



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**AVALIAÇÃO ECONÔMICA DA INTEGRAÇÃO
INDUSTRIAL DE ETANOL E BIODIESEL NO BRASIL
VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA**

**Autor: Nayara Neiva Moura
Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo**

**Brasília, DF
2016**



NAYARA NEIVA MOURA

**AVALIAÇÃO ECONÔMICA DA INTEGRAÇÃO INDUSTRIAL DE ETANOL E
BIODIESEL NO BRASIL VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

**Brasília, DF
2016**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Moura, Nayara Neiva.

Avaliação Econômica da Integração Industrial de Etanol e Biodiesel no Brasil Via Catálise Heterogênea / Nayara Neiva Moura. Brasília: UnB, 2015. 58 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2015. Orientação: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo.

1. Energia. 2. Etanol. 3. Biodiesel I. Macedo, Nome do orientador. II. Avaliação Energética e Econômica da Integração Industrial de Etanol e Biodiesel no Brasil Via Catálise Heterogênea.

CDU Classificação

* A ficha catalográfica oficial deverá ser solicitada à Biblioteca pelo aluno após a apresentação.



AValiação EconôMica da Integração de Etanol e Biodiesel no Brasil via Catálise Heterogênea

Nayara Neiva Moura

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA da Universidade de Brasília, em 29/06/2016 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo, IQ/UnB
Orientador

Prof^a. Dr^a. Andréia Alves Costa, UnB/FGA
Membro Convidado

Prof^a. Dr^a. Patrícia Regina Sobral e Sobral, UnB/FGA
Membro Convidado

Brasília, DF
2016

AGRADECIMENTOS

“It’s the job that’s never started as takes longest to finish.”

J.R.R. Tolkien

”“The secret of change is to focus all of your energy, not on fighting the old, but on building the new.”

Socrates

RESUMO

A atual rota utilizada pelo setor industrial para produzir biodiesel no Brasil está baseada no uso de metanol e rota catalítica homogênea. No entanto, existe uma incoerência no uso de um derivado do petróleo para a produção de um biocombustível renovável. Sendo assim, é de suma importância o desenvolvimento de novas rotas tecnológicas que possam substituir matérias primas derivadas do petróleo, considerando a finitude dessas reservas petrolíferas. É importante ressaltar que, além de ser obtido de fontes minerais, o metanol possui elevada toxicidade e o Brasil precisa importá-lo, uma vez que a produção interna não é suficiente. Neste contexto, o etanol tem um grande potencial para ser utilizado na produção de biodiesel como uma alternativa ao metanol. Além disso, uma rota catalítica heterogênea pode ser aplicada no processo de obtenção de biodiesel como uma alternativa ambientalmente amigável. Diante deste cenário, o objetivo do presente trabalho é avaliar aspectos econômicos relacionados a integração industrial de plantas de etanol e biodiesel via catálise heterogênea. Depois da elaboração e análise da planta de integração proposta neste trabalho, foi possível concluir que existe viabilidade técnica e econômica para a utilização de catalisadores heterogêneos e etanol como matérias-primas para a produção de biodiesel, sendo estes uma alternativa a rota convencional amplamente utilizada pela indústria.

Palavras-chave: Biodiesel; etanol; integração; biocombustíveis.

ABSTRACT

The current pathway used by the industrial sector to produce biodiesel in Brazil is based on the use of methanol and a homogeneous catalytic route. However, there is an inconsistency in the use of a petroleum derived compound to produce a renewable biofuel. Therefore, it is extremely important to develop new technological routes that could substitute petroleum derived raw materials, considering the finitude of the fossil reserves. It is important to emphasize that, besides being obtained from mineral sources, methanol has high toxicity and Brazil has to import it, since the internal production is not sufficient. In this context, ethanol has a great potential to be used in the biodiesel production as an alternative to methanol. In addition, a heterogeneous catalysis route could be applied in the process to obtain biodiesel as an ecofriendly alternative. Face to this scenario, the objective of this work is to evaluate economic aspects related to the industrial integration of ethanol and biodiesel plants through heterogeneous catalysis. After the design and analysis of the integration plan proposed in this work, it was possible to conclude that there is technical and economic feasibility for the use of heterogeneous catalysts and ethanol as raw materials for biodiesel production, which turn them into an alternative to the conventional route widely used by the industry.

Keywords: Biodiesel; ethanol; integration; biofuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da produção de etanol e açúcar.....	11
Figura 2 - Processo de recepção, preparo e extração do caldo.....	13
Figura 3 - Reação química estequiométrica de transesterificação.....	19
Figura 4 - Representação esquemática da integração entre uma planta de produção de biodiesel e uma de etanol.	27
Figura 5 - Planta de processos para a produção de etanol.....	28
Figura 6 - Planta de processos da produção de biodiesel utilizando catálise homogênea básica, metanol e óleo vegetal.	36
Figura 7 - Planta de processos da produção de biodiesel utilizando catálise heterogênea, etanol e óleo vegetal.	40

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Preço do petróleo importado pelo Brasil no período de 1973-1983.....	3
Gráfico 2 - Evolução da Produção de Etanol no Brasil, 1975 - 1980.	4
Gráfico 3 - Produção Brasileira de etanol anidro e hidratado – 2005-2014.....	8
Gráfico 4 - Produção e uso de biodiesel no setor de transportes, 2005-2014.....	9
Gráfico 5 - Contribuição de cada combustível no setor de transportes.....	21
Gráfico 6 - Emissões de CO ₂ (a), NO _x (b) e material particulado (c) por tipo de combustível.	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais benefícios dos biocombustíveis.....	6
Tabela 2 - Comparativo entre o rendimento e custo de diferentes matérias-primas.....	10
Tabela 3 - Matérias-primas convencionais e não convencionais.....	15
Tabela 4 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja.....	16
Tabela 5 - Valores médios de quilometragem por litro para veículos do ciclo Diesel....	21
Tabela 6 - Resultados obtidos por meio da aplicação de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel.....	32
Tabela 7 – Resultados reportados na literatura para a utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel.....	33
Tabela 8 – Custo dos insumos e tratamento de resíduos envolvidos no processo de obtenção de biodiesel.....	35
Tabela 9 - Temperatura, pressão, fluxo molar e mássico para a planta de processos convencional.....	38
Tabela 10 - Temperatura, pressão, fluxo molar e mássico para a planta de processos proposta.....	42
Tabela 11 – Quantidade, dimensões e custos dos equipamentos.....	43
Tabela 12 – Custos dos insumos e tratamento de resíduos para a rota convencional e a rota proposta.....	45

LISTA DE SIGLAS

AGL	Ácido Graxo Livre
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
Ce(DS) ₃	<i>Tris</i> -dodecilsulfato de cério(III)
Ce/HUSY	Zeólita Y ultraestável impregnada com cério
CIMA	Conselho Interministerial do Açúcar e Alcool
BEM	Balanço Energético Nacional
CNT	Confederação Nacional do Transporte
EPE	Empresa de Pesquisa e Energia
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
KF/MgO	Óxido de magnésio impregnado com fluoreto de potássio
°GL	Graus Gay Lussac
GEE	Gases de Efeito Estufa
LabCat/UnB	Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília
MME	Ministério de Minas e Energia
PIB	Produto Interno Bruto

PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
Proálcool	Programa Nacional do Álcool
Pró-óleo	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
2.	Histórico	2
2.1.	Proálcool.....	4
2.2.	Pro-óleo	5
3.	Atual situação dos biocombustíveis líquidos no Brasil	6
3.1.	Etanol.....	7
3.2.	Biodiesel.....	8
4.	Produção de etanol.....	9
4.1.	Matérias primas.....	9
4.2.	Processo Produtivo de etanol	11
4.2.1.	Recepção do caldo	12
4.2.2.	Preparo do caldo	12
4.2.3.	Extração do caldo.....	12
4.2.4.	Tratamento do caldo	13
4.2.5.	Fermentação	14
4.2.6.	Destilação.....	14
4.2.7.	Desidratação.....	15
5.	Produção de biodiesel.....	15
5.1.	Matérias primas.....	15
5.1.1.	Óleos vegetais e gorduras animais	15
5.1.2.	Álcool.....	17
5.1.3.	Catalisadores	17
5.2.	A reação de transesterificação	18
5.3.	Especificações do biodiesel	19
6.	Apresentação do problema	20
6.1.	Definição do escopo.....	24
6.2.	Importância da rota etílica.....	24
6.3.	Importância da rota catalítica heterogênea	25
7.	Solução proposta.....	26
7.1.	Planta de integração	27
7.1.1.	Usina de etanol.....	27
7.1.2.	Usina de biodiesel.....	28
8.	Factibilidade prática do uso de catálise heterogênea e etanol.....	31
9.	Custos relacionados a proposta.....	33
9.1.	Planta de processos detalhada	35
9.1.1.	Catálise Homogênea Convencional	36
9.1.2.	Catálise Heterogênea	39
9.2.	Levantamento de custos	42
9.2.1.	Equipamentos.....	42
9.2.2.	Insumos	44
10.	Considerações finais	46
11.	Referências	48
12.	ANEXOS	53

1. Introdução

É indiscutível o crescente aumento da demanda energética no setor de transportes em todo o mundo. Segundo a Confederação Nacional do Transporte (CNT), o sistema de transporte é um dos principais fatores de produção na economia e agente indutor de riqueza e desenvolvimento. Haja vista a ineficiência da logística do sistema de transporte brasileiro, o transporte rodoviário ainda é o principal meio para escoar cargas em território nacional. A contribuição do setor de transporte ao Produto Interno Bruto Brasileiro (PIB) é de R\$ 42 bilhões (IBGE, 2012). Com uma rede de mais de 1.300.000 quilômetros de rodovias, este sistema é responsável por cerca de 61% de todas as cargas movimentadas no país (CNT, 2012).

Diante desse cenário, é evidente a dependência do Brasil para com o transporte rodoviário, assim como o uso de diesel em sua frota de veículos pesados. Se comparado com os padrões norte-americanos, o setor de transporte brasileiro – tanto de carga como passageiros – apresenta um pior aproveitamento de fontes não renováveis de energia (CNT, 2012). Esse consumo ineficiente de derivados de petróleo implica em inúmeras consequências, tais como: elevação dos níveis de emissão de poluentes, aumento do custo final dos produtos, maior dependência externa de combustíveis, pior desempenho na balança comercial, dentre outras.

Os impactos causados pelo sistema de transporte brasileiro são enormes, visto que as frotas de veículos pesados são antigas e, em quase que sua totalidade, não possuem manutenção adequada (MMA, 2011). Além dos caminhões e ônibus produzidos nos últimos anos, quase todos os tipos de máquinas agrícolas também são movidas a diesel. Isso significa que o uso de biocombustíveis, ou mesmo sua adição ao diesel, poderia reduzir a extrema dependência do petróleo, cujo esgotamento de reservas impõe uma limitação física insustentável. Além disso, a idade da frota de veículos pesados circundantes no Brasil caracteriza uma variável ambiental crítica negativa, devido ao fato de agravar questões ambientais. Diante desses aspectos, o biodiesel apresenta grande potencial como alternativa ao óleo diesel convencional, uma vez que é renovável, não tóxico, biodegradável e menos poluente (Cremonez, et al., 2015).

A produção de biodiesel no ramo industrial brasileiro utiliza predominantemente óleo de origem vegetal, rota metálica e catálise alcalina homogênea – hidróxido de potássio e sódio. Cerca de 70 a 85% do óleo vegetal utilizado é proveniente da soja (Biodieselbr, 2015). Existe um grande impasse na utilização de metanol como rota alcoólica para a produção de biodiesel, visto que ele é de origem fóssil e altamente tóxico (Neto & Rossi, 2000). Em termos conceituais, não faz muito sentido traçar uma alternativa para o diesel convencional que utilize matéria prima de origem fóssil, considerando a finitude dessa fonte. Já o uso de etanol como rota alcoólica ainda é pouco aplicado em termos industriais, sendo este reportado com mais frequência em pesquisas acadêmicas (Gutierrez, et al., 2009).

O desenvolvimento industrial de biocombustíveis que não contenham matéria prima derivada do petróleo podem criar alternativas tecnológicas para produção de biodiesel que permitam competir com o diesel convencional. Diante desse contexto, o objetivo do presente trabalho é avaliar aspectos energéticos e econômicos da integração industrial de usinas de etanol e biodiesel via rota catalítica heterogênea. A ideia é mostrar a viabilidade do uso da rota etílica e heterogênea para a produção de biodiesel, comparando-as com as rotas convencionais utilizadas pela indústria brasileira.

Com o intuito de contextualizar o cenário tanto da produção de etanol quanto biodiesel, será explicitado um breve histórico sobre a atual situação desses biocombustíveis no mercado brasileiro. Em um segundo momento, serão elucidados os processos de obtenção e matérias-primas de ambos e o uso de catálise heterogênea para a produção de biodiesel. Tendo exposto todo esse embasamento teórico, será proposta uma planta de integração de usinas de etanol e biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos como rota catalítica.

2. Histórico

A primeira crise do petróleo, em 1973, elevou significativamente o preço do barril de petróleo. As altas taxas aplicadas aos Estados Unidos pelos Emirados Árabes e o decréscimo da produção e exportação fizeram com que o valor médio do barril de petróleo saltasse de US\$ 3,88, em 1973, para US\$ 12,55 em 1974, conforme Gráfico 1

(Cremonez, et al., 2015). Essa crise explicitou a dependência de inúmeros países com a importação de petróleo, evidenciando que houve uma falha nítida de planejamento estratégico em termos energéticos e que não existia um plano alternativo preventivo para a possível escassez de combustíveis fósseis.

O Brasil deparou-se com um quadro similar ao de muitos países diante a crise de 1973, apresentando dificuldades em produzir quantidade suficiente de petróleo internamente para suprir a demanda energética. A tecnologia existente não era adequada à nova demanda de refino do petróleo e o preço de extração era ainda maior que preço de importação (Tavora, 2010).

Sendo assim, a crise do petróleo de 1973 evidenciou a necessidade do desenvolvimento de tecnologias para a utilização de novas fontes de energia. Ela foi responsável por incentivar cientistas e governos a pesquisarem alternativas para o combustível fóssil, apostando em programas que até então pareciam inviáveis. Um exemplo disso no Brasil foi o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), cujo principal objetivo foi substituir o uso veicular de gasolina por álcool combustível (Tavora, 2010). Além do Proálcool, o governo Brasileiro também criou o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pro-óleo), que tinha como objetivo encontrar um possível sucessor para o óleo diesel a partir de óleos vegetais (Lima, 2005).

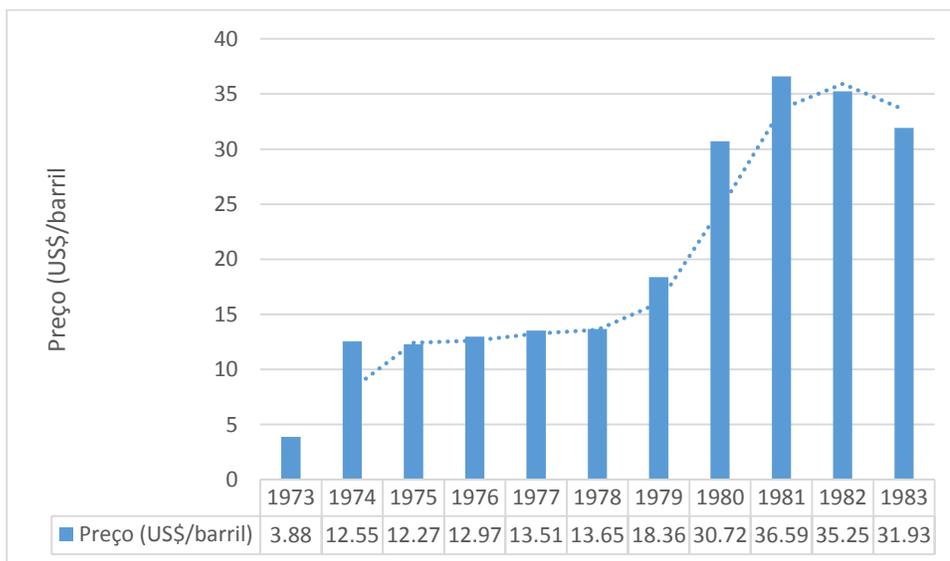


Gráfico 1 - Preço do petróleo importado pelo Brasil no período de 1973-1983.

Fonte: Adaptado de Gusmão (1985).

2.1. Proálcool

O Programa Nacional do Álcool, criado em 1975, foi uma resposta do governo brasileiro frente a crise do petróleo. Esse programa tinha como principal objetivo a substituição em larga escala dos derivados de petróleo. O déficit comercial brasileiro na época girava em torno de US\$ 3 bilhões, sendo que a importação de petróleo era responsável por cerca de 47% dessas importações (Netto, 2007). Sendo assim, além de uma alternativa para a gasolina, o programa também visava amenizar o déficit comercial que fora intensificado pela crise.

Após um contínuo aumento no valor das importações de petróleo, a segunda crise mundial do petróleo eclodiu no ano de 1979, conforme ilustrado no Gráfico 1. Ela fez com que o preço do barril de petróleo saltasse de US\$18,36 em 1979 para US\$30,72 em 1980 (Tavora, 2010). Como consequência, o país começou a utilizar grandes escalas de álcool hidratado nos veículos automotores. Uma das medidas tomadas pelo governo foi a adição mandatória de 15% de álcool anidro a gasolina. O governo também corroborou projetos de produção de álcool a partir de outras matérias primas, tais como sorgo sacariano, babaçu e mandioca (Gusmão, 1985). Porém, somente a produção de álcool a partir da cana-de-açúcar foi firmada, mostrando crescente aumento, conforme o Gráfico 2.

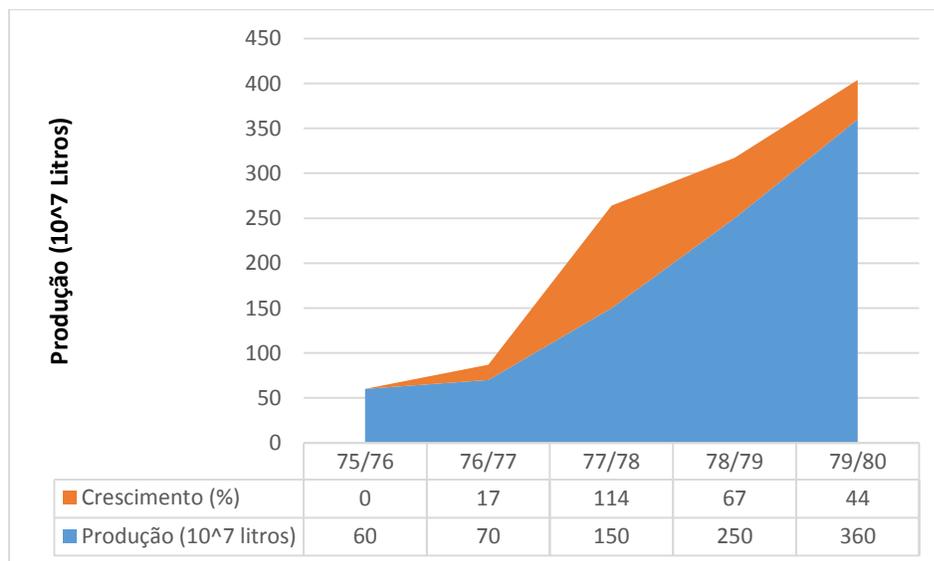


Gráfico 2 - Evolução da Produção de Etanol no Brasil, 1975 - 1980.

Fonte: Adaptado de MIC (1980).

De um modo geral o Proálcool foi bem sucedido, atendendo ao seu propósito em um primeiro momento. O projeto fez com que o Brasil detivesse a maior tecnologia de produção de etanol no mundo, além de ter reduzido a dependência de petróleo no mercado externo. Segundo Távora (2010), a vulnerabilidade do setor de transportes passou de 79% em 1979 para 42% em 1984.

No entanto, em 1987, os preços do barril de petróleo caíram drasticamente, chegando a US\$15 por barril. Tal fato afetou diretamente o interesse do consumidor em carros movidos exclusivamente a álcool e também a agroindústria canavieira (Paulillo *et al.*, 2007). Tendo em vista a escassez de recursos públicos para subsidiar programas com ênfase em energias alternativas, o governo reduziu a participação dos investimentos no Proálcool. Tal ação ocasionou um desequilíbrio no mercado, fazendo com que a produção de álcool não mais atendesse a demanda do país. Essa crise de abastecimento só foi superada com a introdução de uma mistura de etanol, metanol e gasolina no mercado – em quantidades de 60, 34 e 6%, respectivamente. A mistura atendeu as necessidades do mercado e não foram constatados problemas sérios de saúde pública (Biodieselbr, 2006).

2.2. Pro-óleo

O Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pro-óleo) previa adicionar até 30% de óleo vegetal no óleo diesel, com a perspectiva de que a longo prazo houvesse a substituição total do óleo diesel pelo óleo vegetal (Biodieselbr, 2006). Diferente do bom desempenho obtido com o Proálcool, o Pro-óleo não atingiu resultados satisfatórios e acabou sendo abandonado sem ao menos ter chegado ao mercado consumidor (Oliveira *et al.*, 2008).

Em 2003, o Governo Federal voltou a apoiar a produção de biodiesel, tanto sob o ponto de vista político quanto programático. Em julho do mesmo ano, após decreto do Presidente da República, diversos órgãos públicos federais começaram estudos que tinham por objetivo analisar a viabilidade econômica, ambiental e social da produção e uso do biodiesel no Brasil (Rodrigues & Accarini, 2007).

Um ano mais tarde, em dezembro de 2004, o governo lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Em sua fase inicial, esse programa teve por objetivo inserir o biodiesel na matriz energética brasileira, com ênfase na

inclusão social e desenvolvimento regional. Essa primeira fase teve como resultado principal a definição de um arcabouço legal e regulatório, institucionalizando a base normativa para a produção de biodiesel no Brasil (MME, 2015).

Desde o lançamento do PNPB, a iniciativa privada tem mostrado interesse em investir na cadeia produtiva do biodiesel, seja em laboratórios, pesquisas, distribuição e até mesmo na produção de matérias primas. Tal entusiasmo e consequente investimento no setor podem ser justificados pela criação de um marco legal para o biodiesel, proporcionando segurança no que diz respeito ao ambiente regulatório (MME, 2015).

3. Atual situação dos biocombustíveis líquidos no Brasil

O recente retorno do aumento nos preços do petróleo no mercado brasileiro, a finitude de suas reservas, os riscos geopolíticos da dependência de países politicamente instáveis produtores de petróleo e um comprometimento mais sólido no que diz respeito às questões ambientais - desde a aprovação do Protocolo de Quioto - fizeram com que fontes alternativas de energia voltassem a atrair interesse, não só no Brasil, mas no cenário global.

A alta disponibilidade de recursos energéticos provenientes de fontes minerais, hídricas e biomassa, além de desenvolvimento tecnológico, tem contribuído para o reconhecimento mundial brasileiro no cenário energético, sendo cotado entre os países que vão controlar o mercado de energia em um futuro próximo. A Tabela 1 sintetiza os principais benefícios dos biocombustíveis no contexto brasileiro.

Tabela 1 - Principais benefícios dos biocombustíveis.

Impactos Econômicos	Sustentabilidade Diversidade dos combustíveis Aumento no número de empregos no setor rural Desenvolvimento Agrícola Competitividade Internacional Redução da dependência de petróleo importado
Impactos Ambientais	Redução de gases de efeito estufa Redução da poluição atmosférica Biodegradabilidade

	Sequestro de carbono
Segurança Energética	Produção e metas nacionais Confiabilidade de abastecimento Redução do uso de combustíveis fósseis Disponibilidade imediata Renovabilidade

Fonte: Adaptado de Balat (2011).

3.1. Etanol

O Proálcool foi responsável por uma importante transformação no mercado brasileiro sob o ponto de vista energético. Esse programa incentivou o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de álcool assim como o uso deste biocombustível como alternativa à gasolina. Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol no mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. Em relação ao etanol americano, que tem por base o milho, o biocombustível brasileiro detém considerável vantagem devido à produtividade da cana-de-açúcar por área plantada (CNA, 2013).

O Gráfico 3 elucida a produção de etanol anidro, hidratado e total no Brasil, entre os períodos de 2005 e 2014. O etanol anidro detém pureza equivalente a 99,5% e pode ser adicionado à gasolina. Já o etanol hidratado possui 96% de pureza e destina-se à comercialização nos postos de abastecimento (CNA, 2013). Observa-se um crescente aumento na produção total de etanol de 2005 a 2010, graças a inserção dos veículos *Flex-fuel* no mercado brasileiro em 2003 (Cremonese, et al., 2015). O declínio registrado a partir do ano de 2010 está relacionado com os preços competitivos da gasolina e, conseqüente, na queda de produção de etanol. A partir de 2012 observa-se um contínuo aumento na produção total de etanol, que, segundo o Ministério de Minas e Energia (MME) deve continuar crescendo nos próximos anos (MME, 2015).

No Brasil, o etanol produzido da cana-de-açúcar gera cerca de 8 vezes mais energia do que é necessário para produzi-lo (Urquiaga *et al.*, 2005). Isto significa que na produção de 1 GJ de energia, proveniente do etanol de cana-de-açúcar, são necessários 0,124 GJ de energia para produzi-la.

Em março de 2015, o ministro do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior assinou uma resolução do Conselho Interministerial do Açúcar e Álcool (CIMA) que definiu como sendo 27% o percentual de álcool anidro adicionado à gasolina

(MDIC, 2015). Essa medida levou em consideração toda a logística de distribuição, assim como a existência de etanol suficiente para suprimir a demanda em ascensão. Tal fato demonstra confiança por parte do governo para com a produção brasileira de etanol, sem mencionar a importância da utilização de combustíveis renováveis.

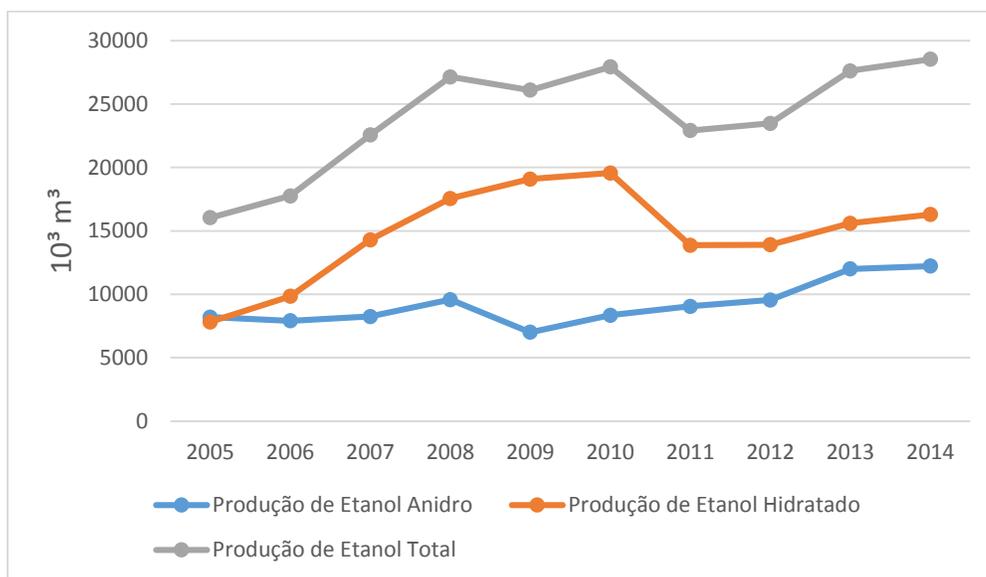


Gráfico 3 - Produção Brasileira de etanol anidro e hidratado – 2005-2014.

Fonte: Adaptado de BEM (2015).

3.2. Biodiesel

De acordo com Cremonez *et al.* (2014), a produção e consumo de biodiesel no Brasil possuem perspectivas de crescimento elevadas, principalmente pela crescente demanda de combustíveis, expansão da frota veicular brasileira e a expectativa de aumentar cada vez mais a adição de biodiesel ao diesel convencional. Diferente dos programas desenvolvidos nos Estados Unidos e União Europeia, o PNPB tem por objetivo utilizar a produção de biodiesel como uma ferramenta de inclusão social de pequenos produtores, condicionando o fornecimento de matéria prima de acordo com o perfil desses produtores (Tavora, 2010).

Segundo o relatório final do Balanço Energético Nacional (BEN) de 2015, o montante de biodiesel produzido no Brasil atingiu 3.419.838 m³ no ano de 2014, o que representa um aumento de mais de 17%, se comparado ao ano anterior. O Gráfico 4

ilustra um crescente aumento no que diz respeito a produção de biodiesel de 2005 até o ano de 2014, confirmando um mercado promissor para esse biocombustível.

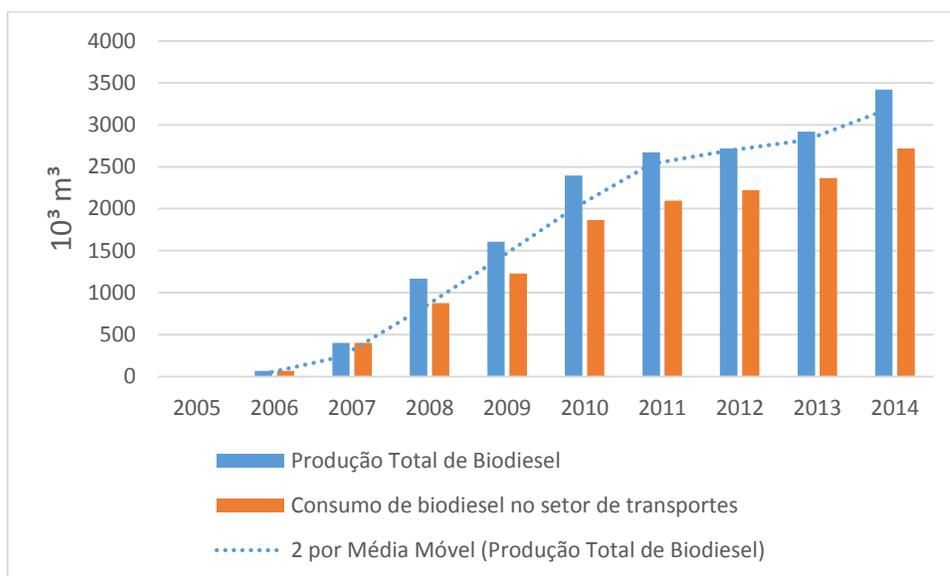


Gráfico 4 - Produção e uso de biodiesel no setor de transportes, 2005-2014.

Fonte: Adaptado de BEN (2015).

Em uma perspectiva de longo prazo, estima-se que a produção brasileira possa aumentar cerca de 260-378% em 2050, tendo por base a produção de aproximadamente 3,4 bilhões de litros em 2014 (EPE, 2014). Ainda de acordo com a nota técnica DEA 13/14 da Empresa de Pesquisa e Energia (EPE), a capacidade instalada de produção de biodiesel no Brasil é de cerca de 8,2 bilhões de litros. Isto significa que a capacidade produtiva pode não acompanhar a previsão de crescimento da produção de biodiesel, explicitando a importância de investimentos neste mercado. O percentual de biodiesel adicionado obrigatoriamente ao diesel convencional cresceu para 7% em novembro de 2014, conforme LEI Nº 13.033, DE 24.9.2014 - DOU 25.9.2014.

4. Produção de etanol

4.1. Matérias primas

O etanol pode ser obtido por meio de moléculas de açúcar, encontradas em vegetais como a cana-de-açúcar, milho, beterraba, batata, trigo e mandioca (Balat et

al., 2008). Existe ainda a possibilidade de produzir etanol por meio de biomassa lignocelulósica, sendo palha de arroz, palha de trigo, palha de milho e bagaço de cana os principais resíduos agrícolas utilizados para a produção do etanol de segunda geração (Sarkar *et al.*, 2012). No entanto, o etanol proveniente de material lignocelulósico não será objeto de estudo nesse trabalho devido ao fato de que já existem muitas variáveis a serem analisadas.

Essas matérias primas podem ainda ser convencionalmente subdivididas em três categorias: (i) matéria prima contendo sacarose; (ii) matéria prima contendo amido; e (iii) biomassa lignocelulósica (Balat, Havva, & Oz, 2008). A cana-de-açúcar faz parte da primeira categoria previamente descrita e é considerada a principal matéria prima para a produção de etanol, tanto na forma de caldo de cana como na forma de melaço. A Tabela 2 explicita um comparativo entre o rendimento e custo de diferentes matérias primas utilizadas para a produção de etanol.

Tabela 2 - Comparativo entre o rendimento e custo de diferentes matérias primas.

Tipo	Rendimento (t/ha/ano)	Taxa de conversão em etanol (L/ton)	Rendimento em etanol (kg/ha/ano)	Custo (\$/m³)
Cana-de-açúcar	70	70	4900	~160
Mandioca	40	150	6000	700
Milho	5	410	2050	250-420
Trigo	4	390	1560	380-480

Fonte: Adaptado de Balat *et al.* (2008).

Embora a mandioca detenha o maior rendimento em etanol por ano, ela também é a fonte mais cara, o que prejudica o seu uso em grande escala (Tabela 2). Em contra partida, a cana-de-açúcar possui o segundo maior rendimento em etanol e também o menor custo operacional, dando ao Brasil uma grande vantagem no que diz respeito a produção de etanol.

O milho e a cana-de-açúcar são as matérias primas mais utilizadas para a produção de etanol pelos dois maiores produtores mundiais: Estados Unidos e Brasil,

respectivamente. Os dois países são responsáveis por aproximadamente 89% de toda a produção de etanol no mundo. A atual produção de etanol é capaz de substituir 3,8 trilhões de barris de petróleo no setor de transportes (Morales *et al.*, 2015).

4.2. Processo produtivo de etanol

É comum que a indústria brasileira adote a configuração elucidada na Figura 1, onde uma destilaria de etanol encontra-se conjugada com uma usina de açúcar. Isto se deve às oscilações do mercado sucroalcooleiro. Sendo assim, a capacidade de produzir tanto etanol quanto açúcar mostra-se vantajosa no que diz respeito à adequação da produção conforme variações da demanda.

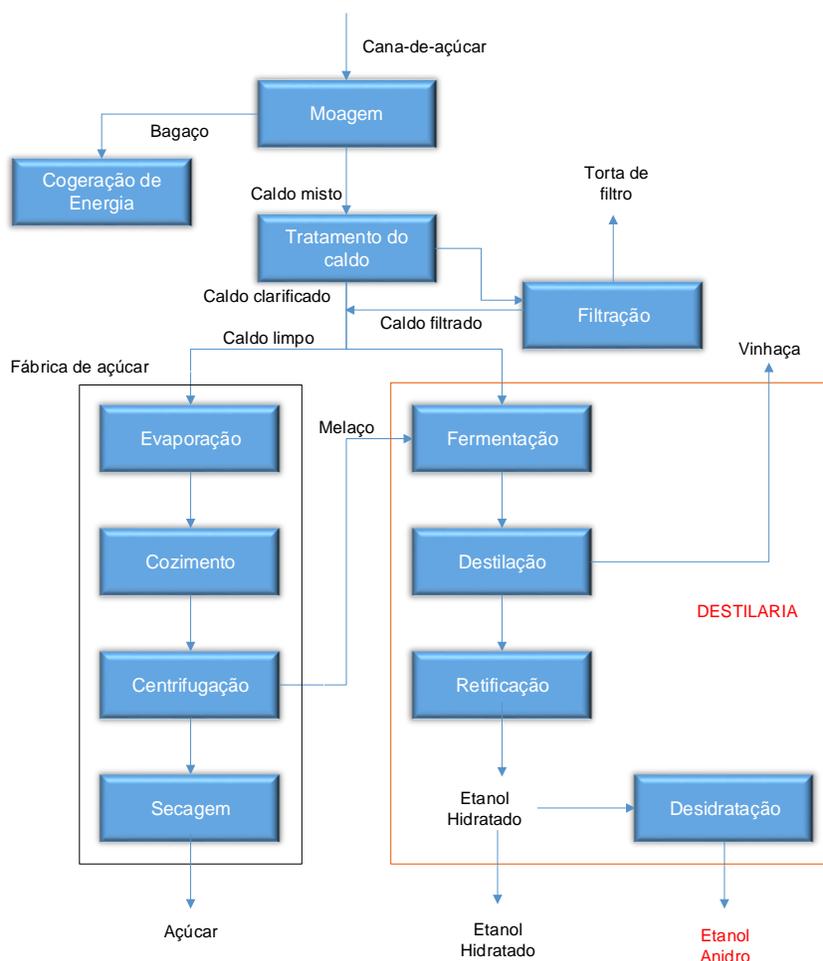


Figura 1 - Fluxograma da produção de etanol e açúcar. Adaptado de (Vilela, 2013).

Tendo em vista o objetivo do presente trabalho e o fato de que a produção de açúcar não atende as necessidades de uma usina de biodiesel, apenas os processos produtivos para a obtenção do etanol serão elucidados. Vale ressaltar também que toda a produção será voltada para a obtenção de etanol anidro, uma vez que o etanol hidratado não pode ser usado na reação de transesterificação devido ao seu teor de água.

4.2.1. Recepção do caldo

Depois de colhida, a cana-de-açúcar chega a usina com impurezas e terra. É importante que esses resíduos sejam removidos, pois eles podem ter efeitos negativos no processo industrial; podendo causar desgaste nos equipamentos, dificultar a filtração do lodo e decantação do caldo (Rodríguez, 2010).

A cana pode ser colhida inteira por meio de corte manual ou pode ser colhida mecanicamente, que gera talos picados. Os processos de limpeza para tais tipos de cortes são, respectivamente: lavagem com água e limpeza a seco utilizando-se de ventiladores ou exaustores (Vilella, 2013).

4.2.2. Preparo do caldo

A cana proveniente do corte e limpeza mecânica é transferida para esteiras que encaminham a cana para o setor de preparo. Neste caminho ela é submetida a picadores e desfibradores. Os picadores são compostos de facas rotativas e tem por objetivo uniformizar o tamanho da cana. Os desfibradores tem a finalidade de finalizar o preparo da cana por meio do rompimento do maior número de células possíveis. Segundo Ramos (2010), para que se tenha êxito na etapa de extração, no mínimo 82% das células precisam estar abertas. A cana desfibrilada é então transportada por uma esteira de borracha com o intuito de que ela possa passar por um eletroímã e, conseqüentemente, retirar qualquer material ferroso ou magnético presente (Ramos, 2010).

4.2.3. Extração do caldo

A técnica de extração comumente utilizada no Brasil é a moagem, que consiste basicamente na extração do caldo por meio de pressão mecânica a partir de rolos à cana desfibrilada. Trata-se de um processo onde a sacarose é separada das fibras

vegetais aplicando-se pressão mecânica sobre as células da cana-de-açúcar. A eficiência de extração de açúcares pode variar entre 94 e 97,5%, sendo a umidade final do bagaço cerca de 50% (Vilela, 2010). Obtêm-se um caldo primário e um caldo misto ao final desta etapa, que são usados para a produção de açúcar e etanol, respectivamente. A Figura 2 exemplifica o processo de recepção, preparo e extração do caldo.

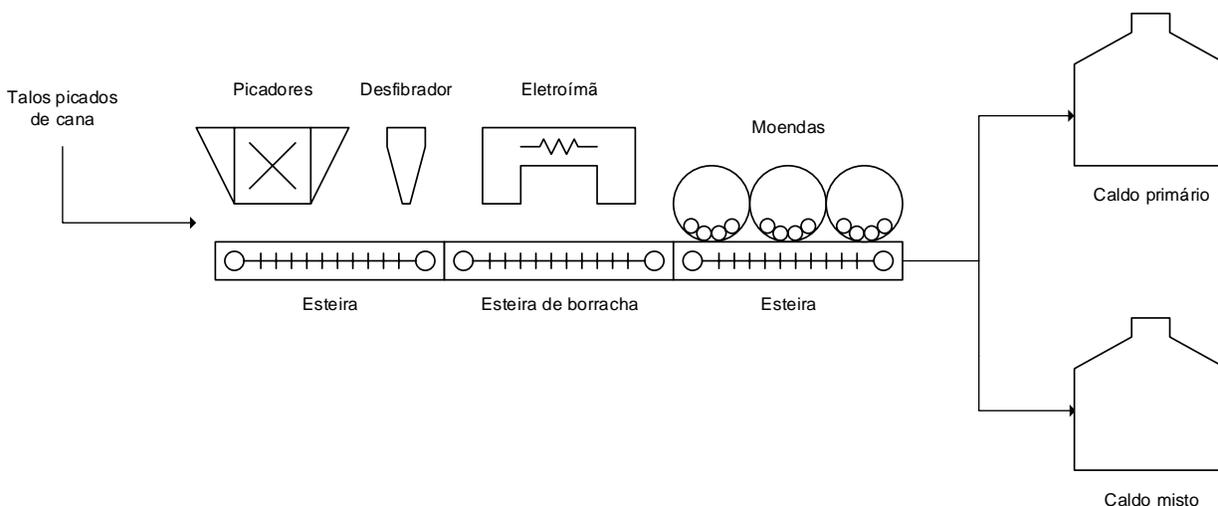


Figura 2 - Processo de recepção, preparo e extração do caldo.

4.2.4. Tratamento do caldo

Depois de extraído, o caldo de cana precisa ser tratado para que as impurezas nele contidas possam ser removidas. O tratamento consiste basicamente na retirada de impurezas como: bagacilho, areia, partículas coloidais, contaminantes e ainda a manutenção de aminoácidos, vitaminas e açúcares. Nesta etapa realiza-se a correção do pH com o intuito de evitar a inversão e decomposição da sacarose, adequando-se o caldo para os tratamentos subsequentes (Vilela, 2010).

Primeiramente o caldo misto passa por uma peneira, livrando-o das maiores impurezas; os bagacilhos. Depois o caldo é pré-aquecido e têm seu pH ajustado para 6 ou mais por meio da adição de NaOH, levando à formação de flocos. A mistura é aquecida até que gases indesejáveis sejam fracionados. Passa-se então por um decantador, restando somente o caldo que logo vai para um clarificador. Na etapa de clarificação são adicionados ácido fosfórico e polímeros para auxiliar o processo de

decantação. Os produtos finais desta etapa são: lodo e caldo clarificado. O lodo entra em um filtro centrífugo onde o caldo resultante volta para o decantador e o que resta na centrífuga, chamado de torta seca, é destinado para a fertilização das plantações de cana (Vilela, 2013).

4.2.5. Fermentação

O caldo clarificado é então misturado ao mel proveniente da fabricação de açúcar, formando o mosto. O mosto segue então para as dornas, onde é misturado com leveduras – fungos do gênero *Saccharomyces cerevisiae* – para posterior fermentação por um período de 8 ou 12 h. Esses fungos convertem a sacarose em etanol e dióxido de carbono (Vilela, 2013). O resultado da fermentação é denominado vinho, que posteriormente passa por uma centrífuga para a separação das leveduras presentes no meio. Essas leveduras recuperadas voltam a fazer parte do processo de fermentação. O vinho sem leveduras segue para a etapa de destilação (Pellegrini, 2009).

4.2.6. Destilação

O teor alcoólico do vinho produzido é de cerca de 9 °GL e, por esse motivo, deve passar por processos de destilação. Ao final desta etapa, uma mistura hidroalcoólica é obtida, com cerca de 92,6 °GL. Este etanol hidratado pode ser estocado e posteriormente vendido para fins energéticos, ou ainda, pode seguir para a etapa de desidratação e consequente obtenção de etanol anidro (Vilela, 2013).

O vinho restante é enviado para uma coluna de tratamento, que tem como produto a flegma com cerca de 50 °GL e a vinhaça – utilizada para fertirrigação, ou seja, uma forma de irrigação com a aplicação de fertilizantes. A flegma é um produto com impurezas obtido a partir desta primeira etapa de tratamento. Este produto segue então para a coluna de retificação, onde o produto deste processo atinge cerca de 96 °GL – etanol hidratado (Pellegrini, 2010). Essa coluna produz ainda o óleo fúsel, que é um resíduo do processo de destilação composto por uma mistura de álcoois como isoamílico, isobutilico, dentre outros.

4.2.7. Desidratação

O etanol hidratado obtido na coluna de retificação necessita ser desidratado para que se obtenha o etanol anidro com 99,7 °GL. Adiciona-se ciclohexano no topo da coluna de desidratação, formando uma mistura ternária azeotrópica (ciclo-hexano, água e álcool), com ponto de ebulição menor que o do etanol anidro. Sendo assim, a mistura ternária é retirada pelo topo e o etanol anidro é retirado pelo fundo.

5. Produção de biodiesel

5.1. Matérias primas

5.1.1. Óleos vegetais e gorduras animais

A matéria prima contribui para a maior parte dos custos na produção de biodiesel, fazendo com que sua escolha dependa da disponibilidade e custo. As matérias primas convencionais e não convencionais foram descritas na Tabela 3. Estão incluídos óleos comestíveis, óleos não comestíveis, óleos silvestres, óleos de cozinha usados e gorduras animais. Os óleos vegetais mais utilizados são o de canola, girassol, colza, caroço de algodão, palma, soja, linhaça, oliva, coco e mamona (Shahid & Jamal, 2011).

Tabela 3 – Matérias primas convencionais e não convencionais.

Matéria-prima convencional		Matéria-prima não convencional
Palma	Soja	Banha de porco
Pequi	Colza	Sebo
Farelo de arroz	Canola	Cama aviária
Gergelim	Babaçu	Óleo de peixe
Girassol	Mamona	Bactéria
Coco	Caroço de algodão	Microalga
Oliva	Linhaça	Fungo
Óleo de cozinha usado	Amendoim	Alga

Fonte: Adaptado de Shahid & Jamal (2011).

A estrutura química das gorduras animais é bastante similar a dos óleos vegetais, pois ambas possuem triacilglicerídeos de ácidos graxos. Todavia, essas estruturas se distinguem no tipo e distribuição desses elementos quando combinados

com o glicerol (Filho, 2010). O alto teor de ácidos graxos saturados em gorduras animais acaba por acarretar propriedades indesejáveis para o biodiesel, como aumento do ponto de névoa e entupimento de filtro a frio. No entanto, o biodiesel obtido por esse tipo de fonte apresenta maior poder calorífico e número de cetano (Lebedevas, et al., 2006).

O óleo de soja tem sua composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico (Tabela 4). Esses ácidos graxos representam mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo de soja. Tal característica não possui muitas variações para grande parte dos óleos comerciais disponíveis no mercado (Neto & Rossi, 2000).

Tabela 4 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Número de carbonos^a	Ácido graxo	Concentração (%)
C12:0	láurico	0,1 (máx.)
C14:0	mirístico	0,2 (máx.)
C16:0	palmítico	9,9 – 12,2
C16:1 (9)	palmitoléico	traços – 0,2
C18:0	esteárico	3 – 5,4
C18:1 (9)	oleico	17,7 – 26
C18:2 (9,12)	linoleico	49,7 – 56,9
C18:3 (9,12,15)	linolênico	5,5 – 9,5
C20:0	araquídico	0,2 – 0,5
C20:1 (5)	gadoléico	0,1 – 0,3
C22:0	behênico	0,3 – 0,7
C22:1	erúcico	0,3 (máx.)
C24:0	lignocérico	0,4 (máx.)

^aNúmero de átomos de carbono:duplas ligações, o número entre parênteses identifica a posição do átomo de carbono da dupla ligação.

Fonte: (Neto & Rossi, 2000).

Atualmente, a Alemanha, os Estados Unidos e o Brasil são os principais produtores de biodiesel no cenário mundial. No contexto brasileiro, das duas matérias

primas mais utilizadas para a produção desse biocombustível se destaca a soja seguida do sebo bovino, com 69,2% e 17%, respectivamente (EPE, 2015).

De acordo com Gazzoni *et al.* (2005), o balanço energético para a produção de biodiesel a partir da soja é de 1:3,95 – ou seja, para cada unidade de energia que entra no sistema, são produzidas 3,95 unidades de energia. Considerando a utilização da torta, a soja apresenta um bom desempenho energético, por apresentar grande produtividade. Porém, analisando apenas a obtenção do óleo, o balanço energético é de 1:1,3 – o que ainda se mostra vantajoso uma vez que o balanço continua positivo (Gazzoni).

5.1.2. Álcool

Vários álcoois de cadeia química curta podem ser utilizados para a reação de transesterificação, tais como: metanol, etanol, propanol e butanol (Shahid & Jamal, 2011). O metanol é frequentemente utilizado por ser relativamente mais barato que outros álcoois e por ser também mais facilmente recuperado do que os demais.

O metanol e o etanol são os álcoois mais utilizados para a produção de biodiesel. O metanol é obtido quase que em sua totalidade por fontes minerais (Borugada & Goud, 2012). As principais vantagens deste álcool sobre o etanol estão relacionadas à sua maior reatividade, por possuir uma cadeia química mais curta, e ao fato do maquinário importado das usinas brasileiras estar mais adaptado ao seu uso. Acredita-se que cerca de 95% do biodiesel produzido no Brasil utiliza a rota metílica (BiodieselBr, 2015).

O etanol tem sido reportado na literatura para a produção de biodiesel em escalas laboratoriais, uma vez que sua utilização em grande escala pela indústria ainda não está bem fundamentada (Cremonez *et al.*, 2015). Além disso, a transesterificação etílica é mais complexa do que a metílica devido ao aumento da cadeia carbônica do álcool (Filho, 2010).

5.1.3. Catalisadores

O processo de transesterificação ocorre na presença de catalisadores, tanto ácidos quanto básicos. A escolha da rota catalítica depende do tipo de matéria prima a ser utilizada no meio reacional. Os catalisadores são utilizados para acelerar a

velocidade de reação e para obter produtos de melhor qualidade (Shahid & Jamal, 2011). A catálise enzimática, por exemplo, apresenta menor sensibilidade a presença de água e certa facilidade de separação do biodiesel. No entanto, essa rota ainda encontra-se em estudo no Brasil, visto que os rendimentos obtidos não são satisfatórios (Filho, 2010).

5.1.3.1. Catálise alcalina

Os catalisadores básicos são normalmente mais utilizados na produção de biodiesel por aumentar a velocidade de reação, o que implica no uso de menores temperaturas e tempo reacional. Um importante fator para a utilização de catálise alcalina é o teor de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima, que tem que ser inferior a 0,5%. A formação de sabão pode ocorrer de duas maneiras: pela neutralização de ácidos graxos livres e pela hidrólise de triacilglicerídeos (Shahid & Jamal, 2011). Normalmente, o rendimento da reação é reduzido pela formação de emulsões causada pela produção de sabão, de modo que a catálise alcalina requer matérias primas com alto teor de pureza (Filho, 2010).

5.1.3.2. Catálise ácida

Diferente da catálise alcalina, a catálise ácida normalmente requer condições reacionais mais severas, apresentando também rendimentos por vezes inferiores. A presença de resíduos ácidos no biodiesel pode acarretar problemas no que diz respeito a corrosão do motor, assim como a degradação de ésteres graxos insaturados (Cremonoz *et al.*, 2015).

No entanto, a rota catalítica ácida tem como vantagem a possibilidade de esterificar os ácidos graxos livres, sem que ocorra a formação de sabão. Tal fato pode aumentar o rendimento além de facilitar a purificação das fases rica em ésteres e rica em glicerina. Os ácidos minerais convencionais podem ser usados como catalisadores ácidos de Brønsted homogêneos (Filho, 2010).

5.2. A reação de transesterificação

A técnica mais comum de obtenção de biodiesel é denominada transesterificação. Este processo consiste basicamente na reação de um triacilglicerídeo com um álcool, na presença de um catalisador, para produzir alquil

ésteres de ácidos graxos e glicerina como coproduto (Caballero & Guirardello, 2015). A transesterificação possui três reações consecutivas e reversíveis; conversão de triacilglicerídeos em diacilglicerídeos, diacilglicerídeos em monoacilglicerídeos e monoacilglicerídeos em monoésteres e glicerol (Chouhan & Sarma, 2011). Tal processo está ilustrado na Figura 3 de forma simplificada.



Figura 3 - Reação química estequiométrica de transesterificação. Adaptado de (Shahid & Jamal, 2011).

Muito embora a equação requeira três mols de álcool para cada mol de triacilglicerídeo, a reversibilidade das reações previamente descritas torna necessária a utilização de álcool em excesso para promover um aumento no rendimento reacional. O coproduto da reação, glicerol, é também um produto útil para indústria, sendo usado para o preparo de ração animal, matéria prima para processos fermentativos, polímeros, surfactantes, fármacos e lubrificantes (Chouhan & Sarma, 2011). A rota tecnológica comumente utilizada em produções de grande escala utiliza o metanol, óleo vegetal refinado e catálise básica homogênea (Oliveira *et al.*, 2008).

5.3. Especificações do biodiesel

Para que um combustível seja inserido de maneira adequada no mercado é fundamental que uma série de especificações sejam levadas em consideração. Existe ainda a necessidade de compatibilizar interesses entre produtores agrícolas, produtores de combustíveis, fabricante de motores veiculares, órgãos governamentais e ambientais, levando ainda em consideração limitações tecnológicas e econômicas.

A comercialização do biodiesel brasileiro por diversos agentes autorizados é regida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), mais especificamente pela RESOLUÇÃO ANP N° 7 (2008) e RESOLUÇÃO ANP N°45 (2014). A tabela com todas as especificações do biodiesel está disposta no Anexo VI deste trabalho.

Para elaborar as normas do biodiesel no Brasil, a ANP se baseou nas normas europeias e americanas, DIN 14214 e ASTM D-6751, respectivamente. Cabe enfatizar que tais normas estão voltadas para a produção internacional com óleo de girassol e canola (Filho, 2010). Sendo assim, o biodiesel brasileiro detém características distintas, uma vez que as matérias primas utilizadas são, em sua maioria, soja e sebo bovino.

6. Apresentação do problema

É indiscutível na literatura a necessidade do desenvolvimento de biocombustíveis que possam ser alternativas para as atuais fontes de energia derivadas do petróleo. As incertezas relacionadas a dependência de mercados geopoliticamente instáveis, sem mencionar questões ambientais e de finitude de suas reservas, fazem com que a inserção de biocombustíveis na matriz energética mundial ganhe considerável destaque na atualidade.

O Brasil possui um enorme potencial para liderar a produção de biocombustíveis no cenário mundial, haja vista a disponibilidade de recursos naturais do país. No entanto, ainda há muito investimento a ser feito nesse setor, uma vez que a demanda energética mostra-se ascendente ano após ano. Segundo dados do Balanço Energético Nacional de 2015, o setor de transportes consumiu cerca de 41% de toda a energia secundária produzida no Brasil em 2014. O Gráfico 5 mostra a contribuição de cada combustível no setor de transportes brasileiro no mesmo ano. As maiores contribuições foram do óleo diesel (45,2%), gasolina (29,8%) e etanol (15,1%).

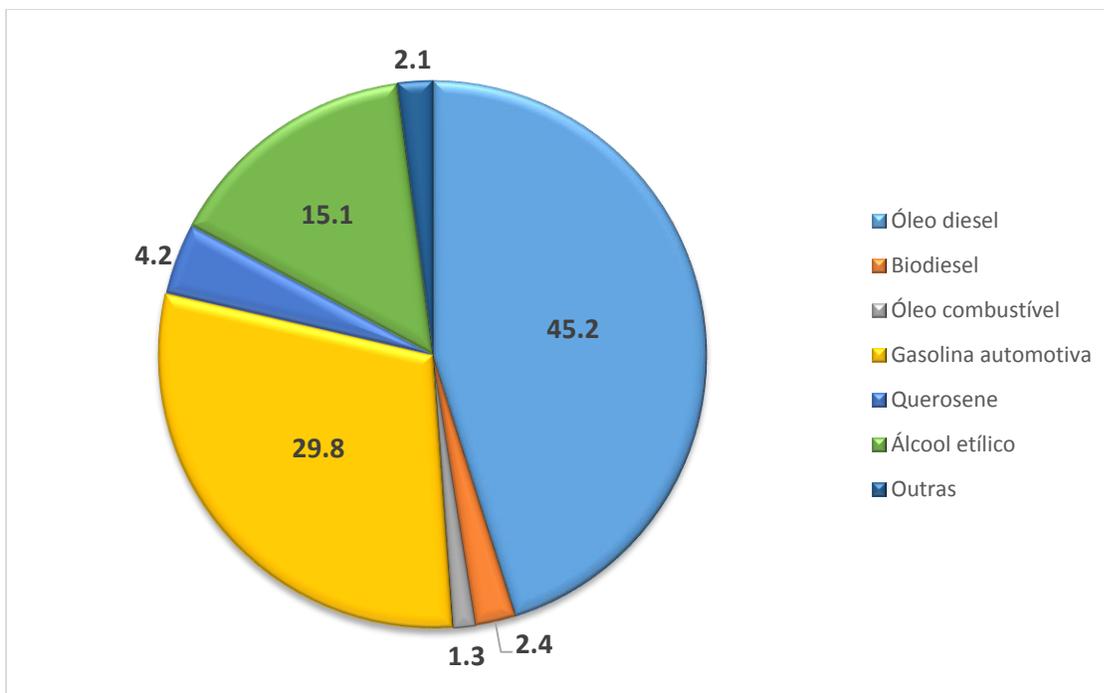


Gráfico 5 - Contribuição de cada combustível no setor de transportes.

Fonte: Adaptado de BEM (2015).

A grande demanda por diesel mineral representa um grande problema do ponto de vista ambiental. Os veículos que utilizam diesel como combustível, em sua maioria veículos pesados, são bastante ineficientes e emitem elevado teor de gases de efeito estufa (GEE). A Tabela 5 confirma o fato de que veículos do ciclo diesel tem um baixo rendimento de quilometragem por litro (MMA, 2011).

Tabela 5 - Valores médios de quilometragem por litro para veículos do ciclo Diesel.

Categoria	Quilometragem por litro (km/L_{diesel})	Consumo específico de diesel ($L_{diesel}/100\text{ km}$)
Caminhões Leves	7,61	13,14
Caminhões Médios	5,56	18,00
Caminhões Pesados	3,17	31,50
Ônibus Urbanos	2,30	43,50
Ônibus Rodoviários	3,03	33,00

Fonte: Adaptado de MMA (2011).

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2011), caminhões pesados, médios e ônibus urbanos são responsáveis pelo maior consumo nacional de diesel no transporte rodoviário. Esse elevado consumo de diesel acaba por acarretar elevados níveis de GEE. O Gráfico 6 mostra a contribuição de cada combustível nas emissões de CO₂ (a), NO_x (b) e material particulado (c) no ano de 2009 e a previsão para 2020.

É possível observar que o uso do óleo diesel é responsável pela emissão de boa parte do CO₂ para a atmosfera, cerca de 53% em 2009, seguido da gasolina e etanol hidratado, com contribuições de 26% e 12%, respectivamente. No que diz respeito aos óxidos de nitrogênio, o diesel foi responsável por 88% das emissões de NO_x e a gasolina obteve pequena contribuição, de cerca de 8%, no ano de 2009. Quase que a totalidade de emissões de material particulado foi causada pelo uso de óleo diesel no mesmo ano.

Diante de todos esses dados, é quase que irrefutável que a utilização de diesel causa severos danos ao meio ambiente, dadas as condições de uso do mesmo. Isto mostra a urgência na busca por um combustível alternativo ao diesel mineral, haja vista sua elevada demanda e importância no setor de transportes, além de consideráveis impactos ambientais.

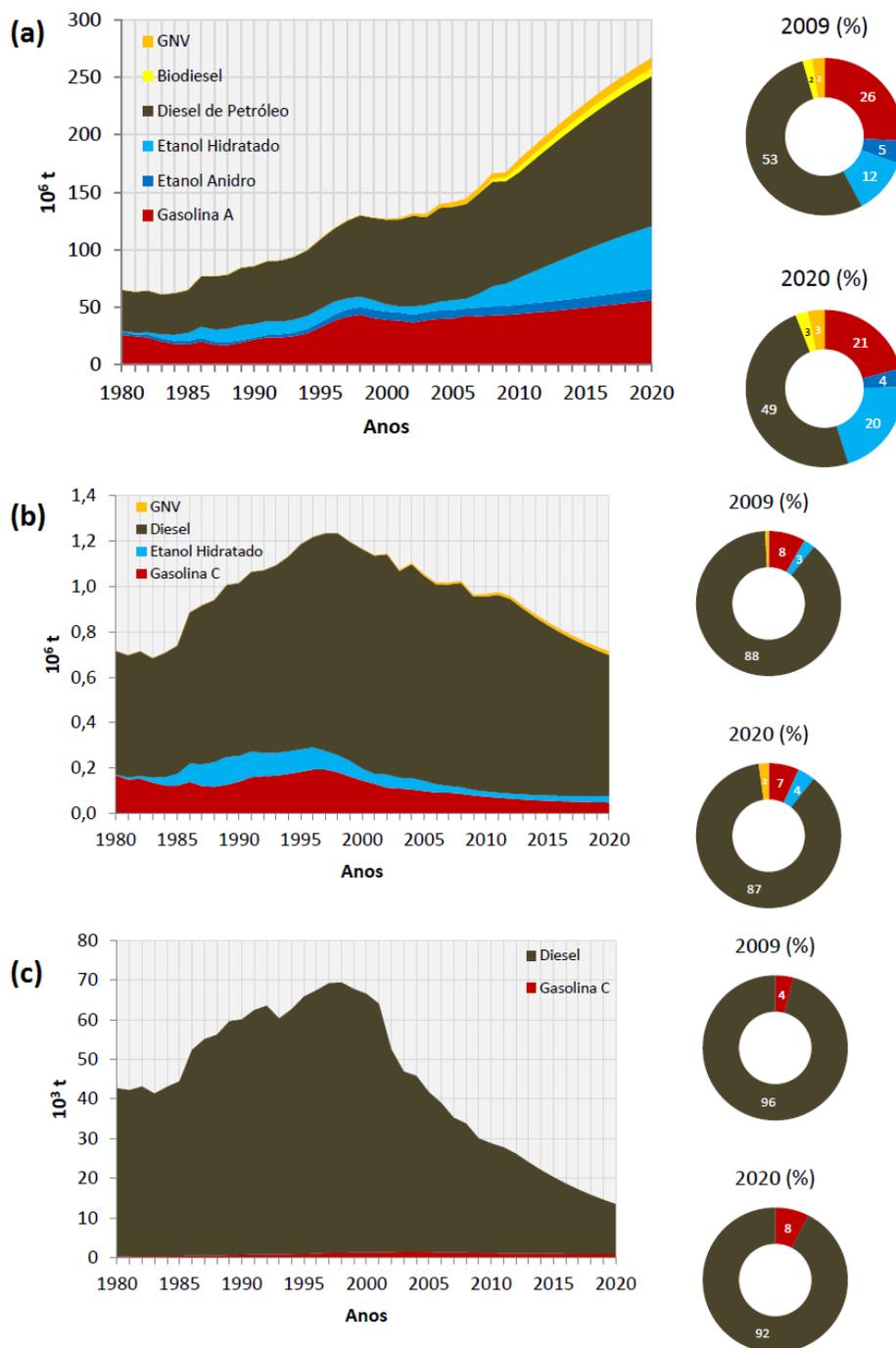


Gráfico 6 - Emissões de CO₂ (a), NO_x (b) e material particulado (c) por tipo de combustível. Fonte: (MMA, 2011).

A participação do biodiesel como alternativa energética na matriz do setor de transportes ainda é muito reduzida, tendo em vista o potencial desse biocombustível.

Muito embora a ANP não determine a rota tecnológica a ser seguida para a produção de biodiesel, tal tecnologia está bem estabelecida no mercado brasileiro. Sendo assim, traçar novas rotas não convencionais pode ser bastante útil no que diz respeito a diversificação de matérias primas e processos de obtenção do biodiesel, aumentando as chances de que esse biocombustível tenha uma maior participação na matriz energética do país.

6.1. Definição do escopo

Como explicitado anteriormente, o objetivo do presente trabalho é avaliar a viabilidade econômica da integração de usinas de etanol e biodiesel utilizando-se da catálise heterogênea como rota catalítica. Pretende-se avaliar a produção de biodiesel utilizando o óleo de soja comercial, em um primeiro momento. Os dados referentes aos catalisadores heterogêneos serão obtidos da literatura e de experimentos laboratoriais.

A usina de etanol utilizará cana-de-açúcar como insumo para a produção de etanol anidro e hidratado. O primeiro será destinado a usina de biodiesel, e o segundo será comercializado, quando em excesso. O bagaço de cana produzido ao longo do processo terá como fim a cogeração de energia elétrica, eliminando a possibilidade de produção de etanol de segunda geração. Todo o diagrama de processos referente à produção de etanol foi baseado nas etapas previamente descritas no item 4.2 deste trabalho.

É válido salientar que o produto final de interesse é o biodiesel etílico, sendo os demais produtos considerados como coprodutos do processo. Sendo assim, este trabalho focalizará nos processos da usina de biodiesel, fazendo pequenas alterações nos processos referentes à usina de etanol quando necessário. Os coprodutos produzidos por ambas as usinas entrarão no balanço energético final do processo, uma vez que estes não são resíduos e possuem valor comercial/energético agregado.

6.2. Importância da rota etílica

Atualmente, a tecnologia de produção de biodiesel por meio da rota metílica é totalmente dominada pela indústria. No entanto, vale ressaltar que a elevada toxicidade do metanol pode acarretar danos à saúde, sendo capaz de causar até cegueira e câncer (Lima, 2005).

Apesar de algumas desvantagens e, conseqüentemente, menor aplicação nas reações de transesterificação, o etanol possui vários benefícios. Diferente do metanol, o preço do etanol não depende das variações oscilantes do petróleo, sem mencionar o fato de que o Brasil não é autossuficiente na produção de metanol, tendo assim que importá-lo (Lima, 2005). Além disso, o etanol é produzido a partir de fontes renováveis de energia, é biodegradável e não tóxico (Sarkar *et al.*, 2012).

Sob um ponto de vista estratégico, o etanol proveniente da cana-de-açúcar tem sua produção bem fundamentada no Brasil, uma vez que o país detém elevada disponibilidade de áreas para o cultivo de matérias primas para a produção de biodiesel e etanol.

O maior desafio ao se utilizar a rota etílica está relacionado ao maior consumo de energia desse insumo no processo reacional. Diante desse fato, a competitividade do etanol para a produção de biodiesel teria sua viabilidade aumentada para usinas com sua própria produção de álcool. É importante enfatizar também a questão do “marketing verde”, uma vez que o biodiesel etílico pode ser considerado um bicomustível totalmente renovável.

6.3. Importância da rota catalítica heterogênea

Os catalisadores aparecem na indústria como uma variedade de bases fortes homogêneas, como NaOH e KOH, com pequenas diferenças na conversão de triacilglicerídeos (Atadashi *et al.*, 2013). A catálise homogênea mostra um bom rendimento na reação de transesterificação quando o teor de ácido graxo livre (AGL) é menor que 0,5% em massa (Borugada & Goud, 2012). A aplicação dessa rota catalítica também possui outras desvantagens, tais como elevados gastos com a neutralização do catalisador homogêneo na mistura reacional, a geração de grandes quantidades de água residual utilizada nos processos de lavagem e a formação de produtos não desejados na presença de AGLs (Borugada & Goud, 2012).

Embora a utilização de catalisadores heterogêneos não tenha seu uso disseminado para a produção de biodiesel, a literatura reporta a viabilidade desse tipo de rota catalítica para superar as desvantagens apresentadas pela catálise homogênea (Atadashi *et al.*, 2013). Segundo Borugada & Goud (2012), catalisadores heterogêneos

são promissores na reação de transesterificação tanto de óleos vegetais como de gorduras animais com teor de AGLs superior a 1% em massa.

Essa rota catalítica ainda evita reações indesejadas de saponificação e facilita a separação do catalisador dos demais produtos reacionais. O glicerol produzido via catálise heterogênea possui grau de pureza de aproximadamente 98%, enquanto que o processo via catálise homogênea produz um grau de pureza de cerca de 80% (Atadashi *et al.*, 2013). Além de todos esses benefícios, esse tipo de catálise pode ser empregado em processos contínuos de produção, no qual o catalisador é regenerado e posteriormente reutilizado (Feng *et al.*, 2010). Catalisadores heterogêneos são ambientalmente corretos sob esse aspecto de reutilização, fazendo com que essa rota seja uma alternativa interessante à catálise homogênea (Borugada & Goud, 2012).

7. Solução proposta

Como abordagem de integração, propõe-se que a planta de produção de biodiesel seja adjacente a usina de etanol, que a abastece com parte da demanda por serviços e utilidades. O etanol anidro produzido na usina de etanol seria utilizado na planta de biodiesel, que tem como produtos finais o biodiesel etílico e glicerina. O excesso de etanol proveniente da separação da fase rica em glicerina flui de volta para a destilaria com intuito de ser desidratado, reaproveitando assim tal unidade da usina de etanol. É válido ressaltar que o etanol hidratado não poderia ser utilizado na etapa de transesterificação, uma vez que a presença de água no processo pode acarretar desvio para rotas reacionais que não sejam de interesse. O fluxograma representado na Figura 4 é uma abordagem simplificada da proposta em questão.

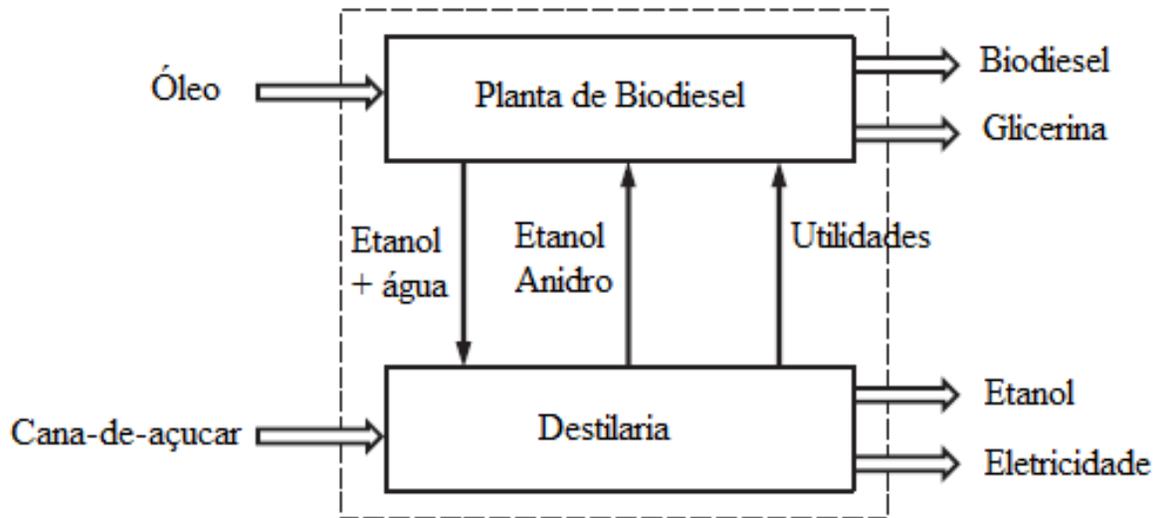


Figura 4 - Representação esquemática da integração entre uma planta de produção de biodiesel e uma de etanol. Fonte: Elaboração própria.

7.1. Planta de integração

7.1.1. Usina de etanol

A proposta de abordagem para a parte referente à usina de etanol está em concordância com os processos descritos no item 4.2 deste trabalho, uma vez que não foram necessárias mudanças significativas para que esta usina possa atender a demanda de etanol requerida pela usina de biodiesel. A única diferença para com as usinas brasileiras convencionais seria o fato de que a produção estaria voltada para o etanol anidro, já que o açúcar e etanol hidratado não atendem à demanda de matéria prima para a produção de biodiesel.

A Figura 5 ilustra o resultado obtido por meio de toda a revisão bibliográfica referente aos processos utilizados para a produção de etanol em uma usina que utiliza cana-de-açúcar como matéria prima.

relatório de “Tecnologia para a Produção de Biodiesel” – *Biodiesel Production Technology* – emitido pelo Laboratório Nacional de Energias Renováveis dos Estados Unidos (2004). O resultado final da planta de integração está disponível no Anexo I.

7.1.2.1. Bombeamento

Bombas rotativas centrífugas e volumétricas são geralmente utilizadas em plantas de produção de biodiesel: a primeira é utilizada na ausência de emulsões e a segunda especialmente para a transferência de líquidos viscosos ou quando é necessário um cuidadoso controle de fluxo. Para a planta em questão, bombas volumétricas serão utilizadas para fornecer os reagentes para os reatores. Nas unidades de destilação em *flash*, bombas mecânicas a vácuo serão adotadas.

7.1.2.2. Reator de transesterificação

Os parâmetros mais importantes a serem considerados em um reator são a taxa de conversão de um determinado reagente e a seletividade da reação para os produtos desejados. As principais variáveis que controlam a taxa de conversão e seletividade na transesterificação são a temperatura, tempo de residência e taxa de agitação. Os dois principais tipos de reatores químicos, utilizados em plantas de larga escala, são os reatores em batelada (RB) e os reatores contínuos (RC).

Para a planta em questão, serão utilizados reatores contínuos. Esse tipo de reator é utilizado quando altas taxas de produção são requeridas, uma vez que existe continuidade na entrada de insumos e saída de produtos. Dois reatores serão utilizados em um modelo cascata. O primeiro reator irá armazenar todo o óleo e cerca de 80% do volume de álcool e catalisador a serem utilizados na reação de transesterificação.

É válido ressaltar que como produto do primeiro reator, tem-se a fase rica em glicerina (RG) e a fase rica em ésteres (RE). Tais fases são devidamente separadas com o intuito de aumentar o grau de conversão da reação para o máximo possível, uma vez que a fase RG atua como inibidor no sistema. O segundo reator será capaz de armazenar toda a fase RE, proveniente do primeiro reator, 20% de álcool e o catalisador.

7.1.2.3. Separação da fase rica em ésteres da fase rica em glicerina

Os produtos gerados pela transesterificação podem formar emulsões, especialmente quando em contato com água. Sendo assim, logo após a reação ocorre a separação da fase RE da fase RG. Quanto mais próximo do neutro for o pH da mistura, mais rapidamente ocorrerá a coalescência da fase RG. O excesso de etanol tende a agir como um solvente, retardando o processo de separação. No entanto, ele não é retirado do fluxo de produto (antes da separação entre as fases RE e RG) para evitar a reversibilidade da reação de transesterificação.

Se a catálise homogênea estivesse sendo empregada no processo, cada fase (RG) e (RE) passaria por um processo de neutralização. No entanto, com o uso da catálise heterogênea esta etapa do processo torna-se desnecessária, visto que o catalisador não se encontra homogeneizado no produto gerado e, conseqüentemente, não altera o seu pH de forma efetiva.

7.1.2.4. Recuperação do catalisador e do excesso de etanol

No processo de separação entre as fases RG e RE espera-se que o catalisador heterogêneo fique contido na fase RG. Sendo assim, é necessário separar o catalisador da fase RG. Este catalisador recuperado será aquecido e, posteriormente, reutilizado no processo de transesterificação. Depois de separada da fase RG, a fase RE entra no processo de separação do etanol onde, por diferença de temperatura, as frações mais leve saem pelo topo e a fração mais pesada pela base.

7.1.2.5. Processo de lavagem

O biodiesel obtido no processo anterior é encaminhado para o processo de lavagem. Utilizando-se de catalisadores heterogêneos, não existe a necessidade de alteração do pH da água de lavagem. A água utilizada nesta etapa está a 50-60 °C.

Utilizando-se de catalisadores homogêneos básicos, comumente aplicados pela indústria, a água de lavagem deve ter um pH levemente acidificado para remover qualquer sabão que ainda tenha sido formado durante a reação e para neutralizar contaminantes presentes no meio, como o próprio catalisador e ácidos graxos livres.

7.1.2.6. Processo de secagem

Evaporadores a vácuo são comumente utilizados em processos de larga escala para desidratar o biodiesel. Estes sistemas operam em baixas pressões para permitir que a água evapore em temperaturas abaixo de 100 °C. Em escala laboratorial, é comum a utilização de sulfato de magnésio ou peneira molecular como agente secante do biodiesel. Sendo assim, o uso de tais evaporadores mostra-se coerente para a proposta em questão.

7.1.2.7. Separação do álcool da fase RG

Depois de separar os ácidos graxos livres, o etanol pode ser removido da fase RG por meio de destiladores *flash*. A mistura líquida é aquecida, onde o líquido aquecido é enviado pela parte de baixo para um tanque. Considerando o fato de que o catalisador não está presente na fase RG, a glicerina obtida nesta etapa de separação apresenta elevado grau de pureza. Isto é uma grande vantagem da catalise heterogênea, uma vez que com a utilização da rota catalítica homogênea a glicerina obtida ainda teria que ser destilada para atingir grau de pureza entre 95 e 97%.

7.1.2.8. Reutilização do etanol recuperado

O etanol removido dos fluxos RG e RE tende a coletar toda a água que possa estar presente ao longo do processo. Esta água deve ser removida antes que o etanol possa ser reciclado ao processo. Sob o ponto de vista da integração, a coluna de desidratação presente na usina de etanol pode ser reutilizada para desidratar o etanol recuperado nesta etapa do processo.

8. Factibilidade prática do uso de catálise heterogênea e etanol

Todo o levantamento teórico previamente explicitado neste trabalho indica que o uso das rotas alcoólica e catalítica propostas são vantajosas sob diversos aspectos. No entanto, é preciso apresentar factibilidade prática para que se comprove de forma efetiva a viabilidade do uso de tais rotas. Sendo assim, serão apresentados os resultados obtidos por meio da aplicação de três catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel via rota etílica. São eles o tris-dodecilsulfato de cério(III) (Ce(DS)₃), a zeólita Y ultraestável impregnada com cério (Ce/HUSY) e o óxido de magnésio impregnado com fluoreto de potássio (KF/MgO). A Tabela 6 mostra os

resultados obtidos com esses catalisadores na transesterificação do óleo de soja. Todos os catalisadores foram sintetizados e testados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília (LabCat/UnB) em estudos anteriores, dos quais fiz parte como aluna de iniciação científica.

Tabela 6 - Resultados obtidos por meio da aplicação de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel.

Catalisador	Conversão (%)	Fonte
Ce[DS] ₃	98	(Ghesti, 2009)
Ce/HUSY	100	(Ghesti, <i>et al.</i> , 2007)
KF/MgO	99,8	(Oliveira, 2012)

Uma das principais vantagens da catálise heterogênea consiste na possibilidade de reutilização desses catalisadores em mais de um ciclo reacional. Nesse contexto, o KF/MgO apresentou os melhores resultados, sendo este testado em 3 ciclos reacionais para a avaliação de perdas e rendimento em ésteres. Os ciclos 1, 2 e 3 obtiveram 99,8%, 98,5% e 98,6% em teor de ésteres, respectivamente. As perdas entre cada ciclo foram correspondentes a cerca de 7% em massa de catalisador, as quais podem ser em parte justificadas por perdas relacionadas a retirada dos sólidos das vidrarias e demais materiais utilizados.

Existem ainda outros tipos de catalisadores heterogêneos reportados na literatura, conforme elucidado na Tabela 7. É possível observar que as temperaturas podem variar desde 60 até 300°C e a razão entre óleo e álcool normalmente é bastante elevada. Além disso, a maioria dos catalisadores heterogêneos descritos na literatura fazem uso da rota metálica para a produção de biodiesel.

Comparando os resultados reportados na literatura com os obtidos experimentalmente pelo grupo de pesquisa LabCat, é possível afirmar que o catalisador KF/MgO obteve excelentes resultados. Tal fato pode ser justificado pelo emprego de uma razão molar de álcool:óleo de 6:1, período reacional correspondente a 2 h e temperatura de 80 °C. O percentual de 5% em massa de catalisador empregado

também foi satisfatório, considerando a possibilidade de reutilização deste e pequenas perdas durante o processo.

Tabela 7 – Resultados reportados na literatura para a utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel.

Catalisador	Condições Reacionais					Referencia
	T ^a (°C)	Razão molar ^a	t ^c (min)	Quant. de Catal. ^d (%)	C ^e (%)	
Al/Mg hirotalcita	100	60:1	180	10	<80	(Serio, <i>et al.</i> , 2006)
KNO ₃ /Al ₂ O ₃	70	12:1	420	6	87	(Vyas, <i>et al.</i> , 2009)
MgO	-	12:1	60	0,5	92	(Di Serio, <i>et al.</i> , 2008)
CaO	70	9:1	150	1,5	93	(Huaping, <i>et al.</i> , 2006)
SnO	65	12:1	30	3	90	(Liu, <i>et al.</i> , 2008)
CaO casca de ovo	60	18:1	60	10	97	(Krasae, <i>et al.</i> , 2010)
CaO dolomita	65	15:1	180	10	99	(Wiwatnimit, <i>et al.</i> , 2007)
SrO	65	12:1	30	3	>95	(Liu, <i>et al.</i> , 2007)
Nano MgO	260	36:1	10	3	99	(Liang, <i>et al.</i> , 2009)
NaNO ₃ /CaO	60	6:1	180	5	100	(MacLeod, <i>et al.</i> , 2008)
KOH/MgO	60	6:1	480	3	99	(Ilgen & Akin, 2009)

^aTemperatura de reação. ^bRazão molar álcool:óleo. ^cTempo de reação. ^dQuantidade de catalisador em porcentagem da massa do substrato. ^eConversão.

9. Custos relacionados a proposta

Dado que a planta de processos relacionada à produção de etanol não se difere da planta amplamente utilizada na indústria, o foco no que diz respeito aos custos de maquinário e demais equipamentos será direcionado para a planta de processos para a produção de biodiesel. O intuito consiste em explicitar os custos envolvidos em uma planta convencional, via catálise homogênea/metanol, e uma que utilize etanol e catálise heterogênea como rota catalítica. Deste modo, será possível comparar tais valores e discutir sobre a viabilidade da rota proposta neste trabalho.

É válido ressaltar que, por se tratar de uma proposta aparentemente nova na literatura, dados relacionados a essa temática são extremamente escassos. Poucos autores discutem o uso de catálise heterogênea e etanol para a produção de biodiesel de maneira conjunta. Além disso, essa abordagem industrial não foi encontrada na literatura nacional e internacional até o presente momento. Tais fatores fazem com que

se tenha cautela na correlação dos dados encontrados na literatura para a adequação da proposta de integração.

Como esse tipo de integração ainda não está em uso no Brasil, não foi possível obter dados econômicos úteis de empresas nacionais atuantes no mercado. Foram contatadas mais de 10 empresas que atuam no ramo de produção de biodiesel, dentre elas a Granol, Caramuru, Oleoplan e Bsbios. Cinco delas responderam ao contato e apenas uma passou poucas informações relacionadas a custos de implementação da planta, sendo que as demais alegaram não poder fornecer nenhum tipo de informação.

Diante da impossibilidade de se obter dados econômicos úteis em âmbito nacional, buscou-se empresas internacionais que fazem uso desse tipo de tecnologia de produção. No entanto, não foi possível encontrar empresas que utilizem essa ideia de integração de usinas de etanol e biodiesel, nem tão poucas informações detalhadas sobre custos envolvidos na construção de uma planta de integração desse porte. Os autores Zhang *et al.* (2003) reportam custos relacionados a uma planta de processos convencional. Sendo assim, devido a aparente inexistência de dados acerca dessa temática, este foi o único trabalho considerado para estimar parte dos custos da planta proposta.

Para que se possa fazer uma análise econômica de qualquer planta de processos, dá-se a necessidade de realizar algumas considerações no que diz respeito à capacidade produtiva da planta, insumos a serem utilizados, dentre outras considerações. A planta de processos utilizando catálise convencional/metanol foi considerada com uma capacidade de 8000 toneladas por ano (Zhang, *et al.*, 2003).

As horas de operação efetiva da planta foram consideradas como sendo de 8000 h/ano, por se tratar de um processo contínuo. Óleo de soja livre de impurezas assim como óxido de magnésio impregnado com fluoreto de potássio (razão de 50/50 em massa) serão utilizados como matéria prima na planta de processos proposta. Todos os preços relacionados aos insumos e tratamento de resíduos estão dispostos em dólares na Tabela 8.

Tabela 8 – Custo dos insumos e tratamento de resíduos envolvidos no processo de obtenção de biodiesel.

Item	Especificação	Preço (US\$/ton)	Fonte
Produtos Químicos			
Biodiesel		1020	(BiofuelsDigest, 2016)
Glicerina	>95% (m/m)	220	(Biomercado, 2016)
	<85% (m/m)	105	(Biomercado, 2016)
Metanol	>99% (m/m)	0,9 US\$/gal	(Methanex, 2016)
Etanol	Anidro	1,74 US\$/gal	(Nova Cana, 2016)
Ácido Fosfórico	>85% (m/m)	680	(Mahaco, 2016)
Hidróxido de Sódio		400	(Qshi Industry, 2016)
Óleo de soja		865	(Biomercado, 2016)
Óxido de magnésio	>97% (m/m)	310	(Xiamen, 2016)
Fluoreto de potássio	>99,3% (m/m)	3000	(Qshi Industry, 2016)
Tratamento dos resíduos			
Líquido	Perigoso	150	(Zhang, <i>et al.</i> , 2003)
Sólido		37	(Zhang, <i>et al.</i> , 2003)

Além de custos relacionados aos insumos e tratamento dos resíduos do processo, é importante dimensionar os equipamentos a serem aplicados assim como os custos envolvidos com cada um deles. Zhang *et al.* (2003) descreveram os custos dos equipamentos envolvidos em uma planta de produção de biodiesel via rota convencional. Tais dados serão levados em conta para o levantamento de custos no item 9.2 deste trabalho.

9.1. Planta de processos detalhada

Para que se possa fazer um levantamento de custos é preciso definir precisamente todas as etapas da planta de processos. Sendo assim, tem-se a necessidade de um detalhamento da rota convencional e da rota proposta neste

trabalho, a fim de esclarecer todas as etapas envolvidas assim como explicitar todos os equipamentos/maquinário que serão necessários. Portanto, depois de ilustrar e explicar cada rota, os custos envolvidos serão também elucidados.

9.1.1. Catálise Homogênea Convencional

É comum encontrar relatos na literatura no que diz respeito à produção de biodiesel por meio do uso de catálise homogênea básica, metanol e óleos vegetais. Existem informações acerca do tempo reacional, razão de álcool:óleo a ser utilizada, percentual de catalisador, assim como outros parâmetros reacionais. É fato que a tecnologia envolvida na rota convencional está bem estabilizada na indústria, sendo esta utilizada em larga escala.

Mediante revisão bibliográfica, foi possível modelar uma planta de processos que represente a rota catalítica convencional (Zhang, *et al.*, 2003; Yusuf, Kamarudin & Yaakub, 2011; Helwani, *et al.*, 2009). A Figura 6 ilustra toda a planta de processos da produção de biodiesel utilizando a rota metílica, catálise homogênea básica e óleo de soja. Esta planta de processos se encontra ampliada no Anexo II deste trabalho para melhor observação.

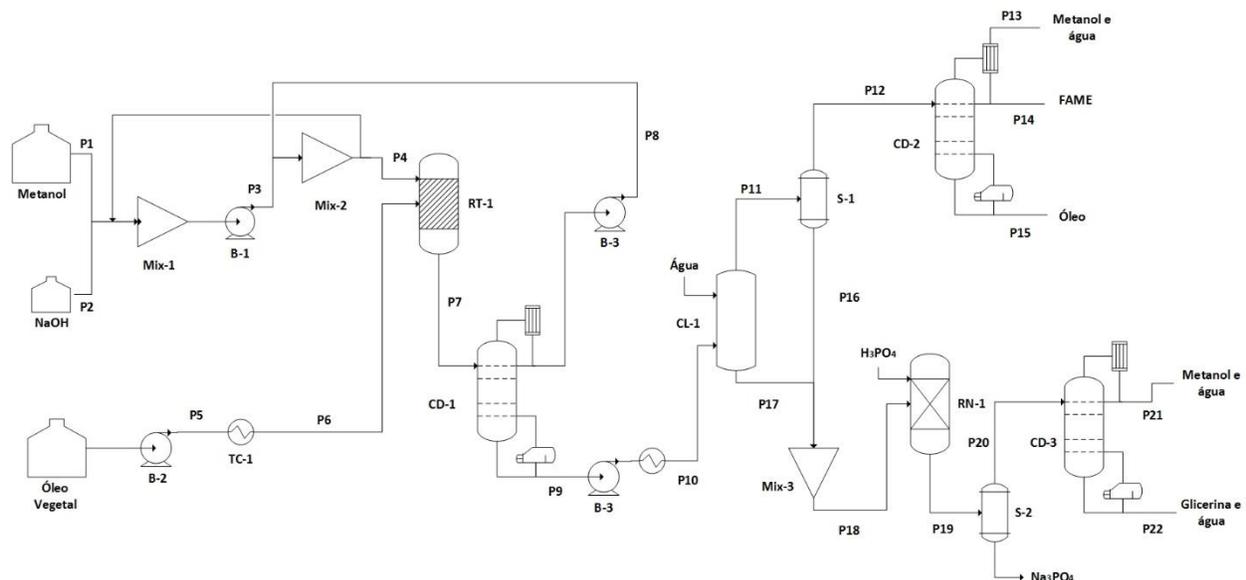


Figura 6 - Planta de processos da produção de biodiesel utilizando catálise homogênea básica, metanol e óleo vegetal.

Uma vez que o procedimento de produção de biodiesel supracitado já foi amplamente discutido na literatura, uma breve descrição do processo será aqui disposta. O óleo vegetal (P5) e uma mistura de metanol (P1) e hidróxido de sódio (P2) alimentam um reator de transesterificação (RT-1). Depois da reação, conduzida a 60 °C e 400 kPa, um fluxo (P7) contendo FAME, glicerina, metanol, óleo não convertido e hidróxido de sódio entram em uma coluna de destilação (CD-1) onde é possível recuperar a maioria do metanol em excesso (P8). Esse metanol recuperado volta a ser misturado com o metanol híbrido (P1), sendo assim reciclado ao reator. O fluxo proveniente da parte inferior da coluna (CD-1) segue para a coluna de lavagem (CL-1) com o intuito de separar os ésteres da glicerina, hidróxido de sódio e metanol. Os ésteres, óleo não convertido, água e metanol em pequenas quantidades, seguem então para a coluna de destilação (CD-2) para a posterior remoção da água e metanol. Do topo dessa coluna, FAME foi obtido como destilado (pureza >99,6%). O fluxo da parte inferior da coluna de lavagem (CL-1), contendo hidróxido de sódio, glicerina, metanol e água, entra no reator de neutralização (RN-1) para a remoção do hidróxido de sódio por meio da adição do ácido fosfórico. Depois dessa remoção, o fluxo restante entra em uma coluna de destilação (CD-3) para a purificação da glicerina, onde o produto resultante da parte inferior possui pureza de cerca de 80% em massa.

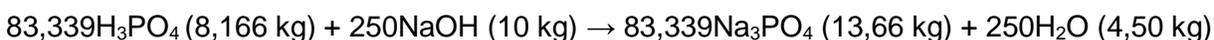
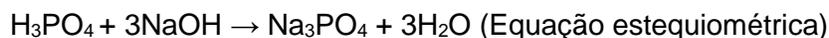
Considerando a utilização de uma massa inicial de 1050 kg de óleo de soja, razão molar álcool:óleo de 6:1 (mol/mol), temperatura de 60 °C e um percentual de 1% de catalisador NaOH em relação a massa de óleo, podemos obter o fluxo mássico simplificado para a planta de processos convencional ilustrada na Figura 6 (Zhang, *et al.*, 2003). A Tabela 9 descreve tanto a temperatura, pressão, fluxo molar e fluxo mássico esperados em cada processo.

Tabela 9 - Temperatura, pressão, fluxo molar e mássico para a planta de processos convencional.

Processo	P1	P2	P4	P6	P7	P8	P9	P13	P14	P15	P21	P22	P23
Temperatura (°C)	25	25	25	60	60	28	120	190	190	414	56	112	60
Pressão (kPa)	100	100	400	400	400	20	30	10	10	20	40	50	110
Fluxo Molar (kg-mol/h)	3,66	0,25	7,13	1,19	8,51	3,47	5,04	0,16	3,38	0,06	0,42	1,52	0,08
Fluxo Mássico (kg/h)	117,2	10,0	238,4	1050,0	1288,4	111,2	1177,2	7,8	999,9	52,5	9,0	113,3	13,7

Fonte: Adaptado de Zhang (2003).

Zhang *et al.* (2003) não reportaram a quantidade de ácido fosfórico utilizada para neutralizar o catalisador de hidróxido de sódio. Sendo assim, por meio de uma neutralização simples ácido/base foi possível obter as quantidades mássicas de ácido a serem inseridas no reator de neutralização (RN-1) assim como a quantidade de sal (Na_3PO_4) e água formados no final do processo. Conforme as equações abaixo, foram obtidos valores de 8,17 kg de H_3PO_4 e 13,66 kg de Na_3PO_4 , uma vez que foram utilizados inicialmente 10 kg de NaOH.



Além dessas quantidades, os autores também não reportaram o volume de água utilizado para realizar a lavagem do biodiesel. Segundo De Boni *et al.* (2009) para cada litro de biodiesel produzido, são necessários, no mínimo, 3 L de água de lavagem. Sendo assim, para a capacidade de 1000 L de biodiesel por hora, serão necessários 3000 L de água por hora. Esta quantidade de água será utilizada tanto na planta de processos convencional quanto na planta proposta neste trabalho.

Os valores supracitados serão utilizados no item 9.2.2 deste trabalho para calcular o custos dos insumos utilizados em cada planta de processo, assim como o

tratamento dos resíduos gerados. Neste caso, o subproduto do reator de neutralização seria a água de lavagem com o pH alterado devido à presença da base Na_3PO_4 .

9.1.2. Catálise Heterogênea

A aplicação de catalisadores heterogêneos no processo de transesterificação se difere em alguns aspectos quando comparada a catálise homogênea, conforme explicitado no item 6.3 deste trabalho. Em termos de planta de processos, a maior diferença consiste na ausência de uma unidade de neutralização e na presença de um conjunto com dois reatores na etapa de transesterificação, haja vista que na catálise homogênea o uso de apenas um reator é reportado na literatura. A utilização da configuração de dois reatores foi descrita na literatura como a mais adequada para a aplicação na rota catalítica heterogênea na produção de biodiesel (Abbaszaadeh, *et al.*, 2012; Kiakalaieh, *et al.*, 2013).

O item 7.1.2 deste trabalho elucidou de forma simplificada os componentes e a planta de processos no que diz respeito a usina de biodiesel. Pretende-se então fazer um detalhamento do processo para que fique claro cada etapa envolvida assim como proporcionar um entendimento geral da proposta de utilização da rota catalítica heterogênea, assim como a rota etílica, em escala industrial.

A Figura 7 mostra a planta de processos para a produção de biodiesel via catálise heterogênea, utilizando neste caso o KF/MgO como catalisador. É válido ressaltar que para sua construção foram levados em conta informações dispostas na literatura, mesmo que por vezes se apresentassem de forma desconecta, assim como experiência laboratorial na aplicação de catálise heterogênea para este fim, conforme disposto no item 8. Esta planta de processos se encontra ampliada no Anexo III deste trabalho para melhor observação.

etanol e catalisador restantes. Sendo assim, o segundo reator (RT-2) finaliza a etapa de transesterificação e o fluxo proveniente deste reator segue para o terceiro separador (S-3). Nesta etapa, separa-se um fluxo rico em ésteres (P14) e um fluxo rico em glicerina (P13).

A glicerina, catalisador e etanol (P20) provenientes do separador 1 (S-1) seguem para um segundo separador (S-2) a fim de retirar o catalisador dessa fase e posteriormente reaproveita-lo. A glicerina e etanol provenientes do segundo reator (RT-2) são misturados ao fluxo (P20), formando o fluxo (P22) que segue para a coluna de destilação (CD-3). Nesta etapa, espera-se recuperar o etanol em excesso que foi adicionado ao meio reacional (P23) e obter glicerina como subproduto da reação, com pureza entre 95 e 97% em massa.

O fluxo (P14) segue para a coluna de destilação (CD-1) para retirar vestígios de etanol ainda presente na fase rica em ésteres (P14). O etanol recuperado (P13) segue para ser reutilizado no processo. A fase rica em ésteres (P15) segue então para o processo de lavagem (Cl-1). O biodiesel lavado (P16) é então inserido na coluna de destilação (CD-2) onde os destilados são etanol e água residuais (P17), o biodiesel etílico (P18) e algum óleo vegetal não convertido (P19).

Considerando a mesma massa inicial de 1050 kg de óleo de soja da planta de processos convencional, razão molar álcool:óleo de 6:1 (mol/mol), temperatura de 80 °C e um percentual de 5% de catalisador KF/MgO em relação a massa de óleo, podemos obter o fluxo mássico simplificado para a planta de processos proposta neste trabalho, conforme Figura 7. A Tabela 10 descreve tanto a temperatura, pressão, fluxo molar e fluxo mássico esperados em cada processo, quando possível.

É válido ressaltar que todos os valores presentes na Tabela 9 foram estimados tomando por base o trabalho de Zhang *et al.* (2003). Além disso, levou-se em consideração a estequiometria da reação de transesterificação, atendo-se para o fato de que a utilização de etanol e rota catalítica heterogênea alteram os fluxos mássicos no processo, uma vez que estes insumos propostos são diferentes dos aplicados na planta de processos convencional assim como algumas condições reacionais. Alguns valores de pressão não foram descritos devido à impossibilidade de correlação entre os

dados da planta convencional e a planta proposta. No entanto, a ausência de tais valores não afeta as análises subsequentes.

Tabela 10 - Temperatura, pressão, fluxo molar e mássico para a planta de processos proposta.

Processo	P1	P2	P4	P5	P6	P7	P10	P13	P17	P18	P19	P24	P25
Temperatura (°C)	25	25	300	25	25	25	25	28	190	190	414	112	60
Pressão (KPa)	100	100	-	400	400	400	400	20	10	10	20	50	-
Fluxo Molar (kg-mol/h)	6,99	1,20	1,09	8,08	6,46	7,66	1,61	3,29	0,21	3,51	0,01	2,14	1,01
Fluxo Mássico (kg/h)	322,3	1050,0	52,0	374,3	299,5	1349,5	74,7	151,5	9,7	1039,5	10,5	159,6	48,4

Para os cálculos relacionados ao custo do catalisador heterogêneo utilizado no item 9.2.2, considerou-se a perda de atividade do catalisador após 10 ciclos reacionais. Sendo assim, no que diz respeito ao tratamento desse resíduo, serão gerados aproximadamente 41600 kg de catalisador residual sólido anualmente.

9.2. Levantamento de custos

9.2.1. Equipamentos

Depois de descrever detalhadamente a planta de processos convencional e a planta proposta neste trabalho, foi possível realizar o levantamento de custos de insumos e equipamentos de cada uma delas, para que posteriormente se possa fazer um comparativo. Conforme explicitado anteriormente, o levantamento de custos foi baseado em boa parte no artigo de Zhang *et al.* (2003), uma vez que não se conseguiu encontrar outras fontes na literatura acerca desta temática. A Tabela 11 elucida o dimensionamento e custos envolvidos para cada etapa do processo de produção de biodiesel.

Tabela 11 – Quantidade, dimensões e custos dos equipamentos.

Tipo	Descrição	Rota Convencional	Rota Proposta
Reatores	Transesterificação		
	Quantidade	1	2
	Dimensões, (DxC,m)	1,8x5,4	1,5x3,5
	Custo, (\$x10 ⁻³)	290	262
	Neutralização		
	Quantidade	1	0
	Dimensões, (DxC,m)	0,3x1	-
	Custo, (\$x10 ⁻³)	21	-
Colunas	Destilação Etanol/metanol		
	Quantidade	1	1
	Dimensões, (DxC,m)	0,6x10	0,6x10
	Custo, (\$x10 ⁻³)	140	140
	Coluna de Lavagem		
	Quantidade	1	1
	Dimensões, (DxC,m)	0,8x10	0,8x10
	Custo, (\$x10 ⁻³)	100	100
	Destilação dos Ésteres		
	Quantidade	1	1
	Dimensões, (DxC,m)	1,2x12	1,2x12
	Custo, (\$x10 ⁻³)	157	157
	Purificação da Glicerina		
	Quantidade	1	1
	Dimensões, (DxC,m)	0,5x10	0,5x10
Custo, (\$x10 ⁻³)	106	106	
Total (\$x10 ⁻³)		814	765

É válido ressaltar que as dimensões dos reatores propostos foi alterada uma vez que as dimensões propostas por Zhang *et al.* (2003) estão aparentemente superestimadas. O volume suportado por um reator com 1,9 m de diâmetro e 5,4 m de comprimento corresponde a aproximadamente 13,74 m³ ou 13741,32 L. Considerando que o volume total a ser injetado nos reatores (RT-1) e (RT-2) ilustrados na Figura 7 são de respectivamente 1468 L e 1223 L, a utilização de um reator com as dimensões reportadas na literatura mostra-se inadequada. Sendo assim, novas dimensões foram aplicadas, considerando o diâmetro de 1,5 m e comprimento de 3,5 m.

O custo obtido para os dois reatores de transesterificação propostos foi baseado no valor obtido para cada unidade de volume, de acordo com o autor Zhang *et al.* (2003). Sendo assim, o cálculo do valor correspondeu a multiplicação simples do novo volume obtido pelo custo de cada unidade de volume. O dimensionamento dos demais equipamentos mostrou-se coerente. Portanto, foram mantidas as dimensões para as todas as colunas descritas na Tabela 11.

É possível inferir da Tabela 11 que, quando comparada a convencional, a planta de processos proposta nesse trabalho, via catálise heterogênea e rota etílica, mostrou um custo menor. Uma das explicações para tal fato foi o uso de dois reatores com dimensões menores que as dimensões propostas por Zhang *et al.* (2003) para a rota convencional. Outro fator que contribuiu para a redução de custos está relacionado a ausência de um reator de neutralização. A rota convencional obteve um custo de equipamentos superior em 6,5%, se comparado ao custo da rota não convencional proposta. Esse percentual corresponde a uma economia de cerca de US\$49000,00, se comparado ao valor encontrado para os equipamentos da planta de processos não convencional.

9.2.2. Insumos

O levantamento de custos relacionados aos insumos também possui fundamental importância em qualquer planta de processos. O fluxo mássico descrito nas Tabelas 9 e 10 serão utilizados para o cálculo do custo total gasto com cada insumo por ano. A Tabela 12 explicita os resultados obtidos tanto para a planta convencional quanto para a planta de processos proposta. Os insumos e tratamento de

resíduos foram considerados como gastos e os produtos e subprodutos, biodiesel e glicerina respectivamente, foram considerados como créditos.

Tabela 12 – Custos dos insumos e tratamento de resíduos para a rota convencional e a rota proposta.

	Rota Convencional	Rota Proposta
Gastos (\$ x 10⁻⁶)		
Óleo	7,26	7,26
Metanol	0,281	0
Etanol	0	0,7512
Catalisador	0,032	0,0688
Ácido Fosfórico	0,044	0
Tratamento de resíduos		
Líquido	3,6	0
Sólido	0	0,001539
Créditos (US\$ x 10⁻⁶)		
Glicerina 85%	0,0951	0
Glicerina 95%	0	0,2808
Biodiesel	8,1590	8,4782
Total (US\$ x 10⁻⁶)*	-2,9629	+0,6774
Total sem o Tratamento de Resíduos (US\$ x 10⁻⁶)*	+0,6371	+0,6790

*Considerando os gastos com sinal negativo e créditos com sinal positivo.

É possível inferir informações interessantes da Tabela 12 no que diz respeito aos insumos e tratamento dos resíduos de ambos os processos. O custo da utilização de etanol na planta de processos proposta foi quase que três vezes superior ao custo do metanol, lembrando que a proporção de álcool:óleo foi a mesma em ambos os processos (6:1). O uso de um catalisador heterogêneo apresentou custo duas vezes maior que a aplicação da catálise homogênea convencional.

Muito embora o valor gasto com a utilização de um catalisador heterogêneo e rota etílica tenha sido elevado, o rendimento em biodiesel e a pureza da glicerina obtida pelo processo proposto neste trabalho superaram os custos mais elevados da aplicação dessas rotas não convencionais. Sem mencionar o fato de que, por essa rota, não é preciso utilizar ácido fosfórico, uma vez que não existe a necessidade de uma etapa de neutralização, nem tão pouco existe a necessidade de realizar o tratamento da água residual proveniente da lavagem do biodiesel.

É possível perceber o custo elevado para o tratamento dos resíduos líquidos obtido pela rota convencional. Estes resíduos estão relacionado a grandes quantidades de água com caráter básico, resultante da aplicação de catalisadores básicos homogêneos no processo de transesterificação.

O balanço de gastos e créditos para a rota não convencional mostrou-se positivo, enquanto que a rota não convencional apresentou um balanço negativo. Tal fato está justamente relacionado ao tratamento dos resíduos do processo, já que na rota convencional seriam gastos anualmente cerca de 3,6 milhões de dólares para dar o devido fim aos seus resíduos. Isto é um indicativo do porque muitas indústrias que utilizam dessa rota convencional não fazem o tratamento adequado de seus resíduos. Uma vez que não se tem a necessidade de tratar a água de lavagem proveniente da rota não convencional, o tratamento em questão se resume aos resíduos sólidos provenientes do uso de catálise heterogênea, com custo anual de cerca de US\$1540,00.

10. Considerações finais

A proposta de integração de uma usina de etanol com uma usina de biodiesel mostrou-se factível do ponto de vista técnico e econômico. A utilização da rota etílica e catálise heterogênea contribuem para um processo ambientalmente amigável de produção de biodiesel, dada a origem e disponibilidade de matéria prima para a produção de etanol no Brasil assim como a possibilidade de reutilização de catalisadores heterogêneos. Tais fatores asseguram que não só o biodiesel, mas também os demais insumos necessários para sua produção tenham um caráter

genuinamente “verde”. Essas rotas mostraram-se eficientes como alternativa para o uso de metanol, que possui origem fóssil, e catálise homogênea convencional.

Sob o ponto de vista econômico, a planta de processos proposta mostrou uma economia de cerca de US\$49000,00 no que diz respeito aos equipamentos necessários, quando comparada a planta convencional. Tal economia está atrelada a inexistência de uma etapa de neutralização e também a utilização de dois reatores com dimensões menores que o reator utilizado na rota convencional. Isto mostra que novas tecnologias devem e podem ser aplicadas para otimizar processos de produção de biodiesel.

No que diz respeito ao preço dos insumos, os catalisadores heterogêneos mostraram-se duas vezes mais caros do que os catalisadores convencionais. Além disso, mesmo obtendo o etanol a preço de custo da usina, ele apresentou custos quase três vezes superiores ao do metanol. No entanto, o alto rendimento em biodiesel e o elevado grau de pureza da glicerina obtida por meio do uso dessas rotas conseguiram superar esses déficits. Tal fato é comprovado com o balanço de gastos e créditos, que totalizou um lucro anual de aproximadamente US\$677400,00.

Considerando o fato de que ambas as plantas fizeram uso da mesma quantidade de óleo de soja, a planta proposta mostrou maior rendimento em biodiesel e glicerina, com uma diferença de cerca de quase 40 L por hora de operação. Todos esses fatores comprovam a eficiência da aplicação de catalisadores heterogêneos e etanol para a produção de biodiesel.

11. Referências

- Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M. R. & Najafi, G., 2012. Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, pp. 138-148.
- AES Eletropaulo, 2016. *Tarifa de Energia Elétrica*. [Online] Available at: <https://www.aeseletropaulo.com.br/para-sua-casa/prazos-e-tarifas/conteudo/tarifa-de-energia-eletrica>
- Atadashi, I., Aroua, M., Aziz, A. A. & Sulaiman, N., 2013. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, pp. 14-26.
- Balat, M., 2011. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via biochemical pathway: A review. *Energy Conversion and Management*, pp. 858-875.
- Balat, M., Havva, B. & Oz, C., 2008. Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion science*, pp. 551-573.
- BEN, 2015. *Balanco Energético Nacional 2015 - Ano Base 2014*, Brasília: Ministério de Minas e Energia.
- Biodieselbr, 2006. *Proálcool - Programa Brasileiro de Álcool*. [Online] Available at: <http://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool/programa-etanol.htm>
- Biodieselbr, 2015. *Matéria Prima para Biodiesel*. [Online] Available at: <http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas/index.htm>
- BiofuelsDigest, 2016. *Biodiesel prices rise on the back of higher crude and heating oil futures*. [Online] Available at: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2016/05/19/biodiesel-prices-rise-on-the-back-of-higher-crude-and-heating-oil-futures/>
- Borugada, V. B. & Goud, V. V., 2012. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 4763-4784.
- Caballero, D. M. Y. & Guirardello, R., 2015. Modeling and parameters fitting of chemical and phase equilibria in reactive systems for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*, pp. 544-555.
- Chouhan, A. S. & Sarma, A., 2011. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 4378-4399.
- CNA, I., 2013. *Relatório de Inteligência - Do bagaço ao Posto*, São Paulo: Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil.
- CNT, C. N. d. T., 2012. A Importância do setor de transporte. *Economia em Foco*, pp. 1-10.

- Cremonese, P. A. et al., 2015. Current scenario and prospects of use of liquid biofuels in South America. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 352-362.
- De Boni, L. A. B., Goldani, E., Milcharek, C. D. & Santos, F. A., 2009. *Tratamento Físico-Químico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel*. Periódico Tchê Química 4, pp. 7-12.
- Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L. & Santacesaria, E., 2008. Heterogeneous for biodiesel production. *Energy Fuels*, pp. 207-17.
- EPE, E. d. P. E., 2014. *Nota t[ecnica DEA 13/14 - Demanda de Energia 2050*, Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia.
- EPE, E. d. P. E., 2015. *Balanço Energético Nacional 2015 - Ano base 2014*, Brasília: Ministério de Minas e Energia.
- Feng, Y., He, B., Cao, J., Li, J., Liu, M., Yan, F. & Liang, X., 2010. Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, pp. 1518-1521.
- Filho, J. B. S. (2010). Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais. UTFPR. Curitiba.
- Ghesti, G. F., 2009. Preparação e caracterização de catalisadores para produção de biocombustíveis. Tese de Doutorado em Química. Universidade de Brasília - UnB. Brasília.
- Ghesti, G. F., Macedo, J. L., Parente, V. C. I., Costa, A. A., Dias, J. A. & Dias, S. C. L., 2007. Investigação dos ciclos catalíticos das zeólitas USY e Ce/USY na transesterificação de óleo de soja com etanol para a produção de biodiesel. 14º Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas - BA.
- Guo, M., Song, W. & Buhain, J., 2015. Bioenergy and Biofuels: History, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 712-725.
- Gutierrez, L. F., Sanches, O. J. & Cordona, C. A., 2009. Process integration possibilities for biodiesel production from palm oil using ethanol obtained from lignocellulosic residues of oil palm industry. *Bioresource Technology*, pp. 1227-1237.
- Gusmão, R., 1985. *Avaliação do Proálcool e suas Perspectivas*, São Paulo: Sociedade de Produtores de Açúcar e de Álcool.
- Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Fernando, W, J, N. & Kim, J., 2009. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, pp. 1502-1514.

- Huaping, Z., Zongbin, W., Yuanxiong, C., Ping, A., Shijie, D. & Xiaohua, L., 2006. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. *Chin J Catal*, 391-6.
- Ilgem, O. & Akin, A. N., 2009. Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO-loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Energy Fuels*, pp. 1786-9.
- Kiakalaieh, A. T., Amin, N.A. S. & Mazaheri, H., 2013. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy*, pp. 683-710.
- Krasae, P., Viriya-empikul, N., Puttasawat, B., Yoosuk, B., Chollacoop, N. & Faungnawakij, K., 2010. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresour Technol*, pp. 3765-7.
- Lebedevas, S. et al., 2006. Use of waste fats of animals and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties and emissions of harmful components. *Energy Fuels*, pp. 2274-2287.
- Liang, X., Gao, S., Wu, H. & Yang, J., 2009. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil. *Fuel Process Technol*, pp. 701-4.
- Lima, P. C. R., 2005. *Biodiesel: um Novo Combustível para o Brasil*, Brasília - DF: Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados.
- Liu, R., Wang, X., Zhao, X. & Feng, P., 2008. Sulfonated mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon*, pp. 1664-9.
- Liu, X., He, H., Wang, Y. & Zhu, S., 2007. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catal Commun*, pp. 1107-11.
- MacLeod, C. S., Harvey, A. P., Lee, A. F. & Wilson K., 2008. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chem Eng J*, pp. 63-70.
- Mahaco, Zhengzhou Mahaco Industrial Corporation, LTD., 2016. *Products Range*. [Online] Available at: <http://www.mahaco.cn/product.asp>
- MAPA, M. d. A. P. A., 2013. Sapcana - Sistema de Acompanhamento de Produção de Cana. [Online] Available at: www.agricultura.gov.br/
- MDIC, M. d. D. I. e. C. E., 2015. *Governo estabelece adição de etanol na gasolina*. [Online] Available at: <http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/noticia.php?area=1¬icia=13639>
- Methanex Corporation, 2016. *Methanex posts regional contract methanol prices*. [Online] Available at: <https://www.methanex.com/our-business/pricing>

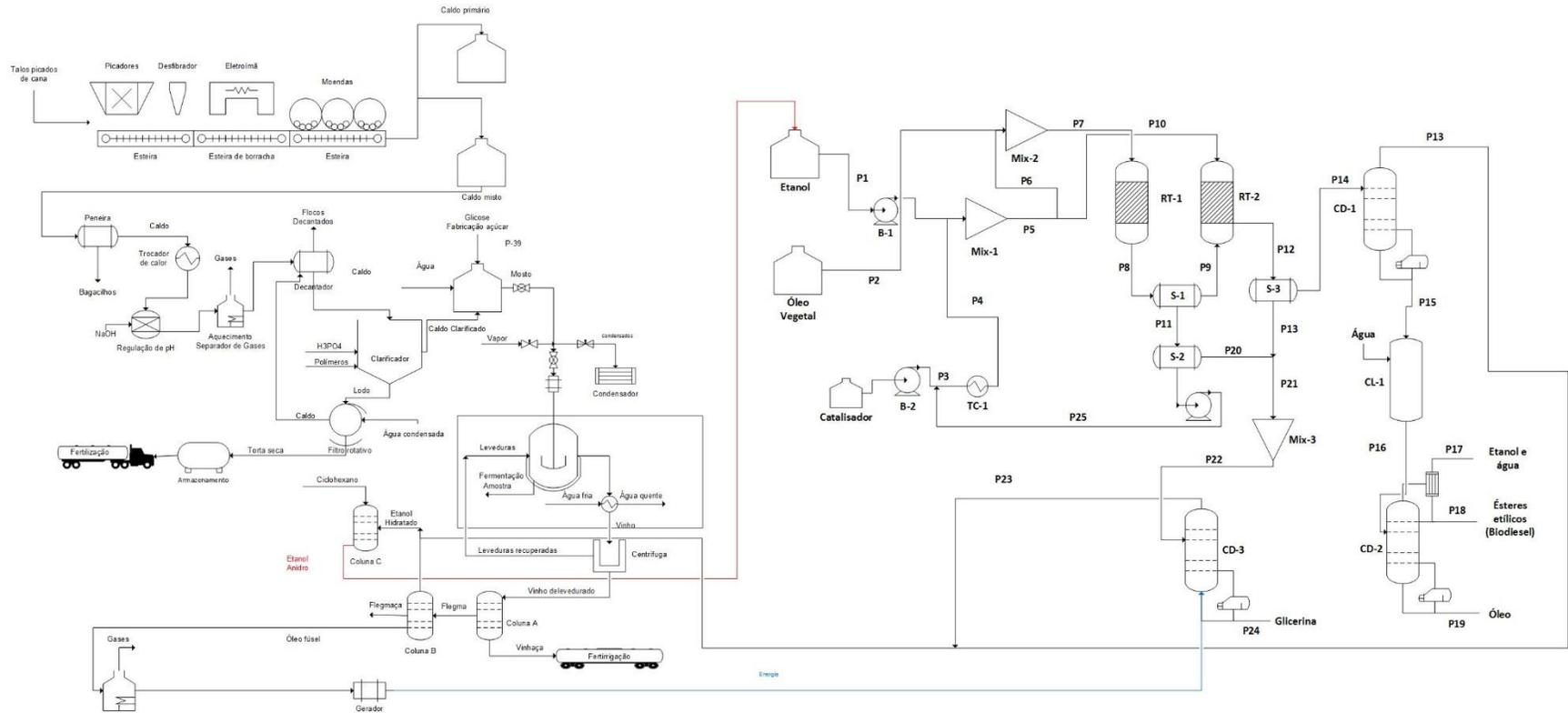
- MIC, M. d. I. e. C., 1980. *Proálcool: Informações básicas para Empresários*. Rio de Janeiro: Comissão Executiva Nacional do Alcool.
- MMA, 2011. *1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários*, São Paulo: Ministério do Meio Ambiente.
- MME, M. d. M. e. E., 2015. *Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel*. [Online] Available at: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>
- Morales, M., Quintero, J., Conejeros, R. & Aroca, G., 2015. Life cycle assessment of lignocellulosic bioethanol: Environmental impacts and energy balance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 1349-1361.
- Neto, P. R. C. & Rossi, L. F. S., 2000. Produção de biocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, pp. 531-537.
- Netto, J. N., 2007. *A Saga do Alcool. Fatos e Verdades sobre os 100 anos de História do álcool combustível em nosso país*. Osasco, São Paulo: Novo Século Editora.
- Oliveira, F. C. C., Suarez, P. A. Z. & Santos, W. L. P., 2008. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. *Química e Sociedade*, Maio, pp. 3-8.
- Oliveira, E. M. S., 2012. Estudo de produção e caracterização de biodiesel produzido por transesterificação com catalisadores: *tris*-dodecilsulfato de cério(III), Ce/HUSY e KF/MgO. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade de Brasília - UnB. Brasília.
- Paulillo, L. F., Vian, C. E. d. F., Shikida, P. F. A. & Mello, F. T., 2007. Alcool combustível e biodiesel no Brasil: quo vadis?. *Revista de Economia e Sociologia Rural*, set, pp. 531-565.
- Pellegrini, L. F. (2009). Análise e otimização termo-econômica-ambiental aplicada à produção combinada de açúcar, álcool e eletricidade. Tese de doutorado em Engenharia Mecânica. Universidade de São Paulo. São Paulo.
- Qshi Industry (Shanghai) Corporation, LTD., 2016. *Potassium Fluoride*. [Online] Available at: <http://china-qshi.com/en/>
- Ramos, R. P. (2010). Modelo matemático para custo e energia na produção de açúcar e álcool. Dissertação de mestrado em Agronomia. Unesp. Botucatu.
- Rodríguez, M. F. (2010). Uso de água na produção de etanol de Cana-de-açúcar. Dissertação de Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos. Unicamp. Campinas.

- Rodrigues, R. A. & Accarini, J. H., 2007. *Programa Brasileiro de Biodiesel*, Brasília: Casa Civil da Presidência da República.
- Sánchez, Ó. J. & Cardona, C. A., 2008. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*, pp. 5270-5295.
- Sarkar, N., Ghosh, S. K., Bannerjee, S. & Aikat, K., 2012. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renewable Energy*, pp. 19-27.
- Serio, M. D., Ledda, M., Cozzolino, M., Minutillo, G. & Santacesarina, E., 2006. Transesterification of soybean oil to biodiesel using heterogeneous basic catalysts. *Ind Eng Chem Res*, pp. 3009-14.
- Shahid, E. M. & Jamal, Y., 2011. Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 4732-4745.
- Tavora, F. L., 2010. *História e Economia dos Biocombustíveis no Brasil*, Brasília: Centro de Estudos da Consultoria do Senado.
- Urquiaga, S., Alves, B. J. R. & Boodey, R. M., 2005. Produção de biocombustíveis: a questão do balanço energético. *Revista de Política Agrícola*, pp. 42-45.
- Vilela, F. S. V., 2013. Avaliação do Ciclo de Vida da Produção Industrial de Etanol e Açúcar – Estudo de Caso: Usina Jalles Machado S/A. Universidade de Brasília. Brasília.
- Vyas, A. P., Subrahmanyam, N. & Patel, P. A., 2009. Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using $\text{KNO}_3/\text{AL}_2\text{O}_3$ solid catalyst. *Fuel*, 625-8.
- Wiwatnimit, W., Ngamcharussrivichai, C. & Wangnoi, S., 2007. Modified dolomites as atalysts for palm kernel oil transterification. *J Mol Catal A: Chem*, 24-33.
- Xiamen Dитай Importation & Exportation Corporation, LTD., 2016. *Products - Magnesium Oxide*. [Online] Available at: http://ditaichem.com/products/magnesium_oxide.htm
- Yusuf, N. N. A. N., Kamarudin, S. K. & Yaakub, Z., 2011. Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, pp. 2741-2751.
- Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D. & Kates, M., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology* 90, pp. 229-240.
- Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D. & Kates, M., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment. *Bioresource Technology* 89, pp. 1-16.

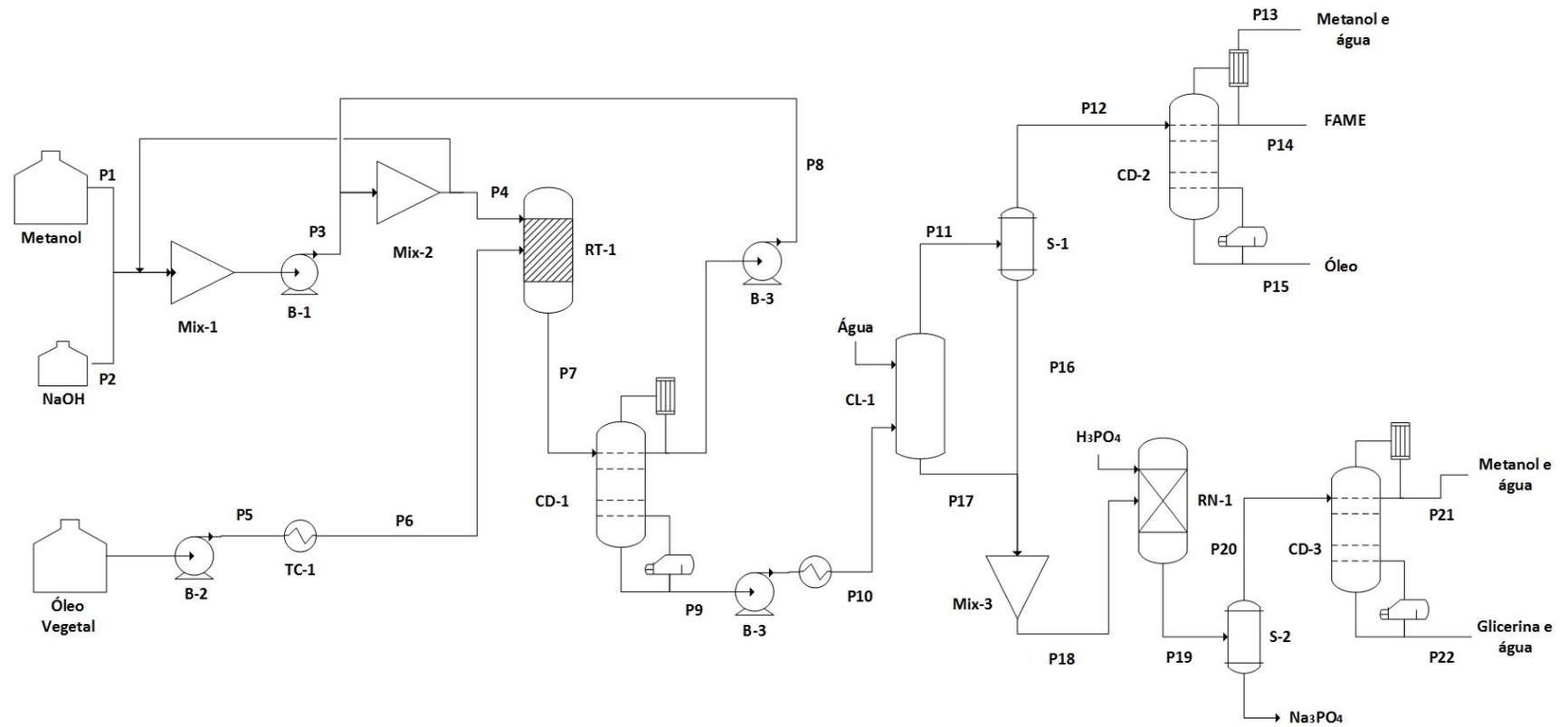
12. ANEXOS

		Pág.
Anexo I	Planta final de integração.	52
Anexo II	Planta de processos para a produção de biodiesel – Rota convencional	53
Anexo III	Planta de processos para a produção de biodiesel – Rota proposta	54
Anexo IV	Tabelas de referência para os dados brutos da produção de etanol total, anidro e hidratado.	55
Anexo V	Tabela de referência para os dados brutos da produção de biodiesel	57
Anexo VI	Especificação do Biodiesel conforme RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014.	59

ANEXO I: Planta final de integração.



ANEXO II: Planta de processos para a produção de biodiesel – Rota convencional.



ANEXO IV: Tabelas de referência para os dados brutos da produção de etanol total, anidro e hidratado.

Tabela 2.30 – Álcool Etílico Total¹

Table 2.30 – Total Ethyl Alcohol¹

	10 ³ m ³										
FLUXO	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	FLOW
PRODUÇÃO	16.040	17.764	22.557	27.140	26.103	27.924	22.916	23.477	27.608	28.526	PRODUCTION
IMPORTAÇÃO	0	0	4	0	4	75	1.137	554	132	984	IMPORT
EXPORTAÇÃO	-2.494	-3.460	-3.533	-5.124	-3.292	-1.900	-1.964	-3.050	-2.940	-1.469	EXPORT
VARIAÇÃO DE ESTOQUES, PERDAS E AJUSTES	450	-862	-1.743	799	1.467	-1.685	-360	-723	-629	-1.898	STOCK VARIATIONS, LOSSES AND ADJUSTMENTS
CONSUMO TOTAL	13.996	13.442	17.285	22.816	24.283	24.414	21.729	20.258	24.171	26.142	TOTAL CONSUMPTION
CONSUMO FINAL	13.996	13.442	17.285	22.816	24.283	24.414	21.729	20.258	24.171	26.142	FINAL CONSUMPTION
CONSUMO FINAL NÃO- ENERGÉTICO	695	1.140	683	1.522	1.445	1.138	1.059	1.179	1.294	1.132	FINAL NON-ENERGY CONSUMPTION
CONSUMO FINAL ENERGÉTICO	13.300	12.302	16.602	21.294	22.837	23.276	20.669	19.079	22.877	25.010	FINAL ENERGY CONSUMPTION
AGROPECUÁRIO ²	6	8	9	12	14	16	16	20	21	22	AGRICULTURE AND LIVESTOCK ²
TRANSPORTES	13.294	12.295	16.593	21.283	22.823	23.260	20.652	19.059	22.856	24.988	TRANSPORTATION
RODOVIÁRIO	13.294	12.295	16.593	21.283	22.823	23.260	20.652	19.059	22.856	24.988	HIGHWAYS

¹ Inclui metanol/ methanol included.

² Utilizado como combustível em pequenas aeronaves agrícolas, para a atividade de fertilização./ ¹ Used as fuel in small agricultural aircraft, for the activity of fertilization.

Tabela 2.31 – Álcool Anidro

Table 2.31 – Anhydrous Alcohol

	10 ³ m ³										
FLUXO	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	FLOW
PRODUÇÃO	8.208	7.913	8.254	9.577	7.014	8.357	9.050	9.564	12.005	12.230	PRODUCTION
IMPORTAÇÃO	0	0	4	0	4	27	865	360	35	400	IMPORT
EXPORTAÇÃO	-571	-2.200	-2.597	-3.812	-1.501	-604	-626	-1.922	-1.826	-717	EXPORT
VARIAÇÃO DE ESTOQUES, PERDAS E AJUSTES	139	-293	850	1.459	1.413	-404	-662	-42	-264	-667	STOCK VARIATIONS, LOSSES AND ADJUSTMENTS
CONSUMO TOTAL	7.775	5.420	6.512	7.225	6.930	7.376	8.626	7.959	9.951	11.245	TOTAL CONSUMPTION
CONSUMO FINAL	7.775	5.420	6.512	7.225	6.930	7.376	8.626	7.959	9.951	11.245	FINAL CONSUMPTION
CONSUMO FINAL NÃO- ENERGÉTICO	138	220	285	609	578	279	191	200	265	229	FINAL NON-ENERGY CONSUMPTION
CONSUMO FINAL ENERGÉTICO	7.638	5.200	6.227	6.616	6.352	7.097	8.435	7.759	9.686	11.016	FINAL ENERGY CONSUMPTION
TRANSPORTES	7.638	5.200	6.227	6.616	6.352	7.097	8.435	7.759	9.686	11.016	TRANSPORTATION
RODOVIÁRIO	7.638	5.200	6.227	6.616	6.352	7.097	8.435	7.759	9.686	11.016	HIGHWAYS

Tabela 2.32 – Álcool Hidratado

Table 2.32 – Hydrated Alcohol

FLUXO	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	10 ³ m ³
											FLOW
PRODUÇÃO	7.832	9.851	14.303	17.563	19.089	19.567	13.866	13.913	15.603	16.296	PRODUCTION
IMPORTAÇÃO	0	0	0	0	0	48	272	194	97	584	IMPORT
EXPORTAÇÃO	-1.923	-1.260	-936	-1.312	-1.792	-1.296	-1.338	-1.128	-1.114	-752	EXPORT
VARIAÇÃO DE ESTOQUES, PERDAS E AJUSTES	311	-569	-2.593	-660	54	-1.281	302	-681	-366	-1.231	STOCK VARIATIONS, LOSSES AND ADJUSTMENTS
CONSUMO TOTAL	6.220	8.022	10.774	15.591	17.352	17.038	13.103	12.298	14.220	14.897	TOTAL CONSUMPTION
CONSUMO FINAL	6.220	8.022	10.774	15.591	17.352	17.038	13.103	12.298	14.220	14.897	FINAL CONSUMPTION
CONSUMO FINAL NÃO- ENERGÉTICO	558	920	398	913	867	860	869	979	1.029	903	FINAL NON-ENERGY CONSUMPTION
CONSUMO FINAL ENERGÉTICO	5.662	7.102	10.375	14.678	16.485	16.179	12.234	11.319	13.191	13.994	FINAL ENERGY CONSUMPTION
AGROPECUÁRIO ¹	6	8	9	12	14	16	16	20	21	22	AGRICULTURE AND LIVESTOCK ¹
TRANSPORTES	5.656	7.095	10.366	14.667	16.471	16.163	12.216	11.299	13.170	13.972	TRANSPORTATION
RODOVIÁRIO	5.656	7.095	10.366	14.667	16.471	16.163	12.216	11.299	13.170	13.972	HIGHWAYS

¹ Utilizado como combustível em pequenas aeronaves agrícolas, para a atividade de fertilização. / ¹ Used as fuel in small agricultural aircraft, for the activity of fertilization.

ANEXO V: Tabela de referência para os dados brutos da produção de biodiesel.

Tabela 2.19 – Biodiesel

Table 2.19 - Biodiesel

FLUXO	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	10 ³ m ³	FLOW
PRODUÇÃO	1	69	404	1.167	1.608	2.397	2.673	2.717	2.917	3.420		PRODUCTION
VARIAÇÃO DE ESTOQUES, PERDAS E AJUSTES	0	0	0	-46	-50	-51	-126	36	-33	-29		STOCK VARIATIONS, LOSSES AND ADJUSTMENTS
CONSUMO TOTAL	1	69	404	1.121	1.558	2.347	2.547	2.754	2.885	3.391		TOTAL CONSUMPTION
TRANSFORMAÇÃO ¹	0	0	0	54	70	121	55	121	105	177		TRANSFORMATION ¹
CONSUMO FINAL ²	1	69	404	1.067	1.489	2.226	2.492	2.632	2.780	3.214		FINAL CONSUMPTION ²
CONSUMO FINAL ENERGÉTICO ³	1	69	404	1.067	1.489	2.226	2.492	2.632	2.780	3.214		FINAL ENERGY CONSUMPTION ³
COMERCIAL	0	0	0	2	2	2	1	1	0	0		COMMERCIAL
PÚBLICO	0	0	0	3	4	1	0	0	0	0		PUBLIC
AGROPECUÁRIO	0	0	0	164	226	323	334	347	347	413		AGRICULTURE AND LIVESTOCK
TRANSPORTES ⁴	1	69	404	876	1.228	1.864	2.098	2.222	2.364	2.719		TRANSPORTATION ⁴
RODOVIÁRIO	1	68	396	858	1.202	1.825	2.039	2.161	2.304	2.652		HIGHWAYS
FERROVIÁRIO	0	1	8	18	26	39	59	61	60	67		RAILROADS
INDUSTRIAL	0	0	0	22	29	36	59	62	68	81		INDUSTRIAL
CIMENTO	0	0	0	1	2	3	4	4	4	5		CEMENT
FERRO-GUSA E AÇO	0	0	0	0	1	1	2	2	2	2		PIG-IRON AND STEEL
MINERAÇÃO E PELOTIZAÇÃO	0	0	0	7	9	15	22	23	23	28		MINING/PELLETIZATION
QUÍMICA	0	0	0	4	6	2	1	1	1	1		CHEMICAL
ALIMENTOS E BEBIDAS	0	0	0	2	3	8	11	12	15	17		FOODS AND BEVERAGES
TÊXTIL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		TEXTILES
PAPEL E CELULOSE	0	0	0	2	3	0	7	7	8	11		PAPER AND PULP
CERÂMICA	0	0	0	0	0	0	2	2	1	2		CERAMICS
OUTROS	0	0	0	4	5	8	11	11	12	14		OTHERS

¹ Geração de eletricidade. / ¹ Input for electricity generation.

² A partir de 2008 a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho de 2008 a mistura foi de 2%, entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3% e entre julho e dezembro de 2009 foi de 4%. / ² Since 2008 the blend of pure biodiesel (B100) in diesel oil has become mandatory. Between January and June 2008 the mix was 2%, between July 2008 and June 2009 it was 3% and between July and December 2009 it was 4%.

³ Admitiu-se a hipótese de que antes de 2008 todo o consumo de biodiesel foi no setor transportes. / ³ It was admitted that before 2008 all the biodiesel consumption was in the transportation sector.

⁴ O óleo diesel para transporte hidroviário não contém biodiesel. / ⁴ The diesel oil for waterways transportation does not contain biodiesel.

Tabela 2.15 – Total de Fontes Secundárias

Table 2.15 – Total of Secondary Sources

FLUXO	10 ⁹ tep (toe)										FLOW
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	
PRODUÇÃO	153.950	157.850	166.713	170.191	167.091	176.517	179.904	186.786	193.860	196.710	PRODUCTION
IMPORTAÇÃO	17.331	20.599	19.413	24.232	20.906	29.814	31.926	35.707	31.651	30.472	IMPORT
EXPORTAÇÃO	-14.941	-16.147	-16.834	-17.014	-15.034	-13.591	-14.186	-13.934	-14.307	-13.384	EXPORT
VARIAÇÃO DE ESTOQUES, PERDAS E AJUSTES	-10.163	-12.602	-10.924	-10.918	-10.475	-13.945	-12.466	-15.964	-12.233	-7.701	STOCK VARIATIONS, LOSSES AND ADJUSTMENTS
CONSUMO TOTAL	146.177	149.701	158.367	166.490	162.487	178.795	185.179	192.595	198.972	206.097	TOTAL CONSUMPTION
TRANSFORMAÇÃO	8.440	9.577	9.659	10.899	10.060	10.887	10.676	12.176	12.987	15.028	TRANSFORMATION
CONSUMO FINAL	137.738	140.123	148.708	155.591	152.427	167.908	174.503	180.419	185.985	191.069	FINAL CONSUMPTION
CONSUMO FINAL NÃO-ENERGÉTICO	12.475	13.564	13.395	13.966	14.204	16.233	15.940	15.974	15.502	15.311	FINAL NON-ENERGY CONSUMPTION
CONSUMO FINAL ENERGÉTICO	125.263	126.559	135.313	141.625	138.223	151.675	158.563	164.445	170.483	175.758	FINAL ENERGY CONSUMPTION
SETOR ENERGÉTICO	6.337	6.360	6.633	6.448	6.664	7.607	7.088	7.102	8.078	8.680	ENERGY SECTOR
RESIDENCIAL	13.401	13.606	14.239	14.803	15.362	16.031	16.482	16.993	17.663	18.368	RESIDENTIAL
COMERCIAL	5.145	5.291	5.582	5.942	6.066	6.440	6.840	7.420	7.785	8.353	COMMERCIAL
PÚBLICO	3.402	3.398	3.500	3.564	3.589	3.576	3.714	3.696	3.826	3.938	PUBLIC
AGROPECUÁRIO	6.179	6.307	6.699	7.371	7.141	7.503	7.553	7.940	7.993	8.528	AGRICULTURE AND LIVESTOCK
TRANSPORTES	51.008	51.600	55.767	60.671	61.188	67.953	72.254	77.319	81.505	84.718	TRANSPORTATION
RODOVIÁRIO	46.362	47.037	50.640	55.212	55.830	62.197	66.161	71.012	75.359	78.351	HIGHWAYS
FERROVIÁRIO	926	1.040	1.115	1.149	1.125	1.135	1.148	1.190	1.181	1.173	RAILROADS
AÉREO	2.596	2.435	2.674	2.857	2.874	3.241	3.623	3.820	3.667	3.709	AIRWAYS
HIDROVIÁRIO	1.124	1.088	1.338	1.452	1.359	1.380	1.323	1.297	1.298	1.485	WATERWAYS
INDUSTRIAL	39.789	39.997	42.894	42.827	38.215	42.564	44.632	43.974	43.634	43.174	INDUSTRIAL
CIMENTO	2.605	2.803	3.108	3.455	3.416	3.883	4.527	4.535	4.672	4.747	CEMENT
FERRO-GUSA E AÇO	13.972	13.528	14.511	14.416	10.735	13.777	14.479	13.992	13.447	13.448	PIG-IRON AND STEEL
FERRO-LIGAS	1.519	1.518	1.675	1.708	1.367	1.601	1.470	1.481	1.407	1.341	IRON-ALLOYS
MINERAÇÃO E PELOTIZAÇÃO	2.025	2.152	2.470	2.264	1.791	2.186	2.201	2.174	2.220	2.297	MINING/PELLETIZATION
NÃO-FERROSOS E OUTROS DA METALURGIA	4.824	5.053	5.231	5.262	4.921	5.149	5.507	5.450	5.246	4.937	NON-FERROUS/OTHER METALLURGICAL
QUÍMICA	4.746	4.915	5.215	4.648	4.863	4.658	4.758	4.718	4.655	4.380	CHEMICAL
ALIMENTOS E BEBIDAS	2.491	2.469	2.618	2.713	2.751	2.984	3.065	3.160	3.085	3.026	FOODS AND BEVERAGES
TÊXTIL	782	785	807	791	784	792	799	726	717	700	TEXTILES
PAPEL E CELULOSE	2.022	1.831	1.991	2.124	2.170	2.209	2.191	2.138	2.186	2.382	PAPER AND PULP
CERÂMICA	765	796	927	967	986	981	936	935	981	967	CERAMICS
OUTROS	4.037	4.145	4.342	4.478	4.431	4.345	4.700	4.665	5.016	4.950	OTHERS
CONSUMO NÃO-IDENTIFICADO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	UNIDENTIFIED CONSUMPTION

ANEXO VI: Especificação do Biodiesel conforme RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)

Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

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

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

