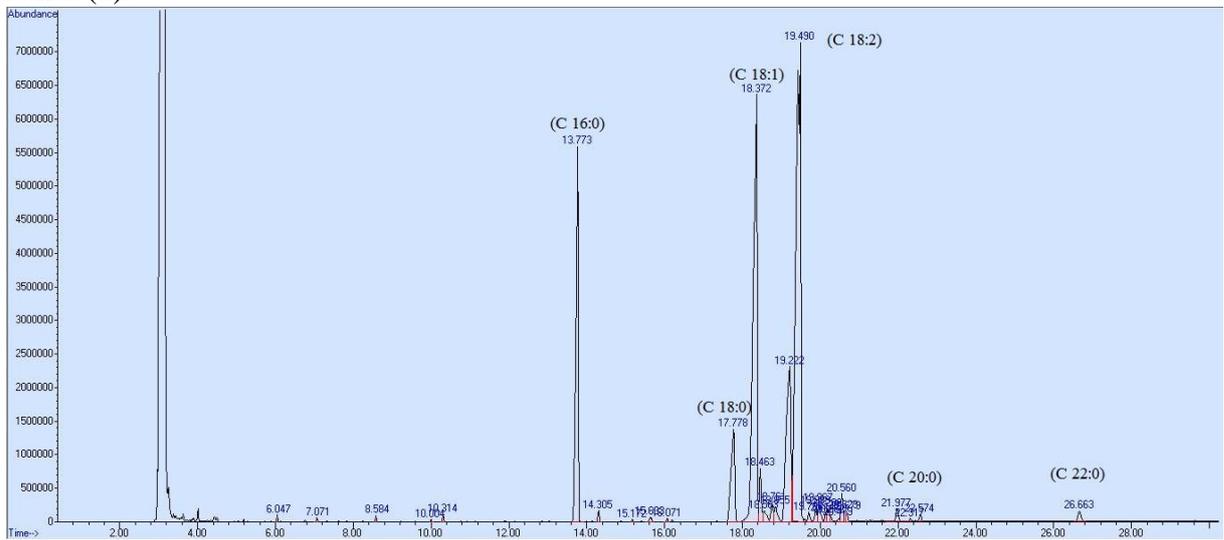
Ponto (6):



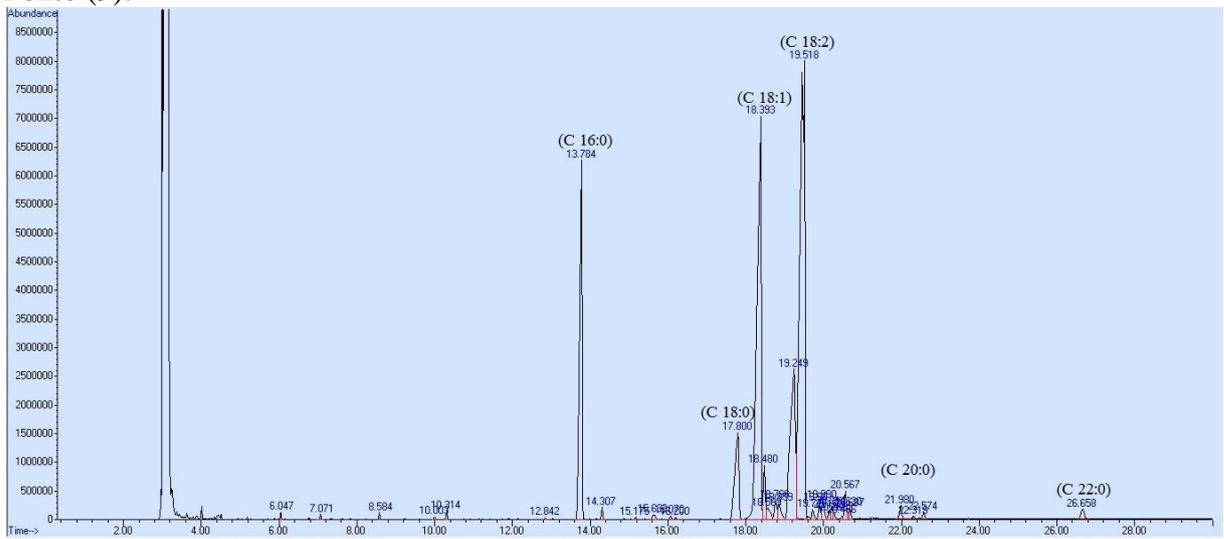
Ponto (7):



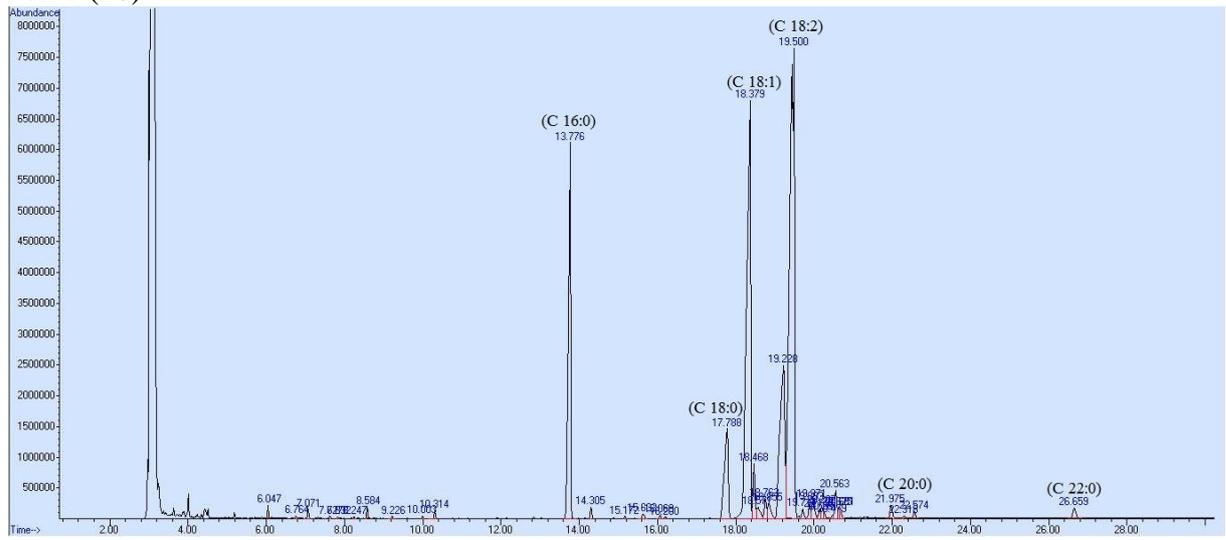
Ponto (8):



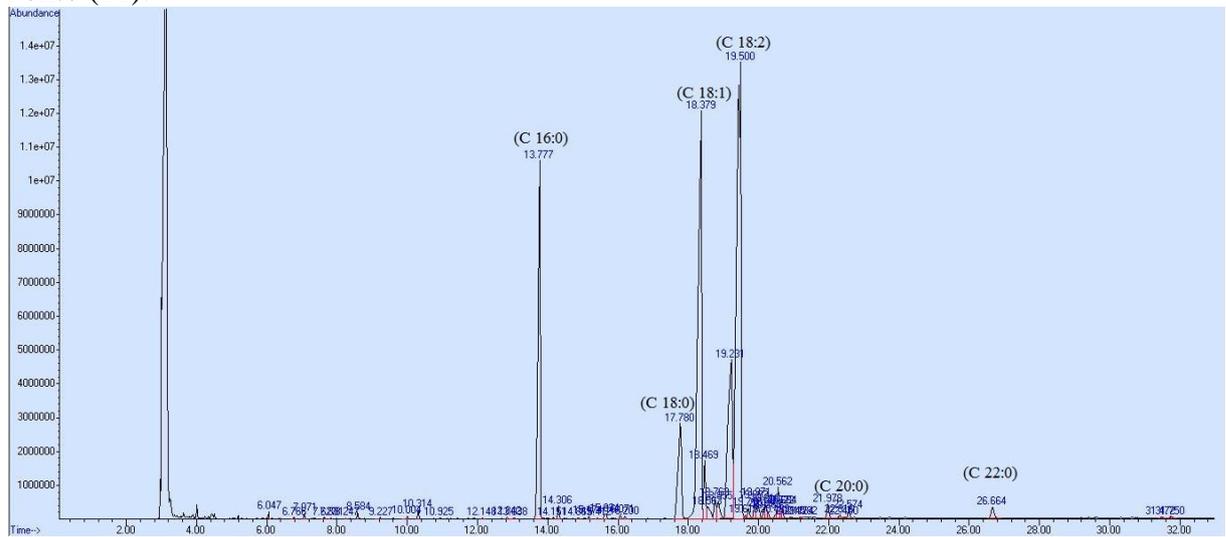
Ponto (9):



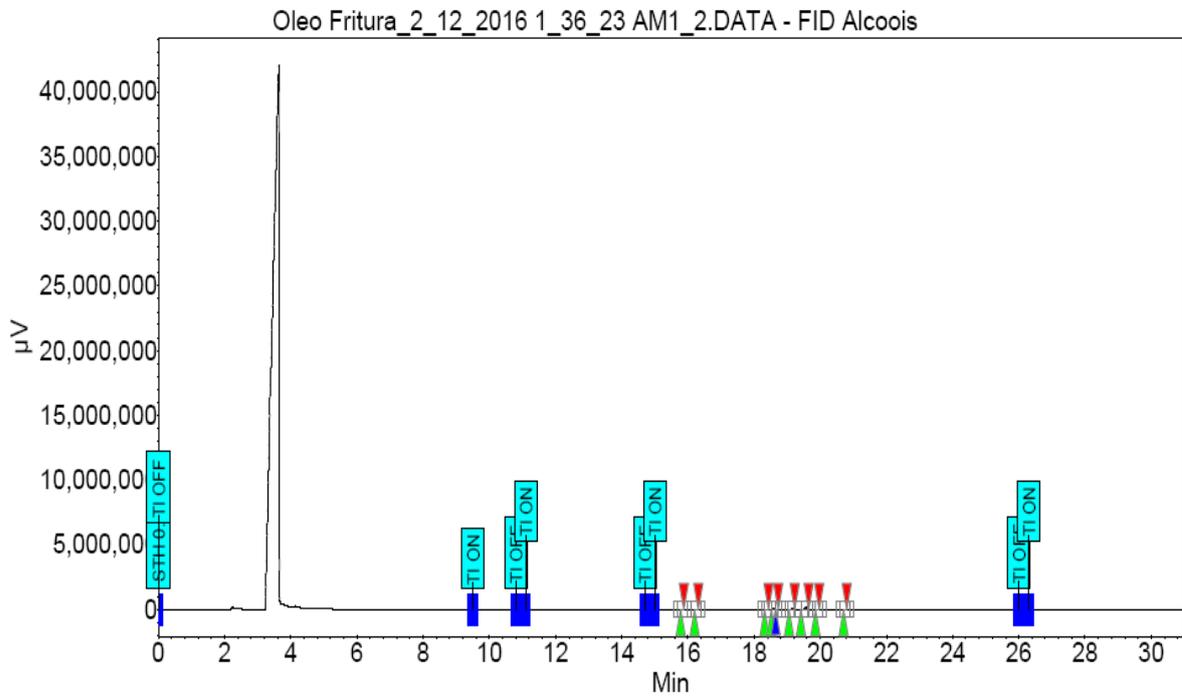
Ponto (10):



Ponto (11):

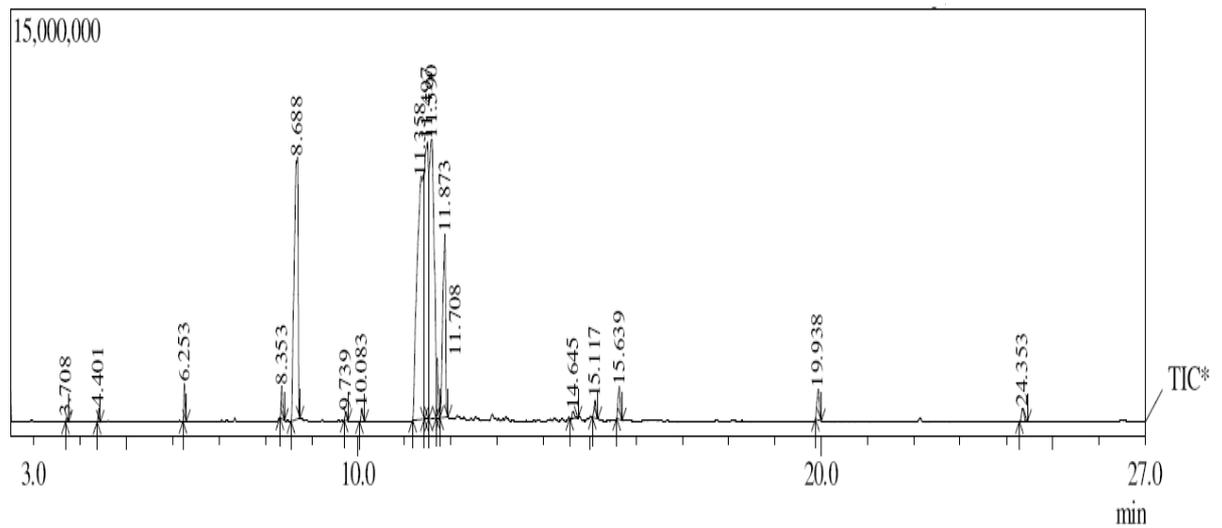


ANEXO 2 – Teor de éster biodiesel produzido via esterificação/transesterificação



ANEXO 3 – Cromatograma do teor de éster do biodiesel produzido na unidade piloto

Biodiesel batelada 1



Biodiesel batelada 2

