

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CHRISTIAN DE OLIVEIRA MARTINS

**Valorizando subprodutos das produções de óleo de soja e etanol: síntese e análise técnico-econômica da produção de biolubrificantes em biorrefinarias**

SÃO CARLOS -SP  
2023

CHRISTIAN DE OLIVEIRA MARTINS

# **Valorizando subprodutos das produções de óleo de soja e etanol: síntese e análise técnico-econômica da produção de biolubrificantes em biorrefinarias**

Defesa de dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia Química na área de Simulação e Controle de Processos Químicos.  
Orientador: Felipe Fernando Furlan

São Carlos-SP  
2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Christian de Oliveira Martins, realizada em 23/02/2024.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan (UFSCar)

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista (UNICAMP)

Prof. Dr. Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

## **APOIO FINANCEIRO**

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos através do processo 88887.669379/2022-00.

## **AGRADECIMENTO**

Eu agradeço às várias pessoas que cruzaram minha jornada no mestrado, agradeço a Paulo Tardioli pelas nutritivas discussões, ideias e inspirações ao trabalho. Agradeço a Andrew Milli pelo suporte de TI, a Ediane de Sá por fornecer dados e ideias. A Simone Myoshi e Erich Potrich por fornecerem técnicas de dados para construção de pseudocomponentes. A Sabrina Sarkis e Mateus Ferreira pelas análises de perfil de TAG, DAG e MAG presentes neste texto. Ao professor Marcelo Ribeiro pelas discussões de análise de incerteza e sensibilidade. A Charles Dayan pelas discussões e contatos fornecidos. A Henrique Milanezi por escutar meus devaneios e discussões. A Guilherme Veronezi por fornecer um programa de equilíbrio termodinâmico. A Isabelle Sampaio pelo texto guia de Aspen. A Rafael Silva pelos dados experimentais e esclarecimentos. Agradeço ao grupo do laboratório Kyatera no geral, pela companhia e troca de conhecimento. Por último e mais importante a Felipe Furlan que continua me aguentando como orientando desde 2018 e sempre sendo um exímio orientador.

Em âmbito mais pessoal, agradeço aos meus amigos da jornada, seja pelas conversas de um fofocafé, seja pelas noites de jogos de tabuleiro, ou eventos no geral. Afinal “a verdadeira publicação são os amigos que fazemos pelo caminho”.

Por fim, agradeço de forma nenhum pouco clichê, a minha família, que nunca entende o que digo que estou fazendo, mas sempre dá apoio ao longo do meu caminho.

## RESUMO

Apesar dos derivados petroquímicos ainda dominarem o mercado, cresce o uso das matérias-primas baseadas em biomassas (chamadas de biolubrificantes) aperfeiçoadas com modificações químicas. As principais rotas para produção destes biolubrificantes envolvem esterificação e transesterificação, utilizando principalmente álcoois de cadeia longa e compostos graxos como ácidos e gorduras, com catalisadores que envolvem inclusive enzimas, o que pode reduzir o impacto ambiental do processo. A produção destes biolubrificantes pode envolver subprodutos de outros processos industriais, como por exemplo o destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS), advindo da produção do óleo de soja, e do óleo fúsel, gerado na fermentação alcoólica de cana de açúcar. Sendo assim, este estudo visa a síntese e análise técnico-econômica do processo de produção de biolubrificantes, utilizando estes subprodutos por rota enzimática, pelo uso de uma lipase imobilizada de *Pseudomonas fluorescens*. Visto que há pouca ou nenhuma caracterização termodinâmica das substâncias presentes no sistema aqui avaliado, essa pesquisa utiliza métodos preditivos diversos para a descrição dessas substâncias. Além disso, o equilíbrio de fases foi estimado utilizando uma abordagem simplificada de criação de pseudocomponentes, reduzindo o número de componentes trabalhados em simulação de dezenas de substâncias puras contidas no DDOS para apenas 22. O processo de purificação do produto se baseia em três partes: evaporação e reciclo de óleo fúsel não reagido, destilação do produto para purificação, e purificação do glicerol gerado. O processo é adaptado para o contexto do estado de São Paulo, com a aplicação de fator de localização. Usou-se uma taxa de mínima atratividade de 12% e foi empregada uma análise de incertezas baseada em simulações de Monte Carlo para verificar a incerteza no preço mínimo de venda do produto. O preço mínimo de venda foi de  $2,76 \pm 0,27$  USD/kg, 53,9% menor que o preço de lubrificantes tradicionais e 84,6% menor que dos biolubrificantes. Mesmo que o produto seja ainda uma base de lubrificante, não um produto final, o preço baixo indica que o processo pode ser uma interessante opção do ponto de vista econômico.

**Palavras-chave:** Biolubrificantes, Análise técnico-econômica, Simulação de processos.

## ABSTRACT

Despite oil-based products still dominate the market, there is a growing use of bio-based alternatives (called biolubricants) enhanced with chemical modifications. The main paths for the production of these biolubricants are esterification and transesterification. The process usually uses long-chain alcohols and fatty compounds such as acids and fats, with catalysts like enzymes, which can reduce the environment impact. The production of these products can be done with by-products from other industrial processes, such the soybean oil deodorizer distillate (SODD), from the soybean oil production, and fusel oil, generated in the alcoholic fermentation of sugarcane. Therefore, this study aims at the design and techno-economic analysis of the biolubricant production, consuming these aforementioned by-products via an enzymatic path using *Pseudomonas fluorescens* lipase. Since there is not appropriate thermodynamic characterization of the substances present in the chosen system, this research uses several predictive methods. In addition, the phase equilibrium was estimated using a simplified approach of pseudocomponents creation, reducing the number of components applied on simulation from dozens of pure components in SODD to only 22. The purification step consists on three parts: evaporation and recycle of unreacted fusel oil, product distillation and purification of the generated glycerin. The processes adapted to the context of the state of São Paulo, with the application of a location factor. A minimum attractiveness rate of 12% was used and an uncertainty analysis based on Monte Carlo simulations was employed to verify the uncertainty in the minimum selling price. Thus, the minimum selling price was  $2.76 \pm 0.27$  USD/kg, 53.9% lower than the price of traditional lubricants and 84.6% lower than the average of biolubricants. Even though the product is still a lubricant base, not a final product, the low price indicates that process can be a interesting option from an economic point of view.

**Keywords:** Biolubricants, Techno-economic analysis, Process simulation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de esterificação entre um ácido graxo e o álcool isoamílico. .....	19
Figura 2. Reações de transesterificação entre os acilgliceróis e o álcool isoamílico. ....	20
Figura 3. Exemplo de processo de produção de biolubrificante em duas etapas. ....	21
Figura 4. Princípio de métodos de contribuição de grupos.....	34
Figura 6. Reação de síntese de ésteres de álcool isoamílico usando hNF-PFL sem sal secante, com razão de 1 mol de DDOS saponificável para 3,5 de álcool a 40°C. ....	48
Figura 7. Fluxograma do processo de produção de biolubrificante. ....	69
Figura 8. Gráfico de pizza de custo do equipamento em relação ao custo total de equipamentos.....	79
Figura 9. Gráfico de pizza de custos de matéria-prima. ....	83
Figura 10. Histograma resultado da análise de incerteza do preço mínimo de venda da base de biolubrificante gerada neste trabalho. ....	85

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1. Composição do destilado da desodorização do óleo de soja encontrado em alguns trabalhos da literatura. ....	23
Tabela 2. Composição do óleo fúsel encontrado em alguns trabalhos da literatura compilados por Massa et al. (2023). ....	24
Tabela 3. Características dos ésteres formados e seu impacto em algumas propriedades importantes na escolha de biolubrificantes.....	25
Tabela 4. Tabela de comparação de propriedades de alguns biolubrificantes encontrados na literatura.....	26
Tabela 5. Tabela de comparação de propriedades de alguns padrões de lubrificantes. ....	27
Tabela 6. Desvios (%) entre os dados experimentais e estimados para os conjuntos de parâmetros do modelo UNIFAC.....	36
Tabela 7. Compilado de um conjunto de trabalhos de modelagem de predição de propriedades termodinâmicas e fluidodinâmicas. ....	37
Tabela 8. Composição em ácidos graxos do destilado da desodorização do óleo de soja.....	39
Tabela 9. Composição de cada grupo de componentes graxos do DDOS ...	40
Tabela 10. Compilado das fontes de dados de propriedades de cada substância ou grupo de substâncias analisados. ....	42
Tabela 10. Compilado das fontes de dados de propriedades de cada substância ou grupo de substâncias analisados (continuação). ....	43
Tabela 11. Comparação de características físico-químicas do biolubrificante de éster graxo de álcool isoamílico gerados por Silva (2022) em relação ao DDOS. ....	49
Tabela 12. Composição média de cada um destes compostos de acordo com Verleyen et al. (2001) e a porcentagem assumida para a mistura da simulação deste trabalho. ....	52
Quadro 1. Especificações da ANP para biodiesel. ....	53
Quadro 2. Distribuição de contribuição de grupos para cada pseudocomponente e seus sub-pseudocomponentes. ....	66
Tabela 13. Dados de Silva (2022) originais na primeira linha e reconciliados. ....	67



Tabela 14. Dados de temperatura, pressão de entrada, pressão de saída...	78
Tabela 15. Valores de compra de glicerol grau USP .....	80
Tabela 17. Dados de custos das utilidades, correntes de matérias-primas e alimentação de lavagem e dos subprodutos. ....	82
Tabela 17. Dados de custos das utilidades, correntes de matérias-primas e alimentação de lavagem e dos subprodutos (continuação). ....	83
Quadro B1. Parâmetros gerais e de entrada nos modelos dos trocadores de calor dentro do Aspen Plus. ....	107
Quadro B1. Parâmetros gerais e de entrada nos modelos dos trocadores de calor dentro do Aspen Plus (continuação).....	108
Quadro B2. Parâmetros gerais e de entrada nos modelos das bombas dentro do Aspen Plus. ....	108
Quadro B3. Parâmetros gerais e de entrada nos modelos das colunas dentro do Aspen Plus. ....	109
Fonte: Acervo Pessoal. ....	110
Quadro B4. Parâmetros gerais e de entrada nos modelos dos equipamentos restantes dentro do Aspen Plus. ....	111
Fonte: Acervo Pessoal. ....	111
Quadro C1. Propriedades e composição das correntes 1 a 13 do fluxograma com os pseudocomponentes agrupados.....	113
Quadro C2. Propriedades e composição das correntes 14 a 23 do fluxograma com os pseudocomponentes agrupados.....	114
Quadro C3. Propriedades e composição das correntes 24 a 33 do fluxograma com os pseudocomponentes agrupados.....	115
Quadro C4. Propriedades e composição das correntes 24 a 33 do fluxograma com os pseudocomponentes agrupados.....	116
Tabela D1. Dados de projeto e custo do filtro de enzimas imobilizadas;.....	117
Tabela D2. Especificações do projeto e custo do tanque pulmão TQ-101..	117
Tabela D3. Especificações de projeto e custo do flash F-101 .....	118
Tabela D4. Especificações de projeto e custo do flash F-102.....	118
Tabela D5. Especificações de projeto e custo do decantador D-101 .....	118
Tabela D6. Especificações de projeto e custo do decantador D-102 .....	119

Tabela D7. Especificações de projeto e custo do decantador da secção de condensação do topo da coluna (conjunto Co-101).....	119
Tabela D8. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-101. ...	120
Tabela D9. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-102. ...	120
Tabela D10. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-103. .	121
Tabela D11. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-104. .	121
Tabela D12. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-105. .	122
Tabela D13. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-106. .	122
Tabela D14. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-107. .	123
Tabela D15. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-108. .	123
Tabela D16. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-109. .	124
Tabela D17. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-110. .	124
Tabela D18. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-111. .	125
Tabela D19. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor do conjunto Co-101. ....	125
Tabela D20. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor entre o estágio 1 e 2 do compressor .....	126
Tabela D21. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor entre os estágios 2 a 5 do compressor. ....	126
Tabela D20. Parâmetros de projeto e custo do evaporador Ev – 101.....	127
Tabela D21. Descrição de custo e principal variável de projeto dos equipamentos projetados no Aspen Process Economic Analyzer. ....	128
Tabela D21. Descrição de custo e principal variável de projeto dos equipamentos projetados no Aspen Process Economic Analyzer (continuação)...	129

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS E QUADROS.....	8
SUMÁRIO.....	11
1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	15
2.1 Lubrificantes: histórico, mercado e características.....	15
2.2 Rotas químicas.....	18
2.3 Matérias-primas na produção de biolubrificantes.....	22
2.4 Análise técnico-econômica e simuladores.....	28
2.5 Análise de incerteza.....	31
2.6 Métodos preditivos de contribuição de grupo.....	33
3 METODOLOGIA.....	39
3.1 Definição das propriedades dos componentes e pseudocomponentes	39
3.2 Reação de síntese do biolubrificante.....	47
3.3 Fluxograma.....	52
3.4 Análise técnico-econômica.....	55
3.4.1 Dimensionamento de equipamentos e estimativa de custo de	
equipamento	55
3.4.2 Custos de matéria-prima e utilidades.....	58
3.4.3 Método de análise econômica.....	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
4.1 Divisão dos pseudocomponentes para utilização do método UNIFAC	65
4.2 Reconciliação de dados.....	67

4.3	Fluxograma .....	67
4.4	Análise técnico-econômica.....	75
4.4.1	Dimensionamento de equipamentos e estimativa de custo de equipamento 75	
4.4.2	Custos de matéria-prima e utilidades .....	79
4.4.3	Método de análise econômica.....	84
5	CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	87
	REFERÊNCIAS .....	88
	ANEXO A - VALIDAÇÃO DE ABORDAGEM SIMPLIFICADA EMPREGANDO PSEUDOCOMPONENTES NA PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS GRAXOS.....	101
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	101
2	<b>METODOLOGIA</b> .....	103
2.1	Coleta de dados e construção de pseudocomponentes .....	103
2.2	Predição de composição de cada fase .....	103
2.3	Comparação de desempenho .....	103
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	104
4	<b>CONCLUSÃO</b> .....	105
5	<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	105
6	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	105
	<b>ANEXO B – Parâmetros Gerais para simulação no Aspen Plus</b> .....	107
	<b>ANEXO C – Dados das correntes de simulação do processo</b> .....	113
	<b>ANEXO D – Dados gerais de projeto e custos</b> .....	117

## 1 INTRODUÇÃO

Assim como o mundo tem modificado sua matriz energética para fontes renováveis, esta transição também ocorre para outros processos e produtos. Dentre esses produtos estão os lubrificantes, que têm transicionado suas matérias-primas de derivados de petróleo para produtos baseados em biomassas, como óleos vegetais e gorduras animais. Essa transição tem sido principalmente motivada por demandas governamentais e por pressão pública, dando origem aos chamados biolubrificantes (RESENDE et al. 2016).

Apesar do mercado mundial de biolubrificantes ainda ser bem menor em comparação com os lubrificantes de forma geral, estes bioprodutos tem criado espaço entre a concorrência, crescendo 5,3% ao ano (para o período de 2023-2030) contra 3,8% do mercado global de lubrificantes, sejam renováveis ou não (para o período de 2024-2030) (GVR - GRAND VIEW RESEARCH, 2022; GVR - GRAND VIEW RESEARCH, 2023b). No Brasil, mesmo que o país seja uma potência agrícola das mais diversas culturas, os lubrificantes de origem vegetal ocuparam, em 2021, apenas 0,1% deste comércio (MATOS, 2022).

Nesse contexto se insere também a seguinte problemática: mesmo que 76,15% dos municípios do Brasil possuam coleta de lubrificantes usados, apenas 46,87% do volume dos lubrificantes passíveis de coleta foram efetivamente coletados em 2021 (ANP, 2022). Para além disso, uma parte do uso dos lubrificantes implica necessariamente na contaminação da natureza devido a derramamento e evaporação (RUDNICK et al. 2020). Uma possível solução reside justamente no uso de biolubrificantes, que apresentam menor toxicidade e maior biodegradabilidade que os produtos tradicionais (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

Os biolubrificantes podem ser produzidos a partir de um amplo conjunto de matérias-primas, se baseando principalmente em duas rotas: a esterificação e a transesterificação. Apesar de serem consideradas rotas distintas, elas podem ocorrer simultaneamente, visto que compartilham dos mesmos catalisadores. Um destaque são as enzimas, chamadas de lipases, que catalisam tais reações com alta seletividade, facilitando o processo de purificação (CECILIA et al. 2020; BOLINA; GOMES; MENDES, 2021).

Além das fontes de matérias-primas vegetais e animais, os biolubrificantes podem ser produzidos a partir de subprodutos de outras indústrias. Um exemplo é o

uso do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS), que é um produto rico em compostos graxos (triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos graxos livres) e em bioativos valiosos como tocoferóis e fitosteróis (KASIM et al., 2010). Outro subproduto de interesse para a produção de biolubrificantes é o álcool isoamílico, principal componente do óleo fúsel, que é um subproduto metabólico gerado na fermentação alcóolica de cana de açúcar. Dessa forma, a produção de biolubrificantes pode ser uma alternativa para a valorização destes subprodutos, aumentando a viabilidade econômica de suas respectivas indústrias (SILVA et al., 2022).

O uso de lipases como catalisadores se apresenta como uma alternativa interessante quando subprodutos de baixo valor agregado são empregados, pois estas conseguem manter altas conversões e seletividades mesmo em situações de alta acidez e umidade. Tais condições impedem o emprego de catalisadores alcalinos, por exemplo, pois levam a formação de sabões, reduzindo a conversão e dificultando a purificação do produto. A imobilização de enzimas é uma prática interessante pois permite a reutilização deste catalisador de alto custo. Entre as técnicas de imobilização, se destaca a *hybrid nanoflower*, aplicada na imobilização da lipase da *Pseudomona fluorescens* por Silva (2022), pelo seu baixo custo e processo simplificado.

Porém, ainda não se conhece a viabilidade técnica e econômica de tais bioprocessos, vista a sua baixa presença no mercado. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é realizar a análise técnico-econômica da produção de biolubrificantes a partir do DDOS e do álcool isoamílico, utilizando *hybrid-nanoflowers Pseudomona fluorescens lipase* (hNF-PFL). Para isso, se faz necessário encontrar o melhor método para descrever as propriedades termodinâmicas das misturas envolvidas, sintetizar um processo para a produção do biolubrificante, que atenda às restrições do produto, realizar a análise econômica do processo obtido e analisar a sensibilidade dos parâmetros econômicos frente às incertezas do processo.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Lubrificantes: histórico, mercado e características

Os lubrificantes são compostos e misturas baseados em emulsões que combinam componentes como água, óleo, graxas, suspensões sólidas e polímeros (BOLINA; GOMES; MENDES, 2021; MANG; DRESEL,2017). Tais produtos possuem como finalidade a redução da fricção de contato entre superfícies, revestindo-as de forma a reduzir o atrito, o calor decorrente desta interação e comumente oferecendo também proteção química (MANG; DRESEL,2017).

Historicamente, os lubrificantes são utilizados desde o início da História, originalmente advindo de óleos e gorduras animais e vegetais. Entretanto no século XIX novos lubrificantes derivados do petróleo surgiram: conhecidos como óleos minerais, dominaram o mercado até o surgimento dos óleos sintéticos. Esses são produzidos por reações químicas, gerando compostos como ésteres sintéticos que se adequam a patamares mais rígidos de qualidade e legislação ambiental (RESENDE et al. 2016).

Biolubrificantes, por sua vez, surgiram na década de 80 devido à demanda por biodegradabilidade, especialmente em usos que geravam alto derramamento de lubrificante na natureza, como nas motosserras (LAMSA, 1995). Interessante notar que a primeira regularização sobre biodegradabilidade de lubrificantes surgiu apenas em 1991 em Portugal (PORTUGAL, 1991).

Atualmente, as principais matérias-primas na produção destes biolubrificantes são insumos derivados de plantas como soja, canola e mamona (GVR - GRAND VIEW RESEARCH, 2016), mas podem ser produzidos a partir de fontes oleaginosas vegetais e gorduras animais em geral (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013). Esses bioprodutos são essencialmente úteis em aplicações nas quais a estabilidade oxidativa não é uma propriedade crítica, como é o caso de graxas (ésteres e polióis de óleos vegeais), óleos hidráulicos, aplicações marítimas (succinato de di-2-hexildecila) e nas indústrias alimentícia e farmacêutica (em lubrificantes com casos de contato incidental) (MATOS, 2022).

De forma geral, o mercado de lubrificantes tem um crescimento projetado de 3,8% ao ano para o período de 2022 a 2030 (CAGR), possuindo um volume estimado em 42,49 milhões de toneladas, correspondendo a US\$ 134,7B em 2022 e de

41,4 milhões de toneladas, correspondendo a US\$ 130 bilhões em 2021 (GVR - GRAND VIEW RESEARCH, 2023a; GVR - GRAND VIEW RESEARCH, 2023b). O setor automotivo é dominante, ocupando cerca de 55% do mercado de lubrificantes em 2022. O Brasil por sua vez tem acompanhado esta tendência, com um crescimento estimado de 3,53% no período de 2021 a 2026 e tendo cerca de 62,3% do seu mercado de lubrificantes ocupado pelo setor automotivo (MORDOR INTELLIGENCE, 2020).

Dentro desse setor, nota-se ainda a mudança da dinâmica deste mercado através dos dados referentes aos biolubrificantes, que vêm crescendo como uma oportunidade para o futuro: o mercado deste produto verde já alcançava US\$ 2,18 bilhões em 2019, com uma taxa de crescimento predita de 5,2% ao ano até 2024, crescimento superior ao do mercado de lubrificantes em geral. De forma análoga, o setor de transportes também ocupa a maior parte do mercado de biolubrificantes, com 56% do consumo em 2015, com destaque aos óleos de motor, na qual os biolubrificantes costumam possuir desempenho superior aos convencionais (GVR - GRAND VIEW RESEARCH, 2016). Este desempenho é associado principalmente à capacidade destes óleos de reduzir melhor a fricção devido à baixa viscosidade nas temperaturas aplicadas e ao revestimento mais completo da superfície aplicada (CARRELL, 2018).

Enquanto esse mercado cresce, o Brasil possui um grandioso potencial para produção destes itens, tanto em quantidade quanto em variedade de produtos, dado que o país também é uma potência agrícola. Entretanto, no contexto nacional este bioproduto ainda não tem grande destaque, afinal, os óleos lubrificantes de origem vegetal ocupam uma parte ínfima (de apenas 0,1%) do mercado interno, (MATOS, 2022).

Infelizmente, essa predominância de produtos de origem petrolífera no mercado de lubrificantes, seja para uso industrial, comercial ou pessoal, representa um risco ambiental, dado que lubrificantes baseados em petróleo comumente possuem alta toxicidade e baixa biodegradabilidade, danificando a qualidade do ar, solo e água (CECILIA et al. 2020; REEVES; SIDDAIAH; MENEZES, 2017). A IENICA (2005) estimou que no ano de 1999 apenas 2% dos lubrificantes comercializados eram intitulados “bio” por serem biodegradáveis. Entretanto, a CONCAWE estimou



em 1996 que cerca de 40% dos lubrificantes não eram devidamente descartados (CONCAWE, 1996 apud MANG; DRESEL, 2017 p. 147).

Uma potencial solução a essa questão, sem recorrer ainda aos biolubrificantes, seria a coleta e reciclagem dos óleos descartados. Já existe no Brasil um programa de monitoramento dos lubrificantes ligado à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). De acordo com seus dados, 76,10% dos municípios do país possuíam coleta de lubrificantes usados em 2022, mas em 2021, apenas 46,87% dos lubrificantes passíveis de coleta foram efetivamente coletados (ANP, 2022). Além destes, ainda existem diversos usos de lubrificante que ocasionam perda por derramamento e volatilidade, o que impossibilita a coleta, acarretando em dano ambiental. Com isso, estima-se que até 50% dos lubrificantes tem contribuído diretamente para a poluição ambiental (RUDNICK et al. 2020).

Pode-se deduzir que, por mais que a coleta de óleo usado seja importante, no Brasil ela está longe de cobrir toda a demanda. Além disso, a coleta está aquém de solucionar o problema relacionado ao contato direto dos lubrificantes com o ambiente durante o uso. Ademais, o uso de matérias-primas de origem petrolífera está intimamente relacionado a diversos impactos ambientais, com destaque para o aquecimento global, além de consumir recursos não renováveis. Por outro lado, o uso de matérias-primas renováveis pode contornar estes problemas, através do uso da biomassa para geração de produtos biodegradáveis.

Nesse contexto, os biolubrificantes surgem como uma alternativa advinda de fontes renováveis, e são desenvolvidos para apresentar menor toxicidade e maior biodegradabilidade (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013). Estima-se ainda que cerca de 90% dos lubrificantes de origem petrolífera possam ser substituídos por tais bioprodutos (IENICA, 2004).

De fato, biolubrificantes são menos tóxicos que lubrificantes minerais e semi-sintéticos, podendo ainda possuir uma lubrificação mais efetiva, maiores pontos de *flash*, menor volatilidade, maior índice de viscosidade e baixo ponto de fluidez, qualificando estes bioprodutos para diversas aplicações (CECILIA et al. 2020; BOLINA; GOMES; MENDES, 2021); possuindo ainda como vantagem a possibilidade de ser produzido através de uma diversidade enorme de matérias-primas renováveis, seja de origem animal, vegetal ou microbiana (BOLINA; GOMES; MENDES, 2021).

Entretanto, esses ainda não são economicamente competitivos, apresentando preços frequentemente superiores aos lubrificantes tradicionais, custando cerca de 1,00 USD /kg a 11,5 USD /kg, ou até 18,00 USD/kg contra 0,50 USD/kg a 4,50 USD/kg dos lubrificantes de origem mineral e sintéticos (KHAN et al. 2022; PARENTE Jr. et al. 2023).

## 2.2 Rotas químicas

Dada a diversidade de matérias-primas e produtos, diversas rotas de modificação das biomassas e até de bioprodutos intermediários são possíveis. Reações como esterificação, transesterificação e epoxidação podem ser utilizadas para produção destes compostos.

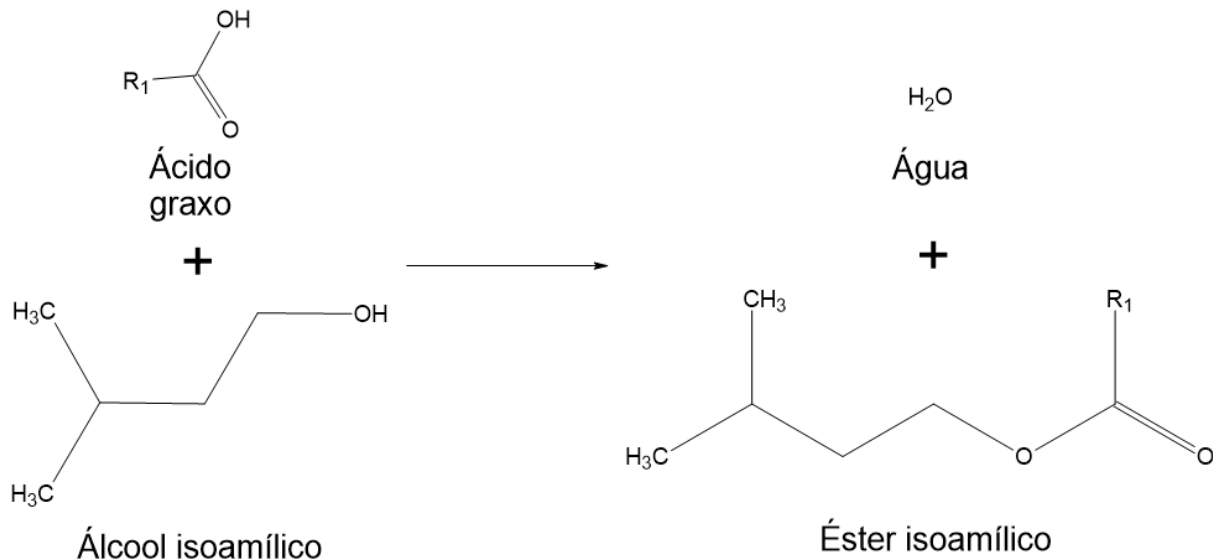
Tais processos buscam aperfeiçoar características desejadas para os produtos a partir da eliminação de insaturações, modificação do tamanho da cadeia, no número de ramificações e/ou polaridade da molécula do principal ativo do biolubrificante.

A esterificação e a transesterificação são reações químicas que resultam na formação de ésteres. A diferença entre essas duas rotas é que na esterificação a reação ocorre entre um ácido orgânico e um álcool gerando éster e água. A transesterificação por sua vez consiste em transformar um éster em outro através de uma reação com um álcool. No contexto de produção de biolubrificantes, o ácido orgânico é um ácido graxo, o éster na transesterificação é um acilglicerol e o álcool é tipicamente de cadeia longa e/ou ramificado, mas isso não é estritamente necessário (BOLINA; GOMES; MENDES, 2021; APPIAH et al. 2022). Um álcool de cadeia longa é caracterizado por possuir entre 6 e 22 carbonos na sua cadeia (FISK et al., 2009).

Neste trabalho é utilizado o álcool isoamílico, representando o óleo fúsel, em combinação com o destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) para formar ésteres isoamílicos que servirão de base para o biolubrificante. Visto que o DDOS é um subproduto rico em acilgliceróis e em ácidos graxos livres, esta matéria-prima possibilita o uso de ambas as rotas. A estrutura geral das reações deste processo pode ser descrita pela Figura 1, que representa a reação de esterificação, e pela Figura 2, que apresenta as reações de transesterificação. Nas figuras, o símbolo R

representa um radical de ácido graxo, mas não há, necessariamente, seletividade quanto ao radical que será reagido, sendo consumido primeiro o R<sub>1</sub> apenas de forma ilustrativa.

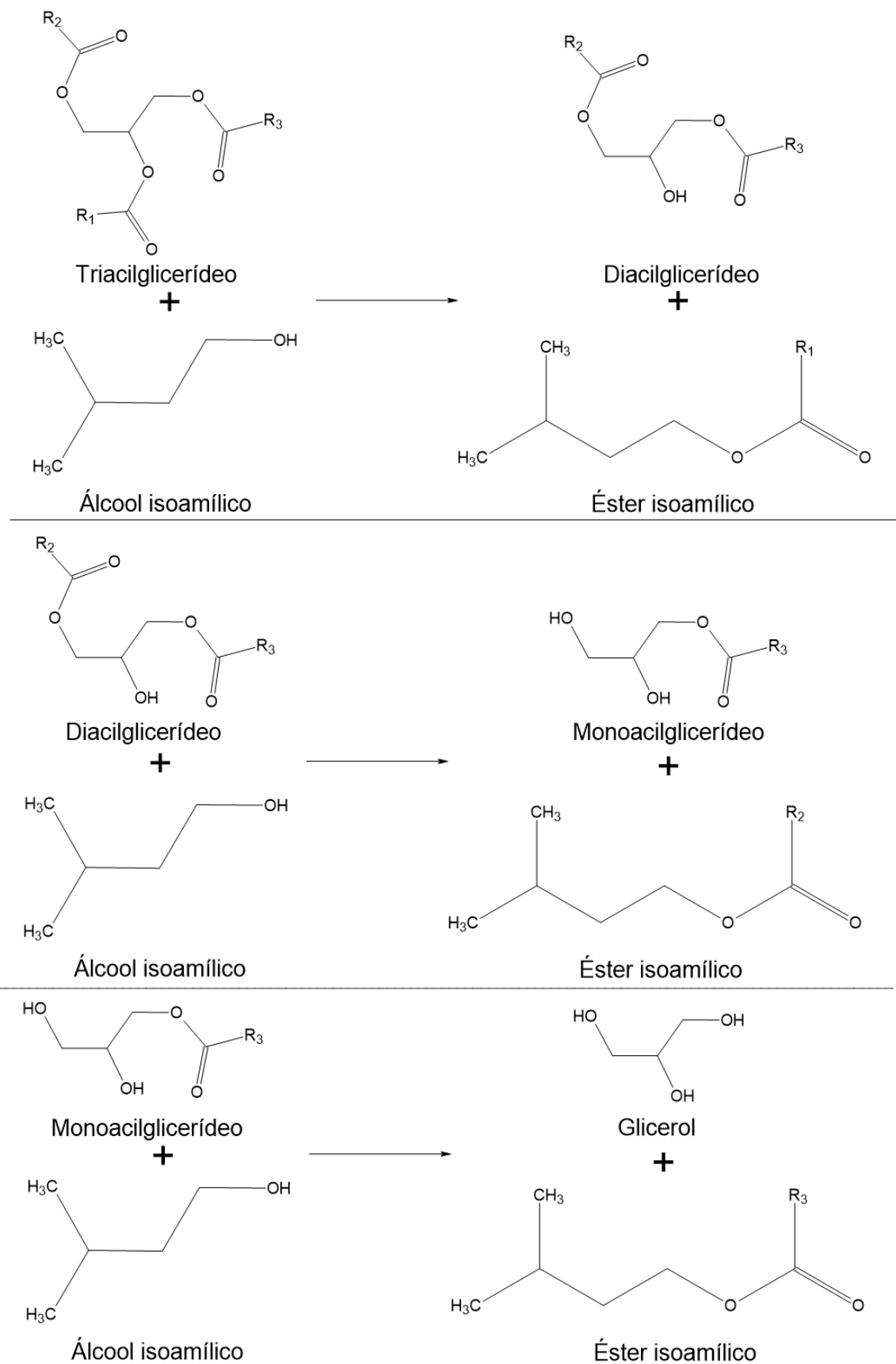
Figura 1. Reação de esterificação entre um ácido graxo e o álcool isoamílico.



Fonte: Acervo Pessoal.

Essas reações utilizam uma diversidade de catalisadores, sendo que ambas as reações podem ser catalisadas por catalisadores homogêneos e heterogêneos, incluindo ácidos, bases e enzimas (CECILIA et al. 2020; BOLINA; GOMES; MENDES, 2021). A produção de biolubrificantes por essas rotas pode ser realizada em uma ou duas etapas. Essencialmente a diferença reside na característica da matéria-prima: triacilgliceróis podem possuir viscosidade muito alta, dificultando reações com álcoois de cadeia longa devido a problemas de transferência de massa. Caso isso ocorra, uma reação usando álcoois de cadeia curta, que diminuem a viscosidade da mistura reacional, costuma ocorrer primeiro, para então depois a reação com um álcool de cadeia longa ocorrer (SILVA et al. 2015).

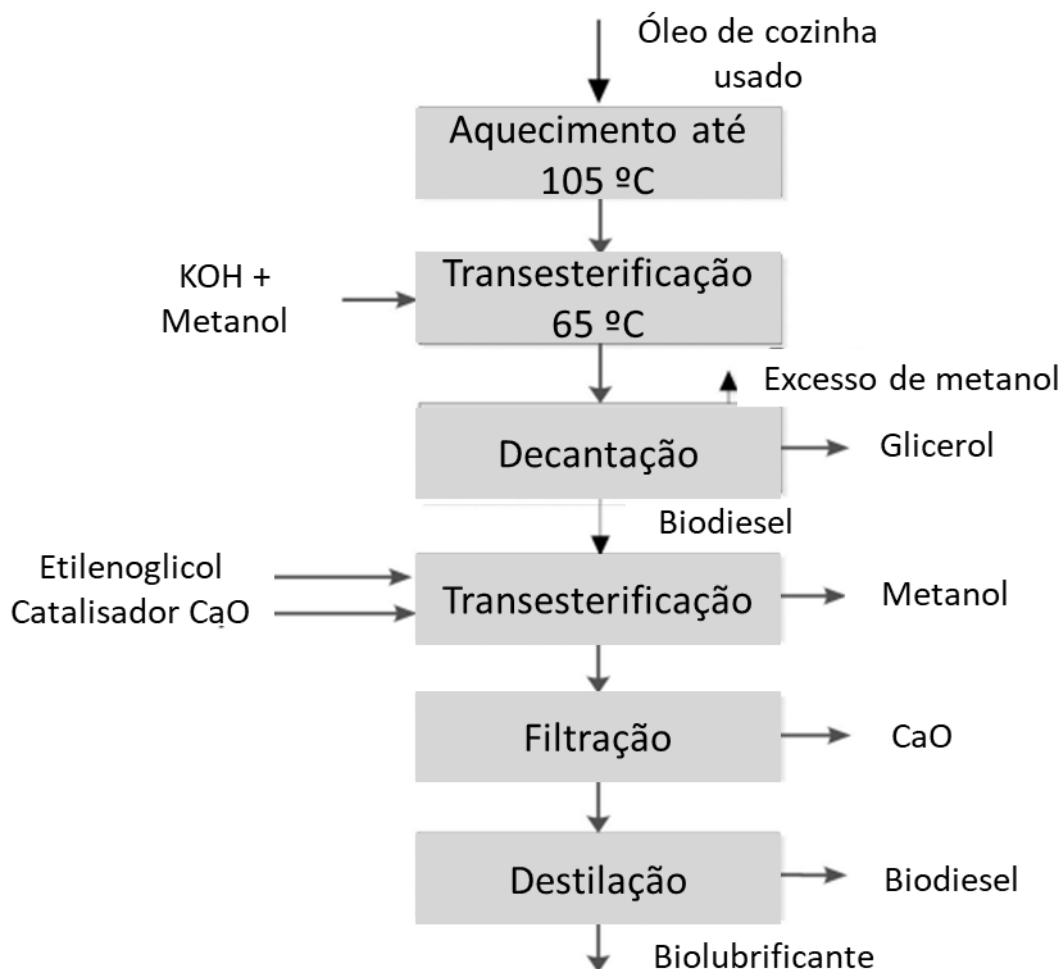
Figura 2. Reações de transesterificação entre os acilgliceróis e o álcool isoamílico.



Fonte: Acervo Pessoal.

A Figura 3 demonstra um caso desse tipo de rota de reação em duas etapas, em que a primeira etapa é basicamente um processo de formação de biodiesel via transesterificação, que é purificado parcialmente para alimentar um segundo processo de transesterificação, agora com um álcool maior e mais ramificado; podendo utilizar ainda de catalisadores diferentes em cada etapa. Após a segunda etapa o produto é efetivamente purificado. Apesar de possível, essa não é a rota utilizada neste trabalho, sendo mostrada apenas para fins de revisão da literatura.

Figura 3. Exemplo de processo de produção de biolubrificante em duas etapas.



Fonte: Hussein et al. (2021) adaptado.

Dentre as escolhas de catalisadores, a rota enzimática se dá pelo uso de lipases, grupo de enzimas industriais que realizam a hidrólise ou alcoólise de triacilgliceróis a ácidos graxos livres ou ésteres. Elas podem realizar esterificação, transesterificação e interesterificação de substâncias em meios aquosos em condições

de temperatura e pressão amenas. Além disso, as lipases possuem alta seletividade e alta atividade catalítica, contribuindo ambientalmente devido à baixa formação de subprodutos e portanto, exigindo menos processos de purificação do produto (BOLINA et al., 2020).

Essas enzimas agem através de um mecanismo interfacial, normalmente possuindo uma cadeia polipeptídica que cobre o sítio ativo, se abrindo em contato com uma superfície hidrofóbica. Elas podem ser usadas tanto na sua forma imobilizada, quanto livre. Entretanto, o uso de lipases imobilizadas pode apresentar vantagens econômicas, afinal, enzimas são recursos custosos e de difícil regeneração na forma livre, sendo que a imobilização facilita a separação, regeneração e reuso da enzima (BOLINA et al., 2020; SILVA, 2022).

O processo de imobilização pode ocorrer de diversas formas como adsorção física em suportes iônicos ou hidrofóbicos, via encapsulamento, entre outras. Uma alternativa em estudo é a imobilização por *hybrid nanoflowers*, uma alternativa de imobilização via interações iônicas e covalentes que formam aglomerações de enzimas imobilizadas pela cristalização de íons complexados pelo meio. Esse método se destaca pela simplicidade de aplicação, custo baixo, frequente aumento de atividade após a imobilização e alta estabilidade (SILVA, 2022).

### 2.3 Matérias-primas na produção de biolubrificantes

Como dito, as principais matérias-primas que regem a criação deste produto se baseiam em fontes graxas, que em geral são óleos vegetais, e principalmente álcoois de cadeia longa e ramificados. As características estruturais dos ácidos graxos da biomassa escolhida também podem influenciar nas propriedades físico-químicas do produto sintetizado. Insaturações podem fazer com que diminuam a viscosidade e a estabilidade do biolubrificante, já o tamanho da cadeia aumenta a estabilidade e a viscosidade, enquanto o aumento de linearidade da molécula pode também aumentar a viscosidade (REEVES; SIDDAIAH; MENEZES, 2017), possibilitando certo nível de *design* de produto baseado na matéria-prima.

Com isso é possível utilizar tanto os óleos vegetais em si como fonte de ácidos graxos e acilgliceróis, quanto subprodutos ou resíduos envolvendo desses óleos, por exemplo destilados da desodorização dos óleos vegetais e óleos alimentícios

usados (ZHANG et al., 2020; WANG et al., 2006). Tais insumos possuem a vantagem de reduzir a competição entre a produção de biolubrificantes e de alimentos. Entretanto, possuem a desvantagem de frequentemente exigirem algum nível de refinamento, devido à potencial existência de resíduos de reações de decomposição, como o caso dos óleos alimentícios usados; ou possuírem alta variabilidade e certo teor de matérias não saponificáveis, que são inertes a esterificação e transesterificação, como o caso dos destilados de desodorização (UDDIN et al., 2013; VIEIRA et al. 2021; VERLEYEN et al. 2001).

O destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) é um subproduto do refinamento de óleos vegetais e que, por mais que apresente alta variabilidade de composição, tipicamente possui diversos compostos não graxos, em especial, tocoferóis e fitoesteróis, bioativos valiosos para indústria cosmética e farmacêutica (KASIM et al., 2010). A Tabela 1 apresenta dados de composição de algumas amostras de DDOS encontradas na literatura e sua composição. Na tabela AGL representa os ácidos graxos livres, TAG, DAG e MAG representam os tri-, di- e monoacilgliceróis, e EGE representa os ésteres graxos de esteróis.

Tabela 1. Composição do destilado da desodorização do óleo de soja encontrado em alguns trabalhos da literatura.

Fonte	Composição (% m/m)								
	AGL	TAG	DAG	MAG	Esqualeno	EGE	Tocofe- róis	Este- róis	Ou- tros
GUNAWAN;	45,38	18,45	4,85	-	1,83	3,91	6,4	5,36	15,23
KASIM; JU, (2008)	30,1	9,5	3,5	-	-	12,8	10,4	10,3	19,3
KASIM et al., (2010)	41,15	5,9	2,44	0,15	-	6,76	9,13	9,75	21,64
VERLEYEN et al., (2001)	33	5,13	2,7	1,24	1,28	2,59	16,48	17,06	-
RAMA- MURTHI; MCCURDY, (1993)	23,62	-	-	-	2,62	13,73	12,74	11,39	-

Fonte: Acervo Pessoal.

Já com relação aos álcoois utilizados, a escolha depende diretamente das propriedades físico-químicas desejadas para o biolubrificante. Em geral são utiliza-

dos álcoois de cadeia longa (C6-C13), sejam eles ramificados ou não. Na literatura, os principais álcoois utilizados são neopentilglicol (NPG), pentaeritritol (PE), trimetilolpropano (TMP), trimetilohexano (TMH), e trimetiloetano (TME) (REEVES; SIDDAIAH; MENEZES, 2017). Mas existem ainda estudos direcionados a álcoois gerados como subprodutos metabólicos da ação micro-organismos, como o caso do óleo fúsel, uma mistura de álcoois contendo de 3 a 5 carbonos, gerado durante o processo de fermentação na produção de etanol, cujo principal componente é o álcool isoamílico. (VILAS BOAS et al. 2021; GARCIA, 2008). A Tabela 2 mostra a composição dos principais componentes do óleo fúsel.

Tabela 2. Composição do óleo fúsel encontrado em alguns trabalhos da literatura compilados por Massa et al. (2023).

Dado	Composição (% m/m)								
	Álcool isoamílico	Álcool amílico ativo	Etanol	Iso butanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Metanol	Água
1	57,65	-	16,22	6,04	2,18	1	-	-	14,70
2	53,72	11,64	8,35	6,47	0,9	0,55	0,03	0,02	14,76
4	65,02	-	8,60	7,87	-	-	-	-	12,19

Fonte: Massa et al. (2023) e Ferreira et al. (2013) adaptado

Similarmente à escolha da biomassa, o uso de álcoois de estruturas moleculares diferentes acarreta em substâncias químicas diferentes. O aumento de ramificações nos álcoois tende a aumentar a viscosidade e a estabilidade química dos biolubrificantes e o uso de álcoois de maior cadeia possui um efeito semelhante ao notado com o aumento na cadeia do ácido graxo (REEVES; SIDDAIAH; MENEZES, 2017). A Tabela 3 sintetiza as principais modificações e seus impactos na qualidade dos biolubrificantes.



Tabela 3. Características dos ésteres formados e seu impacto em algumas propriedades importantes na escolha de biolubrificantes.

Como se relaciona:	Aumento de ramificações	Diminuição de insaturações do ácido	Aumento na massa molecular	Aumento da linearidade
Estabilidade hidrolítica				↓
Viscosidade				
Viscosidade a baixas temperaturas		↓	↓	
Estabilidade oxidativa				
Índice de viscosidade	↓	↓		

Fonte: REEVES; SIDDAIAH; MENEZES, 2017 (adaptado).

Abaixo, pode-se observar na Tabela 4 um conjunto de biolubrificantes atualmente em estudo e as matérias-primas comumente utilizadas. Vale destacar ainda que os usos de algumas destas biomassas podem competir com cadeias de suprimentos de alimentos, acarretando em volatilidade nos preços dos mesmos e causando impactos sociais negativos (CECILIA et al. 2020). Em seguida, a Tabela 5 com alguns padrões de lubrificantes para cada tipo de uso.

Em ambas, são mostrados alguns dos principais parâmetros utilizados na escolha do lubrificante, que são a viscosidade em uma temperatura mais amena (40 °C) e uma mais alta (100 °C); e o índice de viscosidade, que é uma relação da sensibilidade da viscosidade à temperatura - quanto maior o índice de viscosidade, menor o impacto da temperatura na variação da viscosidade. O ponto de fulgor é a menor temperatura para que a mistura possa gerar um vapor inflamável e o ponto de fluidez é a menor temperatura em que o lubrificante se comporta como um fluido.

Tabela 4. Tabela de comparação de propriedades de alguns biolubrificantes encontrados na literatura.

Tipo de lubrificante	Estudo	Composição	Matérias-primas	Viscosidade (cSt)		Índice de Viscosidade	Ponto de fulgor (°C)	Ponto de fluidez (°C)	Catalisador	Conversão (%)
				40°C	100°C					
Óleo vegetal cru	SINIAWSKI; SANIEI; SOTYANOV (2011)	Óleo de soja	Soja	28,66	7,55	246	325	-9	-	-
	SALIH; SALIMON; YOUSIF (2011)	Óleo de colza	Colza	45,6	10,07	180	240	-12	-	-
	TULASHIE; KOTOKA (2020)	Óleo de rícino	Mamona	250,24	19,94	88	240	-60	-	-
Biolubrificante sintético	PINDIT et al. (2021)	Ester de ácido graxo livre com abertura de anel epóxido	Óleo de soja e 2-ethylhexanol	31,02	6,97	159,27	232	<-18	KOH etanólico, H2O2, p-TSA e H2SO4	87,7-97,8
	RIOS et al. (2020)	Éster de ácido rinoico e octanol	Ácido ricinoleico e 1-octanol	64,05	9,22	122	Não avaliado	-18	Ácido p-toluenossulfônico	98
	FERNANDES et al. (2021)	TMP ésteres	Ácidos graxos destilados de óleo de soja e TMP	38,64	8,314	199	Não avaliado	-3	Lipase de Candida antartica	80
	FERNANDES et al. (2021)	NPG ésteres	Ácidos graxos destilados de óleo de soja e NPG	21,22	4,93	167	Não avaliado	9	Lipase de Candida antartica	80
	SILVA et al. (2022)	Ester isoamilíco de ácido gráxo	Álcool isoamílico e destilado da desodorização do óleo de soja	20,5 13,5	4,9 3,6	175 16,8	178 104	-6 -9	Eversa Transform 2.0	Não informado Não informado
	GUEDES JUNIOR et al. (2021)	Etilenoglicol ésteres	Etileno glicol e óleo de soja usado	27,3	5,7	166,2	Não avaliado	-9	Eversa Transform 2.0	100

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 5. Comparação de propriedades de alguns padrões de lubrificantes.

Padrão de lubrificante	Viscosidade (cSt)		Índice de viscosidade	Ponto de fulgor (°C)	Ponto de fluidez (°C)	Utilidade
	40 °C	100 °C				
ISO VG 10	>9	>2,6	>90	177	-39	Fluido hidráulico de baixa pressão para rolamentos de eixo e equipamentos laboratoriais.
ISO VG 32	>28,8	>4,1	>90	204	-6	Ferramentas de perfuração, cerramento e torneamento.
ISO VG 68	>61,4	>4,1	>198	226	-6	Fluido hidráulico de alta pressão para sistemas indústrias com alta capacidade de suporte de carga.
SAE 10 W30	71	10,5	135	220	-25	Óleo de motor de alto desempenho para motores de 4 tempos.
AG100	216	19,6	103	244	-18	Óleo de motor de dois ciclos de alta pressão.

Fonte: APPIAH et al. 2021 (Adaptado).

Como pode-se observar ao comparar as tabelas, alguns óleos vegetais puros já possuem algumas propriedades que se adequariam a certos usos como biolubrificantes. Entretanto, devido à grande variabilidade nessas matérias-primas e alta instabilidade termo-oxidativa, eles não são em geral apropriados para o uso. As modificações químicas adequam estes óleos naturais para que atendam a todas as exigências. É possível perceber também que os biolubrificantes produzidos a partir de reações de lipases sem epoxidação geram produtos que servem em geral, para fluidos hidráulicos e ferramentas.

#### 2.4 Análise técnico-econômica e simuladores

Para que um determinado produto seja gerado em larga escala e de forma comercial, é necessária uma análise tanto do ponto de vista técnico, avaliando quais as melhores condições de produção e quais processos de separação, tratamento e purificação seriam aplicados, quanto do ponto de vista econômico, garantindo que o processo seja lucrativo.

Sendo assim, a análise técnico-econômica une essas duas necessidades como uma técnica que permite a síntese de novos processos industriais, a exploração e escolha dentre os caminhos possíveis. A partir do uso de heurísticas e da modelagem matemática do conjunto de processos industriais que formam um fluxograma industrial, é possível simular diferentes cenários e estimar os principais custos destes. Tal tarefa molda as informações para uma avaliação de lucratividade de um projeto (TURTON et al., 2012).

Para cumprir este objetivo, se faz necessário o uso de técnicas de estimativa desses custos. Neste âmbito, duas classes de gastos se destacam: o CAPEX e o OPEX. O CAPEX (*Capital Expenditure*) se refere ao investimento realizado e as despesas em bens de capital, contemplando toda a infraestrutura física e de equipamentos necessária. Já o OPEX (*Operational Expenditure*) trata dos custos operacionais, de forma contínua, envolvendo salários, matérias-primas e qualquer item que seja contabilizado por tempo (DAMODARAN, 2010).

Existem diversas técnicas para estimar o CAPEX e o OPEX de um processo industrial, Turton (2012), por exemplo, define métodos para estimativa de custos de equipamentos baseados em módulos, que variam de acordo com o equipamento,

suas dimensões, seu material e as condições de operação. Tanto Turton et al. (2012), quanto Seider et al. (2016) explicam diferentes técnicas para avaliar custos relacionados a instalação da planta industrial, da manutenção e da operação geral da produção, através de fatores e índices que dependem de local, condições da matéria-prima, volume de vendas, etc.

A partir desses custos é possível avaliar a parte de viabilidade econômica da análise fazendo uso de algumas métricas. Entre elas, destacam-se o valor presente líquido (VPL), a Taxa Interna de Retorno (TIR) e o Preço Mínimo de Venda (PMV) (OLIVEIRA, 1982; SEIDER, 2016).

O VPL avalia o valor presente de custos e arrecadações futuras (fluxo de caixa) corrigidas por uma taxa de juros com base no melhor investimento alternativo (taxa mínima de atratividade). Um VPL positivo indica que o empreendimento é viável, ou seja, valoriza mais o investimento do que a alternativa (OLIVEIRA, 1982).

A TIR calcula qual a taxa de juros que, ao ser aplicado no fluxo de caixa, resultaria em um VPL nulo. O investimento representa viabilidade econômica quando o valor da TIR é superior à taxa mínima de atratividade (OLIVEIRA, 1982).

Por fim, o PMV pode ser calculado de diferentes formas, de acordo com o critério escolhido pelo analista; mas deve representar, essencialmente, o menor valor que um produto deve ser vendido para que se alcance a rentabilidade desejada segundo o critério de validação do investimento escolhido (SEIDER, 2016). Neste trabalho o PMV é calculado como o valor ao qual o produto deve ser comercializado para resultar em um VPL nulo. O investimento será atrativo na medida em que o valor do produto for maior que o preço mínimo de venda. Essa última métrica é bastante interessante quando o produto estudado ainda não tem um mercado consolidado, de modo que o preço de venda apresenta grande incerteza.

Dada a complexidade dos problemas de síntese e análise técnico-econômica de processos, é comum o uso de *softwares* especializados na resolução numérica dos modelos matemáticos de equipamentos da indústria química, chamados de simuladores de processos. Esses programas são ótimas ferramentas que contribuem para que os estudos laboratoriais cheguem à aplicação comercial em larga escala. Eles são utilizados para análise e prospecção técnico-econômica de processos industriais, sendo aplicados na avaliação de novas tecnologias ou na otimização das já existentes. Nessas plataformas, os fenômenos físico-químicos que ocorrem du-

rante processos industriais são representados por modelos matemáticos, através de equações algébricas e/ou diferenciais (GANI; PISTIKOPOULOS, 2002).

Existem dois métodos típicos de solução de sistemas estacionários, a estratégia modular sequencial e a estratégia orientada a equações (TURTON, 2012). Tipicamente, os simuladores de processos também são divididos dentro destas categorias, com cada estratégia apresentando suas vantagens e desvantagens. Há também simuladores que podem ser operados nas duas formas, como o caso do simulador de processos Aspen Plus® (Aspen Technology, Inc, 2017).

Na literatura, são encontrados diversos trabalhos relacionados a biolubrificantes que realizam modelagens e caracterizações de processos em escala laboratorial e até mesmo industrial (BARBERA et al., 2022; HO; MCAULEY; PEPPEY, 2019; HUSSEIN et al., 2021; SARMA; VINU, 2022). Um passo importante, mas ainda vacante de informações de viabilidade técnica e econômica. Já outros trabalhos não só cobriram essa necessidade, como também implementaram a análise de ciclo de vida de processos de produção de biolubrificantes.

ATHALEY; SAHA; IERAPETRITOU (2019) se baseou no uso de p-xileno produzido em biorrefinaria para a produção de biolubrificantes. Com base em simulações detalhadas dos fluxogramas e das considerações para as simulações e análises, os autores concluíram que os bioprodutos analisados podem competir com os baseados em petróleo, e que o impacto ambiental ainda pode ser reduzido por integrações energéticas na planta. Contudo, certos aspectos deste processo ainda estão ligados a recursos não renováveis.

Por outro lado, RIAZI et al. (2019) comparou a produção de biolubrificantes a partir de fontes de ácidos graxos (óleo de soja e *tall-oil*) para produção de ácido isoesteárico como biolubrificante, calculando balanços de massa de forma a explicitar os resultados na lucratividade por quilo de produto por ano, e diversos impactos ambientais como mudança climática, toxicidade humana e eutrofização marinha. O trabalho conclui que da parte econômica, o uso do óleo de soja poderia ser considerado para esta finalidade em caso de aumento de demanda, pois sem algumas reduções de custos e de impacto ambiental, o uso do *tall-oil* ainda seria mais viável.

Parente Junior. (2023), por sua vez, realizou uma análise técnico-econômica utilizando o software DWSIM de um processo de produção de biolubrificante integrado à produção de biodiesel, descrevendo as propriedades dos produtos pelo mé-

todo de JOBACK. O autor avaliou a produção de um lubrificante em que se utiliza catalizadores ácidos e peróxidos para realizar esterificações seguidas de epoxidação, gerando um produto consistente, com preço mínimo de venda equivalente à cerca de 3,00 USD/kg, contra um preço de venda médio dos lubrificantes tradicionais em valores de cerca de 6,00 USD/kg e um preço médio de biolubrificantes de 18,00 USD/kg.

Por fim, observa-se que poucos trabalhos na literatura descrevem suas análises técnico-econômicas já considerando o uso de aditivos em seus biolubrificantes. Não obstante, o trabalho de Khan et al. (2022) explorou a partir de um conjunto de matérias-primas, quais caminhos eram mais apropriados, comparando o aperfeiçoamento de ésteres via modificação química com o uso de aditivos. O trabalho conclui que o uso de aditivos na maior parte das vezes tem uma melhor factibilidade do que o aperfeiçoamento químico, levando a um questionamento maior ao padrão visto na literatura. O autor verificou ainda o preço de lubrificantes tradicionais e biolubrificantes em alguns trabalhos encontrados na literatura com cotações do ano de 2005 ao ano de 2022, variando os valores de 1,00 USD/kg a 11,50 USD/kg para os biolubrificantes e de 0,50 USD/kg a 4,50 USD/kg para os produtos tradicionais.

## 2.5 Análise de incerteza

Visto que todo modelo e inferência científica possui incertezas associadas a si, existem ferramentas para que se possa compreender melhor a relação entre variáveis e como as mudanças na entrada de um modelo podem afetar a variável de saída.

A análise de incerteza é uma técnica usada para avaliar justamente isso: admitindo que um modelo ajustado é perfeito, uma série de amostragens dentro do intervalo de confiança ao redor do valor medido de uma ou mais variáveis de entrada é realizada. Os valores amostrados são empregados como entradas no modelo, e as variáveis de saída são calculadas e avaliadas, por exemplo, a partir da média e o desvio-padrão dessa resposta (SALTELLI et al. 2008).

Devido à diversidade de sistemas e de quantidades de dados, diversas técnicas são usadas para realizar tais amostragens. A técnica de amostragem varia de acordo com o comportamento dos dados e o número de amostras, e deve ser plane-

jada com um objetivo determinado. O caso mais simples é a amostragem puramente aleatória, bem representativa em casos que há vários pontos amostrais. Entretanto, esse tipo de amostragem pode gerar, pela aleatoriedade, agrupamentos de pontos amostrais ou dados que apresentam vazios de intervalo amostral (SALTELLI et al. 2008). Uma forma de contornar isso é utilizar de uma amostragem estratificada, que parte do princípio que a amostragem ainda será aleatória, mas que o espaço amostral será dividido em regiões com coleta independente de dados.

Estratégias complementares para lidar com sistemas multivariáveis são aplicadas de formas diversas, de acordo com o objetivo pretendido: como amostragens que variam uma variável de cada vez, uma abordagem que pode exigir muitos pontos. O planejamento fatorial auxilia nessa economia, mas não dá grandes informações em relação ao impacto de pequenas variações na entrada em relação à saída. A amostragem por hipercubo latino estratificada que trabalha a amostragem de cada parâmetro em subníveis, favorecendo tais análises e convergindo os cálculos consideravelmente mais rápido do que com apenas amostragens aleatórias (SALTELLI et al. 2008).

Existem ainda combinações de técnicas diferentes, como aplicação de amostragem via sequências quasi-aleatórias e amostragem de grupo, aplicadas através de avaliações de agrupamentos iniciais de amostragens e idealizadas para tratamento de quantidades massivas de dados (SALTELLI et al. 2008).

Em vista da diversidade de técnicas e das complexidades das mesmas, podem ser usadas ferramentas computacionais como o SALib, uma biblioteca voltada para linguagem de programação Python que fornece ferramentas para análises de incerteza e de sensibilidade global (SABLIB, [s. d.]).

Nessa biblioteca existe um pacote que aplica uma técnica de amostragem baseada na extensão de Saltelli sob a sequência de Sobol, que é uma sequência quasi-aleatória com baixa discrepância usada para gerar amostras uniformes em um espaço de parâmetros. Esse pacote é recomendado para geração de dados para análise de incerteza com estrutura voltada para posterior análise de sensibilidade global (SALIB, [s. d.]).

Alguns exemplos de uso dessa análise são trabalhos de avaliação de resultados de modelagem e simulação; seja para avaliar e compreender os resultados técnicos, econômicos e ambientais de um processo, ou até para testar uma técnica



ou modelo. Em geral, a análise de incerteza é justamente associada a uma análise de sensibilidade global.

O trabalho de Elias et al. (2021), uma análise técnica-econômica-ambiental da produção de um biossurfactante advindo do bagaço da cana, utilizou da análise de incerteza para verificar quais variáveis fixadas (técnicas e econômicas) interfeririam mais na incerteza das variáveis de saída. Os autores conduziram uma análise de sensibilidade global em sequência, variando parâmetros como composição do bagaço e correntes do processo; avaliando os impactos no preço mínimo de venda e em dez parâmetros de avaliação de ciclo de vida, incluindo potencial de aquecimento global, toxicidade humana e potencial de eutrofização. O trabalho identificou, dessa forma, a probabilidade de o produto ficar abaixo do preço mínimo de venda estipulado, além de identificar quais variáveis deveriam receber foco em um time de desenvolvimento do produto.

Já o trabalho de Duong et al. (2016) buscou testar modelos de amostragem e geração de dados de entrada, avaliando o desempenho de uma técnica de geração de dados de entrada via polinômio de caos compressivo para substituir métodos de Monte Carlo. Para isso foi comparado o desempenho do polinômio em três sistemas conhecidos: uma função Ishigami, uma produção de propilenoglicol e processamento de gás seco. O trabalho chegou à conclusão de que as distribuições de valores geradas pelas análises e os índices de sensibilidade global avaliados pelas duas metodologias estavam suficientemente próximos.

## 2.6 Métodos preditivos de contribuição de grupo

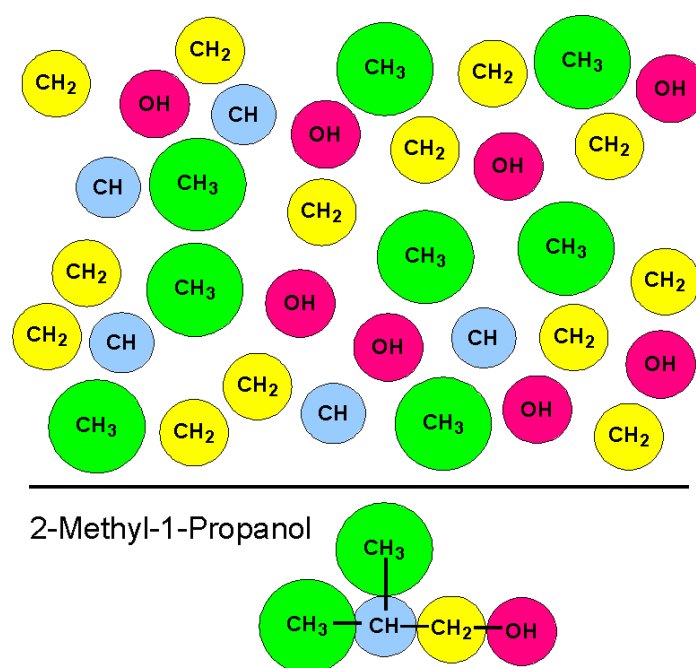
Existe uma diversidade enorme de processos químicos e industriais conhecidos, assim como substâncias, como referência de dimensão, existem cerca de 204 milhões de substâncias registradas no CAS (“CAS REGISTRY | CAS”, [2023]). Para trabalhar com uma substância em um projeto de processo, é necessário o conhecimento de diversas propriedades físico-químicas, que nem sempre estão bem caracterizadas.

Nestes casos, existe a opção de determinar experimentalmente tais características. Entretanto, isso nem sempre é factível. Sendo assim, uma alternativa é o uso de modelos que predizem propriedades de determinada substância. Dentre es-

tes modelos, existem aqueles puramente teóricos, como os modelos derivados do COSMO (*C*Onductor-like *S*creening *M*ODEl), como o COSMO-SAC e COSMO-RS, que se baseiam em usar o cálculo das interações eletrostáticas de uma molécula com um solvente para calcular o coeficiente de atividade de substâncias em misturas (GERBER, 2010).

Outra abordagem envolve o uso de métodos de contribuição de grupos, como exemplificado na Figura 3. Esses métodos funcionam através da representação de fragmentos das moléculas como estruturas funcionais (grupos) que possuem valores de contribuição de determinada propriedade. Ao se montar as moléculas a partir desses grupos, e aplicando matematicamente o fator de cada contribuição, é possível realizar a predição de propriedades diversas das substâncias.

Figura 4. Princípio de métodos de contribuição de grupos.



Fonte: Wikimedia Commons.

Alguns dos métodos de contribuição mais conhecidos e tradicionais são o método de Joback (JOBACK; REID, 1987) e o UNIFAC (FREDENSLUND; GMEHLING; RASMUSSEN, 1977), que estimam propriedades termodinâmicas de substâncias puras e coeficiente de atividade de uma substância em uma mistura, respectivamente.

Tais métodos tendem a possuir caráter semiempírico, com modelos matemáticos bem definidos e ajustados via regressão. Porém, há exceções interessantes, como o F-SAC, que busca trabalhar com grupos funcionais ajustados de acordo com a teoria empregada no modelo COSMO-RS (GERBER, 2012); ou ainda, que utilizam de ajustes gerados por inteligência artificial, requerendo o uso de softwares customizados para o cálculo destas propriedades, como o método de Alsheri et al. (2022).

Métodos tradicionais como o de UNIFAC, ainda costumam ser continuamente aperfeiçoados para aplicações específicas: a Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp tem trabalhado com aperfeiçoamentos desse método voltados para sistemas envolvendo óleos, ácidos graxos e ésteres.

Hirata (2011) reestimou parâmetros UNIFAC para as famílias de grupos  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{COOH}$  e  $\text{COOC}$  em sistemas contendo triacilgliceróis, ácidos graxos livres e etanol. Bessa et al. (2016) estimou, além destes grupos, um grupo hidroxila novo específico para cadeias de glicerol. Trabalhou também com sistemas contendo, além dos compostos previamente citados, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ésteres etílicos e metílicos. Finalmente, Ferreira et al. (2018) reajustaram parâmetros para um sistema de substâncias puras, reestimando os mesmos parâmetros que Hirata et al. (2011).

Uma comparação realizada por Ferreira et al. (2023) indica que, em geral, o melhor desempenho entre estes 3 reajustes e os parâmetros tradicionais é o reajuste realizado por Bessa (2016). Uma comparação explícita pode ser vista na Tabela 6.

Tabela 6. Desvios (%) entre os dados experimentais e estimados para os conjuntos de parâmetros do modelo UNIFAC.

Sistema	UNIFAC- LLE	UNIFAC- Hirata	UNIFAC- Bessa	UNIFAC- Ferreira
Óleo de oliva + ácido capríco + etanol	6,88	7,02	2,07	2,62
Óleo de girassol + di e monoacilglicerol láurico + etanol	5,33	2,02	1,55	3,85
Óleo de coco + éster capríco + Etanol	8,19	11,7	4,56	24,5

Fonte: Ferreira et al. (2023)

Pereira et al. (2020) realizaram uma revisão dentre alguns dos principais trabalhos de métodos preditivos voltados para sistemas de acilgliceróis e ácidos graxos - muitos dos quais foram utilizados neste trabalho. A essa compilação, outros métodos obtidos por buscas na literatura foram adicionados. Sendo assim, a Tabela 7 apresenta um agrupamento dos trabalhos que geraram métodos preditivos baseados em contribuição em grupo utilizados neste estudo, assim como quais propriedades estes estimam e para quais substâncias.

Tabela 7. Compilado de um conjunto de trabalhos de modelagem de predição de propriedades termodinâmicas e fluidodinâmicas.

Referência	Propriedades	Substâncias
JOBACK; REID, (1987)	Diversas propriedades	Diversas
ELBRO; FREDENSLUND; RASMUSSEN, (1991); TSI-BANOIANNIS; KALOSPIS; TASSIOS, (1994)	Densidade de líquidos	Álcoois, ácidos carboxílicos, cicloalcanos, fluoretos, brometos, iodetos, tiols, dentre outras
CERIANI; GANI; MEIRELLES, (2009)	Capacidade calorífica e calor de vaporização	Líquidos orgânicos
CERIANI; GONÇALVES; COUTINHO, (2011)	Viscosidade	Compostos graxos e biodiesel
ALSHEHRI et al., (2022)	25 propriedades	Diversas
CERIANI; GANI; LIU, (2013)	Pressão de vapor e calor de vaporização	Óleos consumíveis e compostos graxos
ZONG; RAMANATHAN; CHEN, (2009)	Propriedades termofísicas	Gorduras e óleos vegetais
KOLSKÁ et al., (2008)	Capacidade calorífica	Líquidos orgânicos
NANNOOLAL; RAREY; RAMJUGERNATH, (2009)	Viscosidade	Compostos orgânicos não eletrolíticos
MOLLER; RAREY; RAMJUGERNATH, (2008)	Pressão de vapor	Compostos orgânicos não eletrolíticos
BESSA, (2016)	Coeficiente de atividade	Diversas, foco em sistemas graxos e biodiesel

Fonte: Acervo Pessoal.

Para além disso, quando se usa métodos preditivos de contribuição de grupos para obter-se propriedades estimadas de pseudocomponentes, diferentes abordagens podem ser aplicadas.

O método de Bacichetti et al. (2021) se baseia em construir as contribuições de grupo dos pseudocomponentes de forma semelhante ao que foi tratado neste trabalho para as propriedades físico-químicas das substâncias. Ou seja, a estrutura de distribuição de uso de cada grupo do método é calculada pela média ponderada do número de repetições em cada uma das substâncias puras que compõe o pseudocomponente, frequentemente resultando em um número não inteiro.

Esse método entra em contraste com o que foi utilizado em trabalhos como o de Bessa et al. (2016), em que os pseudocomponentes foram destrinchados em cada uma das substâncias puras e os parâmetros de equilíbrio de fases foram calculados baseados nas contribuições de cada substância individualmente.

Por exemplo, dado um pseudocomponente denominado de “hidrocarboneto” composto por propano (1), butano (2) e pentano (3), o método de Bessa et al. (2016), calcula o coeficiente de atividade  $\gamma$  de cada uma delas, baseada na temperatura  $T$  e na composição  $X$  e modela seus equilíbrios para que cada contribuição individual reunida se torne um resultado final do hidrocarboneto. Já o método de Bacichetti et al. (2021) admite que a mistura “hidrocarboneto” age de uma forma unitária, composto pela média ponderada pela fração percentual ( $fp$ ) de cada substância pura no pseudocomponente, gerando um único coeficiente de atividade para o cálculo final.

Alguns autores como Santana et al. (2010), por sua vez, utilizam de uma substância pura semelhante aos componentes presentes em uma mistura para representá-la por completo, como é o caso em seu trabalho, em que representa o óleo de mamona através da trioleína.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Definição das propriedades dos componentes e pseudocomponentes

Para realizar a simulação, se faz necessário adicionar as substâncias que serão trabalhadas ao simulador. Seguindo como base o trabalho de Verleyen et al. (2001), optou-se por trabalhar da seguinte forma: o destilado da desodorização do óleo de soja seria representado por uma mistura dos componentes TAG, DAG, MAG (representando os tri, di e monoacilgliceróis), FFA (representando os ácidos graxos livres), tocoferol, esterol, esqualeno e éster de esterol.

Os tocoferóis e esteróis foram representados no simulador por substâncias dos próprios bancos de dados do *software*: gama-tocoferol e sitosterol, que são os principais representantes dos seus grupos. Os ésteres de esterol foram representados pelas propriedades do estearato de colesterol, esta substância foi escolhida por não haver descrição da composição destes ésteres, mas foi descrito que o estearato de colesterol foi utilizado como padrão de teste nas análises de cromatografia. O esqualeno foi representado pela substância pura deste em si.

O processo para os pseudocomponentes TAG, DAG E MAG foi diferente, já que o de DDOS possui inúmeras substâncias distintas para cada um desses grupos. Uma avaliação dos acilgliceróis e ácidos graxos livres mais prováveis foi realizada baseada na composição em ácidos graxos de Augusto (1988) que pode ser visto na Tabela 8.

Tabela 8. Composição em ácidos graxos do destilado da desodorização do óleo de soja.

Ácidos graxos	% mássica
ácido láurico (L) (C12)	1,1
ácido palmítico (P) (C16)	23,11
ácido esteárico (S) (C18)	3,59
ácido oléico (O) (C18:1)	19,52
ácido linoléico (Li) (C18:2)	48,51
ácido linolênico (Ln) (C18:3)	3,88
SOMA	99,71

Fonte: Augusto (1988) Adaptado.

Visto que seis ácidos graxos se destacam na composição da matéria graxa do DDOS, as combinações entre eles possibilitariam centenas de substâncias. Portanto, para factibilidade da simulação, uma estimativa de quais substâncias iriam compor os acilgliceróis presentes no DDOS foi realizada. Utilizando o método de Antoniossi Filho et al. (1995), admitiu-se uma quantidade de trissaturados de 0,1%, similar ao óleo de soja (O'BRIEN, 2008) para estimar a distribuição de triacilgliceróis; considerou-se também uma hidrólise parcial sem preferência por ligações de ésteres específicas para a estimativa da distribuição de di e monoacilgliceróis. O resultado pode ser conferido na Tabela 9.

Tabela 9. Composição de cada grupo de componentes graxos do DDOS

TAGs	%mássica	DAGs	%mássica	MAGs	%mássica	ácidos	%mássica
Li Li P	1,110	O O	0,149	L	0,018	L	0,358
P O Li	0,851	O Li	0,637	P	0,394	P	7,533
Li Li O	0,684	P O	0,383	S	0,023	S	1,170
Li Li Li	0,638	Li Ln	0,085	O	0,337	O	6,364
P Li P	0,520	S O	0,054	Li	0,780	Li	15,811
O O Li	0,412	P Li	0,855	Ln	0,033	Ln	1,264
O O P	0,313	P Ln	0,050				
P O P	0,208	Li Li	0,768				
P Ln Li	0,169	L P	0,012				
S O Li	0,152	L O	0,010				
Li Li Ln	0,133	L Li	0,049				
Li Li L	0,068	P P	0,150				
L Li P	0,063	P S	0,011411				
P O S	0,058	S Li	0,029881				
L Li O	0,052						
P Ln P	0,042						
O O S	0,034						
Soma	5,515		3,245		1,585		32,500

Fonte: Acervo Pessoal

Portanto, as propriedades de cada um destes pseudocomponentes foram calculadas pela média ponderada das propriedades físico-químicas das substâncias puras que os compõem, com o peso de cada substância definido pela sua fração molar na composição do pseudocomponente de acordo com a Tabela 9. Além desses compostos, o produto gerado pela esterificação - o éster isoamílico de ácido graxo (FAIE, do inglês *fatty acid isoamyl ester*) – tal qual os reagentes, foi caracterizado por uma média ponderada pela fração molar de cada substância pura que o compõe. Nesse caso, foi assumido uma composição de ésteres de ácido graxo equivalente



ao consumo completo dos compostos graxos do DDOS e, portanto, a fração mássica do éster de cada ácido graxo é equivalente a fração mássica da composição do ácido no DDOS consumido, segundo a Tabela 8.

Dado que muitas das substâncias presentes não possuem valores experimentais de suas propriedades, métodos preditivos foram usados. A Tabela 10 apresenta uma descrição das fontes de cada tipo de propriedade para cada substância ou grupo de substâncias. Alguns ácidos graxos livres possuem dados experimentais constatados, mas todos os dados dos acilgliceróis foram gerados por métodos preditivos.

Tabela 10. Compilado das fontes de dados de propriedades de cada substância ou grupo de substâncias analisados.

Subs.	Mass molar	Volume Molar	Cp líquido	Cp gás ideal	Viscos.	Pressão de sat.	Pressão crítica	Temp. crítica	Fator acêntrico	Entalpia de formação	Energia livre de gibbs de formação
Ácido láurico	A	B*	C	E*	F	H	K*	K*	K*	K*	K*
Ácido palmítico	A	B*	C	E*	F	H	K*	K*	K*	K*	K*
Ácido esteárico	A	B*	C	E*	F	H	K*	K*	K*	K*	K*
Ácido oléico	A	B*	C	E*	F	I	K*	K*	K*	K*	K*
Ácido linoleico	A	B*	C	E*	G*	H	K*	K*	K*	K*	K*
Ácido linolênico	A	B*	D*	E*	G*	J	K*	K*	K*	K*	K*

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela 10. Compilado das fontes de dados de propriedades de cada substância ou grupo de substâncias analisados (continuação).

Subs.	Massa molar	Volu- memo- lar	Cplí- quido	Cp gás ideal	Viscos.	Pres- sãode- sat.	Pressão crítica	Temp. crítica	Fator acêntrico	Entalpia deforma- ção	Energia livre de gibbs de formação
TAG	L	B*	D*	E*	G*	M*	K*	K*	K*	K*	K*
DAG	L	B*	D*	E*	G*	M*	K*	K*	K*	K*	K*
MAG	L	B*	D*	E*	G*	M*	K*	K*	K*	K*	K*
Éster bio- lubrificante	L	B*	D*	E*	G*	M*	K*	K*	K*	K*	K*

Fonte: Acervo Pessoal.

A - CAS Common Chemistry ([s.d.])

B - ELBRO; FREDENSLUND; RASMUSSEN (1991); (TSIBANOIANNIS; KALOSPIROS; TASSIOS, 1994).

C - PINTO (2011).

D - CERIANI; GANI; MEIRELLES (2009).

E - JOBACK; REID (1987).

F - VALERI; MEIRELLES (1997).

G - CERIANI; GONÇALVES; COUTINHO (2011).

- H - CHERIC ([s. d.]).
- I - NIST Chemistry WebBook ([s. d.]).
- J - WILSON; CHICKOS (2013).
- K - ALSHEHRI et al. (2022).
- L - Calculado pelo *software* ChemSketch.
- M - CERIANI; GANI; LIU (2013).
- \* - Método de contribuição de grupos.

Por fim, para o cálculo de equilíbrios termodinâmicos, decidiu-se aplicar os métodos NRTL em regiões do fluxograma com frações muito baixas de compostos graxos, como por exemplo, purificações de glicerol e de álcool isoamílico para reciclo, bem como o método UNIFAC, descrevendo os diversos componentes e pseudocomponentes de acordo com a descrição de sua estrutura em contribuições de grupo.

Visto que o gama-tocoferol não é bem descrito pelo método UNIFAC, que não possui um grupo compatível com a ligação carbono-oxigênio em ciclo de sua estrutura, optou-se por descrever este fragmento pelo grupo THF (grupo de CH<sub>2</sub> ligado a oxigênio de um tetrahidrofurano) de acordo com Kerkache et al. (2022).

Além disso, foi avaliado, dentre alguns conjuntos de parâmetros UNIFAC reestimados, qual deles possuía a melhor capacidade de predição de um sistema experimental semelhante ao deste trabalho. Esta etapa está descrita em Martins et al. (2023), reproduzido no Anexo A, onde diferentes abordagens são testadas e comparadas em relação a dados experimentais para sistemas graxos com ésteres etílicos de Shiozawa et al. (2020). Mesmo que este trabalho não lide com ésteres etílicos, o conjunto de dados testados no Anexo A foi o que possuía maiores semelhanças com o sistema aqui estudado.

Entretanto, no presente trabalho, não se realizou a estimativa dos parâmetros de NRTL a partir do método preditivo, como descrito no Anexo A, devido ao simulador Aspen Plus não conseguir realizar a regressão de tais parâmetros a partir de dados gerados por métodos preditivos com coesão termodinâmica.

Para contornar o problema, a abordagem utilizada consistiu em buscar uma mistura mínima de substâncias para cada grupo que representasse o grupo via método preditivo. O método NRTL ainda foi usado em equipamentos com baixa fração

de compostos graxo, utilizando de parâmetros do banco de dados do Aspen Plus para os compostos não graxos e complementado com parâmetros binários estimados usando UNIFAC dentro do próprio *software* para tais compostos graxos.

Assim, o cálculo do número de repetições de contribuição de grupos para cada pseudocomponente foi baseado no método descrito por Bacichetti et al. (2021), a partir da média ponderada pela fração molar - baseada na Tabela 8 para os acilgli- ceróis e ácidos graxos e da Tabela 7 para o éster de álcool isoamílico - convertida usando a massa molar de cada substância de acordo com a composição definida na Tabela 7.

Como visto, este método gera um número de repetição de grupos de contri- buição não inteiro e programas como o Aspen Plus® não permitem a inserção de dados desta forma. Portanto, os pseudocomponentes dos reagentes (TAG, DAG, MAG e FFA) e do produto (FAIE) foram divididos no menor número possível de *sub-* pseudocomponentes que garantissem que a composição global destes ainda manti- vesse a mesma descrição do pseudocomponente original.

Para garantir a eficácia do método, foi assumido dividir primeiramente o pro- duto (éster de ácido graxo) e reconstruir os reagentes do DDOS baseados nos áci- dos graxos que gerariam os sub-pseudocomponentes constituintes deste produto. Por exemplo, o éster biolubrificante neste trabalho, pelo método de Bacichetti et al. (2021) resultou em um produto que poderia ser descrito pelos seguintes grupos UNIFAC: 3 CH<sub>3</sub>; 13,9 CH<sub>2</sub>; 1 CH, 1,26 CH=CH e 1 CH<sub>2</sub>COO (C<sub>22,4</sub>H<sub>42,3</sub>O<sub>2</sub>). Uma vez que o produto é um éster de álcool isoamílico, sabe-se que 2 CH<sub>3</sub>, 1 CH e 2 CH<sub>2</sub> são devidos a cadeia de álcool no éster.

Rearranjando os grupos restantes para formar um ácido graxo hipotético com eles, seria obtida uma molécula representada pelos grupos: 1 CH<sub>3</sub>, 12,9 CH<sub>2</sub>, 1,26 CH=CH e 1 COOH (C<sub>17,4</sub>H<sub>32,3</sub>O<sub>2</sub>). É notado que o grupo CH<sub>2</sub>COO do éster recebe- ria um hidrogênio, e por isso foi rearranjado para CH<sub>2</sub> e COOH. Neste ácido graxo hipotético, há 2 números não inteiros que descrevem a molécula: 12,9 para o CH<sub>2</sub> e 1,26 para o CH=CH.

Para alcançar o menor número de sub-pseudocomponentes que descreva essa molécula hipotética, é necessário encontrar um número de substâncias que feche os graus de liberdade da seguinte análise de sistema algébrico linear:

$$\sum_{i=1}^{\alpha} x_i \cdot n_{ji} = n_{p_j} \quad i = 1, 2, \dots, \alpha; j = CH_2, CH = CH$$

$$\sum x_i = 1 \quad i = 1, 2, \dots, \alpha$$

Em que  $x$  é a porcentagem molar do sub-pseudocomponente  $i$  no pseudocomponente,  $n$  é o número de repetições de um determinado grupo UNIFAC  $j$  no sub-pseudocomponente  $i$ ,  $n_{Pj}$  é o número de repetições do grupo UNIFAC  $j$  no pseudocomponente,  $\alpha$  é o número de sub-pseudocomponentes existentes. Esta definição nos dá 3 equações e  $(\alpha+2)\alpha+2 = (3\alpha+2)$  incógnitas, sendo  $\alpha$  valores de  $x$ ,  $2\alpha$  valores de  $n_{ji}$  e 2 valores de  $N_{Pj}$ .

Contudo, todos os  $n_{Pj}$  são conhecidos, retirando 2 graus de liberdade, resultando em  $3\alpha-3$  graus de liberdade. Para que o sistema tenha uma solução única, requer a condição que  $\alpha=1$ , o que resulta no uso de números quebrados para  $n_{ij}$ . Outra opção é especificar que o número de repetições de cada grupo UNIFAC em cada sub-pseudocomponente ( $n_{ji}$ ) deve ser um número inteiro. Nesse caso, os valores não inteiros encontrados anteriormente não são solução do problema. Considerando que todos os  $n_{ji}$  valores são conhecidos, ter-se-ia a redução de  $2\alpha$  graus de liberdade, resultando em um sistema com  $\alpha-3$  graus de liberdade, para que o problema tenha solução única  $\alpha=3$ .

De fato, a opção escolhida para contornar o problema de descrever esses grupos usando apenas números inteiros seria uma dentre três: o arredondamento padrão, o arredondamento para cima ou truncamento dos valores de repetição de grupos do ácido graxo hipotético. Neste caso haveria moléculas que poderiam ter 12 ou 13 grupos  $\text{CH}_2$  e 1 ou 2  $\text{CH}=\text{CH}$ . Optou-se por um pseudocomponente com a simples aproximação do ácido graxo hipotético, ou seja, 13  $\text{CH}_2$  e 1  $\text{CH}=\text{CH}$ ; o mínimo de grupos, ou seja, 12  $\text{CH}_2$  e 1  $\text{CH}=\text{CH}$  e uma molécula com o máximo de grupos, ou seja, 13  $\text{CH}_2$  e 2  $\text{CH}=\text{CH}$ .

Sendo assim, no simulador foram atribuídas as mesmas propriedades físico-químicas do pseudocomponente para cada um dos seus sub-pseudocomponentes. Por outro lado, cada sub-pseudocomponente possui diferentes descrições de grupos UNIFAC, de forma que possuam números inteiros de contribuição de grupos, mas que a média ponderada da mistura de cada trio forme o valor encontrado pelo método de Bacichetti et al. (2021). Dessa forma, reduziu-se o número de substâncias inseridas no simulador de 17 para 3 para o TAG, de 14 para 3 do DAG e de 6 para 3 para o MAG e o FFA.

Com isto, as reações das Figuras 1 e 2 são utilizadas formando as seguintes equações estequiométricas 1 a 4:



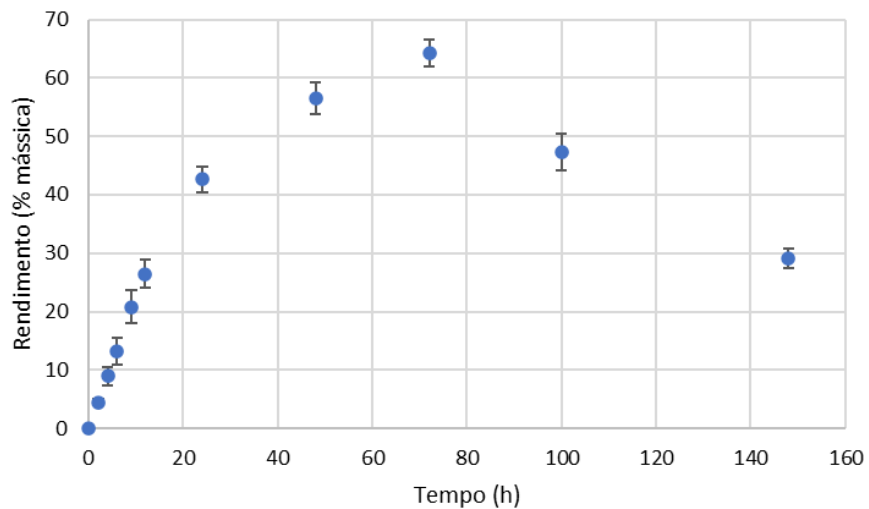
Onde  $C_5H_{12}O$  é a fórmula química do álcool isoamílico,  $C_3H_8O_3$  a do glicerol,  $H_2O$  a da água e  $i$  é um índice que vai de 1 a 3.

### 3.2 Reação de síntese do biolubrificante

A rota escolhida para a produção do biolubrificante foi a transesterificação e esterificação simultânea empregando destilado da deodorização do óleo de soja como fonte de ácidos graxos e álcool isoamílico, o principal componente do óleo fúsel, como álcool. A simulação foi realizada utilizando-se os dados contidos no trabalho de SILVA (2022), considerando o uso da enzima imobilizada hNF-PFL (*hybrid nanoflower Pseudomonas fluorescens lipase*) sem uso de sal secante, em concentração de 500 TBU/ml de DDOS e com possibilidade de uso por até 10 ciclos, cuja curva de rendimento em função do tempo para uma reação a 40 °C e com uma proporção de 3,5 mols de álcool isoamílico para cada mol de material saponificável de DDOS pode ser visualizada na Figura 6 abaixo. Na figura pode-se observar um pico de rendimento em 72h.

Para utilizar tais parâmetros na simulação do processo, foi realizada uma reconciliação de dados baseada na caracterização do biolubrificante realizada por este autor. O tratamento foi feito sob a hipótese de que durante o procedimento de purificação e concentração do produto, este não sofreu alterações na composição da matéria saponificável.

Figura 6. Reação de síntese de ésteres de álcool isoamílico usando hNF-PFL sem sal secante, com razão de 1 mol de DDOS saponificável para 3,5 de álcool a 40°C.



Fonte: Dados cedidos por Silva, R.

O trabalho em questão caracterizou parte da composição do DDOS, assim como algumas de suas propriedades. Além disso, foi caracterizado um produto denominado de “*biolubricant*” pelo autor que é o resultado da reação após um processo de purificação via lavagem e separação de fase polar com posterior secagem via evaporação. A Tabela 11 apresenta a comparação da caracterização do DDOS e do “*biolubricant*”, traduzido aqui como biolubrificante, gerado por Silva (2022). Nesta tabela, o rendimento representa a concentração mássica do éster de álcool isoamílico medido via cromatografia gasosa conectado a um detector de ionização de chama com padrão de metil heptadecanoato.



Tabela 11. Comparação de características físico-químicas do biolubrificante de éster graxo de álcool isoamílico gerados por Silva (2022) em relação ao DDOS.

Parâmetros	Biolubrificante	DDOS	Unidade	Padrão
Rendimento da reação	56.94	0.0	% mássica	-
Viscosidade à 40 °C	15.0	33.5	cSt	ASTM D445
Viscosidade à 100 °C	3.9	7.3	cSt	ASTM D445
Índice de viscosidade	166.3	191.6	-	ASTM 2270
Densidade relativa	0.9046	0.9211	-	ASTM D1298
Ponto de fluidez	-6.0	-3.0	°C	ASTM D97
Ponto de fulgor	202b	210c	°C	ASTM D92/ ASTM D93
Umidade (Karl Fischer)	0.083 ± 0.016	0.185 ± 0.004	% mássica	AOCS Ca 2e-84
Número de saponificação	151.76 ± 1.09	186.75 ± 4.25	mgKOH/g	AOCS Cd 3-25
Saponificáveis	75.22 ± 0.54	92.56 ± 2.11	% mássica	AOCS Cd 3-25
Acidez	9.15 ± 0.04	36.85 ± 0.07	mgKOH/g	AOCS Cd 3d-63
Ácidos graxos livres	4.54 ± 0.02	18.52 ± 0.03	% mássica	AOCS Cd 3d-63
Monoacilgliceróis	10.08	1.38	% mássica	ASTM D6584
Diacilgliceróis	6.74	4.39	% mássica	ASTM D6584
Triacilgliceróis	0.53	69.5	% mássica	ASTM D6584
Glicerol livre	0.066	0.003	% mássica	ASTM D6584

Fonte: Silva (2022) adaptado.

A reconciliação de dados foi construída de forma a aproveitar o máximo possível dos dados fornecidos na Tabela 11. Portanto, o sistema a ser reconciliado consistiu nos balanços de massa para os componentes durante a reação, conside-

rando reações em série, apresentada nas equações 5 a 8; e na igualdade da soma dos componentes graxos e ésteres em número de moles de saponificáveis com a quantidade de matéria saponificável medida, apresentada nas equações 9 a 11. Assim, obteve-se o seguinte sistema de equações:

Balço de massa para o TAG:

$$m_1 \cdot z_1^{TAG} \cdot (1 - X_{TAG}) - m_2 \cdot z_2^{TAG} = 0 \quad (5)$$

Balço de massa para o DAG:

$$\left( m_1 \cdot z_1^{DAG} + \frac{m_1 \cdot z_1^{TAG}}{MM_{TAG}} \cdot X_{TAG} \cdot MM_{DAG} \right) \cdot (1 - X_{DAG}) - m_2 \cdot z_2^{DAG} = 0 \quad (6)$$

Balço de massa para o MAG:

$$\left[ m_1 \cdot z_1^{MAG} + \left( \frac{m_1 \cdot z_1^{DAG}}{MM_{DAG}} + \frac{m_1 \cdot z_1^{TAG}}{MM_{TAG}} \cdot X_{TAG} \right) \cdot X_{DAG} \cdot MM_{MAG} \right] \cdot (1 - X_{MAG}) - m_2 \cdot z_2^{MAG} = 0 \quad (7)$$

Balço de massa para o FFA:

$$m_1 \cdot z_1^{FFA} \cdot (1 - X_{FFA}) - m_2 \cdot z_2^{FFA} = 0 \quad (8)$$

Balço de saponificáveis no DDOS:

$$3 \cdot \frac{m_1 \cdot z_1^{TAG}}{MM_{TAG}} + 2 \cdot \frac{m_1 \cdot z_1^{DAG}}{MM_{DAG}} + \frac{m_1 \cdot z_1^{MAG}}{MM_{MAG}} + \frac{m_1 \cdot z_1^{FFA}}{MM_{FFA}} - \frac{m_1^{KOH}/1000}{MM_{KOH}} \cdot m_1 = 0 \quad (9)$$

Balço de saponificáveis no biolubrificante:

$$3 \cdot \frac{m_2 \cdot z_2^{TAG}}{MM_{TAG}} + 2 \cdot \frac{m_2 \cdot z_2^{DAG}}{MM_{DAG}} + \frac{m_2 \cdot z_2^{MAG}}{MM_{MAG}} + \frac{m_2 \cdot z_2^{FFA}}{MM_{FFA}} + \frac{m_2 \cdot z_2^{FAIE}}{MM_{FAIE}} - \frac{m_2^{KOH}/1000}{MM_{KOH}} \cdot m_2 = 0 \quad (10)$$

Conservação de matéria saponificável:

$$m_1^{KOH} \cdot m_1 = m_2^{KOH} \cdot m_2 \quad (11)$$

Onde  $X_i$ =conversão do componente  $i$ ;  $m_j$ =massa da mistura  $j$ ;  $z_j^i$ =fração mássica do componente  $i$  na mistura  $j$ ;  $MM_j$ =massa molar do componente  $j$  e  $m_j^{KOH}$  é o número de saponificação na mistura  $j$ . O termo  $\frac{m_1 \cdot z_1^{TAG}}{MM_{TAG}} \cdot X_{TAG}$  na equação 6 corres-

ponde ao número de mols de TAG que foram consumidos formando DAG na reação da equação 5 e o termo  $\left(\frac{m_1 \cdot z_1^{DAG}}{MM_{DAG}} + \frac{m_1 \cdot z_1^{TAG}}{MM_{TAG}} \cdot X_{TAG}\right) \cdot X_{DAG}$  na equação 7 corresponde ao número de mols de DAG após a reação da equação 6 que foram convertidos a MAG.

Na reconciliação, utilizou-se uma base de cálculo de 100g para a massa  $m_1$  que representa o DDOS puro. Isso permitiu o cálculo de  $m_2$ , que representa a fase apolar e seca do reator, considerando que não há a perda de matéria saponificável durante a preparação para as análises.

Considerando as massas molares como parâmetros fixos, assim como as frações mássicas com exceção das frações de ácido graxo livre, o sistema reconciliado possuía sete equações e dez variáveis, nomeadamente:  $m_2$ ,  $z_1^{FFA}$ ,  $z_2^{FFA}$ ,  $z_2^{FAIE}$ ,  $m_1^{KOH}$ ,  $m_2^{KOH}$ ,  $X_{TAG}$ ,  $X_{DAG}$ ,  $X_{MAG}$ ,  $X_{FFA}$ . Considerado as composições de ácido graxo livre e os números de saponificáveis como variáveis especificadas pela Tabela 11 (4 especificações), tem-se um total de -1 graus de liberdade, ou seja, uma equação a mais de descrição do sistema para garantir alguma redundância.

Como a caracterização do reagente e do produto foi realizada apenas na condição de rendimento de 59,94%, apresentada na Tabela 11, este valor foi utilizado na conversão trabalhada na simulação.

Uma vez que o autor menciona que a caracterização é resultado da mistura da produção de 3 bateladas que ocorreram até o rendimento máximo encontrado, mesmo que a reação tenha sido feita com uma quantidade menor de enzimas (150 TBU/ ml de DDOS) do que no experimento mostrado na Figura 5, admitiu-se que as conversões das reações individuais seriam equivalentes nos dois experimentos.

Para além disso, pela proximidade de rendimento encontrado na Tabela 11 com o pico máximo encontrado na Figura 5, supôs-se que o tempo para alcançar este rendimento considerando o uso de 500 TBU ainda seria de aproximadamente 72h, aplicando então esse tempo de batelada durante as considerações das simulações e análises.

Para inserção das reações no Aspen Plus® foi utilizado o modelo "RSTOIC", que representa um reator estequiométrico. Uma vez que o software é rigoroso no balanço mássico, foi realizado ainda um ajuste nas massas molares inseridas da seguinte forma: a massa molar de FAIE foi mantida, a massa de FFA foi recalculada como a soma da massa molar de FAIE e da água menos a massa molar do álcool

isoamílico (segundo a estequiometria). A de MAG foi calculada como a soma da massa molar do éster menos a do álcool e a de DAG e TAG da mesma forma, foram obtidas como a diferença entre a massa formada de produtos por mol e a massa molar do álcool.

### 3.3 Fluxograma

A alimentação do reator foi considerada em proporções de reagentes equivalentes ao experimento de Silva (2022), com o DDOS possuindo a composição reconciliada por este trabalho. Entretanto, há uma porcentagem da massa de 6,02% DDOS que não foi caracterizada pelo autor. Na literatura, o trabalho de Verleyen et al. (2001) avaliou que esta parcela normalmente é composta por esqualeno, tocoferóis, esteróis e seus ésteres. No caso de DDOS gerados após refino químico, essa parcela ocupou em média 39,33% de sua composição. Desse trabalho, foram obtidas as proporções entre compostos no DDOS, que foram normalizadas para a soma de 6,02%. A Tabela 12 indica as porcentagens detalhadas de cada um destes componentes no trabalho de Verleyen et al. (2001) e os valores normalizados usados neste trabalho.

Tabela 12. Composição média de cada um destes compostos de acordo com Verleyen et al. (2001) e a porcentagem assumida para a mistura da simulação deste trabalho.

		Esqualeno	Éster graxo de esteróis	Tocoferóis	Esteróis
Fração mássica (%)	Verleyen et al. (2001)	1,69	2,46	17,25	17,94
	Normalizado (este trabalho)	0,25	0,38	2,64	2,75

Fonte: Acervo pessoal.

Considerando a natureza da transformação e o fato de que este é um processo ainda não estudado amplamente e que ainda não possui proposta de fluxograma, fez-se necessário o uso de métodos de síntese de processos. Além disso, o produto ainda não possui especificações de agências reguladoras totalmente definidas. Sendo assim, optou-se por atender restrições de acigliceróis, ácidos graxos

livres, glicerol e glicerol livre - semelhantes às impostas ao biodiesel pela ANP (2023) - visto que o processo de produção de lubrificante se assemelha ao do biocombustível e ainda, em caso de uso do biolubrificante no mercado automobilístico, acredita-se que as restrições seriam semelhantes.

Visto que neste processo o álcool trabalhado é o álcool isoamílico e não o metanol ou etanol, a restrição de concentração máxima de 0,2% em massa foi aplicado ao reagente em questão. Para além disso, para evitar contaminação por acroleína no processo, todo aquecimento da mistura só passaria de 150 °C se a fração mássica de glicerol fosse livre fosse menor que 0,02%, segundo as mesmas restrições. Tais especificações são explicitadas no Quadro 1.

Quadro 1. Especificações da ANP para biodiesel.

Característica	Unidade	Limite
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,2
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,5
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2

Fonte: ANP (2023) adaptado.

Após a reação, a corrente de produto irá conter uma mistura monofásica de compostos polares (água e glicerol), apolares (componentes do DDOS, biolubrificante e álcool isoamílico) e sólidos (catalisador), com volatilidades diversas. Dentre os componentes dessa corrente, diversos são considerados possíveis subprodutos de interesse como glicerol, tocoferóis, esqualeno e esteróis.

O fluxograma foi construído tomando como base as heurísticas para síntese de processos químicos descritas por Turton et al. (2012) e Seider et al. (2016). Sendo assim, buscou-se uma sequência de operações unitárias para separar e purificar o produto, atendendo às especificações deste, dos subprodutos, da matéria-prima para compor uma corrente de reciclo e da enzima imobilizada para reutilização.

Dessa forma, a primeira etapa consistiu na retirada da enzima imobilizada através do uso de filtros.

A etapa seguinte seria essencialmente uma escolha de sequência de equipamentos para purificação do efluente do reator sem as enzimas, considerando que as purificações poderiam explorar a polaridade ou a volatilidade das moléculas. Essencialmente, foi pressuposta a necessidade de uma coluna de purificação para separar os ésteres isoamílicos do DDOS não reagido em algum momento do processo, uma vez que este se assemelha em polaridade e baixa volatilidade. Devido a presença de compostos com baixa pressão de vapor, essa coluna iria necessariamente operar a temperaturas superiores a 200 °C, mesmo se alto vácuo fosse empregado.

Entretanto, sabe-se que o glicerol é um composto com decomposição notável acima de 160 °C, via desidrogenação em pHs normalmente baixos, e 200 °C, via polimerização. Esse fato demanda que a temperatura de operação de equipamentos que possuam correntes de glicerol concentrados devem ser trabalhadas com atenção especial (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015). Nesse sentido, buscou-se reduzir drasticamente a concentração do glicerol nas etapas iniciais de separação, deixando a purificação do produto final empregando colunas de destilação para o final do processo.

Além disso, o óleo fúsel é consideravelmente mais volátil que os ésteres formados e, em altas concentrações, reduz o espaço de composições em que há formação de duas fases líquidas, processo que é normalmente explorado para a separação do glicerol. Sendo assim, é mais conveniente separar a maior quantidade de álcool isoamílico nos estágios iniciais de separação. Nesse sentido, foram testadas variações de associação entre operações de lavagem e evaporação para identificar o arranjo que mais se adequasse às restrições.

Após a retirada dos componentes mais delicados, a coluna de purificação do éster foi implementada, tomando como base a faixa de operação a vácuo de uma coluna de desodorização do óleo de soja de 2 a 6 mmHg (MANDARINO et al., 2015), mas para a separação do éster da mistura de DDOS não reagido. Para isso, empregou-se inicialmente o modelo *shortcut* DSTWU para identificar condições interessantes de operação da coluna. Essas condições serviram como base para o projeto da coluna rigorosa empregando o modelo RadFrac. Além dessa coluna,

outras etapas de separação foram projetadas para reciclo de álcool isoamílico e purificação do subproduto glicerol. Em ambos os casos, foi utilizado o mesmo procedimento empregando o modelo shortcut e depois o rigoroso.

A operação da coluna a vácuo implica na penetração de ar atmosférico. Turton et al. (2012) estima que a vazão de ar penetrando um vaso há vácuo segue a seguinte Equação 12.

$$W = k \cdot V^{(2/3)} \quad (12)$$

Onde  $W$  é a vazão de gás que entra,  $V$  é o volume do vaso e  $k$  é uma constante que depende da pressão do vaso, do qual para pressões entre 3 e 20 mmHg  $k=0,39$ .

Com esta equação foi calculado quando de gás entrou na coluna e com as heurísticas constatadas tanto em Turton et al. (2012) quanto em Seider et al. (2016), foi estimado o número de compressores necessários para recomprimir os incondensáveis no topo da coluna, bem como a potência desses compressores.

Um critério técnico para avaliar o desempenho do fluxograma utilizado aqui é a perda de produto gerado no reator, calculado pela Equação 13. Este valor representará o desempenho técnico geral do processo, de forma que quanto menor seu valor melhor aproveitado foi a produção.

$$\%perda = \frac{FAIE_{gerado} - FAIE_{vendido}}{FAIE_{gerado}} \quad (13)$$

Na equação mostrada acima  $FAIE_{gerado}$  é a vazão mássica específica de éster graxo de óleo fúsel que sai do reator,  $FAIE_{vendido}$  é a vazão mássica específica de éster graxo de óleo fúsel da corrente final de produto.

### 3.4 Análise técnico-econômica

#### 3.4.1 Dimensionamento de equipamentos e estimativa de custo de equipamento

A análise técnico-econômica se deu via a união de três principais fontes de metodologia, o livro de Turton et al. (2012), o livro de Seider et al. (2016) e o software Aspen Process Economic Analyzer.

Montado o fluxograma, estimou-se o custo de compra e instalação destes equipamentos segundo o método de Guthrie modificado por Ulrich encontrado no livro de Turton et al. (2012), com exceção das colunas, das bombas e dos compres-

sores, que foram estimadas diretamente no Aspen Process Economic Analyzer com dados de 2016 e do reator, calculado por um fator de escala obtido através da base de custos do relatório da NREL (DAVIS et al., 2018). Todos os métodos de estimativa de custos tiveram seus valores corrigidos para 2022 pelo índice CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*<sup>®</sup>). Entretanto, para usar o método de Guthrie, é necessário calcular alguns parâmetros de dimensionamento ou potência dos equipamentos, sendo primordial para todos os cálculos de escala, a vazão que ocorre em cada corrente.

Tais vazões são definidas de acordo com a modelagem fenomenológica a partir dos dados de alimentação fresca do sistema. Para isto, foi definido que a vazão de alimentação equivale a produção de óleo fúsel de uma usina autônoma de produção de etanol de cana-de-açúcar, supondo então que essa planta seria uma planta anexa.

O grupo de pesquisa usa por base que tal indústria produziria 74,84 m<sup>3</sup>/h de etanol anidro. Segundo DIAS et al. (2020), a cada 27,6 milhões de m<sup>3</sup> de etanol produzido, aproximadamente 0,7 milhões de m<sup>3</sup> de óleo fúsel são produzidos. Logo, foi considerado uma alimentação fresca de 1,90 m<sup>3</sup>/h de óleo fúsel com temperatura de referência de 20 °C.

Sendo assim, para o projeto do reator foi considerado que os reatores eram tanques de mistura com volume máximo,  $V_{m\acute{a}x}$ , de 302,8 m<sup>3</sup>, que foi baseado no volume de um fermentador de celulase com sistema interno de troca térmica encontrado no relatório de NREL (DAVIS et al., 2018).

Visto que uma reação de 72h precisaria de um volume maior que este para utilizar todo o óleo fúsel gerado pela usina, foi realizado um planejamento de ocupação considerando 1h de tempo de enchimento, 1h de tempo de esvaziamento e de acordo com HPS (2019) 1,5 h de tempo de limpeza, equivalente a um tempo de CIP.

Para organizar o diagrama de ocupação e avaliar a quantidade de bateladas a serem realizadas em paralelo gerou-se um sistema montado pelo seguinte sistema de equações a seguir. Primeiramente, o tempo de operação no ano se relaciona ao número de bateladas realizadas neste período pela equação 14:

$$T = n \cdot \sum_{i=1}^j t_i + \Delta t_{ib} \quad (14)$$

Onde n é o número de bateladas,  $t_i$  é o tempo de cada processo dentro de uma batelada (reação, enchimento, esvaziamento e limpeza), j é o número de pro-



cessos e  $\Delta t_{ib}$  é o tempo entre o início do enchimento do primeiro reator e o início do último reator em paralelo.

O cálculo do parâmetro  $\Delta t_{ib}$  considera que o tempo entre o início de enchimento de um reator para o início do reator paralelo seguinte é sempre constante, dessa forma seu valor é dado pela equação 15:

$$\Delta t_{ib} = \frac{m-1}{m} \cdot \sum_{i=1}^m t_i \quad (15)$$

Onde  $m$  é o número de reatores em paralelo.

Dado uma vazão de entrada  $v_0$  e considerando um *headspace* de 10%, espera-se que o sistema de reatores em paralelo possa processar um volume de  $v_0 \cdot T/n$  a cada ciclo e, portanto, que o volume total de projeto seja  $V_T = (v_0 \cdot T/n)/(1-10\%)$ . Tendo em vista que o número de reatores necessário é aproximadamente  $m = V_T/V_{m\acute{a}x}$ , é possível calcular o número de reações em um único ciclo e o número de reatores em paralelo.

O número final de reatores  $n_f$  aplicados foi calculado então pela Equação 16:

$$n_f = INT \left( \frac{V_T}{V_{m\acute{a}x}} \right) + 1 \quad (16)$$

Onde INT representa o truncamento do valor de  $V_P$  para um número inteiro.

O filtro foi definido de acordo com a disponibilidade de dados, consultando na literatura a espessura mínima de torta para diferentes tipos de filtro e avaliando, dentro das opções disponíveis, qual se enquadrava dentro dos modelos de estimativa de custo presentes em Turton et al. (2012). Devido à escassez de dados, a estimativa foi feita com base em um filtro de tambor rotativo.

Alguns equipamentos foram projetados de acordo com heurísticas encontradas em Turton et al. (2012), que definem padrões de proporção para dimensionamento de tanques verticais e horizontais para tanques flash e pulmão. Para todos estes equipamentos, é definido que a proporção ótima entre comprimento do tanque e diâmetro é de 3, segundo a heurística 4 de tanques de processo. O volume para os tanques verticais usados para equipamentos flash foi gerado assumindo um tempo de *hold up* de 5 minutos e como critério de projeto, o volume calculado pelo *hold up* é 90% do volume real de projeto.

O volume dos tanques horizontais usados como decantadores foi definido de acordo com a heurística nº8: esta diz que tanques de separação líquido-líquido são projetados de forma que a velocidade de assentamento seja entre 0,085 e 0,127 cm/s. Segundo Thakore; Bhatt (2007), a velocidade de escoamento da alimentação

deve ser menor que a de assentamento. Por isso os decantadores tiveram seu diâmetro projetado para que a velocidade de escoamento seja 90% da velocidade de assentamento segundo a Equação 17.

$$vel = \frac{v_0}{\frac{D^2}{4} \cdot \pi} = 0,9 \cdot 0,085 \quad (17)$$

Onde  $v_0$  é a vazão volumétrica total de entrada no decantador,  $vel$  é a velocidade de escoamento da alimentação e  $D$  o diâmetro da tubulação.

Trocadores de calor e evaporadores possuem seu custo dependente da área de troca térmica, calculadas por um básico balanço de energia como o da Equação 18.

$$Q = U \cdot A \cdot \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad (18)$$

Onde  $Q$  é o calor trocado,  $U$  é o coeficiente de troca térmica,  $A$  é a área de troca do equipamento,  $\Delta T_1$  é a diferença de temperatura do fluido de entrada no equipamento e da utilidade nesta posição e  $\Delta T_2$  o mesmo, porém na saída do equipamento.

Os equipamentos projetados possuíam os seguintes coeficientes de troca térmica:  $U = 298 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$  ( $52,5 \text{ BTU}/(\text{h} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F})$ ), valor médio de troca de calor entre óleo leve para vapor para equipamentos de aquecimento em geral;  $U = 221 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$  ( $39 \text{ BTU}/(\text{h} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F})$ ) de água para óleo, usado em equipamentos de resfriamento que envolvessem o glicerol e o éster e  $U = 483 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$  ( $85 \text{ BTU}/(\text{h} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F})$ ) de condensação de álcool usando água para as correntes ricas em óleo fúsel. Todos foram encontrados em encontrado em McDonald; Magande (2012).

Por fim, os compressores foram estimados considerando uma razão de pressão de no máximo 4 (Seider et al., 2016), com potência calculada pelas heurísticas encontradas em Turton et al. (2012) que definem a potência adiabática, o cálculo de número de estágios e parâmetros de cálculos diversos. Apenas a massa molar do ar, de  $28,97 \text{ mol/g}$ , foi obtida de van Wylen (2003).

### 3.4.2 Custos de matéria-prima e utilidades

Assim como nas estimativas anteriores, diversas fontes foram utilizadas para esta etapa, as utilidades usadas neste processo foram vapor de baixa, média e alta pressão, água de resfriamento, eletricidade e gás natural.

A necessidade de consumo de cada uma dessas correntes foi calculada pelo Aspen Plus e o valor de cada uma delas foi dado de acordo com as especificações do Aspen Process Economic Analyzer - com exceção da eletricidade que teve seu valor retirado da avaliação de tarifa média para o ramo industrial de NG SOLAR (2023), para o ano de 2022. Os custos de matéria-prima, dos produtos e da corrente de água de lavagem foram extraídos de uma gama de fontes que serão detalhadas abaixo.

O óleo fúsel teve seu preço calculado como 30% do preço do etanol anidro (BRANDÃO, 2011). O preço do álcool anidro foi retirado do banco de dados CEPEA da ESALQ-USP (CEPEA, [s. d.]) para o período de janeiro de 2022 a janeiro de 2024, com 109 amostras de valores.

O custo do destilado da desodorização do óleo de soja foi retirado de Bouriakova al. (2020) e corrigido pela correção de paridade euro-dolar. Tanto o DDOS como matéria-prima, quanto como fração não reagida que é recuperada no processo, têm seus custos estimados pela Equação 19.

$$P(w_T) = \begin{cases} 0,56 \cdot 1,09 & \text{para } w_T < 5\% \\ [0,56 \cdot 0,13 \cdot (w_T - 5\%)] \cdot 1,09 & \text{para } w_T > 5\% \end{cases} \quad (19)$$

Onde  $P(w_T)$  é o preço do DDOS ou do DDOS não reagido em dólares em função da fração mássica de tocoferol  $w_T$ .

A água de lavagem foi avaliada possuindo o mesmo custo que a tarifa de água para indústria no município de Lençóis Paulista – SP (LENÇÓIS PAULISTA, 2023), apenas por ser uma cidade com usinas de produção de etanol do porte estimado neste trabalho.

O preço do glicerol grau USP foi extraído de valores deste produto no site Alibaba, já o preço do glicerol loiro foi extraído de um valor de glicerol bruto F.O.B. retirado do ComexStat (2023).

Para definir o custo da enzima imobilizada, foi estimado o custo das suas matérias-primas corresponderia a 75% do custo total (Tufvesson et al., 2011). Sendo que o custo das matérias primas foi obtido a partir da descrição da condição ótima de produção das nanoflores híbridas de *Pseudomonas fluorescens* em Silva (2022). No trabalho, o autor descreve que a imobilização envolve o uso da enzima livre, de sulfato de cobre como fonte de cobre e de solução *buffer* PBS pH 8 como preparação de meio e fonte de fosfato.

Sendo assim, o custo da enzima livre foi estimado comparando os preços encontrados na Sigma Aldrich para o Brasil em relação a compras em massa orçadas no Alibaba. O custo do sulfato de cobre foi extraído do portal de *commodities* da Intratec ([s. d.]) para o subcontinente América do Sul. Para o custo da solução PBS, foi assumido que ela dependeria do custo das matérias-primas para formar a solução, sendo os preços dos fosfatos de potássio mono- e di- básico retirados do site Alibaba e as normas de preparo de solução do catálogo da HMEDIA LABORATORIES ([s. d.]).

### 3.4.3 Método de análise econômica

Para a análise econômica em si, o principal método foi baseado na planilha disponibilizada pelo livro de Seider et al. (2016). Nesta planilha é necessário inserir diversos parâmetros como tempo de construção, tempo de design, ano de início do projeto, fator de localização, entre outros. Os parágrafos abaixo discutem cada uma dessas entradas.

Dada a proximidade com a indústria sucroalcooleira, foi considerado um tempo de design de 1 ano e um tempo de construção de 1 ano, seguindo padrões semelhantes aos de FURLAN et al. (2013). O tempo de duração da produção da planta é estimado em 25 anos (LONGATI et al., 2018), possuindo um número total de anos para o projeto de 27 anos

O ano de início de projeto é situado em 2024, com um fator de localização chamado na planilha de *site factor* calculado com base no *Aspen Richardson's International Construction Cost Factor Location Manual* (2003), corrigido para 2022 (ano com valor de CEPCI mais recente) pelo método indicado por Towler; Sinnott (2013).

Foi considerado que a planta opera 95% do ano, que se inicia com 50% da capacidade de produção, demora dois anos para operar em capacidade total e é desenhada para operar com 95% da capacidade máxima. O número de turnos por semana foi estimado em 4,2 turnos, considerando turnos de 8h diárias 5 dias por semana. A depreciação foi considerada de 10 anos, e a taxa mínima de atratividade foi de 12% (Deuber et al., 2023). A inflação foi desconsiderada nesta análise. Foi

considerado ainda um custo de tratamento de resíduos equivalente ao tratamento de resíduos terciário encontrado em Turton et al. (2012).

Foi considerado que o capital de giro reservado para contas a receber foi de um montante apropriado para 30 dias de operação, o dinheiro guardado excluindo matéria-prima para 30 dias, de contas a pagar de 30 dias, de inventário de produto para 10 dias, todos de acordo com valores indicados por Seider et al. (2016), e de matéria-prima equivalente a 4 meses de armazenamento de óleo fúsel.

Foram considerados que todo o investimento permanente era gasto no primeiro ano de projeto. O custo de preparação do local foi estimado em 15% do *Total Bare Module Cost*, que é o custo total relacionado a compra e instalação dos equipamentos, o custo de instalações de serviço de 5%, o custo para contingências e taxas de contrato foi estimado em 18% do investimento permanente direto, todos segundo as diretrizes de Seider et al. (2016). Por outro lado, foi desconsiderada a necessidade de alocar custos para instalação de planta de utilidades, uma vez que a proposta deste trabalho é uma planta anexa, assim como o custo da terra e de *royalties*.

O número de trabalhadores por turno foi estimado pelo *Aspen Process Economic Analyzer*, com salário estimado de acordo com informações retiradas do RAIS ([2022]): obtendo valores médios de salário para o estado de São Paulo no setor industrial na área de Fabricação de produtos Químicos e Preparados Químicos Diversos na seção de produtos Químicos não especificados anteriormente (nas seleções do portal), filtrando como salário médio de pessoas com ensino médio completo para operadores e com graduação completa para supervisores.

O salário médio foi multiplicado por um fator de 1,6817 determinado pelo grupo de pesquisa para incluir custos em relação a férias, 13º salário, seguro de acidente de trabalho, salário educação, Incra, FGTS e custos previdenciários. Além disso, foi considerado um custo de 4,5% do capital depreciable como custos de salário de operações de manutenção relacionado a processos com sólidos e líquidos (Seider et al. 2016).

Foi considerado ainda alguns custos de sobrecarga operacional, um custo geral da planta de 7,10% dos custos de salário de operação e manutenção, 2,4% para os serviços de departamento mecânico, 5,9% para o departamento de recursos humanos e 7,4% para os serviços empresariais (Seider et al. 2016), além de uma

estimativa de taxa de propriedade e seguro de 3,2% do capital depreciável (Turton et al. 2012).

Os custos gerais relacionados a venda e transferência de produto, pesquisa direta, despesas administrativas, entre outros, foram calculados pelo método constituído em Turton et al. (2012) que baseia estes custos de acordo com o custo de instalação da planta e custo de operação. Por fim, foi considerado um total de impostos sobre receita de aproximadamente 25% (1,65% de PIS, 7,6% de CONFINS, ISS de 5% e ICMS de 18%, com PIS e CONFINS não incididos sob matérias primas e eletricidade), e aproximadamente 34% sobre o lucro (IRPJ de 15% sobre lucro de até 240 mil anuais + 10% para o lucro que supere esse valor e CSLL de 9%).

Para melhorar a qualidade da análise econômica, foi realizada uma análise de incerteza sobre esta. Esta consistiu em variar algumas das principais variáveis que definem a viabilidade econômica do processo. Para isso, variou-se os preços do DDOS, do DDOS não reagido, do glicerol loiro, da enzima e do CAPEX considerando uma distribuição triangular com 30% de desvio em relação ao valor médio. A glicerina em grau USP e o óleo fúsel foram considerados com distribuição normal de acordo com a média encontrada na literatura, com amostragem em um espaço de até 3 desvios padrão.

A análise de incerteza utilizou uma amostragem de parâmetros de entrada pelo método de Saltelli, utilizando a biblioteca SALib do python (SALIB, [s. d.]). O preço mínimo de venda foi calculado como o preço de venda que faz com que o valor presente líquido seja nulo, este foi encontrado utilizando o método da secante, método numérico para encontrar raízes de funções. O critério de parada foi uma tolerância de erro absoluto de  $1.10^{-6}$  com o auxílio da biblioteca xlwings (XLWINGS, [s. d.]).

Tanto a amostragem quanto o método numérico foram implementados no Python, que realizou a comunicação entre a planilha de análise econômica de Seider et al. (2016) utilizada neste trabalho e uma segunda planilha auxiliar para calcular débitos relacionados aos impostos.

O programa em Python operava lendo e editando tais planilhas a fim de modificar os parâmetros de entrada na planilha segundo a amostragem do método de Saltelli, calcular o preço mínimo de venda de cada amostra e compilar todos os va-

lores calculados para criação do histograma, cálculo de média e desvio padrão desta variável de saída.

O principal critério de análise de viabilidade econômica foi o preço mínimo de venda e sua comparação com alguns valores encontrados na literatura. Também foram avaliados o valor presente líquido e a taxa interna de retorno, considerando um preço mínimo de venda de 18,00 USD/kg segundo Parente Junior et al. (2023).





## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Divisão dos pseudocomponentes para utilização do método UNIFAC

Para avaliar a melhor forma de utilizar o método UNIFAC, buscou-se na literatura quais os melhores parâmetros UNIFAC reajustados para sistemas semelhantes aos utilizados neste trabalho, validando-os via comparação com dados experimentais também encontrados na literatura. Esta busca resultou na decisão de que os parâmetros de Bessa et al. (2016) seriam a opção mais segura para representar este sistema, ainda que usando a abordagem indicada por outro trabalho, o de Bacichetti et al. (2021). Uma descrição detalhada da metodologia utilizada, assim como os resultados das comparações pode ser vista no Anexo A.

O produto FAIE descrito pelo método de Bacichetti et al. (2021) teria fórmula química de  $C_{22,43}H_{42,33}O_2$ . Entretanto, visto que simuladores tradicionais não acomodam a inserção de substância com números não inteiros de contribuição de grupos e de fórmula química, optou-se por tentar estimar parâmetros NRTL a partir dos dados gerados por um programa em Matlab do grupo de pesquisa usando o UNIFAC modificado com número não inteiros.

Como dito na metodologia, ao contrário do que se sugere no artigo do Anexo A, não foram estimados parâmetros de modelo NRTL a partir de dados gerados por UNIFAC com pseudocomponentes com número de contribuição de grupos não inteiros. Isto ocorre devido ao sistema de regressão do *software* não ter conseguido encontrar parâmetros NRTL que atendessem as restrições termodinâmicas de minimização da energia livre de Gibbs.

Este problema não pôde ser resolvido, portanto a solução foi contornar o problema redividindo a molécula de FAIE em sub-pseudocomponentes de acordo com a metodologia.

Com isso, foi possível descrever esta substância através de 3 sub-pseudocomponentes que permitissem a descrição com números inteiros. Este mesmo método foi aplicado para os outros pseudocomponentes e o resultado pode ser visto no Quadro 2. Assim, foi possível descrever as propriedades dos pseudocomponentes com um número mínimo de compostos.

Quadro 2. Distribuição de contribuição de grupos para cada pseudocomponente e seus sub-pseudocomponentes.

Composto	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	CH=CH	CH <sub>2</sub> COO	COOH	OHGLY	Proporção (%)
FAIE	3	13,91	1	1,26	1	0	0	
Sub-pseudocomponentes								
FAIE1	3	13	1	1	1	0	0	9,46
FAIE2	3	14	1	2	1	0	0	26,11
FAIE3	3	14	1	1	1	0	0	64,44
FFA	1	12,91	0	1,25	0	1	0	
Sub-pseudocomponentes								
FFA1	1	12	0	1	0	1	0	9,36
FFA2	1	13	0	2	0	1	0	25,42
FFA3	1	13	0	1	0	1	0	65,22
MAG	1	13,93	1	1,23	1	0	2	
Sub-pseudocomponentes								
MAG1	1	13	1	1	1	0	2	7,4
MAG2	1	14	1	2	1	0	2	23,36
MAG3	1	14	1	2	1	0	2	69,24
DAG	2	25,84	1	2,49	2	0	1	
Sub-pseudocomponentes								
DAG1	2	24	1	2	2	0	1	7,88
DAG2	2	26	1	4	2	0	1	24,67
DAG3	2	26	1	4	2	0	1	67,45
TAG	3	37,77	1	3,75	3	0	0	
Sub-pseudocomponentes								
TAG1	3	35	1	3	3	0	0	7,57
TAG2	3	38	1	6	3	0	0	24,92
TAG3	3	38	1	3	3	0	0	67,51

Fonte: Acervo Pessoal.

## 4.2 Reconciliação de dados

A reconciliação de dados foi realizada em um software desenvolvido na plataforma scilab, desenvolvido por Valle et al. (2018). Neste, busca-se os valores para as variáveis do processo que tenham a maior probabilidade de serem as reais, dados os valores medidos, e que ao mesmo tempo atendas às restrições impostas pelos balanços de massa. Os valores medidos e reconciliados podem ser visualizados na Tabela 13, assim como os desvios entre estes, divididos pelo erro experimental estimado. Como pode ser visto, não houve grandes modificações nos valores medidos, apenas na quantidade de matéria saponificável, parâmetro que possuía o maior número de algarismos significativos e maior erro absoluto.

Tabela 13. Dados de Silva (2022) originais na primeira linha e reconciliados.

	$m_2$	$z_1^{FFA}$	$z_2^{FFA}$	$z_2^{FAIE}$	$m_1^{KOH}$	$m_2^{KOH}$	$X_{TAG}$	$X_{DAG}$	$X_{MAG}$	$X_{FFA}$
	(g)	(%)	(%)	(%)	mg <sub>KOH</sub> /g	mg <sub>KOH</sub> /g	(%)	(%)	(%)	(%)
Medidos	-	18,52	4,54	-	186,75	151,76	-	-	-	-
Rec.	121,49	18,52	4,54	69,08	184,38	151,76	0,99	0,84	0,55	0,70
Desvio (%)	0	0	0	0	1,27%	0	-	-	-	-

Fonte: Acervo Pessoal.

Com esses dados e valores de conversão molar, foi possível adicionar tais parâmetros ao modelo de reator estequiométrico do Aspen Plus.

## 4.3 Fluxograma

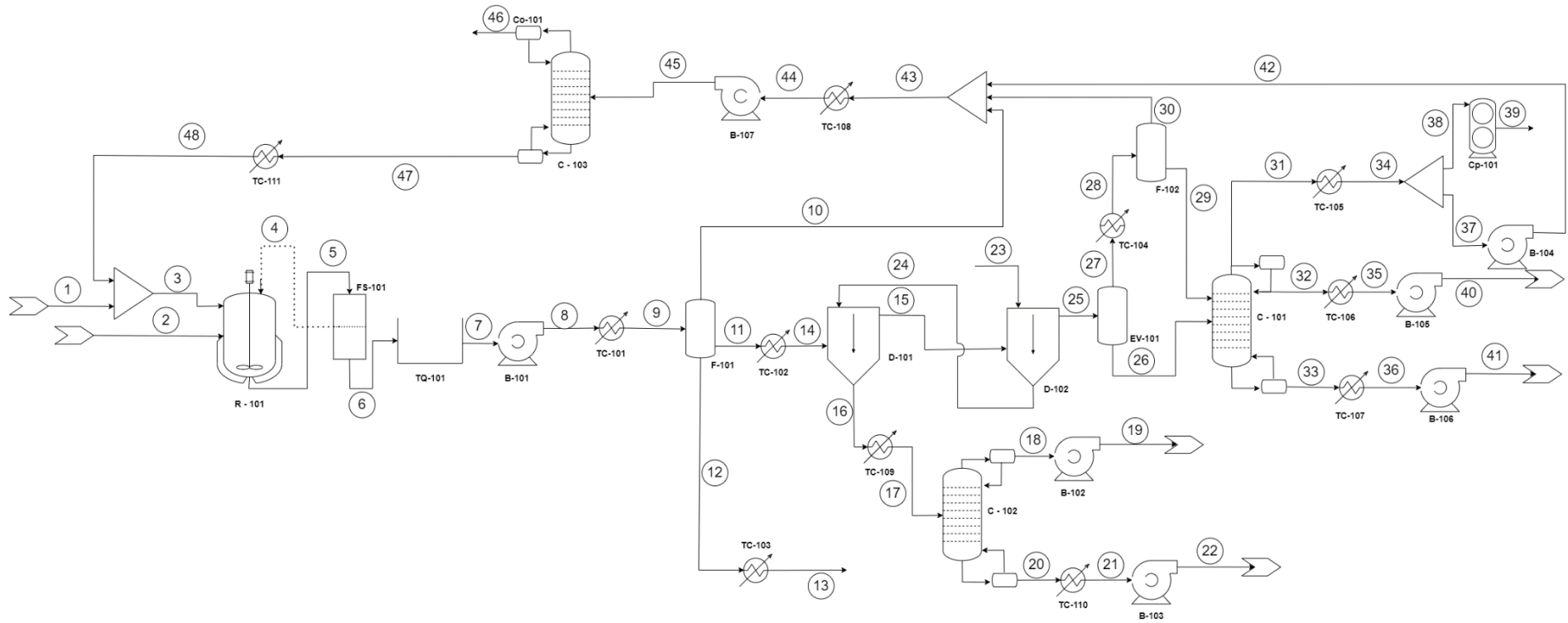
A síntese do processo resultou no fluxograma que pode ser analisado na Figura 7. Dados de vazões, temperatura, pressão e composição foram compilados no Anexo C devido ao grande volume de informações. As correntes 1 a 13 estão localizadas no Quadro C1 do Anexo C. As correntes 1 e 2 são as alimentações de óleo fusel fresco (representado pelo álcool isoamílico) e de DDOS. A corrente 3 representa a mistura de álcool isoamílico fresco com o restante de álcool isoamílico da reação que foi reciclado. A vazão da corrente 1 foi estipulada como 1537,47 kg/h. A vazão da corrente 2 foi estimada para entrar de acordo com a proporção

apresentada por Silva (2022) utilizando a ferramenta *Design Spec* do simulador, resultando em uma vazão total de 6806,82 kg/h.

As correntes 2 e 3 se unem no reator R-101, o qual é modelado como um reator estequiométrico e representa o total de reatores de mistura em batelada que consomem todo o reagente, a fim de representar bem o sistema utilizado por Silva (2022). Portanto este reator opera usando *hybrid nanoflower* de *Pseudomonas fluorescens* sem sal secante (40 °C e 1 atm por 24h), com 10 reusos e cerca de 5% de enzima imobilizada em base mássica.

A corrente de produto é a 5, que chega a um filtro FS-101 de tambor rotativo com raspador padrão, que separa a enzima para reuso. A escolha deste tipo de filtro foi baseada na simplicidade do equipamento e principalmente no tamanho mínimo de torta de projeto de 6 mm em relação a outras opções encontradas na literatura (Perry et al., 2007). É importante ressaltar que esse equipamento não foi incluído na simulação no Aspen Plus, uma vez que há pouca enzima em relação a massa do meio reacional. A corrente 4 representa a corrente de enzima que é reciclada e o produto restante é depositado em um tanque pulmão pela corrente 6, projetado para suportar o volume de até duas bateladas, com o volume das bateladas definido na etapa de análise técnico econômica.

Figura 7. Fluxograma do processo de produção de biolubrificante.



Fonte: Acervo Pessoal.

Nesta etapa, foram avaliadas duas possibilidades envolvendo combinações de lavagem e evaporação para purificação da corrente 7, que deixa o tanque pulmão. Inicialmente, visto que existem alguns processos na literatura de esterificação e transesterificação que possuem uma etapa de lavagem após a reação, testou-se essa possibilidade para uma posterior evaporação da água absorvida e do óleo fúsel.

Entretanto, apenas a lavagem não era suficiente para reduzir a fração mássica do glicerol na mistura a 0,02%; ou seja, a secagem a alta temperatura poderia contaminar a mistura com acroleína. Sendo assim, a alternativa proposta foi primeiro evaporar parcialmente o óleo fúsel seguido da etapa de lavagem. Esta segunda abordagem foi capaz de atingir a redução na concentração de glicerol estipulada.

Dessa forma, a corrente 7 é direcionada para uma bomba B-101 que pressuriza o fluido até 1,1 atm (corrente 8), que é levada a um trocador de calor TC-101, para aquecer o fluido até 150 °C para entrada no Flash F-101. Este processo é motivado pela necessidade de eliminar parte do álcool isoamílico em excesso para garantir a eficiência da lavagem, uma vez que o álcool isoamílico favorece a homogeneidade da mistura destes compostos polares e apolares.

Entretanto, o glicerol pode se degradar em temperaturas maiores que 160 °C (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015), portanto, esta temperatura é aplicada para que haja uma margem de segurança, visto que alguma degradação pode ser observada acima de 150 °C (GONÇALVEZ et al. 2022).

No equipamento F-101 há uma separação trifásica, com duas fases líquidas e uma fase vapor. A fase líquida polar (corrente 12) é rica em glicerol, com mais de 90% de pureza, podendo ser vendida como glicerol bruto. Essa corrente é resfriada até 30 °C para venda pelo trocador de calor TC-103. A fase vapor rica em óleo fúsel (corrente 10) segue para o reciclo. Finalmente, a corrente 11 é a corrente rica no éster de ácido graxo, o produto de interesse. Nesta, o produto se encontra com cerca de 58% de pureza em base mássica, o que ainda é longe do desejado para uso, visto que ainda contém 1,4% em mássica de glicerol e 18% de óleo fúsel.

Dado que o problema da degradação do glicerol ainda é presente, optou-se por uma lavagem em contracorrente em dois estágios, representado pelos equipamentos D-101 e D-102 e correntes 14, 15, 16, 23, 24 e 25, em que a corrente 23 é

uma alimentação fresca de água para lavagem. As vazões, composições, temperaturas e pressões das correntes 14 a 23 estão no Quadro C2. Já as correntes 24 e 25 constam no Quadro C3, ambos no Anexo C.

Este processo foi determinado para ocorrer a 30 °C, visando definir uma potencial temperatura ambiente e otimizado para minimizar a vazão de água na corrente 23 de forma que gerasse uma fração mássica de glicerol na corrente 25 de no máximo 0,02%, uma restrição análoga a do biodiesel (ANP, 2023). Dessa forma, é possível terminar a evaporação do álcool isoamílico sem riscos de prejudicar o produto final devido à formação de acroleína.

Como resultado, a corrente 25 possui 0,02% em massa de glicerol, 17% de óleo fúsel e 1,1% de água. Logo em seguida, um evaporador (EV-101) foi empregado a fim de evaporar o óleo fúsel e a água restante da corrente 25 em quantidade que possibilitasse uma coluna C-101 em sequência, que recebe a corrente 26 e que gera o biolubrificante buscado como produto direto na corrente de topo. Este evaporador trabalha sob pressão de 1 atm.

A coluna C-101 foi projetada para operar a 2 mmHg, um vácuo equivalente a alguns processos de desodorização do óleo de soja (MANDARINO et al., 2015). Como descrito na metodologia, inicialmente essa coluna foi representada pelo modelo DSTWU do *Aspen Plus*, considerando que o destilado possuía uma fração vapor e uma fração líquida. Esta consideração ocorreu devido ao alto vácuo em que a coluna opera, levando a uma penetração de ar incondensável na coluna.

Foi notado neste processo que a etapa de evaporação do álcool isoamílico anterior à coluna resultava em alta perda de produto. Por outro lado, o uso de um equipamento como uma coluna para retirada do álcool isoamílico restante se mostrava difícil, visto que a quantidade de álcool isoamílico no meio era baixa.

A solução encontrada foi otimizar a operação da coluna C-101 em conjunto com o evaporador EV-101 variando a temperatura do evaporador e a fração de líquido no destilado de topo da coluna de forma que se maximizasse a vazão do produto base de biolubrificante. Para isso considerou-se o éster de ácido graxo como chave leve e recuperado 99% (em base molar) no topo; e o ácido graxo livre como fase pesada, evaporando apenas 1%. Restringiu-se a fração mássica de glicerol na corrente de topo a 0,02% e a de álcool isoamílico a 0,2%, segundo as normas da ANP (2023).

Os parâmetros gerados pelo *shortcut* do modelo DSTWU foram inseridos no modelo rigoroso de coluna “RadFrac” no Aspen Plus. Com isso, a temperatura de operação do evaporador EV-101 foi de 209 °C e a fração de vapor no destilado de 0,112. Tal operação já geraria o produto dentro das especificações, mas outros ajustes ainda foram feitos para realizar o reciclo do álcool isoamílico e o retorno do éster de ácido graxo evaporado à coluna de purificação de produto.

A corrente 27 que sai no topo do evaporador EV-101 é rica em álcool isoamílico (aprox. 86% m/m), mas ainda contém cerca de 10% m/m de éster de ácido graxo. Portanto foi aplicado uma condensação parcial representada pelo trocador de calor TC-104 e pela separação de fases no flash F-102.

Nesse caso, o sistema foi projetado para trabalhar a 1 atm e o trocador de calor foi otimizado para maximizar a saída de álcool isoamílico no topo do flash limitado a recuperar 90% da massa de éster de ácido graxo, resultando em uma operação a 152 °C. Com isso, a corrente 29 retornaria para a coluna com cerca de 87% de ésteres, e a corrente 30 foi preparada para o reciclo.

Retornando à análise das correntes da coluna C-101, a corrente 31 teoricamente possuiria incondensáveis devido ao alto vácuo; portanto, o processo de readequação consistiu na condensação das substâncias em vapor para uma temperatura de líquido sub-resfriado de 2 °C na corrente 34 e separação dos gases que penetraram na coluna, formando as correntes 37 (líquida) e corrente 38 (gasosa). A parte incondensável (38) foi recomprimida em 5 estágios, simulados fora do ambiente do Aspen via heurísticas dadas pelo livro de Turton et al. (2012), resultando na corrente 39.

Neste ponto existem três correntes de álcool isoamílico concentrados, a corrente 10, 30 e 37, com frações mássicas de óleo fúsel de 93%, 92% e 98% respectivamente. As correntes 10 e 30 já estão à pressão de 1 atm, enquanto a corrente 42 está a 2 mmHg (0,0013 atm), portanto precisaria de um pré tratamento.

A partir disso, foi realizado um bombeamento até a pressão de 1,2 atm da corrente 37, formando a corrente 38. Ao se misturar com as correntes 10 e 30, ela forma a corrente 43, a qual alimenta um trocador de calor TC-108 que condensa a mistura até a saturação, formando a corrente 44, esta passa por uma bomba que pressuriza o fluido para 1,5 atm (corrente 45), a fim de alimentar a coluna de purificação do óleo fúsel (C-103) operando a 1,2 atm.



Essa coluna tem como objetivo eliminar a umidade da corrente 45 antes do reciclo, visto que a umidade acumulada pode interferir no desempenho da reação. Analogamente a coluna anterior, buscou-se um ajuste satisfatório utilizando o modelo DSTWU, adaptada inicialmente para que o álcool isoamílico saísse de fundo com pureza de 99% em massa.

Posteriormente, as condições operacionais encontradas foram utilizadas no modelo rigoroso RadFrac, com pressão do condensador em 1,2 atm. Visto que esta coluna operava com a entrada sendo a corrente 45 que possuía 96% de álcool isoamílico e 3,5% de água, foi criada uma nova seção de modelo termodinâmico nesta parte, substituindo o modelo UNIFAC-BESSA (voltado para misturas graxas, usado até então) por um NRTL padrão. Os parâmetros de interação dos componentes não graxos já estavam presentes no banco de dados do programa e com parâmetros de interação restantes foram estimados pelo próprio ASPEN usando UNIFAC de Bessa (2016). Esta seção foi utilizada tanto na coluna de purificação do álcool isoamílico para reciclo, quanto na coluna de purificação de glicerol.

Nesse caso, essa opção do *software* gera parâmetros gerais que não se baseiam em dados simulados específicos, podendo perder precisão em algumas regiões. Justamente por isso, foi usado apenas em equipamentos em que a composição dos componentes que precisaram ter seus parâmetros estimados fosse baixa, impactando pouco no resultado final.

Para além disso, observou-se que havia uma grande perda de álcool isoamílico na corrente de topo, e que esta possuía uma composição próxima do azeótropo heterogêneo de cerca de 50,3% de álcool isoamílico (representante do óleo fúsel) e 49,7% de água, com uma corrente de destilado com 55,7% de álcool isoamílico e 44,3% de água. Portanto, é um ponto propício para formação de duas fases e quebra do azeótropo.

Isso motivou a substituição do condensador padrão do modelo da coluna por um condensador total que leva o líquido à saturação, seguido de um tanque de separação da fase polar rica em água (cerca de 93% de pureza) da fase apolar rica em óleo fúsel (cerca de 85% de pureza), que retornava para a coluna como reciclo de destilado. Dessa forma, foi possível reduzir a perda de óleo fúsel, mantendo inicialmente a razão de destilado pela alimentação definida pelo método shortcut do

modelo DSTWU de 0,166. Deste modo, o condensador e o tanque de separação foram simulados separados da coluna, representado na Figura 6 como Co-101.

Com isso, foi possível fechar o reciclo de óleo fúsel, com a corrente de fundo da coluna C-103 (corrente 47) sendo recondicionada para a temperatura ambiente pelo trocador de calor TC-108. Por fim, uma vez que o condensador agora foi modificado e não mais 99% da água era retirada no topo, mais água ficava retida na corrente de fundo, por isto, a razão de destilado pela alimentação foi elevada manualmente até 0,26 de forma que a umidade presente na corrente 3 fosse de no máximo 0,5% em massa para não aumentar consideravelmente a umidade do meio reacional no reator R-101.

As vazões das correntes 26 a 33 podem ser visualizadas no Quadro C3, já as correntes 34 a 48 se encontram no Quadro C4, ambas no Anexo C.

Todas as correntes que geraram o reciclo possuíam todas frações baixas de éster de ácido graxo, porém, como essa fração poderia se acumular, após o fechamento do ciclo e simulação do mesmo, a otimização da vazão de água na corrente 23 foi desligada momentaneamente e a otimização de temperatura no trocador de calor TC-105 foi religada. Relembrando, essa otimização maximizava a vazão de álcool isoamílico no topo do flash F-102, recuperando pelo menos 90% de ésteres graxos vindos da corrente 27, fazendo com que a temperatura desta corrente agora se tornasse 160,8 °C.

O conjunto de modificações realizadas para propiciar o reciclo afetou a corrente de produto 32, levando a fração de óleo fúsel a superar a restrição de 0,2% imposta. Por isto, a fração de vapor no destilado da coluna C-101 foi modificada para entrar em conformidade com a restrição, se tornando 0,121. Isto finalizou as adequações do fluxograma ao reciclo.

Sendo assim, a corrente 32 corresponde ao produto final ainda sob vácuo, com pureza de cerca de 99,8%, atendendo às restrições de glicerol e álcool na mistura, passando por um processo de recondicionamento a 30°C e 1 atm para venda. A corrente 33 representa o DDOS não reagido, que é composto de material graxo enriquecido em tocoferóis e sitoesteróis; o que leva essa corrente a ser um potencial insumo para cadeias produtivas de cosméticos, via tratamentos e purificações posteriores, que não foram trabalhadas nesta pesquisa.

Por fim, a solução polar da lavagem (corrente 16) foi condicionada e direcionada para uma coluna de destilação (C-102) para purificação do glicerol extraído. Para isto, a coluna operou a vácuo, resultando em uma solução de água com álcool isoamílico no topo e de glicerol com pureza de 95,5% em massa saindo da base. A coluna foi ajustada até alcançar o máximo de temperatura de 165 °C no refeedor, temperatura tolerável na purificação de glicerol (MBAMALU, 2013).

Os parâmetros gerais de operação, assim como a entrada nos modelos de simulação do Aspen Plus são apresentados no Anexo B. Os parâmetros do filtro e do compressor, assim como as correntes de gases que passaram pelo compressor e a corrente de enzima a ser reciclada não são explicitados aqui, pois estes equipamentos não foram modelados em processo e seu projeto foi calculado separadamente apenas para a análise econômica. Os dados de todas as correntes do processo são apresentados do Anexo C. Nelas, pode-se observar que a perda de produto foi de apenas 0,987%.

#### 4.4 Análise técnico-econômica

##### 4.4.1 Dimensionamento de equipamentos e estimativa de custo de equipamento

O dimensionamento dos equipamentos foi realizado de acordo com a metodologia descrita anteriormente. Nessa seção são apresentados e explicados os cálculos realizados. Os equipamentos no geral foram projetados para serem constituídos de aço inoxidável, a fim de evitar problemas de oxidação causados pelos ácidos orgânicos.

Primeiramente, quanto ao reator R-101, o volume total de projeto foi de 1808,90 m<sup>3</sup>. Ou seja, com um volume máximo de reator de 302,8 m<sup>3</sup>, temos um total de 6 reatores com 301,48 m<sup>3</sup> cada. Com isso o custo da unidade do equipamento já instalado é de 1.250.749,10 USD, sendo um gasto de 7.504.494,61 USD com esta etapa.

Em sequência tem-se a filtração, atingida através de um filtro tambor rotativo com raspagem padrão, com espessura de torta de 6mm (Perry et al., 2007). A escolha deste tipo de filtro foi pautada na ausência de dados disponíveis de outros tipos de equipamentos semelhantes. Em uma situação hipotética em que houvesse da-

dos suficientes para projetar outros tipos de filtro, talvez outra opção seria mais apropriada.

Por continuidade, para o cálculo da massa da torta, foi feito um cálculo que superestima o tamanho desta: considerando que a massa da torta é a massa de enzima somado com a massa de fosfato de cobre tri hidratado ( $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , massa molar de 434,63 g/mol) formando durante a imobilização tenha sido conectado na enzima, considerando que todo o fosfato usado tenha sido consumido. A consideração de que todo o fosfato consumido vem da avaliação o fosfato de potássio seria o reagente limitante.

Com as informações de Silva (2022) calcula-se que, considerando que não há hiperativação ou inibição da atividade durante a imobilização e considerando o sal de fosfato na solução buffer de PBS como limitante para a formação dos cristais, há uma quantidade de 0,0633g de enzima imobilizada/g de DDOS. Com a falta de dados encontrados na literatura, assumiu-se que a densidade da enzima seria no mínimo a densidade da solução da Eversa Transform 2.0, um outro tipo de lipase trabalhada por Silva (2022), com densidade de 1,2 g/mL.

Assumindo que o filtro deve suportar a carga completa de um reator, foi calculado uma área de 758,26 m<sup>2</sup> para realizar a filtração. Visto que o limite do modelo de estimativa de custos é para equipamentos de 300 m<sup>2</sup>, dividiu-se a filtragem em 3 filtros de 252,75 m<sup>2</sup> que agem simultaneamente. Os equipamentos seguintes foram adequados de acordo com a metodologia de forma mais simples e são detalhados no Anexo D. O filtro representou 11,4% do custo total de equipamentos.

Por fim, utilizando a Equação 16, pôde-se calcular a expectativa de ar que penetra a coluna C-101, que trabalha com uma pressão muito baixa, de 47,13 kg/h. Dessa forma, de acordo com a heurística nº5 de compressores localizada em Turton et al. (2012) e com a perspectiva de pressão final e inicial, foi calculado o número de estágios  $n$  como:

$$\left(\frac{1 \text{ atm}}{0,002 \text{ atm}}\right)^{\frac{1}{n}} = 4 \quad (20)$$

$$n = 4,28 \quad (21)$$

Portanto, o número de estágios da compressão é de 5, para respeitar as restrições impostas e seguindo as heurísticas 2, 3, 4 e 7. Considerando uma eficiência de 77% foi possível encontrar o seguinte sistema de compressores, representado pela Tabela 14. Visto que a potência mínima de projeto dentro do método de estima-

tiva de custo encontrado em Turton et al. (2012) é de 18 kW, todos os compressores possuem o mesmo valor mínimo estimado de 24.497,80 USD.

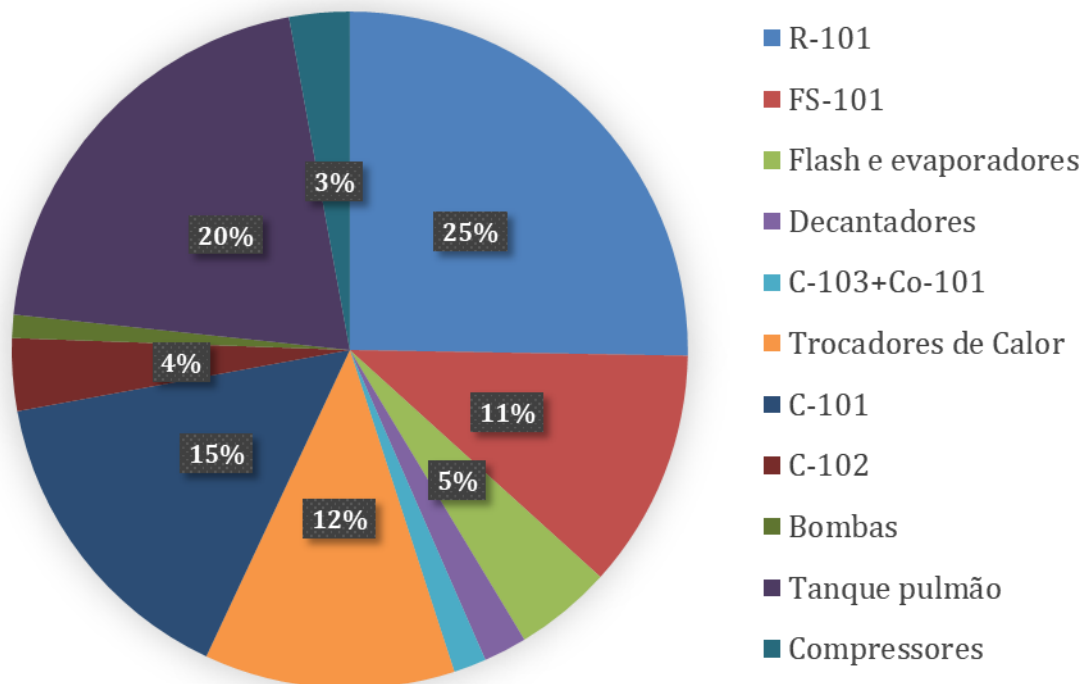
Tabela 14. Dados de temperatura, pressão de entrada, pressão de saída.

Dados do sistema de compressores	
Compressor 1	
Pot (kW)	2,1119
T <sub>entrada</sub> (K)	285,77
P <sub>entrada</sub> (Pa)	266,64
P <sub>saída</sub> (Pa)	874,76
T <sub>saída</sub> (K)	446,06
Compressor 2	
Pot (kW)	2,2399
T <sub>entrada</sub> (K)	303,15
P <sub>entrada</sub> (Pa)	874,76
P <sub>saída</sub> (Pa)	2869,77
T <sub>saída</sub> (K)	472,77
Compressor 3	
Pot (kW)	2,2399
T <sub>entrada</sub> (K)	303,15
P <sub>entrada</sub> (Pa)	2869,77
P <sub>saída</sub> (Pa)	9414,63
T <sub>saída</sub> (K)	472,77
Compressor 4	
Pot (W)	2,2399
T <sub>entrada</sub> (K)	303,15
P <sub>entrada</sub> (Pa)	9414,63
P <sub>saída</sub> (Pa)	30885,87
T <sub>saída</sub> (K)	472,77
Compressor 5	
Pot (kW)	2,2399
T <sub>entrada</sub> (K)	303,15
P <sub>entrada</sub> (Pa)	30885,87
P <sub>saída</sub> (Pa)	101325
T <sub>saída</sub> (K)	472,77

Fonte: Acervo Pessoal.

Sendo assim, foi feita uma comparação do valor de cada equipamento frente ao valor total de custo de equipamentos através de um gráfico de pizza apresentado na Figura 8. Os equipamentos que representam custos maiores ou iguais a 3% possuem sua porcentagem explicitada no gráfico.

Figura 8. Gráfico de pizza de custo do equipamento em relação ao custo total de equipamentos.



Fonte: Acervo Pessoal.

Como é possível notar, o sistema de reatores e o tanque-pulmão foram os principais responsáveis pelos custos de equipamento da planta, ocupando sozinhos 45% dos custos. As colunas, por sua vez, somam aproximadamente 20% dos custos de equipamentos.

#### 4.4.2 Custos de matéria-prima e utilidades

Nesta seção, é compilado o custo das matérias-primas, subprodutos e utilidades, assim como qualquer descrição de cálculo de custo, como o caso do álcool isoamílico, do DDOS, dos gliceróis e da enzima.

Primeiramente quanto ao DDOS, com o cálculo pela fórmula de Bouriakova al. (2020), foi possível encontrar o valor de 0,61 USD/kg e para o DDOS não reagido de 1,03 USD/kg.

Para o álcool isoamílico, foi assumido o preço do óleo fúsel de 30% do preço do etanol anidro, que foi cotado segundo o portal da ESALQ-USP (CEPEA, [s.d.]), no período indicado pela metodologia.

Com isso, pode-se assumir que a média do preço do óleo fúsel é de 0,19 USD/kg. Seu desvio-padrão foi avaliado em 3,29%, para seu uso na análise de sensibilidade foi acrescido ainda 30% a mais de desvio, dado que existe incerteza sobre a consideração de que o preço do óleo fúsel é de cerca de 30% do etanol anidro.

Para os gliceróis, foi encontrado um valor de glicerol bruto F.O.B. no portal do ComexStat (2023) de 0,22 USD/kg que foi associado ao glicerol loiro, mesmo que em geral haja uma distinção de que o glicerol loiro é mais valioso por possuir maior pureza, optou-se por vender este glicerol ao mesmo preço que o bruto, visto que não há boas informações sobre como o mercado aceitaria tal sub-produto, rico em óleo fúsel, o que pode dificultar a separação do processo. Já o glicerol grau USP teve seu valor retirado de uma busca pelo site Alibaba. Os valores encontrados e a média com desvio padrão calculados são explicitados na Tabela 15.

Tabela 15. Valores de compra de glicerol grau USP

	Amostragem (USD/kg)				Média (USD/kg)	Desvio Padrão (USD/kg)
0,69	0,80	2,00	2,60	1,52	0,93	

Fonte: Alibaba ([s. d.]) adaptado.

Para a lipase imobilizada, visto que não há dados na literatura de preço da enzima, o cálculo se baseou nos custos de matérias-primas de seu processo de criação, na metodologia empregada por Silva (2022) na imobilização, na eficiência da imobilização e na atividade imobilizada. De forma geral, primeiramente recolheu-se o preço de cada uma das matérias-primas.

Para o cálculo da lipase livre, observou-se que a maior quantidade possível de compra no portal da Sigma Aldrich era de 50g de enzima. Não encontrado valores para compra da enzima em quantidade massiva, optou-se pela seguinte avaliação.



Observou-se o custo da enzima alfa amilase de *Aspergillus Oryzae* e celulase de *Aspergillus niger* no portal da Sigma Aldrich e no portal do site Alibaba.

Na loja Sigma Aldrich, havia a opção da compra de 50g de alfa amilase por 5160 USD/kg e no portal Alibaba, por 20 USD/kg para uma compra massiva, apresentando uma redução de 258 vezes no valor de compra.

Já a celulase apresentou valores de compra de 6400 USD/kg para compras de 25g e 5300 USD/kg para compras de 100g na Sigma Aldrich, contra o preço de 25 USD/kg no Alibaba, fazendo com que o preço de compra em massa seja 256 e 212 vezes mais barato que a compra de 25g e 100g, respectivamente. Interpolando para o preço para uma potencial quantidade de 50g (equivalente a quantidade de compra disponível da lipase de *Pseudomona fluorencens*) a queda de preço da Sigma Aldrich em relação ao Alibaba seria de 241 vezes.

Portanto, como aproximação grosseira, admitiu-se que o preço da lipase livre de *Pseudomona fluorencens* seria cerca de 250 vezes menor que o presente na loja Sigma Aldrich na quantidade de 50g.

Os outros componentes da enzima imobilizada tiveram preços de compra mais facilmente encontrados. Um compilado dos valores, assim como suas fontes podem ser visualizados na Tabela 16.

Tabela 16. Valores encontrados de preço dos insumos para produção da enzima imobilizada nanoflor híbrida de *Pseudomona fluorencens* (hNF-PFL).

Matéria-prima	Preço (USD/kg)	Fonte:
Lipase de <i>Pseudomona fluorencens</i>	25,05	Estimativa do autor baseado nos preços dos portais da Sigma Aldrich e Alibaba
CuSO <sub>4</sub>	2,02	Intratec ([s. d.]) média dos valores de janeiro de 2018 a janeiro de 2019.
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1	Alibaba
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,5	Alibaba

Fonte: Acervo Pessoal.

Com os cálculos de proporção entre cada insumo feitos de acordo com as proporções apresentadas em Silva (2022), o custo da enzima foi estimado considerando que o custo de insumos fosse o menor valor da distribuição utilizada na análise de incertezas. Lembrando que, no caso da enzima, a análise de incertezas foi baseada em uma distribuição triangular centrada com 30% para mais e para menos. Portanto, pode-se calcular que o custo da enzima é dado pela soma do produto do custo do insumo pela razão do insumo por DDOS (m/m), dividido pela razão de enzima imobilizada pelo DDOS usado (m/m) e por 75%, representado pela equação 22:

$$C_{hNF-PFL} = \frac{25,05 \cdot 0,05 + 2,02 \cdot 0,33 + 1 \cdot 4,99 \cdot 10^{-3} + 2,5 \cdot 1,56 \cdot 10^{-4}}{0,0633 \cdot 0,75} = 30,65 \text{ USD/kg} \quad (22)$$

As outras correntes possuem valores retirados diretamente de softwares, portais online ou livros. Para sintetizar todo o resultado, a Tabela 17 mostra os dados finais de preços de todas as matérias-primas, subprodutos, utilidades e de tratamento de efluente e Figura 9 apresenta a proporção dos maiores gastos de matérias-primas, nela podemos notar que o DDOS representou o maior gasto, seguido da enzima, que ocupa 29% dos gastos de matéria prima. Como era de se esperar, uma vez que o óleo fúsel não possui alto valor agregado e é reciclado no processo, este ocupa apenas 5% do gasto com matérias-primas.

Tabela 17. Dados de custos das utilidades, correntes de matérias-primas e alimentação de lavagem e dos subprodutos.

Componente	Preço (USD/kg)	Fonte
Matéria-prima e água de lavagem		
DDOS	0,588	Bouriakova al. (2020) adaptado
Óleo fúsel	0,192	Estimativa do autor
hNF-PFL	40,87	Estimativa do autor
Água p/ lavagem	$2,51 \cdot 10^{-3}$	Lençóis Paulista (2023)
Sub-produtos		
DDOS não reagido	1,00	Bouriakova al. (2020) adaptado
Glicerol USP	1,52	Alibaba ([s.d.])
Glicerol loiro	0,22	ComexStat (2023)

Fonte: Acervo Pessoal.

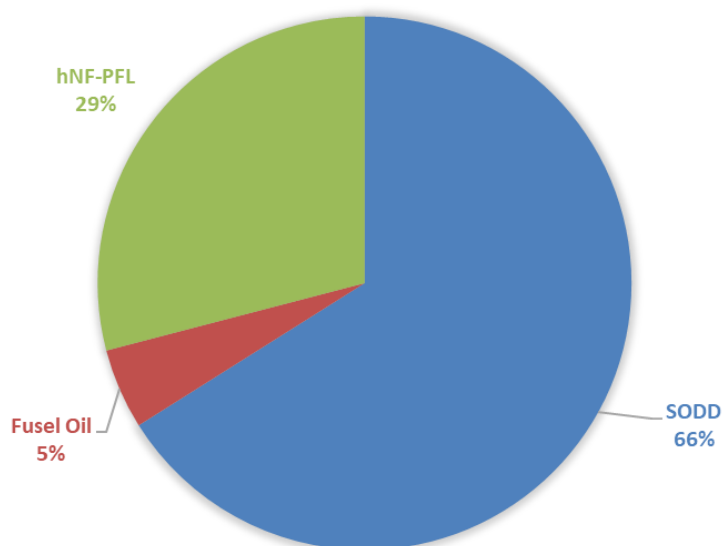
Tabela 17. Dados de custos das utilidades, correntes de matérias-primas e alimentação de lavagem e dos subprodutos (continuação).

Componente	Preço (USD/kg)	Fonte
Utilidades e tratamento de resíduos		
Vapor de alta pressão	$4,30 \cdot 10^{-3}$	Aspen Process Economic Analyzer v10
Vapor de baixa pressão	$4,16 \cdot 10^{-3}$	Aspen Process Economic Analyzer v10
Eletricidade	0,19*	NG SOLAR
Água de resfriamento	$4,42 \cdot 10^{-6}$	Aspen Process Economic Analyzer v10
Gás natural	$2,55 \cdot 10^{-3}$	Aspen Process Economic Analyzer v10
Vapor a média pressão	$4,48 \cdot 10^{-3}$	Aspen Process Economic Analyzer v10
Tratamento de resíduos	$5,6 \cdot 10^{-5}$	Turton et al. (2012)

\*USD/kWh

Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 9. Gráfico de pizza de custos de matéria-prima.



Fonte: Acervo Pessoal.

As utilidades diversas foram retiradas do Aspen Plus; a utilidade gás natural se apresenta devido à necessidade de uma utilidade quente o suficiente para o re-fervedor da coluna C-101. Essencialmente, em uma indústria do tipo, uma fonte de calor via chama como o gás natural usaria um óleo de aquecimento como intermediário para aquecer a coluna e muito provavelmente a fonte de calor seria uma caldeira ou algo semelhante. Porém para a biblioteca disponível, a priori foi utilizado o gás natural como utilidade.

As correntes que receberam tratamento de resíduo foram as correntes 19 e 46, que correspondem a correntes de água com resíduos de processos de destilação, podendo apresentar frações de acroleína e óleo fúsel.

#### 4.4.3 Método de análise econômica

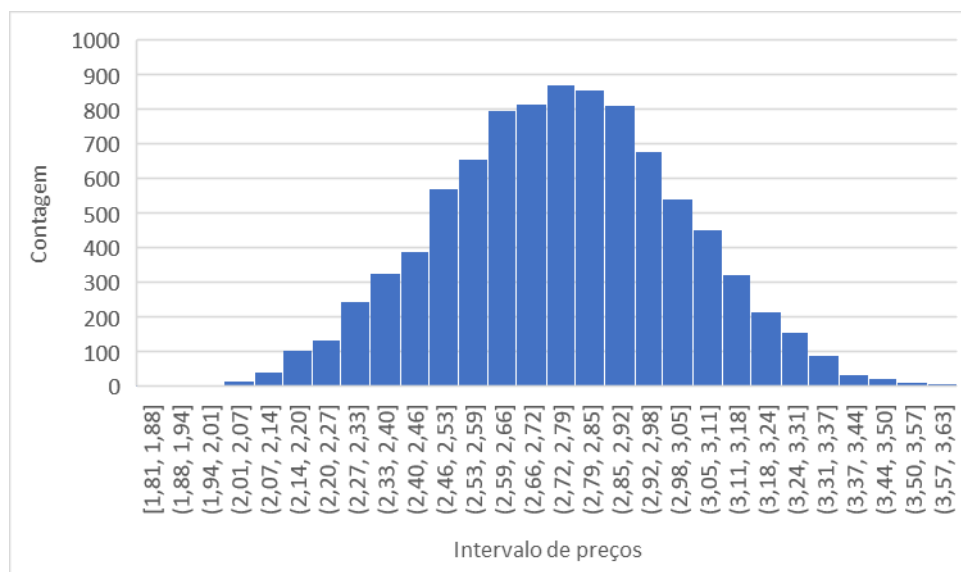
Sintetizando e inserindo todos estes parâmetros, a análise econômica gerada resultou em um CAPEX de 88.259.386,00 USD, um OPEX de 49.576.779,00 USD/ano e um preço mínimo de venda de 2,77 USD/kg. Considerando o preço de venda, em um cenário extremamente otimista, de 18,00 USD/kg para a base de biolubrificante produzida - acompanhando os dados de preço médio de Parente Jr. et al. (2023) - ter-se-ia um valor presente líquido de 1.417.270.769,00 USD, uma taxa interna de retorno de 87% e um payback antes do primeiro ano, com fluxo de caixa acumulado de 72.590.776,00 USD neste ano.

Nota-se que, como o produto gerado é uma base de biolubrificante, o preço dele seria bem abaixo do preço padrão dos lubrificantes, uma vez que o produto deveria passar por processos de padronização via aditivos e talvez até outras modificações químicas, como processos de epoxidação e abertura do anel. Dessa forma, espera-se que o preço de mercado dessa base lubrificante fique mais próximo dos valores reportados por Parente Jr. et al. (2023) de até 18,00 USD/kg e Khan et al. (2022) de até 4,50 USD/kg, para lubrificantes e biolubrificantes.

Entretanto a análise de incertezas gerou um preço mínimo de venda médio de 2,76 USD/kg, equivalente ao preço mínimo de venda na análise econômica direta, apresentando um desvio-padrão amostral de 0,27 USD/kg. Ainda segundo Parente Jr. (2023), o preço dos lubrificantes tradicionais é de cerca de 6,00 USD/kg. Ou seja, a base de biolubrificante gerada neste trabalho é 53,9% mais barata que um lubrifi-

cante tradicional e 84,6% mais barata que um biolubrificante, dando consistência e confiança ao valor encontrado de preço mínimo de venda da base de biolubrificante encontrada. A distribuição de probabilidade gerada nesta análise pode ser vista na Figura 10.

Figura 10. Histograma resultado da análise de incerteza do preço mínimo de venda da base de biolubrificante gerada neste trabalho.



Fonte: Acervo Pessoal

Mesmo com um cenário tão otimista, vale lembrar que este trabalho é um trabalho preliminar: diversos estudos, testes e refinamentos precisam ser feitos para que este processo seja confiavelmente representativo da realidade. A grande maioria dos dados das substâncias utilizadas vieram de métodos preditivos, sem muitos dados de substâncias semelhantes às que aqui estão presentes para comprovação de precisão.

A reação ainda possui poucas informações com relação à cinética e com o rendimento em experimentos padronizados. Visto que Silva (2022) gerou a curva cinética em condição diferente da caracterização do produto, pode ser que o rendimento do processo não ocorra de forma tão próxima ao esperado neste trabalho.

A realização de estudos futuros aprofundando a compreensão em relação ao processo de reação, fazendo uma análise do aproveitamento das matérias-primas e das propriedades físicas da enzima imobilizada e estudando propriedades termodinâmicas de substâncias puras e misturas envolvendo os componentes deste traba-

Iho melhorariam a qualidade do estudo e a rigorosidade das considerações realizadas para a síntese do processo.

Para além disso, visto que este é o primeiro fluxograma completo deste processo, formas de integração energética e otimizações técnicas das operações unitárias ainda são factíveis, podendo favorecer ainda mais a rentabilidade do projeto.

## 5 CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese do processo de produção de biolubrificante tem como uma grande limitação a falta de dados experimentais das propriedades dos principais componentes do processo. Apesar disso, foi possível contornar esse problema pelo uso de métodos preditivos. Entretanto, o uso do método UNIFAC para este propósito possui limitações técnicas, pois ao considerar pseudocomponentes representativos de misturas de componentes, são gerados números não inteiros de contribuição de grupo. Isso foi contornado no presente trabalho pela divisão dos pseudocomponentes em 3 diferentes sub-pseudocomponentes, cada um com números inteiros para os grupos UNIFAC.

O emprego de catalisadores enzimáticos reduz a complexidade do sistema de purificação, pois apresenta maior seletividade e facilidade de separação da enzima imobilizada. Dessa forma, um número menor de etapas de separação é necessário e os subprodutos obtidos podem apresentar maior valor agregado pela maior pureza apresentada.

Finalmente, o processo proposto foi capaz de obter uma base de biolubrificante purificada, com uma perda de apenas 0,987% de ésteres do produto. Ainda foi possível produzir como subprodutos um glicerol altamente puro, um glicerol loiro e uma mistura de DDOS não reagido com maior concentração de tocoferol. A análise técnico-econômica combinada com a análise de incertezas gerou um preço mínimo de venda de  $2,76 \pm 0,27$  USD/kg, 53,9% menor que o preço de lubrificantes tradicionais e 84,6% menor que de biolubrificantes. Mesmo que o produto seja uma base de biolubrificante, o preço deste é consistentemente menor que o dos lubrificantes. Além disso, o processo apresentado ainda não passou por etapas de otimização e integração energética, o que pode resultar em valores ainda menores de preço mínimo de venda. Portanto, o processo aparenta ser uma boa alternativa para acrescentar valor para alguns subprodutos da produção de óleo de soja e etanol.

## REFERÊNCIAS

AL-MALAH, K. I. M. ASPEN PLUS®: Chemical Engineering Applications. 1 ed. Hoboken: John Wiley & Sons. 2017. 623 p.

ALSHEHRI, A. S. et al. Next generation pure component property estimation models: With and without machine learning techniques. **AIChE Journal**, v. 68, n. 6, p. e17469, 1 jun. 2022.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Painel Dinâmico do mercado Brasileiro de Lubrificantes. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-dinamicos-do-abastecimento/painel-dinamico-do-mercado-brasileiro-de-lubrificantes>>. Acesso em: 29 set. 2023.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Sistema de legislação. RESOLUÇÃO ANP Nº 920, DE 4 DE ABRIL DE 2023 - DOU DE 05-04-2023. Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializem o produto em território nacional. Brasília. 2023. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-920-2023-estabelece-a-especificacao-do-biodiesel-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializem-o-produto-em-territorio-nacional?origin=instituicao>>. Acesso em 29 set. 2023.

APPIAH et al. Biolubricant production via esterification and transesterification processes: Current updates and perspectives. *Energy Research*, p. 1-31, 2022.

ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. **Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews.** Elsevier Ltd. 2015.

ASPEN TECHNOLOGY, INC. Aspen Plus Help. Bedford. 2017.

ATHALEY, A.; SAHA, B.; IERAPETRITOU, M. Biomass-based chemical production using techno-economic and life cycle analysis. *AIChE Journal*, v. 65, n. 9, 1 set. 2019.

AUGUSTO, Marta Maria Marquezan. Obtenção e caracterização de um concentrado de tocoferóis (vitamina E) a partir do destilado da desodorização do óleo de soja. 1988. 125f. Dissertação (mestrado) - Universidade estadual de Campinas,



Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1576443>. Acesso em: 21 set. 2023.

BACICHETI J. M. O.; MACHADO G. D.; CABRAL V. F. Liquid–liquid equilibrium calculations of systems containing vegetable oil + fatty acids + ethanol + water using new parameters for the unifac subgroups of ethanol and water. *Fluid Phase Equilibria*, v. 548, 2021.

BARBERA, E. et al. Recent developments in synthesizing biolubricants — a review. *Biomass Conversion and Biorefinery* Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2022.

BART, J. C. J.; GUCCIARDI, E. CAVALLARO, S. *Biolubricants: Science and technology*. 1 ed. Sawston, Cambridge: Woodhead. 2013.

BESSA L. C. B. A. A rota etílica na produção de ésteres graxos: extração de óleo vegetal e modelagem do equilíbrio líquido-líquido. 2016. 183f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

BOLINA, I.C.A.; GOMES, R.A.B.; MENDES, A.A. Biolubricant Production from Several Oleaginous Feedstocks Using Lipases as Catalysts: Current Scenario and Future Perspectives. *Bioenergy Research*, Suíça, v. 14, p. 1039-1057. 2021.

BOURIAKOVA, A. et al. Techno-economic evaluation of squalene recovery from oil deodorizer distillates. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 154, p. 122–134, 2020.

BRANDÃO, M. C. R. DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO DA BIOMASSA: SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DE SEGUNDA GERAÇÃO E ADITIVOS MELHORADORES DE CETANO. 2011. 162f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

CARRELL, J. The Feasibility of Bio-Lubricants as Automotive Engine Oils. 2018. 227f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Department of Mechanical Engineering, University of Sheffield, Sheffield, 2018.

CAS REGISTRY | CAS. Disponível em: <<https://www.cas.org/cas-data/cas-registry>>. Acesso em: 16 ago. 2023.

CECILIA, J. A. et al. An Overview of the Biolubricant Production Process: Challenges and Future Perspectives. *Processes*, Basel, v. 8, n. 3. 257. 2020.

CEPEA. Etanol - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA-Esalq/USP. Disponível em:

<<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>>. Acesso em: 25 jan. 2024.

CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y. A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. *Fluid Phase Equilibria*, v. 337, p. 53–59, 15 jan. 2013.

CERIANI, R.; GANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods. *Fluid Phase Equilibria*, v. 283, n. 1, p. 49–55, 2009.

CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B.; COUTINHO, J. A. P. Prediction of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution. *Energy and Fuels*, v. 25, n. 8, p. 3712–3717, 18 ago. 2011.

CHERIC. KDB: Pure Component Properties. Banco de dados referencial. Disponível em: <<https://www.cheric.org/research/kdb/hcprop/cmprch.php>>. Acesso em: 4 jan. 2023.

ComexStat, 2023, Comex Stat - Exportação e Importação Geral. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 30 janeiro 2024.

DAMODARAN, A. *Applied Corporate Finance*. 3ª ed. Hoboken. Wiley, 2010, 752 p.

DAVIS, R.; GRUNDL, N.; TAO, L.; BIDDY, M. J.; TAN, E. C. D.; BECKHAN, G. T.; HUMBIRD, D.; THOMPSON, D. N.; RONI, N. S. *Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels and Coproducts: 2018 Biochemical Design Case Update: Biochemical Deconstruction and Conversion of Biomass to Fuels and Products via Integrated Biorefinery Pathways*. National Renewable Energy Laboratory. 2018.

DEUBER, R. de S.; BRESSANIN, J. M.; FERNANDES, D. S.; GUIMARÃES, H. R.; CHAGAS, M. F.; BONOMI, A.; FREGOLENTE, L. V.; WATANABE, M. D. B. Production of Sustainable Aviation Fuels from Lignocellulosic Residues in Brazil through Hydrothermal Liquefaction: Techno-Economic and Environmental Assessments. *Energies*, v. 16, n. 6, 13 jan. 2023.

DIAS, A. L. B. et al. Biocatalytic production of isoamyl acetate from fusel oil in supercritical CO<sub>2</sub>. ***Journal of Supercritical Fluids***, v. 164, 1 out. 2020.

DUONG, P. L. T.; MINH, L. Q.; PHAM, T. N.; GONCALVES, J.; KWOK E.; LEE, M. Uncertainty quantification and global sensitivity analysis of complex chemical processes with a large number of input parameters using compressive polynomial chaos. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 115, p. 204-213. 7 out. 2016.

ELBRO, H. S.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Group contribution method for the prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers, and polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, n. 12, p. 2576–2582, 1 dez. 1991.

ELIAS, A. M.; LONGATI, A. A.; ELLAMLA, H. R.; FURLAN, F. F.; RIBEIRO, M. P. A., MARCELINO, P. R. F.; dos SANTOS, J. C.; da SILVA, S. S.; GIORDANO, R. C. Techno-Economic-Environmental Analysis of Sophorolipid Biosurfactant Production from Sugarcane Bagasse. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 60, n. 12, p. 9833-9850, 2 jul. 2021.

FERREIRA, M. C. et al. Liquid-liquid equilibrium of systems containing triolein + (fatty acid/ partial acylglycerols/ester) + ethanol: Experimental data and UNIFAC modeling. *Fluid Phase Equilibria*, v. 476, p. 186–192, 2018.

FERREIRA, M. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Study of the Fusel Oil Distillation Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 2336-2351, 2013.

FILHO, N. R. A.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. *Chromatographia*, v. 40, n. 9/10, p. 557–562, 1995.

FISK, P. R. et al. Environmental properties of long chain alcohols. Part 1: Physico-chemical, environmental fate and acute aquatic toxicity properties. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 72, n. 4, p. 980–995, 2009.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC: a group contribution method. p. 380, 1977.

FURLAN, F. F. et al. Bioelectricity versus bioethanol from sugarcane bagasse: is it worth being flexible? *Biotechnology for Biofuels*, v. 6, n. 1, p. 142, 2013.

GANI, R.; PISTIKPOULOS, E. N. Property modelling and simulation for product and process design. *Fluid Phase Equilibria*, v. 194-197, p. 43-59. 2002.

GARCIA, V. SUBPRODUTO DE DESTILARIA DE ÓLEO FÚSEL: CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTUDO DE SUA APLICAÇÃO IN-

DUSTRIAL. 2008. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Engenharia Mauá, Centro Universitário do Instituto do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2008.

GERBER, R. P. Modelo COSMO-SAC como Ferramenta de Engenharia Química. 2010. Trabalho de diplomação (Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

GERBER, R. P. Novo modelo de coeficiente de atividade: F-SAC. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

GONÇALVES, D.; BARBEIRO, L. B.; SOUZA, P. T.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Thermal stability of glycerol containing compounds from the biodiesel production chain. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 147, 11857-11874, 2022.

GVR - GRAND VIEW RESEARCH. Biolubricants Market Size | Global Industry Report, 2024. San Francisco: [s.n.]. 2022. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/biolubricants-industry>>. Acesso em: 04 fev. 2024.

GVR - GRAND VIEW RESEARCH. Lubricants Industry Data Book - Automotive Lubricants, Industrial Lubricants, Marine Lubricants and Aerospace Lubricants Market Size, Share, Trends Analysis, And Segment Forecasts, 2023 - 2030. San Francisco: [s.n.]. 2023a. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/sector-report/lubricants-industry-data-book>>. Acesso em: 19 jul. 2023.

GVR - GRAND VIEW RESEARCH. GVR Report cover Lubricants Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Automotive, Marine, Aerospace, Industrial), By Region (Asia Pacific, North America, Europe, MEA, CSA), And Segment Forecasts, 2022 - 2030. San Francisco: [s.n.]. 2023b. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lubricants-market>>. Acesso em: 19 jul. 2023.

HIMEDIA LABORATORIES. Technical Data: Phosphate Buffer, pH 8.0. Mumbai. [s. d.]. Disponível em: <[https://exodocientifica.com.br/\\_technical-data/M1783.pdf](https://exodocientifica.com.br/_technical-data/M1783.pdf)>. Acesso em: 30 janeiro 2024.

HIRATA, G. de F. Modelagem computacional para predição de equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos. 188f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

HO, C. K.; MCAULEY, K. B.; PEPPLEY, B. A. Biolubricants through renewable hydrocarbons: A perspective for new opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier Ltd, 1 out. 2019.

HPS. How to Reduce Clean in Place (CIP) and Downtime in Liquid Processing - HPS Hygienic Pigging Systems. Disponível em: <<https://www.hps-pigging.com/how-to-reduce-clean-in-place-cip-and-downtime-in-liquid-processing/>>. Acesso em: 25 jan. 2024.

HUSSEIN, R. Z. K. et al. Experimental investigation and process simulation of biolubricant production from waste cooking oil. *Biomass and Bioenergy*, v. 144, 1 jan. 2021.

INENICA: INTERACTIVE EUROPEAN NETWORK FOR INDUSTRIAL CROPS AND THEIR APPLICATIONS. Biolubricants: Market Data Sheet. United Kingdom: INENICA, 2004. Disponível em: <<https://webarchive.nationalarchives.gov.uk/ukgwa/20121102154417/http://ienica.csl.gov.uk/marketspecificationsheets.htm>>. Acesso em: 01 ago. 2022.

INENICA: INTERACTIVE EUROPEAN NETWORK FOR INDUSTRIAL CROPS AND THEIR APPLICATIONS. Summary Report for the European Union 2000-2005. United Kingdom: INENICA, [2005]. Disponível em: <<https://webarchive.nationalarchives.gov.uk/ukgwa/20121102154409/http://ienica.csl.gov.uk/ienicareports.htm>>. Acesso em: 01 ago. 2022.

INTRATEC. Copper Sulfate Price | Current and Historical. San Antonio. Disponível em: <<https://www.intratec.us/chemical-markets/copper-sulfate-price>>. Acesso em: 29 janeiro 2024.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. ESTIMATION OF PURE-COMPONENT PROPERTIES FROM GROUP-CONTRIBUTIONS. *Chemical Engineering Communications*, v. 57, n. 1–6, p. 233–243, 1 jul. 1987.

KASIM, N. S. et al. A simple two-step method for simultaneous isolation of tocopherols and free phytosterols from soybean oil deodorizer distillate with high puri-

ty and recovery. *Separation Science and Technology*, v. 45, n. 16, p. 2437–2446, nov. 2010.

KERKACHE, H.; BATHILY, A.; CHIRIAC, R.; GOUTAUDIER, C.; PARICAUD, P.; NICOLLE, A. Vapor-liquid equilibria of  $\alpha$ -tocopherol in transportation fuels surrogates: An experimental and modeling study. *Fuel*, v. 319. 2022. ISSN 0016-2361.

KHAN, S. et al. A comparative physicochemical property assessment and techno-economic analysis of biolubricants produced using chemical modification and additive-based routes. *Science of the Total Environment*, v. 847. 2022. ISSN 00489697.

KOLSKÁ, Z. et al. Estimation of the Heat Capacity of Organic Liquids as a Function of Temperature by a Three-Level Group Contribution Method. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 6, p. 2075–2085, 19 mar. 2008.

LÄMSÄ, M. Environmentally friendly products based on vegetable oils, 1995. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química da Faculty of Process Engineering and Materials Science, Helsinki. University of Technology, Espoo – Finlândia, 1995.

LENÇÓIS PAULISTA. DECRETO EXECUTIVO N.º 387, DE 23 DE JUNHO DE 2023. Fixa a nova tabela de tarifas por serviços de abastecimento de água e de coleta, afastamento e tratamento de esgoto sanitário no Município de Lençóis Paulista. *Diário Oficial: Edição 119*. Lençóis Paulista, SP, 28 de junho de 2023.

LONGATI, A. A. et al. Defining research & development process targets through retro-techno-economic analysis: The sugarcane biorefinery case. *Biore-source Technology*, v. 263, p. 1–9, 2018.

MANDARINO, J.M.G., HIRAKURI, M.H., ROESSING, A.C. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. 2ª Edição. Embrapa Soja. Documentos 171. 41 p, 2015.

MANG, T.; DRESEL, W. *Lubricants and Lubrication: Third, Completely Revised and Elargued Edition*. 3 ed. Weinheim: Wiley-VCH. 2017. v. 1.

MASSA, T. B. et al. Fusel Oil: Chemical Composition and an Overview of Its Potential Application. *Journal of the Brazilian Chemical Society/Sociedade Brasileira de Química*, 2023.

MATOS, P. R. BIOLUBRIFICANTES. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/rp/biolubrificantes.pdf>>. Acesso em: 28 jul. 2023.

MBAMALU, V. C. GLYCERIN AND MARKET, 2013. Dissertação (mestrado em Engenharia) – Faculty of the University of Tennessee, Chattanooga. University of Tennessee, Chattanooga – United States, 2013.

MCDONALD, A. G.; MAGANDE, H. L. Introduction to Thermo-Fluids Systems Design. 1 ed. Chichester: John Wiley & Sons. 2012.

MOLLER, B.; RAREY, J.; RAMJUGERNATH, D. Estimation of the vapour pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. Journal of Molecular Liquids, v. 143, n. 1, p. 52–63, 2008.

MORALES-RODRIGUEZ, R. Thermodynamics. Rijeka: IntechOpen, 2012.

MORDOR INTELLIGENCE. Brazil Lubricants Market | 2015 - 2026 | Industry Size, Share, Analysis. 2020. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/brazil-lubricants-market>>. Acesso em: 19 jul. 2023.

NANNOOLAL, Y.; RAREY, J.; RAMJUGERNATH, D. Estimation of pure component properties. Part 4: Estimation of the saturated liquid viscosity of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. Fluid Phase Equilibria, v. 281, n. 2, p. 97–119, 2009.

NG SOLAR. Preço da energia elétrica CPFL 2023. Disponível em: <<https://www.ngsolar.com.br/single-post/preco-kwh-cpfl>>. Acesso em: 25 jan. 2024.

NIST Chemistry WebBook. Banco de dados referencial. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 4 jan. 2023.

O'BRIEN, R. D. Fats and oils: formulating and processing for applications. CRC press, 2008.

OLIVEIRA, J. A. N. et al. Engenharia Econômica: Uma Abordagem às decisões de investimento. 1ª ed. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1982. 114 p.

PARENTE JUNIOR, E. J. de S. et al. Integrated production of biolubricants and biodiesel: process simulation and technical–economic analysis. Biomass Conversion and Biorefnery, jun. 2023.

PEREIRA, E.; MEIRELLES, A. J. A.; MAXIMO, G. J. Predictive models for physical properties of fats, oils, and biodiesel fuels. *Fluid Phase Equilibria*, v. 508, 15 mar. 2020.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK. 8ed. McGraw-Hill, 2008, 2735 p.

PINTO, Rafaela Rocha. Determinação da capacidade calorífica a pressão constante de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial. 2011. 97 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1615754>. Acesso em: 5 jan. 2023.

PORTUGAL. Decreto nº37/91 de 23 de julho de 1991. Institui um regime eficaz em matéria de gestão ordenada das albufeiras de águas públicas. *Diário da República Eletrónico*, p. 3692 – 3693, 23 jul. 1991. Disponível em: <<https://dre.pt/dre/detalhe/decreto-regulamentar/37-1991-662300>>. Acesso em: 14 jun. 2022.

POTRICH, E. Modelagem, simulação e análise técnico-econômica-ambiental do processo de extração de óleo de soja por hexano e etanol e da produção de biodiesel. 2019. 137f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

RAMAMURTHI, S.; MCCURDY, A. R. Enzymatic Pretreatment of Deodorizer Distillate for Concentration of Sterols and Tocopherols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 70, n. 3. p. 287-295, 1993.

RAIS. PAINEL DE INFORMAÇÕES DA RAIS: DIVULGAÇÃO ANO-BASE 2021. [2022]. Disponível em: <<https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiYTJlODQ5MWYtYzgyMi00NDA3LWJjNjAtYjI2NTI1MzViYTdlIiwidCI6IjNlYzkyOTY5LTVhNTEtNGYxOC04YWw5LWVmOThmYmFmYTk3OCJ9>>. Acesso em: 30 janeiro 2024.

REEVES, C. J.; SIDDAIAH, A.; MENEZES, P. L. A Review on the Science and Technology of Natural and Synthetic Biolubricants. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, v. 3, n. 1, p. 11, 2017.

RESENDE, R. R.(org.). *Biotecnologia aplicada à agro&indústria: fundamentos e aplicações*. São Paulo: Blucher, 2017. v. 4, p. 1069.



RIAZI, B. et al. Life Cycle Environmental and Cost Implications of Isostearic Acid Production for Pharmaceutical and Personal Care Products. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 7, n. 18, p. 15247–15258, 16 set. 2019.

RUDNICK, L. R. *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants*. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2020.

SANTANA, G. C. S.; MARTINS, P. F.; SILVA, N. de L.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. *CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN*, v. 88, n. 5-6, p. 626 – 632, 2010.

SALIB. SALib – Sensitivity Analysis Library in Python – Biblioteca de análise de sensibilidade em python. Disponível em: <<https://salib.readthedocs.io/en/latest/>>. Acesso em: 30 janeiro 2024.

SALTELLI, A.; RATTO, M.; ANDRES, T.; CAMPOLONGO, F.; CARIBONI, J.; GATELLI, D.; SAISANA, M.; TARANTOLA, S. *Global Sensitivity Analysis. The Primer*. 1 ed. Chichester. John Wiley & Sons Ltd., 2008, 305 p.

SARMA, R. N.; VINU, R. Current Status and Future Prospects of Biolubricants: Properties and Applications. *Lubricants: MDPI*, , 1 abr. 2022.

SEIDER, W. D. et al. *Product and process design principles: synthesis, analysis, and evaluation*. 4. ed. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2016. 775 p.

SILVA J. A. C. et al. Enzymatic production and characterization of potential biolubricants from castor bean biodiesel. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 122, dez. 2015.

SILVA, R. de A. et al. Enzymatic Synthesis of Fatty Acid Isoamyl Monoesters from Soybean Oil Deodorizer Distillate: A Renewable and Ecofriendly Base Stock for Lubricant Industries. *Molecules*, v. 27, n. 9, p. 2692, 22 abr. 2022.

SILVA R. de. A. SYNTHESIS OF ISOAMYL ESTERS FROM SOYBEAN OIL DEODORIZER DISTILLATE BY ENZYMATIC CATALYSIS FOR BIOLUBRICANT. 2022. 143f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.

SYMISTER, O. J. *An Analysis of Capital Cost Estimation Techniques for Chemical Processing*. 2016. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Department of Biomedical and Chemical Engineering and Sciences, Florida Institute of Technology, Melbourne, 2016.

THAKORE, S. B.; BHATT, B. I. Introduction to Process Engineering and Design. 1 ed. New Delhi: Tata McGraw-Hill Publishing Company LMTD, 2007. 760 p.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. Chemical Engineering Design Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design Second Edition. 2013.

TSIBANOIANNIS, I. N.; KALOSPIROS, N. S.; TASSIOS, D. P. Extension of the GCVOL Method and Application to Some Complex Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, n. 6, p. 1641–1643, 1 jun. 1994.

TUFVESSON, P.; LIMA-RAMOS, J.; NORDBLAD, M.; WOODLEY, J.M. Guidelines and Cost Analysis for Catalyst Production in Biocatalytic Processes. *Organic Process Research & Development*, v. 15, n. 1, p- 266-274, 20 out. 2010.

TURTON, R. et al. Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. 4<sup>a</sup> ed. Ann Arbor: Pearson Education, 2012. 1305 p.

UDDIN, M. R. et al. Synthesis of Biodiesel from Waste Cooking Oil. *Chemical Engineering and Science*, v. 1, n. 2, p. 22-26, 2013.

VALERI, D.; MEIRELLES, A. J. A. Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 74, n. 10, p. 1221–1226, 1997.

VALLE, E. C. et al. Collection of benchmark test problems for data reconciliation and gross error detection and identification. *Computers & Chemical Engineering*, v. 111, n. 4, p. 134-148, mar 2018.

VAN WYLEN, G. J.; SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C.; FUNDAMENTOS DA TERMODINÂMICA. Tradução EURYALE DE JESUS ZERBINI. 6 ed. EDGARD BLÜCHER LTDA. 584 p.

VERLEYEN, T. et al. Gas chromatographic characterization of vegetable oil deodorization distillate. *Journal of Chromatography A*, v. 921, n. 2, p. 277–285, 6 jul. 2001.

VIEIRA, A. C. et al. Performance of Liquid Eversa on Fatty Acid Ethyl Esters Production by Simultaneous Esterification/Transesterification of Low-to-High Acidity Feedstocks. *Catalysts*, v. 11, n. 12: 1486. dec 2021.

VILAS BÔAS, R. N. et al. Batch and continuous production of biolubricant from fusel oil and oleic acid: Lipase screening, reactor system development, and reaction optimization. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 168, 1 nov. 2021.

WANG, L. et al. Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate with absorbent present in tert-butanol system. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 43, n. 1–4, p. 29–32, dez. 2006.

WILSON, J. A.; CHICKOS, J. S. Vapor pressures and vaporization, sublimation, and fusion enthalpies of some fatty acids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 58, n. 2, p. 322–333, 14 fev. 2013.

XLWINGS. Python in Excel Done Right – Biblioteca de integração entre Excel e Python. Disponível em: < <https://www.xlwings.org/>>. Acesso em: 30 janeiro 2024.

ZHANG, W. et al. Green preparation of branched biolubricant by chemically modifying waste cooking oil with lipase and ionic liquid. *Journal of Cleaner Production*, v. 274, 20 nov. 2020.

ZONG, L.; RAMANATHAN, S.; CHEN, C. C. Fragment-Based Approach for Estimating Thermophysical Properties of Fats and Vegetable Oils for Modeling Biodiesel Production Processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 2, p. 876–886, 20 jan. 2009.



## ANEXO A - VALIDAÇÃO DE ABORDAGEM SIMPLIFICADA EMPREGANDO PSEUDOCOMPONENTES NA PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS GRAXOS

# VALIDAÇÃO DE ABORDAGEM SIMPLIFICADA EMPREGANDO PSEUDOCOMPONENTES NA PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS GRAXOS

CO MARTINS<sup>1,2</sup>, GLLV NUNES<sup>1</sup>, MPA RIBEIRO<sup>1</sup>, PW TARDIOLI<sup>1</sup>, FF FURLAN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Beneficiário de auxílio financeiro da CAPES – Brasil  
E-mail para contato: christianom@estudante.ufscar.br

*RESUMO – Dois dos principais desafios da modelagem de equilíbrios líquido-líquido em sistemas graxos são a falta de dados empíricos e a complexidade da mistura devido ao número grande de componentes presentes. Para mitigar tal dificuldade, este trabalho propõe o uso do modelo UNIFAC modificado como método preditivo de contribuição de grupos, através da geração de pseudocomponentes, por uma abordagem simplificada e uso destes dados para estimativa de dados do modelo NRTL, visando a inserção destes em softwares de simulação. Para isto, foi avaliado o desempenho de vários conjuntos de parâmetros de contribuição de grupos voltados para sistemas graxos encontrados na literatura, testando-os na predição do equilíbrio de fases de uma mistura na produção de biodiesel. Os resultados mostraram que o melhor ajuste do modelo UNIFAC, usando pseudocomponentes possui um erro percentual absoluto entre 2,13% e 2,25%, enquanto que o posterior ajuste empregando do modelo NRTL obteve erros entre 2,27% e 4,16% dependendo das condições utilizadas. Estes resultados foram contrapostos com erros de ajuste reportados na literatura, entre 0,20% e 8,49%, mostrando que a metodologia usada neste trabalho possui precisão comparável às outras abordagens e reduz tanto os esforços computacionais quanto humanos.*

## 1 INTRODUÇÃO

O estado de equilíbrio líquido-líquido é um fenômeno termodinâmico fundamental na engenharia química. Caracterizado pela separação de fases líquidas com composições específicas, muitos processos industriais utilizam deste fenômeno para operações de separação de purificação de substâncias (DeVoe, 2023; Corazza; Trancoso, 2022). Entretanto a modelagem destes processos pode se tornar muito complexa, de forma a ser muito dispendiosa tanto do ponto de vista de construção do modelo quanto de custo computacional. Como consequência, existe uma diversidade de técnicas e modelos que podem ser usados, que variam de acordo com considerações sobre a quantidade de componentes e pseudocomponentes, número de fases, tipo de modelo e função de avaliação de energia (Aguiar, 2009; Bessa, 2016; Corazza; Trancoso, 2022; Ferreira et al., 2018a; Hirata, 2011; Shiozawa et al., 2020).

Neste contexto, a simulação de equilíbrios de fases em processos que envolvem óleos vegetais, ácidos graxos e ésteres envolvendo álcoois de cadeia curta (biodiesel) se torna um desafio. Afinal, frequentemente não existem dados experimentais detalhados destas misturas para a modelagem adequada. Tais sistemas contêm dezenas de componentes, que apesar de se comportarem de formas semelhantes, geram uma mistura bastante complexa. Isso faz com que a tarefa de modelar e encontrar os parâmetros que descrevem esse sistema se torne excessivamente morosa (Ceriani; Meirelles, 2004; Dias, 2016; Shiozawa et al., 2020).

Um método comum para lidar com a falta de dados destes sistemas é o uso de métodos preditivos baseados em contribuição de grupos, como o UNIFAC (Fredenslund; Jones; Prausnitz, 1975). Todavia como os parâmetros originais deste método não são adequados para prever sistemas graxos, muitos pesquisadores tendem a reestimar parâmetros específicos deste método, com a finalidade de minimizarem os erros dos modelos (Corazza; Trancoso, 2022).

Mesmo com o uso de métodos preditivos, ainda se tem a dificuldade matemática de trabalhar com as dezenas e até centenas de substâncias que compõem estes sistemas. Mas, uma vez que boa parte destes componentes possuem alta semelhança química, é de se esperar que possuam comportamentos próximos, logo uma alternativa para contornar esta dificuldade é o agrupamento destes. O princípio deste caminho é agrupar substâncias semelhantes em uma substância virtual “falsa” chamada genericamente de pseudocomponente. (Bacicheti et al., 2021; Dias, 2016; Ferreira et al., 2018) Entretanto, essa abordagem gera um segundo problema, uma vez que as propriedades destes componentes falsos dependerão da composição dos componentes verdadeiros que os moldam.

Sendo assim, considerando o uso de métodos preditivos de contribuição de grupos para favorecer a resolução deste problema, duas abordagens predominam: a primeira, mais rigorosa, se baseia em estimar os parâmetros para cálculo da atividade de cada um dos componentes e reproduzir o dado do pseudocomponente pela média ponderada de cada um dos valores gerados de coeficiente de atividade (Bessa, 2016; Hirata, 2011). A segunda envolve considerar que os pseudocomponentes possuem fórmulas e contribuição de grupos resultantes da média ponderada dos grupos e elementos pela fração molar, resultando em pseudocomponentes que possuem números não inteiros de grupos em sua fórmula (Bacicheti et al., 2021).

O último caminho possui como característica a redução do custo computacional destes cálculos. Mesmo assim, até onde vai nosso conhecimento, apenas alguns trabalhos de impacto foram publicados com esta abordagem (Bacicheti et al., 2021; Machado et al., 2019; Noriega; Narváez, 2019). Porém, por mais que esta estratégia possa aumentar a praticidade na geração do pseudocomponente, simuladores comumente utilizados como o Aspen Plus®, não permitem a inserção de uma quantidade não inteira de ocorrências dos grupos de contribuição UNIFAC (Aspen Technology, Inc, 2000). Uma potencial forma de contornar este problema seria simular o ELL dos pseudocomponentes por UNIFAC, gerando um conjunto amplo de dados e posterior ajuste de parâmetros de modelagem de equilíbrio por algum método não preditivo, como por exemplo o método NRTL, que caracteriza seus parâmetros através de interações binárias entre os componentes trabalhados e possui algoritmos acessíveis para seu ajuste aos dados fornecidos (Stragevitch; D’Avila, 1997).

Neste contexto, este trabalho buscar averiguar quais parâmetros UNIFAC reestimados para sistemas graxos conseguem prever melhor os dados experimentais de um sistema ELL voltado para biodiesel, aplicando a segunda abordagem. Para isso foi explorado um grupo de 4 trabalhos principais: são eles o de Hirata (2011), Bessa (2016), Ferreira et al. (2018) e Noriega; Narváez (2019).

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Coleta de dados e construção de pseudocomponentes

Para coleta de parâmetros, avaliou-se diversos artigos com novos ajustes de parâmetros UNIFAC focado em sistemas graxos, contendo também ésteres de ácidos graxos. Por padrão, optou-se por buscar dados de misturas baseadas em óleo de soja e seus ésteres etílicos, o que levou a quatro trabalhos com novos ajustes UNIFAC: Hirata (2011), Bessa (2016), Ferreira et al. (2018) e Noriega; Narvaéz (2019). Sendo que os dois primeiros utilizaram da primeira abordagem, o terceiro utilizou-se de componentes puros e o quarto da segunda abordagem.

Uma vez que o trabalho de Bessa (2016) utilizou um novo grupo de contribuição, adaptado para representar grupos hidroxila presentes no glicerol, testou-se também a adaptação dos melhores métodos com acréscimo deste grupo. Como esta referência gerou dois conjuntos de parâmetros UNIFAC, um para sistemas graxos em geral (identificado como “Matriz 1”) e um para sistemas exclusivamente de biodiesel (identificado como “Matriz 2”), optou-se por utilizar os dados intitulados como “Matriz 1”, gerado para sistemas não específicos de biodiesel.

Utilizou-se ainda um quinto trabalho (Shiozawa et al., 2020). Tal referência realizou ajustes NRTL a partir de dados experimentais e comparou a predição deste modelo com os ajustes gerados pelos métodos desenvolvidos por Hirata (2011) e Bessa (2016), simulando os pseudocomponentes através da primeira abordagem. Dado isto, ele foi utilizado de duas formas: como base de comparação de desempenho, avaliando o erro dos modelos com relação aos dados experimentais do mesmo e ainda como fonte de comparação dos ajustes realizados neste trabalho em relação ao ajuste NRTL, um método não preditivo tradicional, feito pela autora.

Diferentemente da construção realizada por Hirata (2011), Bessa (2016) e Shiozawa et al. (2020), este trabalho optou por seguir a construção de pseudocomponentes de Bacicheti et al. (2021), que segue a segunda abordagem.

### 2.2 Predição de composição de cada fase

Para o cálculo dos valores preditos em cada fase foi utilizado um programa em Matlab®, desenvolvido pelo grupo de pesquisa, no qual é inserido a composição molar da mistura, a temperatura, as contribuições de grupos de cada componente e é retornado a composição molar em cada fase, assim como a fração molar da fase “alfa” definida pelo operador.

Os dados alimentados no programa foram os dados de composição global da mistura de componentes e pseudocomponentes contendo triacilglicerol (TAG) de óleo de soja, diacilglicerol (DAG), monoacilglicerol (MAG), ácido linoleico comercial e linoleato de etila e as temperaturas retirados de Shiozawa et al. (2020). Ao contrário de Shiozawa et al. (2020), aqui os pseudocomponentes foram gerados pela segunda abordagem. Uma vez que os dados experimentais fornecidos estão em fração mássica, eles foram convertidos para base molar antes da inserção no programa.

Em seguida escolheu-se o melhor ajuste dado os critérios definidos no próximo tópico, a predição desse ajuste foi usada para reestimar parâmetros de interação binária do modelo NRTL análogo ao usado por Shiozawa et al. (2020), sendo um ajuste para cada temperatura (303,2 K e 318,2 K). Adicionalmente, realizou-se também um ajuste único para ambas as temperaturas.

### 2.3 Comparação de desempenho

Para avaliar qual conjunto de dados resultava em um melhor desempenho foi utilizado um critério de desempenho encontrado na maior parte destes trabalhos. A avaliação consiste

em mensurar o desvio mássico médio entre o valor predito e o experimental como a raiz quadrada do desvio quadrado médio das medidas, chamado erro médio e que é descrito pela Equação (1):

$$\Delta w = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^L \left[ \left( w_{j,i}^{\alpha,exp} - w_{j,i}^{\alpha,calc} \right)^2 + \left( w_{j,i}^{\beta,exp} - w_{j,i}^{\beta,calc} \right)^2 \right]}{2 \cdot C \cdot L}} \quad (1)$$

Onde  $\Delta w$  é o erro médio percentual,  $C$  é o número de componentes presentes no sistema,  $L$  é o número de linhas de amarração testadas,  $w_{j,i}$  é a fração mássica do componente  $i$  na linha de amarração  $j$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  indicam as fases do sistema,  $exp$  indica que se trata de um dado experimental e  $calc$  de um dado calculado pelos modelos.

Estimado o equilíbrio de fases por cada uma das predições realizadas, os desempenhos gerados pelo uso de cada um dos conjuntos de parâmetros UNIFAC reestimados foram comparados entre si. Uma vez selecionado o melhor ajuste, os parâmetros de NRTL foram gerados e tiveram seus desempenhos comparados tanto com a melhor predição UNIFAC quanto com as modelagens já realizadas por Shiozawa et al. (2020).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com esta metodologia foi possível gerar os dados a partir das composições totais fornecidas. A Tabela 1 demonstra os resultados gerados neste trabalho, evidenciando o erro da predição a partir da segunda abordagem usando os diversos conjuntos de parâmetros reestimados encontrados na literatura.

Tabela 1: Erro absoluto percentual médio a partir da 1ª abordagem usando os vários ajustes encontrados na literatura.

T/(K)	HIRATA (2011)	BESSA (2016) Matriz 1	BESSA (2016) Matriz 2	FERREIRA (2018)	NORIEGA; NARVÁEZ (2019)	HIRATA + BESSA	FERREIRA +
303,2	6,50%	2,13%	2,93%	5,48%	18,60%	4,93%	5,71%
318,2	4,76%	2,25%	3,51%	9,46%	15,90%	3,45%	9,19%

Em geral os ajustes conseguiram se adequar bem ao sistema estudado. Entretanto, pode-se notar que, embora os parâmetros de Noriega; Narváez (2019) tenham sido ajustados utilizando a segunda abordagem, o seu potencial de predição dos dados experimentais usados de Shiozawa et al. (2020) foi baixo.

Além disso, pode-se observar pelas duas últimas colunas da tabela, que o acréscimo do grupo de hidroxil do glicerol gerado por Bessa (2016) não contribuiu significativamente para a melhoria da precisão de outros trabalhos. Já a Matriz 1 de Bessa (2016), foi a que mais se aproximou dos resultados experimentais disponíveis dos conjuntos de parâmetros estudados.

A etapa seguinte consistiu em utilizar os dados gerados pela modelagem de equilíbrio líquido-líquido que mais se aproximaram dos dados experimentais como entrada em um ajuste NRTL. Lembrando que este passo se justifica devido a necessidade de uma alternativa na inserção de parâmetros de interação entre componentes em simuladores, dado que parte deles não permitem a inserção de valores não inteiros de contribuição de grupos.

Sendo assim, a Tabela 2 demonstra os resultados deste trabalho em comparação às simulações realizadas por Shiozawa et al. (2020), que utiliza dos parâmetros de Hirata (2011) e Bessa (2016) aplicando a primeira abordagem e também estima parâmetros NRTL diretamente dos dados experimentais.



Tabela 2: Desempenhos deste trabalho (usando a 1ª abordagem e novo NRTL) e da literatura (2ª abordagem e NRTL) a partir do erro absoluto percentual médio.

T/(K)	Shiozawa et al. (2020)				Este Trabalho		
	NRTL	Bessa (2016)	Hirata (2011)	UNIFAC	Bessa (2016) Matriz 1	NRTL ESPECIFICO	NRTL GERAL
303,2	0,20%	1,26%	2,53%	7,84%	2,13%	4,16%	2,27%
318,2	0,32%	1,10%	1,96%	8,49%	2,25%	2,91%	2,27%

Com isso é possível notar que o uso do método UNIFAC a partir da segunda abordagem perde precisão com relação a primeira abordagem, usada por Shiozawa et al. (2020), em que cada componente real é considerado no cálculo preditivo do equilíbrio de pseudocomponentes. Entretanto, o esforço para se gerar pseudocomponentes pela abordagem usada neste trabalho é fortemente reduzido, uma vez que não é necessário modelar o complexo cálculo de coeficiente de atividade de cada uma das dezenas de componentes que compõem estes sistemas.

Além disso, os ajustes de parâmetros NRTL realizados neste trabalho também conseguiram manter níveis razoáveis de erro, mesmo que tenham sido ajustados a partir de dados simulados. Não obstante, o erro do uso do NRTL geral ainda foi menor que o da forma específica; este resultado não pode ser justificado pela metodologia, pois os dados experimentais não foram utilizados nesta etapa de ajuste. Entretanto demonstra que a resposta deste caminho, mesmo que indiretamente, tende a ser próxima dos dados experimentais, corroborando a possibilidade de usar este caminho para solucionar o problema do uso de tal abordagem preditiva nos simuladores.

Por esta ponderação é válido considerar que as perdas de precisão são aceitáveis, uma vez que tais métodos alcançaram erros percentuais absolutos de 2,13% a 4,16%, ainda possuindo um desempenho superior ao UNIFAC tradicional através da modelagem minuciosa da primeira abordagem e alcançando a faixa de desempenho de reajustes como a que Shiozawa et al. (2020) realizou a partir dos parâmetros de Hirata (2011).

## 4 CONCLUSÃO

A criação de pseudocomponentes para uso de métodos de contribuição de grupos pela aqui chamada de “segunda abordagem” facilita a modelagem sem causar grandes sacrifícios de precisão. Esta alternativa favorece a rapidez do trabalho, porém não pode ser aplicada a alguns simuladores de processo comumente usados como o Aspen Plus. Uma forma de contornar esta situação é empregar estes modelos para gerar dados que serão, por sua vez, usados para estimativa de parâmetros de modelos mais restritos, como o NRTL, que dependem do componente em si e não das partes de sua estrutura. Este uso se provou satisfatório, gerando ajustes mais próximos da realidade do que modelos como o UNIFAC tradicional.

## 5 AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado também pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - código 001 e 88882.332790/2010-01.

## 6 REFERÊNCIAS

DEVOE H, Book: Thermodynamics and Chemistry (DeVoe). Davis: LibreTexts Chemistry, 2023.

AGUIAR R S DE S, Modelagem termodinâmica de equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo líquidos iônicos com modelos de composição local/contribuição de grupo e estruturas moleculares determinadas via química quântica. 2009. 189 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2009.

BACICHETI J M O, MACHADO G D, CABRAL V F, Liquid-liquid equilibrium calculations of systems containing vegetable oil + fatty acids + ethanol + water using new parameters for the unifac subgroups of ethanol and water. *Fluid Phase Equilibria*, v. 548, 2021.

BESSA L C B A, A rota etílica na produção de ésteres graxos: extração de óleo vegetal e modelagem do equilíbrio líquido-líquido. 2016. 183f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

CERIANI R, MEIRELLES A J A, Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 215, n. 2, p. 227–236, 2004.

CORAZZA M L, TRANCOSO J, Phase equilibria modeling of biorefinery-related systems: a systematic review. *Chemical Product and Process Modeling*. v. 17, n. 5, p. 499–529, 2022.

DIAS T P V B, ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E CINÉTICA DE REAÇÃO NA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS. 2016. 171f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

FERREIRA M C et al, Liquid-liquid equilibrium of systems containing triolein + (fatty acid/ partial acylglycerols/ester) + ethanol: Experimental data and UNIFAC modeling. *Fluid Phase Equilibria*, v. 476, p. 186–192, 2018.

FREDENSLUND A, JONES R L, PRAUSNITZ J M, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.

HIRATA G DE F, Modelagem computacional para predição de equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos. 188f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

MACHADO G D et al, Ethanol and methanol Unifac subgroup parameter estimation in the prediction of the liquid-liquid equilibrium of biodiesel systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 488, p. 79–86, 2019.

NORIEGA M A, NARVÁEZ P C, UNIFAC correlated parameters for liquid-liquid equilibrium prediction of ternary systems related to biodiesel production process. *Fuel*, v. 249, p. 365–378, 2019.

SHIOZAWA S, et al. Liquid-liquid equilibrium data and thermodynamic modeling of systems involved in the biodiesel production in terms of acylglycerols, free fatty acids, ethyl esters, and ethanol at 303.2 and 318.2 K and local pressure. *Fluid Phase Equilibria*, v. 507, p. 112431, 2020.

STRAGEVITCH L, D’AVILA S G, APPLICATION OF A GENERALIZED MAXIMUM LIKELIHOOD METHOD IN THE REDUCTION OF MULTICOMPONENT LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM DATA. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 14, n. 1, p. 41–52, 1997.

## ANEXO B – Parâmetros Gerais para simulação no Aspen Plus

Quadro B1. Parâmetros gerais e de entrada nos modelos dos trocadores de calor dentro do Aspen Plus.

TC - 101	
T (°C)	150,
Queda de P (atm)	0
TC - 102	
T (°C)	30,0
Queda de P (atm)	0,00
TC - 103	
T (°C)	30,0
P (atm)	1,00
TC - 104	
T (°C)	161
P (atm)	1,00
TC – 105	
T subresfriamento (°C)	2,00
Queda de P (atm)	0
TC – 106	
T (°C)	30,0
Queda de P (atm)	0
TC – 107	
T (°C)	30,0
Queda de P (atm)	0
TC – 108	
Queda de P (atm)	0
Fração de vapor	0
TC – 109	
Fração de vapor	0
Queda de P (atm)	0

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro B1. Parâmetros gerais e de entrada nos modelos dos trocadores de calor dentro do Aspen Plus (continuação).

TC – 110	
T (°C)	30,0
Queda de P (atm)	0
TC – 111	
T (°C)	30,0
P (atm)	1

Fonte: Acervo pessoal

Quadro B2. Parâmetros gerais e de entrada nos modelos das bombas dentro do Aspen Plus.

B-101	
P de descarga (atm)	1,10
B-102	
P de descarga (atm)	1,00
B-103	
P de descarga (atm)	1,00
B-104	
P de descarga (atm)	1,20
B-105	
P de descarga (atm)	1,00
B-106	
P de descarga (atm)	1,00
B-107	
P de descarga (atm)	1,50

Fonte: Acervo Pessoal

Quadro B3. Parâmetros gerais e de entrada nos modelos das colunas dentro do Aspen Plus.

C-101	
Nº de pratos	39
Condensador	Parcial líquido - vapor
Taxa de refluxo (mol/mol)	1,32
D/F (mol/mol)	0,766
Prato da corrente 23	21
Prato da corrente 27	20
P no topo (bar)	0,00267
P no fundo (bar)	0,0407
T no topo (°C)	89,9
T no fundo (°C)	282
C-102	
Nº de pratos	5
Condensador	Total
Taxa de refluxo (mol/mol)	0,000183
D/F (mol/mol)	0,962
Prato de Alimentação	2
P no topo (bar)	0,0450
P no fundo (bar)	0,0730
T no topo (°C)	26,2
T no fundo (°C)	165

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro B3. Parâmetros gerais e de entrada nos modelos das colunas dentro do Aspen Plus (continuação).

C-103	
Nº de pratos	6
Condensador	Nenhum
D/F (mol/mol)	0,260
Prato de Alimentação	3
P no topo (atm)	1,00
P no fundo (atm)	1,23
T no topo (°C)	109
T no fundo (°C)	135
Co-101	
Co-101/Trocador de calor	
Queda de P (atm)	0
Fração de vapor	0
Co-101/Tanque	
Q (W)	0
Queda de P (atm)	0

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro B4. Parâmetros gerais e de entrada nos modelos dos equipamentos restantes dentro do Aspen Plus.

R - 101	
T (°C)	40,0
P (atm)	1,00
XTAG	0,991
XDAG	0,845
XMAG	0,547
XFFA	0,702
F-101	
T (°C)	150
P (atm)	1,00
D-101	
T (°C)	30,00
P (atm)	1,00
D-102	
T (°C)	30,00
P (atm)	1,00
EV-101	
T (°C)	209
P (atm)	1,00
F-102	
Q (W)	0
P (atm)	1,00

Fonte: Acervo Pessoal.





## ANEXO C – Dados das correntes de simulação do processo

Quadro C1. Propriedades e composição das correntes 1 a 13 do fluxograma com os pseudocomponentes agrupados.

	Unidade	1	2	3	5,6 e 7	8	9	10	11	12	13
Fase		Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Duas fases	Vapor	Líquida	Líquida	Líquida
T	°C	30	30	30,0	40,0	40,0	150	150	150	150,0	30,0
Pressão	Atm	1,00	1,00	1,00	1,00	1,10	1,10	1,00	1,00	1,00	1,00
Vazão molar	kmol/h	17,44	12,53	79,29	91,82	91,82	91,82	46,51	43,81	1,50	1,50
Vazão mássica	kg/h	1537,47	6806,82	6959,84	13766,66	13766,66	13766,66	3794,14	9836,82	135,68	135,68
Fração mássica											
TAG		0,000%	69,500%	0,000%	0,318%	0,318%	0,318%	0,000%	0,446%	0,000%	0,000%
DAG		0,000%	4,390%	0,000%	4,049%	4,049%	4,049%	0,000%	5,666%	0,000%	0,000%
MAG		0,000%	1,380%	0,000%	6,055%	6,055%	6,055%	0,000%	8,469%	0,361%	0,361%
FFA		0,000%	18,520%	0,004%	2,728%	2,728%	2,728%	0,004%	3,816%	0,042%	0,042%
FAIE		0,000%	0,000%	0,318%	41,657%	41,657%	41,657%	0,201%	58,222%	0,021%	0,021%
Esqualeno		0,000%	0,258%	0,001%	0,128%	0,128%	0,128%	0,001%	0,179%	0,000%	0,000%
Sitoesterol		0,000%	2,747%	0,000%	1,358%	1,358%	1,358%	0,000%	1,901%	0,000%	0,000%
Glicerol		0,000%	0,003%	0,343%	2,113%	2,113%	2,113%	0,587%	1,499%	89,333%	89,333%
Água		0,000%	0,183%	0,175%	0,602%	0,602%	0,602%	2,114%	0,022%	0,400%	0,400%
Óleo fúsel		100,000%	0,000%	99,158%	39,498%	39,498%	39,498%	97,094%	17,692%	9,840%	9,840%
Tocoferól		0,000%	2,642%	0,000%	1,306%	1,306%	1,306%	0,000%	1,828%	0,002%	0,002%
Éster de estero		0,000%	0,377%	0,000%	0,186%	0,186%	0,186%	0,000%	0,261%	0,000%	0,000%
Vazão volumétrica	m <sup>3</sup> /h	1,91	12,76	8,74	16,51	16,51	1283,22	1583,87	14,40	0,12	0,11

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro C2. Propriedades e composição das correntes 14 a 23 do fluxograma com os pseudocomponentes agrupados.

	Unidade	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Fase		Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida
T	°C	30,0	30,0	30,0	97,8	26,2	27,8	164,9	30,0	30,1	40,0
Pressão	atm	1,00	1,00	1,00	1,00	0,0444	1,20	0,0720	0,0720	1,00	1,00
Vazão molar	kmol/h	43,81	48,44	42,75	42,75	41,13	41,13	1,62	1,62	1,62	46,93
Vazão mássica	kg/h	9836,82	9804,46	922,57	922,57	776,33	776,33	146,24	146,24	146,24	845,52
Fração mássica											
TAG		0,446%	0,447%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
DAG		5,666%	5,685%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
MAG		8,469%	8,497%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,001%	0,001%	0,001%	0,000%
FFA		3,816%	3,828%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,001%	0,001%	0,001%	0,000%
FAIE		58,222%	58,414%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Esqualeno		0,179%	0,179%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Sitoesterol		1,901%	1,907%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Glicerol		1,499%	0,173%	15,773%	15,773%	0,000%	0,000%	99,503%	99,503%	99,503%	0,000%
Água		0,022%	1,161%	79,408%	79,408%	94,273%	94,273%	0,495%	0,495%	0,495%	100,000%
Óleo fúsel		17,692%	17,612%	4,819%	4,819%	5,727%	5,727%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Tocoferól		1,828%	1,834%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Éster de estero		0,261%	0,262%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Vazão volumétrica	m³/h	13,47	12,61	0,90	0,97	0,79	0,79	0,13	0,12	0,12	0,86

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro C3. Propriedades e composição das correntes 24 a 33 do fluxograma com os pseudocomponentes agrupados.

	Unidade	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Fase		Líquida	Líquida	Líquida	Vapor	Duas fases	Líquida	Vapor Phase	Vapor Phase	Líquida	Líquida
T	°C	30,0	30,0	209	209	161	161	161	89,9	89,9	282
Presão	atm	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00263	0,00263	0,0401
Vazão molar	kmol/h	47,38	48,00	24,34	23,66	23,66	0,38	23,28	2,28	16,64	5,79
Vazão mássica	kg/h	890,21	9759,78	8037,72	1722,06	1722,06	107,09	1614,96	201,32	5692,32	2251,17
Fração mássica											
TAG		0,000%	0,449%	0,545%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	1,947%
DAG		0,000%	5,711%	6,935%	0,000%	0,000%	0,003%	0,000%	0,000%	0,000%	24,760%
MAG		0,000%	8,536%	10,361%	0,017%	0,017%	0,275%	0,000%	0,000%	0,000%	37,008%
FFA		0,000%	3,846%	4,627%	0,198%	0,198%	3,032%	0,010%	0,000%	0,046%	16,550%
FAIE		0,000%	58,681%	69,929%	6,182%	6,182%	89,173%	0,679%	1,776%	99,752%	1,529%
Esqualeno		0,000%	0,180%	0,216%	0,013%	0,013%	0,191%	0,001%	0,000%	0,003%	0,773%
Sitoesterol		0,000%	1,916%	2,326%	0,001%	0,001%	0,013%	0,000%	0,000%	0,000%	8,306%
Glicerol		1,687%	0,020%	0,006%	0,085%	0,085%	0,038%	0,088%	0,098%	0,006%	0,000%
Água		94,846%	1,179%	0,008%	6,642%	6,642%	0,018%	7,081%	0,348%	0,000%	0,000%
Óleo fúsel		3,467%	17,376%	2,491%	86,853%	86,853%	7,120%	92,141%	97,778%	0,193%	0,000%
Tocoferól		0,000%	1,843%	2,236%	0,005%	0,005%	0,072%	0,000%	0,000%	0,000%	7,988%
Éster de esterol		0,000%	0,263%	0,318%	0,004%	0,004%	0,063%	0,000%	0,000%	0,000%	1,139%
Vazão volumétrica	m <sup>3</sup> /h	0,90	12,58	15,10	925,94	816,93	0,18	816,75	25859,09	10,19	4,72

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro C4. Propriedades e composição das correntes 24 a 33 do fluxograma com os pseudocomponentes agrupados.

	Unidade	34 e 37	35	36	40	41	43	44	45	46	47	48
Fase		Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Duas fases	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida
T	°C	12,6	30,0	30,0	30,2	30,3	138	110	111	99,2	135	40,0
Pressure	atm	0,00263	0,00263	0,0401	1,00	0,987	1,00	1,00	1,48	1,20	1,23	1,00
Vazão molar	kmol/h	2,28	16,64	5,79	16,64	5,79	72,07035	72,0704	72,0704	10,2187	61,8516	61,8516
Vazão mássica	kg/h	201,32	5692,32	2251,17	5692,32	2251,17	5610,431	5610,43	5610,43	188,065	5422,37	5422,37
Fração mássica												
TAG		0,000%	0,000%	1,947%	0,000%	1,947%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
DAG		0,000%	0,000%	24,760%	0,000%	24,760%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
MAG		0,000%	0,000%	37,008%	0,000%	37,008%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
FFA		0,000%	0,046%	16,550%	0,046%	16,550%	0,005%	0,005%	0,005%	0,000%	0,006%	0,006%
FAIE		1,776%	99,752%	1,529%	99,752%	1,529%	0,395%	0,395%	0,395%	0,000%	0,408%	0,408%
Esqualeno		0,000%	0,003%	0,773%	0,003%	0,773%	0,001%	0,001%	0,001%	0,000%	0,001%	0,001%
Sitoesterol		0,000%	0,000%	8,306%	0,000%	8,306%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Glicerol		0,098%	0,006%	0,000%	0,006%	0,000%	0,425%	0,425%	0,425%	0,000%	0,440%	0,440%
Água		0,348%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	3,481%	3,481%	3,481%	97,346%	0,225%	0,225%
Óleo fúsel		97,778%	0,193%	0,000%	0,193%	0,000%	95,693%	95,693%	95,693%	2,654%	98,919%	98,919%
Tocoferól		0,000%	0,000%	7,988%	0,000%	7,988%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Éster de esterol		0,000%	0,000%	1,139%	0,000%	1,139%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Vazão volumétrica	m³/h	0,24	10,00	4,30	10,00	4,30	2379,35	7,56	7,57	0,21	7,72	6,80

Fonte: Acervo Pessoal.

## ANEXO D – Dados gerais de projeto e custos

Tabela D1. Dados de projeto e custo do filtro de enzimas imobilizadas;

Dados do filtro FS-101	
Vazão de DDOS (kg/h)	6806,82
Vazão de enzima imobilizada (kg/h)	430,59
Vazão volumétrica de enzima (m <sup>3</sup> /h)	0,36
Espessura de torta (mm)	6
Área de filtração (m <sup>2</sup> /filtro)	252,75
Preço por filtro (USD)	1.113.320,00

Fonte: Acervo Pessoal.

O próximo equipamento é o tanque pulmão, projetado simplesmente para possuir o volume equivalente a duas bateladas, sendo assim, as características gerais do tanque pulmão podem ser visualizadas na Tabela D2:

Tabela D2. Especificações do projeto e custo do tanque pulmão TQ-101.

Dados do tanque pulmão TQ-101	
Diâmetro (m)	6,23
Altura (m)	18,69
Volume (m <sup>3</sup> )	570,04
Preço (USD)	6.080.020,00

Fonte: Acervo Pessoal.

Os próximos equipamentos possuem resultados mais sintéticos, por isso são agrupados aqui de acordo com o tipo de equipamento, primeiramente quanto aos equipamentos Flash, que podem ser vistos nas Tabelas D3 e D4.

Tabela D3. Especificações de projeto e custo do flash F-101

Flash F-101	
Vazão de saída (m <sup>3</sup> /h)	14,52
Diâmetro (m)	0,83
Altura (m)	2,49
Volume (m <sup>3</sup> )	1,34
Preço (USD)	58.466,60

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela D4. Especificações de projeto e custo do flash F-102

Flash F-102	
Vazão de saída (m <sup>3</sup> /h)	0,18
Diâmetro (m)	0,19
Altura (m)	0,57
Volume (m <sup>3</sup> )	0,016
Preço (USD)	31.793,5

Fonte: Acervo Pessoal

Em sequência, os decantadores, segundo a metodologia vigente, gerou resultados encontrados nas tabelas Tabela D5 a Tabela D7 abaixo.

Tabela D5. Especificações de projeto e custo do decantador D-101

Decantador D-101	
Vazão de entrada (m <sup>3</sup> /h)	14,37
Diâmetro (m)	2,58
Comprimento (m)	7,73
Volume (m <sup>3</sup> )	40,37
Preço (USD)	317.537,00

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela D6. Especificações de projeto e custo do decantador D-102

Decantador D-102	
Vazão de entrada (m <sup>3</sup> /h)	13,47
Diâmetro (m)	2,50
Comprimento (m)	7,49
Volume (m <sup>3</sup> )	36,62
Preço (USD)	297.661,00

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela D7. Especificações de projeto e custo do decantador da secção de condensação do topo da coluna (conjunto Co-101)

Decantador do conjunto Co-101	
Vazão de entrada (m <sup>3</sup> /h)	1,03
Diâmetro (m)	0,59
Comprimento (m)	1,76
Volume (m <sup>3</sup> )	0,48
Preço (USD)	35.461,70

Fonte: Acervo Pessoal

Em sequência, as estimativas de projeto para trocadores de calor e o evaporador. As Tabelas D8 a D21 representam os trocadores de calor utilizados, incluindo os trocadores entre estágios do compressor multiestágios, enquanto a Tabela D20 o evaporador Ev-101.

Tabela D8. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-101.

Trocador de calor TC-101	
T <sub>entrada</sub> (°C)	40
T <sub>saida</sub> (°C)	150
T <sub>entrada da utilidade</sub>	175
T <sub>sai utilidade</sub>	174
Q (kW)	1501,65
U (W/°C/m <sup>2</sup> )	298,11
Area de troca (m <sup>2</sup> )	77,59
P <sub>tubo</sub> (atm)	8,64
P <sub>casco</sub> (atm)	1,00
Preço (USD)	274.320,00

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela D9. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-102.

Trocador de calor TC-102	
T <sub>entrada</sub> (°C)	150
T <sub>saida</sub> (°C)	30
T <sub>entrada da utilidade</sub>	20
T <sub>sai utilidade</sub>	25
Q (kW)	-706,55
U (W/°C/m <sup>2</sup> )	221,45
Area de troca (m <sup>2</sup> )	77,86
P <sub>tubo</sub> (atm)	1,00
P <sub>casco</sub> (atm)	1,00
Preço (USD)	274.619,00

Fonte: Acervo Pessoal.



Tabela D10. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-103.

Trocador de calor TC-103	
$T_{\text{entrada}} (^{\circ}\text{C})$	150
$T_{\text{saida}} (^{\circ}\text{C})$	30
$T_{\text{entrada da utilidade}}$	20
$T_{\text{sai utilidade}}$	25
Q (kW)	-10,788
U ( $\text{W}/^{\circ}\text{C}/\text{m}^2$ )	221,45
Area de troca ( $\text{m}^2$ )	1,19
$P_{\text{tubo}} (\text{atm})$	1,00
$P_{\text{casco}} (\text{atm})$	1,00
Preço (USD)	193.958,00

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela D11. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-104.

Trocador de calor TC-104	
$T_{\text{entrada}} (^{\circ}\text{C})$	209,23
$T_{\text{saida}} (^{\circ}\text{C})$	160,77
$T_{\text{entrada da utilidade}}$	20
$T_{\text{sai utilidade}}$	25
Q (kW)	-56,517
U ( $\text{W}/^{\circ}\text{C}/\text{m}^2$ )	298,11
Area de troca ( $\text{m}^2$ )	1,30
$P_{\text{tubo}} (\text{atm})$	1,00
$P_{\text{casco}} (\text{atm})$	1,00
Preço (USD)	193.958,00

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela D12. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-105.

Trocador de calor TC-105	
$T_{\text{entrada}} (^{\circ}\text{C})$	89,88
$T_{\text{saida}} (^{\circ}\text{C})$	12,61
$T_{\text{entrada da utilidade}}$	-25
$T_{\text{sai utilidade}}$	-24
Q (kW)	-43,500
U ( $\text{W}/^{\circ}\text{C}/\text{m}^2$ )	221,45
Area de troca ( $\text{m}^2$ )	3,17
$P_{\text{tubo}} (\text{atm})$	1
$P_{\text{casco}} (\text{atm})$	$2,63 \cdot 10^{-3}$
Preço (USD)	193.958,00
Fonte: Acervo Pessoal.	

Tabela D13. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-106.

Trocador de calor TC-106	
$T_{\text{entrada}} (^{\circ}\text{C})$	88,89
$T_{\text{saida}} (^{\circ}\text{C})$	30
$T_{\text{entrada da utilidade}}$	20
$T_{\text{sai utilidade}}$	25
Q (kW)	-170,24
U ( $\text{W}/^{\circ}\text{C}/\text{m}^2$ )	221,45
Area de troca ( $\text{m}^2$ )	29,10
$P_{\text{tubo}} (\text{atm})$	1,00
$P_{\text{casco}} (\text{atm})$	$2,63 \cdot 10^{-3}$
Preço (USD)	215.731,00
Fonte: Acervo Pessoal.	

Tabela D14. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-107.

Trocador de calor TC-107	
T <sub>entrada</sub> (°C)	282,33
T <sub>saida</sub> (°C)	30
T <sub>entrada da utilidade</sub>	20
T <sub>sai utilidade</sub>	25
Q (kW)	-347,787
U (W/°C/m <sup>2</sup> )	221,45
Area de troca (m <sup>2</sup> )	22,92
P <sub>tubo</sub> (atm)	1,00
P <sub>casco</sub> (atm)	0,040
Preço (USD)	207.714,00

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela D15. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-108.

Trocador de calor TC-108	
T <sub>entrada</sub> (°C)	138,06
T <sub>saida</sub> (°C)	110,86
T <sub>entrada da utilidade</sub>	20
T <sub>sai utilidade</sub>	25
Q (kW)	-1004,25
U (W/°C/m <sup>2</sup> )	482,65
Area de troca (m <sup>2</sup> )	22,84
P <sub>tubo</sub> (atm)	1,00
P <sub>casco</sub> (atm)	1,00
Preço (USD)	207.615,00

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela D16. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-109.

Trocador de calor TC-109	
$T_{\text{entrada}} (^{\circ}\text{C})$	30
$T_{\text{saida}} (^{\circ}\text{C})$	97,79
$T_{\text{entrada da utilidade}}$	125
$T_{\text{sai utilidade}}$	124
Q (kW)	67,21
U ( $\text{W}/^{\circ}\text{C}/\text{m}^2$ )	298,11
Area de troca ( $\text{m}^2$ )	4,65
$P_{\text{tubo}} (\text{atm})$	1,00
$P_{\text{casco}} (\text{atm})$	1,00
Preço (USD)	193.958,00

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela D17. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-110.

Trocador de calor TC-110	
$T_{\text{entrada}} (^{\circ}\text{C})$	164,92
$T_{\text{saida}} (^{\circ}\text{C})$	30
$T_{\text{entrada da utilidade}}$	20
$T_{\text{sai utilidade}}$	25
Q (kW)	-12,81
U ( $\text{W}/^{\circ}\text{C}/\text{m}^2$ )	221,45
Area de troca ( $\text{m}^2$ )	1,31
$P_{\text{tubo}} (\text{atm})$	1,00
$P_{\text{casco}} (\text{atm})$	1,00
Preço (USD)	193.958,00

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela D18. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor TC-111.

Trocador de calor TC-111	
$T_{\text{entrada}} (^{\circ}\text{C})$	135,12
$T_{\text{saida}} (^{\circ}\text{C})$	30
$T_{\text{entrada da utilidade}}$	20
$T_{\text{sai utilidade}}$	25
$Q$ (kW)	-480,84
$U$ (W/ $^{\circ}\text{C}/\text{m}^2$ )	221,45
Area de troca ( $\text{m}^2$ )	57,81
$P_{\text{tubo}}$ (atm)	1,00
$P_{\text{casco}}$ (atm)	1,20
Preço (USD)	251.604,00

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela D19. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor do conjunto Co-101.

Trocador de calor do conjunto Co-101	
$T_{\text{entrada}} (^{\circ}\text{C})$	97,91
$T_{\text{saida}} (^{\circ}\text{C})$	97,91
$T_{\text{entrada da utilidade}}$	20
$T_{\text{sai utilidade}}$	25
$Q$ (kW)	-264,563
$U$ (W/ $^{\circ}\text{C}/\text{m}^2$ )	482,65
Area de troca ( $\text{m}^2$ )	8,08
$P_{\text{tubo}}$ (atm)	1,00
$P_{\text{casco}}$ (atm)	1,20
Preço (USD)	193.958,00

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela D20. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor entre o estágio 1 e 2 do compressor

Trocadores de calor entre o estágio 1 e 2	
T <sub>entrada</sub> (°C)	172,90
T <sub>saida</sub> (°C)	30
T <sub>entrada</sub> da utilidade	20
T <sub>sai</sub> utilidade	25
Q (kW)	-2,24
U (W/°C/m <sup>2</sup> )	7,5
Area de troca (m <sup>2</sup> )	5,77
P <sub>tubo</sub> (atm)	0,028/0,093/0,305/1,000
P <sub>casco</sub> (atm)	1,00
Preço (USD)	193.958,00

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela D21. Parâmetros de projeto e custo do trocador de calor entre os estágios 2 a 5 do compressor.

Trocadores de calor entre os estágios 2 a 5	
T <sub>entrada</sub> (°C)	199,6
T <sub>saida</sub> (°C)	30
T <sub>entrada</sub> da utilidade	20
T <sub>sai</sub> utilidade	25
Q (kW)	-2,24
U (W/°C/m <sup>2</sup> )	7,5
Area de troca (m <sup>2</sup> )	5,77
P <sub>tubo</sub> (atm)	0,028/0,093/0,305/1,000
P <sub>casco</sub> (atm)	1,00
Preço (USD)	193.958,00

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela D20. Parâmetros de projeto e custo do evaporador Ev – 101.

Evaporador Ev-101	
T <sub>entrada</sub> (°C)	30
T <sub>saída</sub> (°C)	209,233
T <sub>entrada</sub> da utilidade	250
T <sub>sai</sub> utilidade	249
Q (kW)	1335,25
U (W/°C/m <sup>2</sup> )	298,11
Area de troca (m <sup>2</sup> )	42,25
Preço (USD)	1.294.270,00
Fonte: Acervo Pessoal.	

Para as bombas e colunas que foram projetadas diretamente no Aspen Plus Economic Analyzer, os principais parâmetros são mostrados na Tabela D21.

Tabela D21. Descrição de custo e principal variável de projeto dos equipamentos projetados no Aspen Process Economic Analyzer.

Parâmetros dos equipamentos simulados no Aspen Plus	
Coluna C-101	
Volume da torre (m <sup>3</sup> )	1311,67
Preço total (USD)	4.495.758,00
Coluna C-102	
Volume da torre (m <sup>3</sup> )	19,26
Preço total (USD)	1.031.109,00
Coluna C-103	
Volume da torre (m <sup>3</sup> )	3,68
Preço total (USD)	429.616,40
Bomba B-101	
Potencia (W)	94,28
Preço (USD)	64.021,00
Bomba B-102	
Potencia (W)	87,01
Preço (USD)	48.656,00
Bomba B-103	
Potencia (W)	10,18
Preço (USD)	48.656,00
Bomba B-104	
Potencia (W)	27,51
Preço (USD)	44.589,00

Fonte: Acervo Pessoal.



Tabela D21. Descrição de custo e principal variável de projeto dos equipamentos projetados no Aspen Process Economic Analyzer (continuação).

---

Bomba B-105	
Potencia (W)	666,92
Preço (USD)	59.803,00
Bomba B-106	
Potencia (W)	387,96
Preço (USD)	55.736,00
Bomba B-107	
Potencia (W)	270,40
Preço (USD)	55.736,00

---

Fonte: Acervo Pessoal.