

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Ediane de Sá Alves

**ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA-AMBIENTAL DA PRODUÇÃO
INTEGRADA DE ETANOL E BIODIESEL NO CONTEXTO
BRASILEIRO**

São Carlos - SP

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Ediane de Sá Alves

**ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA-AMBIENTAL DA PRODUÇÃO
INTEGRADA DE ETANOL E BIODIESEL NO CONTEXTO
BRASILEIRO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito obrigatório para obtenção do título de doutora.

Orientadores: Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan
Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano

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 Tese de Doutorado da candidata Ediane de Sa Alves, realizada em 31/03/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan (UFSCar)

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista (UNICAMP)

Profa. Dra. Simone de Carvalho Miyoshi (UFRJ)

Prof. Dr. Paulo Waldir Tardioli (UFSCar)

Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano (UFSCar)

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e saúde que me permitem lutar pelos meus objetivos e ser meu refúgio nos momentos difíceis.

Quero expressar minha gratidão à minha avó Eponina, que agora reside junto ao Pai, e à minha mãe Edna, que sempre foram exemplos de mulheres fortes para mim. Agradeço por todo o amor dedicado a mim e por serem meu porto seguro. À minha irmã Eliete, agradeço pela amizade e pelo incentivo nesta jornada acadêmica, além de ser a pessoa que mais celebra minhas conquistas. Agradeço ao meu pai Antônio por sua torcida e incentivo aos estudos ao longo do tempo.

Ao meu namorado Lucas, expresso minha gratidão pelo carinho, companheirismo e incentivo. Você esteve presente em todas as etapas desta jornada, mesmo à distância na maioria das vezes.

Aos meus amigos do laboratório Kyatera, Andreza, Gustavo, Simone, Christian e Felipe, em especial ao Andrew, agradeço por compartilharem seus conhecimentos e proporcionarem bons momentos de descontração no dia a dia.

Aos amigos do DEQ, Thiago, Juliana, Gabi, Manu, Janaina, Daniela, Barbara, Breno, Thielle, Carlota, Letícia e Renato, agradeço pelas conversas, brincadeiras e diversão. Aos meus amigos de Araçuaí, que estão em minha vida desde a infância, agradeço por proporcionarem as melhores risadas. Aos meus amigos da Trupe, que sempre me incentivam e me lembram a quão boa profissional eu sou. Aos meus amigos de corrida e familiares, obrigado por sempre me incentivarem e torcerem por mim.

Agradeço ao técnico Samuel da oficina, que me auxiliou na realização de alguns experimentos.

Aos professores Marcelo e Paulo, agradeço pelas discussões sobre o tema e pelas sugestões feitas ao trabalho.

Aos meus orientadores Felipe e Roberto, agradeço por compartilharem tanto conhecimento, por estarem sempre disponíveis para sanar minhas dúvidas e pela grande contribuição no desenvolvimento da minha tese.

Quero expressar minha gratidão ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar, em especial aos professores que tanto me ensinaram.

Este trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), processo 142095/2019-2, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), Código de Financiamento 001, e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos 2016/10636-8 e 2014/21252-0.

RESUMO

A redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE) é uma questão urgente e global. Biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel, são parte imprescindíveis da matriz energética renovável brasileira e têm papel importante na substituição dos combustíveis fósseis e na transição para uma matriz energética de baixo carbono. O Brasil é estratégico nesse cenário devido ao volume de sua produção de cana-de-açúcar e de óleos vegetais. O parque agroindustrial do etanol já é bem consolidado no país. Paralelamente, o biodiesel está em expansão no cenário nacional. O biodiesel produzido via catálise enzimática apresenta menor impacto ambiental, porém seu elevado custo de produção tem inviabilizado a sua implementação industrial. Neste contexto, esta tese se propõe a avaliar a rota enzimática de produção de biodiesel, tendo como referência para comparação a rota de catálise alcalina. Rotas distintas de produção do biodiesel etílico enzimático, diferentes técnicas de separação deste biocombustível, sua produção integrada em uma biorrefinaria de soja e a expansão do processo até uma biorrefinaria integrada de soja e cana-de-açúcar são pontos abordados. Foi analisada a separação do biodiesel via lavagem com água quente após polimento cáustico e via destilação. O Valor Presente Líquido (VPL) e Taxa Interna de Retorno (TIR) foram escolhidos como métricas econômicas, e o Potencial de Aquecimento Global (GWP) como métrica ambiental. Os resultados indicam que a separação do biodiesel enzimático tem um melhor desempenho econômico usando a lavagem do biodiesel, porém a destilação apresentou menor impacto ambiental. O biodiesel de óleo de fritura obteve a maior TRI (38 %) e o menor GWP (4,05 CO_{2eq} /kg). Para a transesterificação do óleo de soja refinado a catálise alcalina apresenta VPL 4,5 vezes maior e um GWP 4,4 % superior que a transesterificação via Eversa® Transform 2.0 na forma livre e com sete reuso da enzima. Na busca da produção de um biodiesel de baixo impacto ambiental, simulou-se a integração da produção de biodiesel enzimático, catalisada pela lipase Eversa livre e com sete reuso da enzima, integrada à extração de óleo e produção de etanol em uma biorrefinaria conjugada de soja e cana-de-açúcar. A fim de reduzir o tempo de processamento da simulação desse caso, os processos foram representados por meta-modelos do tipo Kriging universal, estimando-se o VPL e GWP da biorrefinaria. A biorrefinaria de soja e cana-de-açúcar apresentou viabilidade econômica com VPL de US\$ 50 milhões e uma redução nas emissões de CO_{2eq}, tanto para o etanol como para o biodiesel. A estratégia de utilização dos meta-modelos foi eficiente, viabilizando a realização das análises em sistemas de dimensões tratáveis.

Palavras chaves: Biodiesel, Biorrefinaria, Análise do ciclo de vida, Análise técnica-econômica, Lipase, Meta-modelos, integração de processos.

ABSTRACT

The Greenhouse Gas (GHG) emissions must be reduced, it is a global emergency. Biofuels, such as ethanol and biodiesel, are indispensable parts of the Brazilian renewable energy matrix, and has an essential place when thinking about the replacement of fossil fuels and the transition to a low carbon energy matrix. Brazil has a tactical position in this scene, due to its production volume of sugar cane and vegetable oils. The ethanol's agro-industrial park is already well funded in the country. Meanwhile, biodiesel is still expanding at the national scenario. Biodiesel produced by enzymatic catalysis represents less environment impact, however its high production cost has been making its industrial implementation impractical. Hereupon, this thesis proposes to rate the biodiesel's production's enzymatic route, using as reference to compare the alkaline catalysis route. Different routes of enzymatic biodiesel's production, distinguished techniques of segregation of this biofuel, its integrated production in a soy biorefinery and the process' expansion to a integrated soy and sugar cane biorefinery are the discussed points. It was analyzed the separation of the biodiesel through washing it with hot water after caustic polish and by distillation. The Net Present Value (NPV) and Internal Rate of Return (IRR) were chosen as economic metrics, and the Global-Warming Potential (GWP), as environmental metric. The results imply that the enzymatic biodiesel division shows better economic development while using biodiesel washing, but the distillation represented less environmental impact. The frying oil biodiesel had bigger IRR (38 %), and the smallest GWP (4,05 CO₂eq/kg). The cultivated soybean oil transesterification the alkaline catalyze has NPV 4,5 times higher and GWP 4,4 % superior than the transesterification by Eversa® Transform 2.0 in free form and with four reuses of enzyme. On the low environmental impact production research, it was pretended the enzymatic biodiesel production integration, catalyzed by lipase free Eversa and with four reuses of enzyme, integrated to the oil extraction and the ethanol production in a soy and sugar cane combined biorefinery. To reduce the time of simulation processing of this case, the process was performed by Kriging universal metamodels, estimating the NPV and the GWP of biorefinery. The soy biorefinery and sugar cane showed economic viability with NPV of US\$ 50 millions and some reduction on the CO₂eq emissions, as much as to ethanol as to biodiesel. The application strategy was efficient, enabling the analyzes' realization on tractable dimension systems.

Keywords: Biodiesel, Biorefinery, Life cycle analysis, Techno-economic analysis, Lipase, Meta-models, process integration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Reação de transesterificação.....	15
Figura 2.2: Matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel em valores percentuais dos últimos 10 anos.....	17
Figura 2.3: Diagrama de fluxo esquemático do processo de hidroesterificação enzimática	19
Figura 2.4: Configuração de equilíbrio e interfacial ativa da lipase.....	23
Figura 3.1: Diagrama da separação do glicerol e etanol. a) recuperação do etanol seguido da separação do glicerol, b) separação glicerol seguido do etanol.....	42
Figura 3.2: Diagrama de processo de separação do biodiesel e o AGL. a) separação via neutralização e lavagem a quente. b) separação via destilação	43
Figura 3.3: Diagrama da produção da lipase.....	49
Figura 3.4: Distribuição dos custos dos equipamentos necessários para cada etapa de produção da planta	52
Figura 4.1: Produção do biodiesel via transesterificação a partir de catálise alcalina homogênea de óleo refinado, em uma biorrefinaria de soja.....	60
Figura 4.2: Produção de biodiesel via transesterificação de óleo refinado utilizando lipase Eversa® Transform 2.0 livre, em uma biorrefinaria de soja.	61
Figura 4.3: Produção do biodiesel via transesterificação a partir da Eversa® Transform 2.0 na forma de catálise CLEA de óleo refinado, em uma biorrefinaria de soja	62
Figura 4.4: Produção do biodiesel via esterificação a partir da Eversa® Transform 2.0 livre do DDOS, em biorrefinaria de soja	63
Figura 4.5: Produção do biodiesel via transesterificação de óleo residual catalisada por Eversa® Transform 2.0 livre.....	64
Figura 4.6: Custo operacional da produção de biodiesel.....	71
Figura 5.1: Diagrama da estrutura proposta para biorrefinaria e interações entre meta-modelos e equações.	80
Figura 5.2: Diagrama dos processos simulados e transformados em meta-modelos, com variáveis de entrada (amarelo) e saída (azul). Os seguintes processos são apresentados: a) Extração do óleo de soja, b) Produção do etanol 1G e c) Produção do biodiesel de óleo de soja.....	81
Figura 5.3: Erro relativo médio das variáveis de saídas do meta-modelo construído com diferentes números de pontos. a) Extração do óleo de soja, b) Produção do etanol 1G e c) Produção do biodiesel de óleo de soja.	87
Figura A 2-1: Curvas de destilação para composições de fase líquida de sistemas ternários de biodiesel, ácido graxo livre e óleo de soja, pontos indicam a alimentação na coluna de destilação. (a) Diagrama ternário a 10 mmHg. (b) Diagrama ternário a 225 mmHg	123
Figura A 2-2: Mapa de curvas de destilação para composições de fase líquida de sistemas ternários de biodiesel, ácido graxo livre e óleo de soja, pontos indicam a alimentação na coluna de destilação. Região em roxo indica viabilidade de destilação, há uma sobreposição da viabilidade de mais de um ponto. (a) Diagrama ternário a 10 mmHg (b) Diagrama ternário a 225 mmHg.....	116
Figura A 3-1: Fluxograma simplificado do processo de imobilização de enzimas na forma de CLEA..	117
Figura A 4-1: Sistema de cogeração da biorrefinaria de soja, sem turbina de condensação	118
Figura A 4-2: : Sistema de cogeração da biorrefinaria integrada de soja e cana-de-açúcar, com turbina de condensação.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Processos e equipamentos utilizados na produção de biodiesel via catálise enzimática	28
Tabela 3.1 Componentes usados na simulação.....	41
Tabela 3.2: Principais premissas econômicas assumidas para a análise econômica	46
Tabela 3.3: Preço médio dos últimos cinco anos (2018-2022) de produtos e matérias-primas.....	47
Tabela 3.4: Fração e fluxo mássico das correntes do processo 01 e 02.....	49
Tabela 3.5: Utilidades quentes e frias necessárias para aquecer o Flash e resfriar a mistura a ser decantada e energia para criar vácuo no Flash nos processos 01 e 02.....	50
Tabela 3.6: Principais correntes de matéria-prima e produtos da produção do biodiesel.....	51
Tabela 3.7: Custo estimado de implantação da planta de produção de biodiesel e custos operacionais do processo	53
Tabela 3.8: GWP100 da produção de biodiesel catalisado por CLEA e purificação via destilação e polimento cáustico. A unidade funcional é de emissão equivalente de CO ₂ por kg de biodiesel	54
Tabela 4.1: Diferentes cenários de produção do biodiesel	59
Tabela 4.2: Custo variável da extração e refino do óleo de soja.....	66
Tabela 4.3: Variáveis analisadas na análise de sensibilidade e amplitude de variação	68
Tabela 4.4: Principais correntes de insumos e produtos da biorrefinaria	69
Tabela 4.5: Razão da produção de biodiesel, glicerol e ácido graxo livre por kg de óleo processado nos diferentes cenários.....	69
Tabela 4.6: Desempenho dos resultados econômico	70
Tabela 4.7: GWP da produção de biodiesel para os estudos de caso. Todos os impactos foram calculados em kg de biodiesel.....	74
Tabela 4.8: Os índices de sensibilidade de primeira ordem do resultado do VPL para diferentes rotas de produção do biodiesel enzimático foram calculados pelo método RDB -FAST	76
Tabela 5.1: Amplitude das variáveis de entrada utilizadas na construção do meta-modelo <i>kriging</i> universal. E valor utilizado na simulação da biorrefinaria.....	83
Tabela 5.2: Custo variável da extração e refino do óleo de soja	84
Tabela 5.3: Resultados quantitativos da avaliação do meta-modelo Kriging obtidos a partir da simulação da extração do óleo de soja, produção de etanol e produção de biodiesel, e dados previstos pelo meta-modelo Kriging com validação de 40% dos dados usados na construção do mete-modelo	88
Tabela 5.4: Produção anual da biorrefinaria de cana-de-açúcar e soja.....	89
Tabela 5.5: Resultado do desempenho econômico dos processos de extração de óleo de soja, produção do biodiesel e produção de etanol integrados a biorrefinaria ou não.....	90
Tabela 5.6: Análise do ciclo de vida para o GWP do biodiesel e etanol anidro, para produção não integrada e a produção integrada na biorrefinaria	90
Tabela A1-1: Lista de componentes utilizados na simulação da produção do biodiesel	112
Tabela A1-2: Parâmetros NRTL usados na simulação para construir os meta-modelos.....	113
Tabela A1-3: Parâmetros termodinâmicos dos componentes puros do Aspen plus	114
Tabela A.5-1: Limites superior e inferior das variáveis da equação empírica da esterificação	119
Tabela A.6-1: Principais especificações dos equipamentos modelados	121
Tabela A 7-1: Número de pontos utilizados na construção dos modelado.....	122
Tabela A 7-2: Amplitude das variáveis utilizadas na construção do meta-modelo de <i>kriging</i> e o coeficiente de correlação das saídas do equipamento modelado	123
Tabela A.8 -1: ACV dos gases do efeito estufa em lipase livre e de imobilização em uma produção genérica	125
Tabela A.9 -1: Valor Calorífico dos componentes	126

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos.....	3
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Tecnologia de produção de biodiesel	5
2.2 Enzimas para a produção de Biodiesel	11
2.3 Purificação do biodiesel produzido por catálise enzimática.....	16
2.4 Avaliação técnico-econômica.....	19
2.5 Avaliação do Ciclo de Vida.....	20
2.6 Biorrefinaria.....	25
CAPÍTULO 3 - PRODUÇÃO DE BODIESEL POR COMPÓSITOS DE AGREGADOS RETICULADOS DE Eversa® TRANSFORM E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: ESTUDO DE TÉCNICAS DE PURIFICAÇÃO DO BODIESEL ENZIMÁTICO	28
3.1 Introdução.....	28
3.2 Metodologia.....	30
3.2.1 Componentes, correntes e pacotes termodinâmicos	30
3.2.2 Modelo de processo e simulação	31
3.2.3 Meta-Modelo Kriging.....	34
3.2.4 Análise de viabilidade econômica	35
3.2.5 Análise de Ciclo de vida.....	37
3.3 Resultados.....	39
3.3.1 Análise técnica dos processos de purificação do biodiesel	39
3.3.2 Análise de viabilidade econômica e ciclo de vida da purificação de biodiesel enzimático.....	41
3.4 Conclusão	45
CAPÍTULO 4 – PANORAMA DAS TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL SOB UMA PERSPECTIVA AMBIENTALMENTE REFERENCIADA	46
4.1 Introdução.....	46
4.2. Metodologia.....	48

4.2.1 Simulador de processos	48
4.2.2 Propriedades termodinâmicas	48
4.2.3 Modelagem do processo	49
4.2.4 Meta-modelo Kriging	56
4.2.5 Análise de viabilidade econômica	56
4.2.6 Análise do ciclo de vida.....	57
4.2.7 Análise de sensibilidade	58
4.3 Resultados e discussão	59
4.3.1 Resultados técnicos	59
4.3.2 Resultados econômicos.....	61
4.3.3 Análise do ciclo de vida.....	63
4.3.3 Análise de sensibilidade	65
4.4 Conclusão	67
CAPÍTULO 5 – BIORREFINARIA INTEGRADA DE ETANOL E BIODIESEL: UTILIZAÇÃO DE META-MODELOS NA INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS	68
5.1 Introdução.....	68
5.2 Metodologia.....	70
5.2.1 Modelagem da Biorrefinaria.....	70
5.2.2 Meta-Model Kriging.....	73
5.2.4 Validação de meta-modelos.....	74
5.2.4 Análise de viabilidade econômica	75
5.2.5 Análise de Ciclo de vida.....	75
5.3 Resultados.....	76
5.3.1 Avaliação do meta-modelo Kriging	76
5.3.2 Resultados: Biorrefinaria.....	79
5.4 Conclusão	81
6 CONCLUSOES GERAIS	82
7 REFERENCIAS	84
MATERIAL SUPLEMENTAR	100

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

As mudanças climáticas antropogênicas e suas consequências para o planeta e para nossa sociedade vêm sendo objeto de estudo há décadas. Em outubro de 2018, o relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, na sigla em inglês), da Organização das Nações Unidas (ONU), alertou sobre os impactos do aquecimento global acima de 1,5 °C em relação aos níveis pré-industriais (IPCC, 2018). Estima-se que a atividade humana tenha aumentado a temperatura do planeta em 1°C até o momento, e que o aquecimento atingirá 1,5 °C entre os anos 2030 e 2052 se mantivermos a tendência atual de emissão de gases do efeito estufa (IPCC, 2018). Caso o ritmo de emissão de gases do efeito estufa não seja reduzido drasticamente nas próximas décadas, prevê-se o aumento do nível do mar, ondas de calor, ciclones tropicais, escassez de alimentos, secas, enchentes, redução da biodiversidade e mortalidade em massa de recifes de corais. O novo relatório do IPCC, publicado em fevereiro de 2022, foca na mitigação das emissões de Gases do Efeito Estufa (GEE), para reduzir os efeitos negativos ao planeta provocados pelo aquecimento global. Para atingir a meta de manter o aquecimento abaixo do 1,5 °C, as emissões de GEE precisam parar de crescer até 2025 e depois cair 43% até 2030 (em relação aos níveis de 2019) (IPCC, 2022). Diversas medidas são apresentadas no relatório do IPCC 2022 para evitar a emissão de GEE, entre elas se destaca a substituição de combustíveis fósseis por fontes de baixa intensidade de carbono, como os biocombustíveis (bioetanol, biodiesel, biogás) produzidos a partir de biomassa, pois a emissão de gases do efeito estufa durante seu ciclo de vida é inferior ao de combustíveis derivados do petróleo (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014; GIORDANO; ELIAS; FURLAN, 2020).

O Brasil tem grande destaque na utilização de energias limpas no cenário mundial, sendo que 48,4% da matriz energética do país é composta por fontes renováveis, contra apenas 12,1% nos países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) e 14,9%, na média mundial (MME, 2021). A fim de consolidar o protagonismo da utilização de energias renováveis e o combate ao aquecimento global, o governo brasileiro aprovou, em dezembro de 2017, a Lei nº 13.576, do programa RenovaBio, que propõe mecanismos para contribuir para a segurança energética e reduzir emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, comercialização e uso de biocombustíveis, tendo como referência os compromissos nacionalmente determinados pelo Brasil no âmbito do Acordo de Paris (LEI Nº 13.576, 2017). O RenovaBio regulamenta a emissão de CBIOS (Créditos de Descarbonização),

um ativo financeiro negociável em bolsa de valores. O cálculo da Nota de Eficiência Energético-Ambiental é realizado pela Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) da unidade produtora, acompanhando os impactos da produção do produto, do berço (campo) à roda (utilização do biocombustível) (CNPE, 2018a). Note-se que a emissão e comercialização dos CBIOs pelas unidades produtoras conecta os resultados das análises de viabilidade econômica e de impacto ambiental, e esse aspecto será considerado neste trabalho. Outra estratégia para a redução de GEE é o progressivo incremento da adição de biodiesel ao diesel de origem fóssil, dos atuais 10% até 15% em 2023 (CNPE, 2018b). Diante deste cenário, é necessário continuar a aprimorar o processo de produção de biocombustíveis, a fim de encontrar processos mais eficientes, economicamente atrativos e menos agressivos ao meio ambiente.

Ao se pensar no contexto de produção de biocombustíveis no Brasil, é fundamental conhecer o potencial de avanço na manufatura destes produtos ao produzi-los em uma biorrefinaria. Estas proporcionam um melhor aproveitamento da cadeia produtiva, além de reduzir o comprometimento de terras para a produção de biomassa e proporcionar a diversificação e potencialização dos sistemas agrícolas (KACHRIMANIDOU et al., 2021; SOUZA; SEABRA, 2013). Além disso, a biorrefinaria busca o aproveitamento completo da biomassa, empregando-a, por exemplo, como combustível para a cogeração de bioeletricidade, outra importante fonte de energia sustentável (FURLAN et al., 2013).

Os dois principais biocombustíveis do Brasil são o etanol da cana-de-açúcar e o biodiesel de óleo de soja, e a junção desses dois biocombustíveis em uma biorrefinaria é muito interessante, tanto da perspectiva ambiental, quanto econômica (GIORDANO; ELIAS; FURLAN, 2020; SHAFIEI ALAVIJEH; KARIMI; VAN DEN BERG, 2020; SOUZA; SEABRA, 2013). Um dos principais emissores de GEE do etanol é o diesel usado na fase de plantio e colheita da cana-de-açúcar, a substituição do combustível fóssil diminui consideravelmente o impacto ambiental do etanol (FERNANDEZ; LIU; ZHAO, 2017; POTRICH et al., 2020). Outra substituição interessante é a troca do metanol pelo bioetanol na produção do biodiesel, que diminui as emissões de GEE e produz um biocombustível exclusivamente de biomassa (SANTOS DE MELLO et al., 2017). Além desses dois pontos, a energia elétrica e o vapor da biorrefinaria seriam derivados da queima da biomassa residual dos dois processos (FURLAN et al., 2013).

Nesse contexto, este trabalho propõe estratégias para viabilizar a produção do biodiesel etílico, com a substituição do catalisador empregado no processo aplicado atualmente nas refinarias deste biocombustível, por catalisadores enzimáticos, buscando rotas operacionais mais sustentáveis e economicamente viáveis. Serão estudadas duas rotas de purificação do

biodiesel, via destilação e via polimento cáustico. Após estabelecida a melhor rota de purificação, diversas opções para a produção do biodiesel por rotas reacionais diferentes serão consideradas. Inicialmente, será considerada a transesterificação do óleo de soja refinado via catálise alcalina homogênea, sendo a abordagem padrão do biodiesel produzido nas refinarias brasileiras atualmente. Serão consideradas três rotas de produção a partir da transesterificação: duas empregando óleo de soja refinado, catalisado pela enzima Eversa® Transform 2.0, na sua forma livre e imobilizada na forma de agregados enzimáticos reticulados (CLEAs) e a terceira empregando resíduo do óleo de fritura catalisado pela enzima Eversa® Transform 2.0 livre, para ser referência de biodiesel de baixa emissão. Finalmente, também será avaliada a hidroesterificação do Desodorizado do Destilado do Óleo de Soja (DDOS), um subproduto da extração do óleo de soja, onde a reação de hidrólise é catalisada pela enzima ácida da mamona, seguida por uma esterificação catalisada enzima Eversa® Transform 2.0, na sua forma livre. Dessa maneira, será feito um estudo detalhado de diferentes rotas de produção de biodiesel comparando a viabilidade econômica e os impactos ambientais de diferentes processos de produção do biodiesel. Nesse sentido, o impacto do programa RenovaBio em dezembro de 2019 (LEI N°o 13.576, 2017) será levado em conta, com os CBios sendo considerados nas avaliações de viabilidade tecno-econômica-ambiental das várias rotas. Serão aplicadas a técnica de análise de sensibilidade global e análise de incerteza para determinar as variáveis que mais impactam na viabilidade econômica e no impacto ambiental do processo. Também será estudada a integração da produção de etanol de primeira geração e biodiesel de óleo de soja em uma biorrefinaria.

1.2 Objetivos

O objetivo desta tese foi realizar a avaliação técnico-econômica-ambiental de uma biorrefinaria integrada da produção dos dois principais biocombustíveis produzidos no Brasil, o etanol de cana-de-açúcar de primeira geração e o biodiesel de óleo de soja. Além disso, objetivou-se estudar diferentes processos enzimáticos para a produção do biodiesel etílico, buscando processos com baixa emissão de carbono e viabilidade econômica.

Objetivos específicos:

- Avaliar a melhor rota de purificação do biodiesel etílico catalisado por CLEA da lipase Eversa® Transform 2.0 com nanopartículas magnéticas. Inicialmente, foi testada a sequência das etapas de purificação do etanol e do glicerol, seguido da avaliação da purificação do biodiesel e ácido graxo livre por diferentes rotas operacionais;

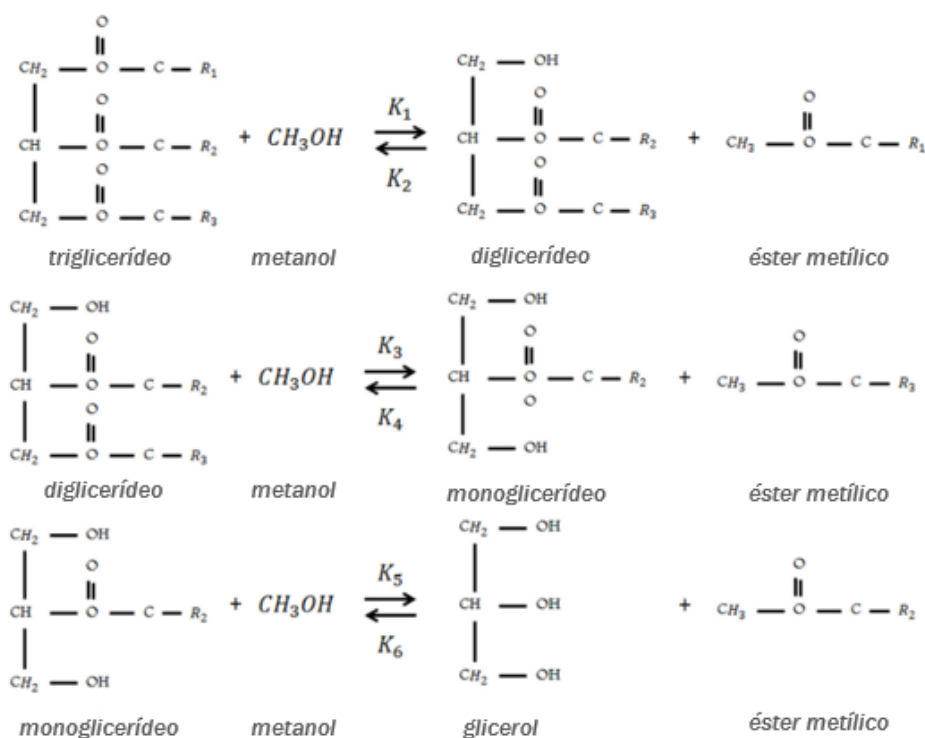
- Avaliar diferentes tecnologias de produção do biodiesel etílico via catálise enzimática, por meio do estudo de diferentes matérias-primas: o óleo de soja refinado, o DDOS e o resíduo do óleo de fritura. Analisar o desempenho da enzima Eversa® Transform 2.0 na forma líquida e imobilizada na reação de transesterificação com reuso da enzima e a Eversa® Transform 2.0 na forma líquida na reação de esterificação;
- Integrar a produção do etanol de primeira geração ao biodiesel etílico enzimático e avaliar os benefícios econômicos e ambientais desta integração.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tecnologia de produção de biodiesel

O termo biodiesel pode ser aplicado a qualquer combustível de origem renovável adequado ao uso em motores do ciclo-diesel. Contudo, apenas a mistura de monoésteres graxos, que pode ser obtida a partir da modificação química de óleos vegetais ou gorduras animais, é regulamentada pela Resolução n° 45 da ANP (ANP, 2014). Monoésteres graxos podem ser produzidos através de processos de transesterificação, esterificação ou interesterificação. Processos híbridos também são possíveis, como a esterificação e transesterificação simultâneas, a esterificação seguida por transesterificação e a hidroesterificação, sendo este último normalmente destinado a matérias-primas de maior complexidade. Naturalmente, cada processo possui benefícios e limitações (RAMOS et al., 2017).

Figura 2.1 - Reação de transesterificação.



Fonte: JODA; AHMADI, (2019).

A transesterificação ou alcoólise, representada na Figura 2.1, é a reação na qual um triacilglicerídeo (TAG) reage com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, para produzir monoésteres graxos e glicerina (principal coproduto). A reação ocorre em três etapas, inicialmente a molécula de triacilglicerídeo é convertida em diacilglicerol (DAG), depois em monoacilglicerol (MAG) e finalmente, em glicerina, produzindo um mol de éster a

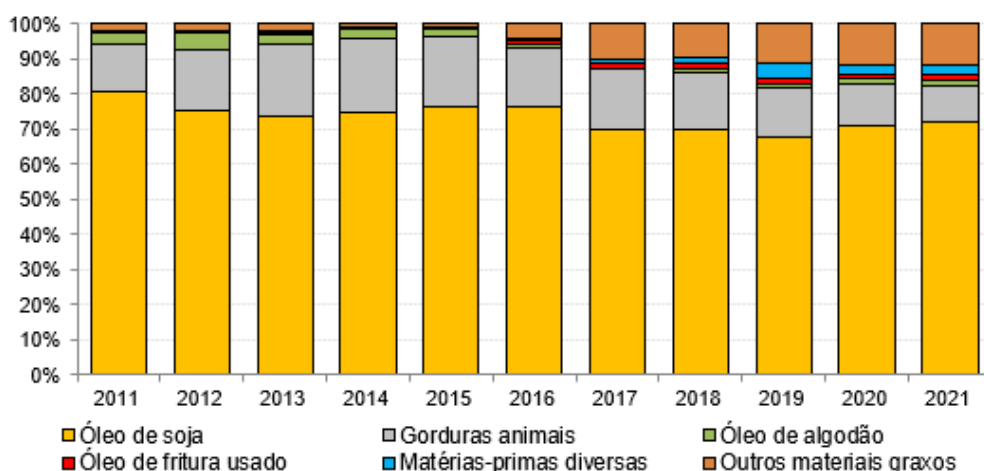
cada etapa reacional (QUAYSON et al., 2020; L. P. ; RAMOS et al., 2011). Entre as principais fontes de triacilgliceróis para produção do biodiesel estão os óleos vegetais, as gorduras animais e óleos residuais, como os oriundos da fritura de alimentos. Junto com essas fontes de óleos, os óleos microbianos e de algas também estão ganhando destaque devido à rápida produção de biomassa e ao seu alto teor de óleo (BHATIA et al., 2021; BHATIA; BHATIA; YANG, 2017).

A escolha dos óleos vegetais depende da disponibilidade local da fonte da matéria-prima, por exemplo, comumente o colza é usado na Europa, jatropha na Índia, óleo de palma no sudeste da Ásia, óleo de coco nas Filipinas e a soja no Brasil e nos EUA (MME, 2021; SOUZA; SEABRA; NOGUEIRA, 2018). No Brasil há uma ampla diversidade de matérias-primas para o biodiesel, como a soja, o girassol, a mamona, o pinhão manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, o milho, a macaúba, o amendoim. Também há disponibilidade de triglicerídeos de origem animal, como o sebo bovino e as gorduras de frango e de suínos. Além destes, tem-se os óleos de descarte, óleos de vísceras de peixes e óleos usados para cocção de alimentos (óleo de fritura), que são utilizados como matérias-primas alternativas (MME, 2021; RAMOS et al., 2017). De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais (ABIOVE), 72% do biodiesel produzido no Brasil no ano de 2021 foi proveniente de óleo de soja, cabendo à gordura animal o percentual de 11% como apresentado na Figura 2.2 (ABIOVE, 2024). Há uma série de fatores que justificam a escolha da soja com principal matéria-prima para produção do biodiesel no Brasil. A cadeia produtiva de soja é bem estruturada, as tecnologias de produção são bem definidas e modernas, existe uma ampla rede de pesquisa, que assegura pronta solução de qualquer novo problema que surja na plantação. Além disso, a soja pode ser armazenada por longos períodos, aguardando a melhor oportunidade de ser utilizada e o biodiesel produzido desta fonte não possui qualquer restrição de consumo em clima frio ou quente (DALL'AGNOL, 2007). O óleo de soja começou a ser produzido como um subproduto do farelo de soja, vastamente utilizado na produção de ração animal. Assim, dada a grandeza deste agronegócio no Brasil, a soja proporcionou o alicerce para o desenvolvimento do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (RAMOS et al., 2017).

Entretanto, outras fontes de triglicerídeos produzidos em menor escala também podem contribuir para o aumento da produção de biocombustíveis e substituição da matriz energética por fontes de combustíveis de menor emissão de carbono. O óleo de fritura é uma opção interessante para produzir biodiesel, pois é um resíduo de alto impacto, se descartado de maneira inadequada. Um litro de óleo pode contaminar até 10.000 litros de água pura dos nossos corpos d'água (PASSARINI et al., 2014). Ao dar uma segunda utilidade ao óleo de fritura os

impactos da produção do óleo vegetal são menores ao meio ambiente, pois o mesmo insumo gera diferentes produtos. Segundo a Abiove, o consumo de óleo vegetal comestível foi de 4,7 bilhões de litros em 2019. Cálculos do IBGE demonstram que 75% do óleo vegetal utilizado na preparação de refeições não se torna resíduo, uma vez que muitas técnicas de preparo de alimentos não geram óleo residual (ROCHA, 2021). De acordo com esses dados, o Brasil gera em torno de 1,17 bilhões de litros de óleo residual. Se todo esse óleo fosse transformado em biodiesel, ele poderia representar 17% da produção de biodiesel no país, porém apenas 2% do biodiesel brasileiro é proveniente de óleo de fritura usado (ABIOVE, 2024). Nesse sentido, o óleo de fritura usado é uma matéria-prima de baixo custo e baixo impacto ambiental para a produção de biodiesel que ainda é pouco explorada no Brasil.

Figura 2.2 - Matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel em valores percentuais dos últimos 10 anos.



Fonte: Estatísticas – Produção do biodiesel Abiove 2022.

Outra opção de matéria-prima de baixo custo e que pode auxiliar no aumento da produção do biodiesel é o Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS), um subproduto da produção do óleo de soja. A produção do DDOS corresponde de 0,10 a 0,15% da produção de óleo de soja (HAULY et al., 2000). Durante o refino do óleo de soja são retirados compostos (aldeídos e cetonas), que podem afetar o cheiro e paladar do óleo (Gunawan & Ju, 2009). Usualmente, a retirada destes compostos é realizada por meio de colunas destilação (Gunawan & Ju, 2009). Junto a esses compostos também são removidos tocoferóis, fitosteróis, Ácido Graxo Livre (AGL), TAGs, DAGs, MAGs, Ésteres Esterlico de Ácidos Graxos (EEAGs) e hidrocarbonetos (BOURIAKOVA, MENDES, ELST, DE CLERCQ, et al., 2020; GUNAWAN et al., 2008; GUNAWAN & JU, 2009). Algumas das substâncias presentes no DDOS são

importantes bioativos, como esqualeno, tocoferóis e fitosteróis livres. A vitamina E, um importante antioxidante, é composta pela mistura dos quatro isômeros, α , β , γ e δ - tocoferol (SAINI; KEUM, 2016). O esqualeno é um hidrocarboneto aplicado na biossíntese de colesterol, originalmente obtido a partir do óleo de fígado de peixes (HE et al., 2002). E os fitoesteroides, que possuem estruturas químicas semelhantes ao colesterol, são substâncias de origem vegetal e amplamente utilizados na suplementação alimentar. Essas três substâncias são de grande interesse comercial nas indústrias de cosméticos, farmacêuticas e alimentícia (HE et al., 2002; SAINI; KEUM, 2016; SALEHI-SAHLABADI et al., 2020). Entretanto, a grande quantidade de ácidos graxos livre e acilgliceróis (MAG, DAG e TAG), com índice de saponificação de entorno de 90% faz o DDOS uma alternativa interessante para a produção do biodiesel (VIEIRA et al., 2021). O valor do DDOS varia conforme a concentração dos bioativos presentes na sua composição. Segundo Bouriakova et al., (2020), para composições com até 5% de tocoferol, o kg do DDOS é de 0,56 € e é adicionado um valor de 0,13 €/kg de DDOS para cada 1% adicional de tocoferol em sua composição .

A segunda matéria-prima da transesterificação é o álcool de cadeia curta, sendo normalmente empregado etanol ou metanol (BHARATHIRAJA et al., 2014; SANTOS DE MELLO et al., 2017). Para deslocar o equilíbrio químico em favor dos ésteres, é comum o uso de álcool em excesso, sendo comuns razões molares de até 12:1 (álcool/óleo) (RAMOS et al., 2011). O metanol é o álcool convencionalmente adotado na transesterificação, devido à maior taxa de reação, fácil separação do produto e maior rendimento em biodiesel (JAMIL et al., 2018). Além disso, a temperatura de ebulição do metanol é relativamente baixa (~65 °C), o que facilita a recuperação do excesso. Ainda que a temperatura de ebulição do etanol (~ 78 °C) seja apenas ligeiramente mais elevada que a do metanol, a recuperação do excesso é dificultada pela formação de azeótropos, fenômeno não observado quando é utilizado o metanol como agente de transesterificação (DEMIRBAS, 2008). Entretanto, este é mais tóxico para as enzimas em relação ao etanol. E na catálise enzimática, as lipases sofrem inativação quando o metanol é adicionado integralmente ao processo, sendo recomendada a adição gradual do álcool durante a reação como uma maneira de contornar esta limitação (LOTTI et al., 2018). Por outro lado, apesar de ser menos reativo e ter um custo maior, o interesse pelo uso do etanol tem crescido por ser uma fonte renovável, reduzindo os impactos ambientais do biodiesel (JAMIL et al., 2018; PEDERSEN et al., 2014b).

Os catalisadores empregados na transesterificação podem ser ácidos, alcalinos ou enzimáticos. O uso de catalisadores ácidos, como H_2SO_4 ou HCl , fornece rendimentos elevados de ésteres alquílicos, mas a reação é lenta. O emprego desse tipo de catalisador permite realizar

reações simultâneas ou não de esterificação e transesterificação, onde os ácidos graxos são esterificados e os triacilglicerídeos são transesterificados, sendo obtidos monoésteres graxos em ambas as reações (CANAKCI; VAN GERPEN, 1999; CARLINI; CASTELLUCCI; COCCHI, 2014; GONÇALVES et al., 2014). Isso possibilita o alcance de elevadas conversões e tem como principal vantagem a possibilidade de ser utilizado em reações empregando matérias-primas de alto conteúdo de ácidos graxos livres (AGL), característica de óleos de baixo custo (BHARATHIRAJA et al., 2014). Dessa forma, evita-se a perda de parte da matéria-prima na forma de sabão. Entretanto, a transesterificação em meio ácido requer condições mais energéticas, quando comparada a catálise alcalina e enzimática. A reação com catálise ácida normalmente é conduzida em temperaturas próximas à temperatura de ebulição do álcool utilizado como agente de transesterificação (CANAKCI; VAN GERPEN, 1999).

A transesterificação de óleos vegetais usando metanol ou etanol catalisada por bases é a reação mais comumente empregada para a produção de biodiesel em escala comercial. O hidróxido de sódio ou potássio são geralmente usados para catalisar a reação de transesterificação, sendo o hidróxido de sódio (NaOH) o mais frequentemente aplicado (STOJKOVIĆ et al., 2014). O NaOH é empregado em quantidades que variam de 0,3 a 1,0% (m/m), sempre medido em relação à massa de triacilglicerídeo empregada (RAMOS et al., 2017). O álcool é usado em excesso para deslocar essa reação reversível para a formação de ésteres e glicerol. A proporção molar mais frequente de álcool para óleo vegetal é de 6:1 (BHARATHIRAJA et al., 2014; STOJKOVIĆ et al., 2014). A transesterificação básica é conduzida em temperaturas entre 25 e 120 °C, sendo 60 °C a condição comumente utilizada. Contudo, a utilização de temperaturas mais elevadas pode favorecer não somente a reação de interesse, como também a formação de sabão (CHUA et al., 2020).

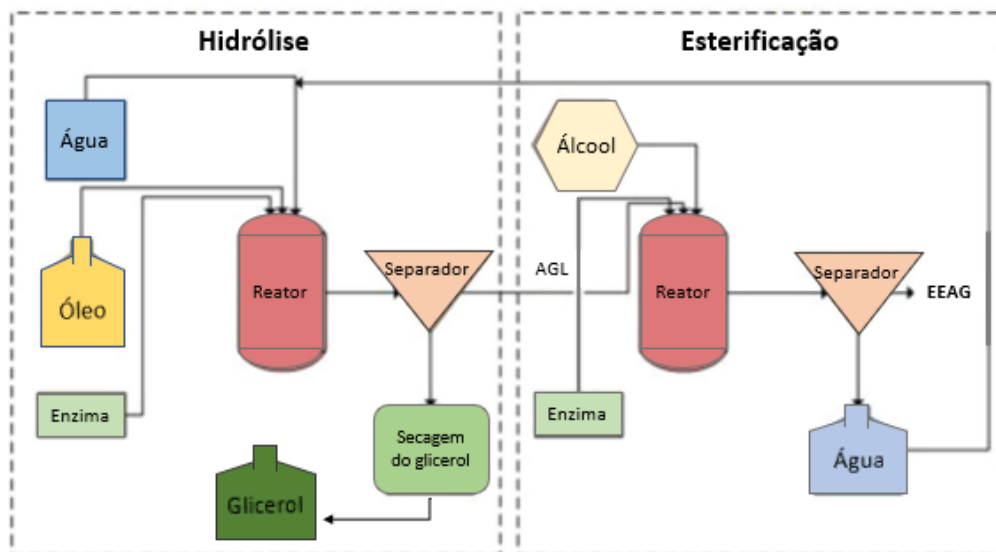
A catálise alcalina é largamente aplicada porque necessita de um curto período para conclusão, alcança altas conversões sem necessitar de condições operacionais extremas para a reação, e os catalisadores são amplamente disponíveis e de baixo custo (JAMIL et al., 2018). Entretanto, o uso de catalisador alcalino requer matérias-primas de alta qualidade com concentrações de AGL inferiores a 0,3% em peso. Acima dessa concentração de AGL é necessário realizar o pré-tratamento do material para redução da acidez do óleo (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). O ácido graxo livre presente no óleo forma sabão com o catalisador básico. A formação de sabão dificulta a separação e purificação do biodiesel, tornando o processo mais caro. Além disso, a formação de sabão desativa o catalisador, diminuindo assim o rendimento do biodiesel produzido (ATADASHI et al., 2012; FERELLA et al., 2010). A presença de água também afeta de forma negativa a reação de transesterificação básica, isso porque a água

hidrolisa o triglicerídeo, produzindo grande quantidade de AGL que por sua vez reagem com o catalisador formando sabão (ATADASHI et al., 2012). Logo, a catálise básica homogênea exige o uso de matérias-primas refinadas contendo baixo teor de AGL e água. Por consequência, os óleos de alta qualidade chegam a representar de 60-80% do custo de produção de biodiesel. O alto custo das matérias-primas refinadas é considerado o principal obstáculo para a ampliação da comercialização de biodiesel (CHONGKHONG; TONGURAI; CHETPATTANANONDH, 2009; XIA; TANG, 2017).

Embora o processo de catálise alcalina apresente bons resultados, sendo econômico e eficiente, a catálise enzimática possui algumas vantagens, como o fato de não demandar nenhum tratamento de matéria-prima, pois a atividade do catalisador não é afetada pela presença de água ou AGL, não há formação de subprodutos e a reação é realizada em condições de baixa pressão e temperatura (BHARATHIRAJA et al., 2014; JAMIL et al., 2018). Além do apelo ambiental, pelas enzimas serem biodegradáveis e não tóxicas, a reação tem baixo consumo energético (ANDRADE et al., 2017; SUN et al., 2021).

Outra rota para a produção do biodiesel é a hidroesterificação, apresentado na Figura 2.3, que acontece em duas etapas. Primeiro, é realizada a hidrólise do óleo, reação entre água e um triglicerídeo, onde são rompidas as ligações ésteres e produzido ácido graxo e glicerol. Em seguida separa-se o glicerol e esterifica-se o ácido graxo com um álcool de cadeia curta, produzindo o biodiesel e água (SOUSA et al., 2010). Este processo pode ser realizado através de (1) hidroesterificação enzimática/química, (2) hidroesterificação sem catalisador (sub/supercrítico hidrólise e esterificação) e (3) hidroesterificação enzimática (AGUIEIRAS et al., 2014). Ou seja, as condições reacionais dependem da catálise selecionada para cada etapa da produção do biodiesel. As principais vantagens desta rota reacional é a maior facilidade de purificação do glicerol produzido, pois ele não entra em contato com o álcool usado na produção do biodiesel e fácil aplicação em matérias-primas de elevada acidez e umidade (mais baratas) (CAVALCANTI-OLIVEIRA et al., 2011), como o óleo de fritura usado e o DDOS. A hidrólise seguida da esterificação enzimática é uma estratégia interessante para aplicar em óleos de baixo custo.

Figura 2.3 – Diagrama de fluxo esquemático do processo de hidroesterificação enzimática.



Fonte: Pourzolfaghar et al., (2016), com adaptações.

2.2 Enzimas para a produção de Biodiesel

A catálise química é o principal método para a produção industrial do biodiesel, porém, a biocatálise surgiu como uma boa alternativa à catálise inorgânica (YAN et al., 2014). As enzimas são biomoléculas com alta atividade catalítica específica, podendo realizar hidrólise, esterificação e transesterificação, são menos sensíveis à qualidade do óleo comparadas aos catalisadores químicos, apresentam alta atividade em condições suaves de reação, baixa demanda de energia, reagem de forma seletiva e o processo global gera baixa quantidade de efluentes na purificação do produto (FJERBAEK; CHRISTENSEN; NORDDAHL, 2009; NELSON; COX, 2014; TACIAS-PASCACIO et al., 2019). Entretanto, a utilização de enzimas apresenta algumas restrições: são sensíveis às condições de reação, como valores de pH altos ou baixos, temperatura elevada, solventes orgânicos e presença da glicerina, causando sua inibição/inativação (LIU et al., 2013). Além disso, as enzimas possuem custo superior aos catalisadores básicos (NaOH ou KOH) e necessitam de um tempo superior para atingir a mesma conversão que a da catálise inorgânica.

Lipases (triacilglicerol éster hidrolases, EC.3.1.1.3) são as principais enzimas utilizadas na produção de biodiesel (BHATIA et al., 2021). Essa enzima merece destaque no cenário da biotecnologia devido à variedade de reações que são capazes de catalisar (JAVED et al., 2018). Lipases atuam em uma grande variedade de substratos estruturalmente diferentes, podendo apresentar atividade na faixa de pH entre 4 e 9 e em temperaturas variando da ambiente até

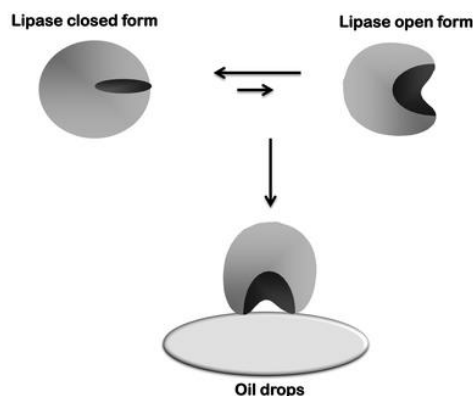
70°C (CASTRO et al., 2004). Uma outra característica importante das lipases é sua especificidade. Essas enzimas podem ser agrupadas em três categorias:

- a) Especificidade pelo substrato: as lipases apresentam especificidade quanto ao tipo e ao comprimento do ácido graxo, assim como às partes alcoólicas dos substratos;
- b) Regioespecificidade: as lipases apresentam especificidade posicional em relação ao radical acila. As lipases não específicas apresentam capacidade de atuar nas três posições dos ácidos graxos no esqueleto triacilglicerol, enquanto, as lipases 1,3 – específicas são capazes de distinguir as posições 1 e 3. Ainda existem as lipases que apresentam especificidade pelos grupos de ácidos graxos, cujos ácidos graxos são de cadeia longa insaturada com duplas ligações, em *cis* no carbono 9;
- c) Enantioespecificidade, capacidade que algumas lipases possuem de discriminar os enantiômeros de uma mistura racêmica (CASTRO et al., 2004).

Na natureza, elas são responsáveis por hidrolisar óleos e gorduras (tanto de origem animal quanto vegetal), seus principais substratos. Porém, na ausência de água as lipases são capazes de catalisar reações de esterificação (GAMAYUROVA et al., 2021; GANDHI et al., 2000; TÜTER, 1998), acidólise (PENG et al., 2002; ZHAO et al., 2007), transesterificação (FJERBAEK; CHRISTENSEN; NORDDAHL, 2009; GOG et al., 2011) e interesterificação (HOLM; COWAN, 2008; UTAMA et al., 2019). A reação catalisada por lipases ocorre em duas fases, ocorrendo a ativação interfacial, em que a enzima se adsorve a uma interface heterogênea (CAJAL et al., 2000). A cadeia de aminoácidos hidrofóbicos que recobre seu sítio ativo, denominada tampa, atua no controle do acesso do substrato ao sítio ativo da lipase, podendo estar na forma aberta ou fechada (NOINVILLE et al., 2002). A Figura 2.4 representa a abertura da tampa da lipase e acesso ao sítio ativo para o substrato. Na presença de uma interface polar-apolar, como gotas de óleo em um meio aquoso, mudanças conformacionais ocorrem, deslocando a tampa e a enzima exibe sua forma aberta e ativa (CAJAL et al., 2000).

As reações catalisadas por lipases apresentam alta conversão, sendo que vários trabalhos na literatura relatam ao menos uma conversão de 90 % na transesterificação de óleo. Entretanto, o tempo de reação para atingir essas altas conversões é longo, podendo necessitar de 24 horas de reação ou mais (ANDRADE et al., 2017; BARON et al., 2014; FIRDAUS et al., 2016; D. HUANG et al., 2012; J. HUANG et al., 2015; XIE & HUANG, 2018). Esse longo tempo de reação aumenta o custo de produção, pois aumenta o custo dos equipamentos, instalações e utilidades (GEBREMARIAM et al., 2019).

Figura 2.4 – Configuração de equilíbrio e interfacial ativa da lipase.



Fonte: ORTIZ et al., (2019).

A lipase mais utilizada nos trabalhos publicados de estudo de viabilidade econômica da produção de biodiesel via catálise enzimática é a Novozyme 435, que consiste na lipase de *Candida antarctica* immobilizada via ativação interfacial na resina Lewatit VP OC-1600 (AL-ZUHAIR et al., 2011; JEGANNATHAN & NIELSEN, 2013; KARMEE et al., 2015; ORTIZ et al., 2019; SOTOFT et al., 2010; TAHER et al., 2020). A Novozyme 435, além de catalisar diversas reações (hidrólise, esterificação, transesterificação) apresenta altas conversões e um alto número de reuso mantendo a atividade enzimática, tornando-a talvez a lipase mais utilizada, tanto na academia quanto na indústria (ORTIZ et al., 2019). Porém está é uma enzima de alto custo (1000 US\$/kg) (GEBREMARIAM et al., 2019), e apesar do alto número de reuso, sua utilização é inviável para a produção de biodiesel, um produto de baixo valor agregado (AL-ZUHAIR et al., 2011; JEGANNATHAN & NIELSEN, 2013; KARMEE et al., 2015; SOTOFT et al., 2010; TAHER et al., 2020). Logo, a enzima aplicada na produção de biocombustíveis deve ser comercializada a baixo custo. Com esta premissa a Novozyme lançou em 2014 a enzima Eversa® Transform, e em 2016 sua segunda geração, Eversa® Transform 2.0, uma preparação de lipase mais termotolerante. Esta é uma formulação enzimática pensada para a produção de biodiesel, logo, apresenta alta atividade tanto para transesterificação de triglicerídeos quanto para esterificação de AGL (MONTEIRO et al., 2021; NOVOZYMES, 2019).

As duas gerações da enzima Eversa® Transform são comercializadas em solução, sendo que a água auxilia na estabilização da enzima. A temperatura ótima de trabalho é de 40 °C, e torna-se instável em temperaturas acima de 45 °C. Outra característica destacada pelo fabricante é a vida útil longa (pelo menos dois meses de vida útil a <25 °C) (NOVOZYMES, 2019).

Estudos da literatura demonstram os bons rendimentos da Eversa® Transform para a produção de biodiesel (ANDRADE et al., 2017; CESARINI et al., 2013; MIBIELLI, 2018; REMONATTO et al., 2016; WANCURA et al., 2018, 2019). Especificamente para o óleo de soja refinado e transesterificação com metanol, Nielsen et al., (2016) alcançou 85% de rendimento mássico após 22h utilizando 0,2% (m/m_{óleo}) da Eversa® Transform na forma líquida e 2,5% m/m_{óleo} de água. Miranda et al., (2020) alcançou 80% de rendimento na transesterificação com etanol após 12 h de reação, para uma carga enzimática de 7 U_{est}/g_{óleo} ou 5,5% (m/m_{óleo}) e 6,5% m/m_{óleo} de água. Na forma imobilizada a Eversa® Transform foi utilizada na transesterificação de óleo de soja refinado com etanol e alcançou 87,8% de rendimento em 12h de reação e carga enzimática 12 U_{est}/g_{óleo} ou 11,3% (m/m_{óleo}) (MIRANDA et al., 2020). Remonatto et al., (2016) atingiu 96,7% de rendimento na transesterificação do óleo de fritura com metanol, para 1% (m/m) da enzima e 3% (m/m_{óleo}) de água.

Uma estratégia muito interessante para superar as limitações da utilização em larga escala desses biocatalisadores é o reuso da enzima. Normalmente, a técnica empregada para possibilitar a reutilização dos biocatalisadores é a sua imobilização em um suporte, transformando-o em um catalisador heterogêneo (CHAPMAN; ISMAIL; DINU, 2018). Porém, muitos estudos indicam que o alto custo da enzima imobilizada inviabiliza sua aplicação em produtos de baixo custo, como os biocombustíveis. Então, pesquisadores desenvolveram estratégias para reutilizar a lipase em sua forma livre na produção do biodiesel. A lipase permanece na fase polar da mistura, ou seja, após a decantação a enzima líquida se concentra na fase rica em glicerol (ANDRADE; ERRICO; CHRISTENSEN, 2019; PEDERSEN et al., 2014). Ao recircular o glicerol, também é circulada a enzima e assim é possível reutilizá-la sem grandes investimentos (ANDRADE; ERRICO; CHRISTENSEN, 2019; PEDERSEN et al., 2014a). Nos experimentos conduzidos por Andrade et al., (2017) a enzima Eversa Transform foi reutilizada na reação de transesterificação do óleo de mamona com metanol, por 3 vezes. A cada reuso foi observada a redução na atividade da enzima. Já para os testes em que se circulava apenas 50% do glicerol e adicionava-se 50% de enzima nova, a reação manteve a mesma conversão nos 3 reuso (ANDRADE et al., 2017). As lipases *C. Antarctica* A e B (CAL-A/B), e as lipases (*T. Lanuginosus*), Eversa Transform e NS foram utilizadas nas suas formas líquidas para a reação de etanolise do óleo de peixe para a produção de monoacilgliceróis. Elas foram reutilizadas diversas vezes e o melhor desempenho foi da enzima Eversa transform que manteve a mesma atividade média da primeira reação após 12 reuso (HE et al., 2017).

A maneira convencional de se reutilizar enzimas é através da imobilização enzimática, que favorecem a atividade catalítica, modulando a seletividade e especificidade, e melhora a

resistência aos inibidores. A imobilização também permite que a enzima seja rapidamente recuperada do meio de reação, reduzindo os custos operacionais totais. A imobilização enzimática consiste na captura de enzimas em um suporte sólido insolúvel, produzindo um catalisador heterogêneo (CAVALCANTE et al., 2021). As enzimas são geralmente imobilizadas por métodos de aprisionamento, adsorção, ligação covalente, encapsulamento e reticulação (SANTOS; PUNA; GOMES, 2020). Os métodos são classificados conforme a interação entre a enzima e o suporte. Os processos de adsorção e aprisionamento são designados como técnicas físicas, uma vez que não há formação de ligações covalentes entre eles. Por outro lado, os métodos da reticulação e ligação covalente são químicos, pois as enzimas são imobilizadas por ligação covalente (CHAPMAN; ISMAIL; DINU, 2018).

A reticulação de agregados enzimáticos é uma prática de imobilização barata, pela simplicidade de preparo, e baixo custo de produção, pela ausência de um suporte, além de ser bastante eficiente (AMARAL-FONSECA et al., 2018; ZHONG et al., 2020). As proteínas da solução enzimática se agregam/precipitam na presença de um agente precipitante (por exemplo, sais, solventes orgânicos, polímeros, etc.) e depois sofrem a reticulação, ou seja, os grupos aminos das cadeias laterais dos resíduos de lisinas na superfície da enzima reagem com agentes funcionais e realizam o entrecruzamento das enzimas (GUIMARÃES et al., 2018; SHELDON, 2016; TALEKAR et al., 2013). Entretanto, para um entrecruzamento eficiente é necessário disponibilidade de grupos aminos na superfície da enzima, que na maioria das enzimas são poucos, sendo necessário emprego de *co-feeders*, que contribuam para um entrecruzamento mais eficiente (AMARAL-FONSECA et al., 2018; GARCIA-GALAN et al., 2011; GUIMARÃES et al., 2018). Outras limitações da utilização dos CLEAs são a formação de pequenos poros, causando problemas de transferência de massa, e a baixa estabilidade mecânica, o que dificulta a recuperação da enzima por centrifugação e filtração (GARCIA-GALAN et al., 2011; GUIMARÃES et al., 2018). Uma solução para superar o problema de recuperação de Compósitos de Agregados Reticulados de Eversa® Transform 2.0 e melhor entrecruzamento das enzimas é a fixação das moléculas da enzima em nanopartículas magnéticas funcionalizadas com grupos aminos (KOPP et al., 2015; ZHONG et al., 2020). As nanopartículas magnéticas simplificam a separação do biocatalisador, utilizando um campo magnético externo, evitando a compactação da enzima, além de ser uma opção de *co-feeders* quando funcionalizado com grupos aminos, evitando que os poros dos CLEAs fiquem obstruídos e ocorra problemas de transferência de massa (AMARAL-FONSECA et al., 2018; CRUZ-IZQUIERDO et al., 2014; MIRANDA et al., 2020).

Outra alternativa para reduzir os custos da produção enzimática é a utilização de enzimas de origem vegetal (BARROS; FLEURI; MACEDO, 2010). Lipases podem ser produzidas por animais, microrganismos e plantas, contudo, o custo de produção e purificação das lipases microbianas vem inviabilizando sua implantação em processos industriais (AL-ZUHAIR; HASAN; RAMACHANDRAN, 2003; SOUSA et al., 2010). As lipases vegetais, por outro lado, podem ser extraídas de substratos de baixo custo, como a biomassa vegetal, reduzindo o custo para obtenção da enzima (VILLENEUVE, 2003). Frequentemente, a atividade da lipase não é encontrada em sementes não germinadas, mas está presente apenas na pós-germinação (VILLENEUVE, 2003). A lipase da mamona é uma exceção, pois possui uma enzima ativa nas sementes dormentes. A semente de mamona possui duas lipases: uma que opera na faixa ácida e está ativa na semente em seu estado dormente, mantendo alta atividade até os dois primeiros dias de germinação; a outra lipase exibe alta atividade do terceiro ao quinto dia da germinação, apresentando maior atividade em pH alcalino. A atividade máxima da segunda lipase é mais baixa que a da primeira (lipase ácida) (AVELAR et al., 2013; EASTMOND, 2004; GODOY et al., 2009). A lipase ácida de mamona se torna então uma opção interessante para a hidrólise de óleos brutos, que possuem alta acidez e podem ter alta umidade (SOARES et al., 2013). Entretanto, a presença da ricina (toxina letal) em sua semente limita a aplicação da lipase do Extrato Sólido da Mamona (ESM). Logo, neste formato a ESM não pode ser aplicada em indústrias alimentícias e de química fina (GODOY et al., 2009).

2.3 Purificação do biodiesel produzido por catálise enzimática

A catálise enzimática pode reduzir o custo das etapas de *downstream*, pois há menos contaminantes a serem removidos ao final da reação, em comparação à catálise empregada atualmente na produção deste biocombustível. Uma das razões é o fato de não haver reações paralelas em virtude das enzimas reagirem de forma seletiva com o substrato. Quando imobilizadas, enzimas são de fácil separação. Por exemplo, elas podem ser retidas do reator simplesmente por filtração ou centrifugação (CAVALCANTE et al., 2021). Outro ponto que merece destaque é a maior facilidade de purificação do glicerol, sendo necessárias poucas etapas para alcançar alta pureza deste subproduto do processo, fator que também contribui para redução dos custos de purificação (VELJKOVIĆ; BANKOVIĆ-ILIĆ; STAMENKOVIĆ, 2015).

A Tabela 2.2 apresenta um resumo dos principais processos de purificação do biodiesel publicados na literatura. Esses processos podem ser separados em 3 estratégias principais. Na primeira estratégia, assume-se que a reação é completa e o padrão para comercialização do

biodiesel como combustível é atingido durante a reação. Nesse caso, é apenas necessário recuperar o excesso de álcool, realizado em uma coluna de destilação, e a separação entre o glicerol e o biodiesel, por meio de um decantador ou centrífuga. Essa foi a abordagem utilizada por Arumugam et al., (2019) e Karmee; patria; lin, (2015).

Nos estudos de Al-zuhair et al., (2011), Gebremariam et al., (2019) e Sotoft et al., (2010), além da recuperação do álcool e separação por diferença de densidade entre biodiesel e glicerol, foi adicionada uma coluna de destilação, responsável por remover do biodiesel do óleo que não reagiu, DAG, MAG e AGL. Nesses trabalhos, não foi assumida conversão total. Na terceira estratégia, descrita por Jegannathan; Eng-seng; Ravindra, (2011), após a separação do glicerol por densidade, realiza-se uma extração líquido-líquido com água aquecida, para remover algum traço de glicerol que ainda esteja presente no biodiesel. Em seguida, o biodiesel é encaminhado para uma coluna de destilação para remover a água e qualquer outra impureza presente. Das 3 estratégias apresentadas, apenas a última se assemelha a purificação tradicional do biodiesel básico. A purificação via destilação se destaca por ser a mais utilizada nos trabalhos. Porém, não há um estudo que compare o desempenho das diferentes estratégias para a catálise enzimática.

Tabela 2.2: Processos e equipamentos utilizados na produção de biodiesel via catálise enzimática.

REFERÊNCIA	TRIGLICERÍDEO	CATALISADOR	PROCESSO/EQUIPAMENTO
(ARUMUGAM et al., 2019)	Óleo Calophyllum inophyllum	Aspergillus niger lipase imobilizada SBA-15	Reator → Centrifuga (Separação enzima) → Coluna de destilação (recuperação metanol) → Trocador de calor (Condição de imissibilidade) → Decantador (separação glicerol)
(GEBREMARIAM et al., 2019)	Óleo ácido 10% AGL	Novozyme 435	Reator PFR → Coluna de destilação (recuperação etanol) → Centrifuga (separação glicerol) → Coluna de destilação (separação biodiesel e óleo que não reagiu)
(KARMEE et al., 2015)	Óleo usado	Novozyme 435	Reator → Centrifuga (Separação enzima) → Decantador (separação glicerol e metanol) Fase Glicerol → Coluna de destilação (recuperação do metanol)
(SOTOFT et al., 2010)	óleo de colza	Lipase imobilizada	Reator 1 → Filtro (Separação enzima) → Decantador (separação glicerol) → Reator 2 → Filtro (Separação enzima) → Decantador (separação glicerol) Reator 3 → Filtro (Separação enzima) → Decantador (separação glicerol) → Coluna de destilação (separação biodiesel e óleo que não reagiu) Fase Glicerol → Coluna de destilação (recuperação do metanol)
	óleo de colza	Lipase imobilizada e cosolvente	Reator 1 → Filtro (Separação enzima) → Coluna de destilação (recuperação terc butanol) → Decantador (separação glicerol) → Coluna de destilação (separação biodiesel e óleo que não reagiu) Fase Glicerol → Coluna de destilação (recuperação do metanol)
(AL-ZUHAIR et al., 2011)	Óleo usado	Lipase imobilizada e cosolvente	Reator PFR → Coluna de extração (água solvente) → Coluna de destilação (terc butanol e metanol) → Coluna de destilação (separação biodiesel e óleo que não reagiu) Fase Glicerol → Coluna de destilação (remover água)
(TAHER et al., 2020)	Alga	Novozyme 436	Reator PFR → Coluna de destilação (recuperação do metanol) → Coluna de extração (água solvente) OBS: água não foi separada do glicerol, nem o óleo que não reagiu ou água separada do biodiesel
(JEGANNATHAN; ENG-SENG; RAVINDRA, 2011a)	Óleo de Palma/Dendê	Enzima livre	Reator → Decantador (separação glicerol) Fase biodiesel → Lavagem com água quente → Coluna de destilação (remover água) Fase Glicerol → Coluna de destilação (recuperação do metanol)
	Óleo de Palma/Dendê	Lipase imobilizada	Reator → Decantador (separação glicerol) Fase biodiesel → Lavagem com água quente → Coluna de destilação (remover água) Fase Glicerol → Coluna de destilação (recuperação do metanol)

2.4 Avaliação técnico-econômica

A avaliação técnico-econômica é uma etapa que permeia todo o processo de síntese de novos processos químicos, sendo essencial para a tomada de decisão sobre as opções de processo. Quando um novo projeto técnico é proposto, um estudo técnico (modelagem matemática) deve ser realizado. Esse estudo produz especificações, a partir das quais podem ser feitas estimativas de custo, que por sua vez, tornam-se os dados para avaliação da rentabilidade do projeto (TURTON et al., 2012).

A realização de estudo de viabilidade econômica consiste em estimar o valor total necessário para a elaboração e execução do projeto que se pretende investir. Isso é realizado através da estimativa do custo de aquisição de equipamentos e terreno, construção de instalações, cálculo dos gastos para operar o sistema e outras despesas. O custo total de investimento em um projeto varia por diversos fatores, como o tipo de tecnologia de produção escolhida, a escala de produção (tamanho da planta), entre outros (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003). O custo fixo de investimento representa o capital necessário para aquisição de equipamentos instalados com todos os auxiliares necessários para a operação do processo, aquisição de terreno, construção de prédios administrativos, contratação de mão-de-obra para projeto e execução da obra, ou seja, todos os custos diretos e indiretos para a construção da planta. Por outro lado, o custo operacional considera o valor de matérias-primas, serviços, mão-de-obra, manutenção e demais atividades necessárias no processo de fabricação do produto. Entretanto, antes do cálculo do custo de investimento de capital de um determinado processo, são necessárias algumas atividades cruciais para sua estimativa. Isso inclui a construção do fluxograma de processos completo, selecionando o tipo e tamanho dos equipamentos necessários, seleção do tipo de material de construção para o equipamento em questão e realização dos balanços de massa e energia (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018a). Os níveis de detalhamento do processo e dos custos estimados levam à maior confiabilidade da análise de viabilidade econômica, que por sua vez demanda maior conhecimento do sistema e esforço para a realização do procedimento (TURTON et al., 2012).

Na literatura há diversos estudos sobre a viabilidade econômica da produção de biodiesel via catálise enzimática. Em sua maioria, os estudos utilizam a enzima imobilizada em um processo descontínuo, com reator batelada (ARUMUGAM et al., 2019; BUDŽAKI et al., 2018; JEGANNATHAN & NIELSEN, 2013; KARMEE et al., 2015) . Karmmer et al. (2015) comparou a produção de biodiesel de óleo de fritura via transesterificação com metanol utilizando a catálise básica homogênea (NaOH), a catálise ácida homogênea (H₂SO₄) e a catálise enzimática heterogênea (Novozym-435, com 200 reuso) para uma produção de 8000

t/ano. O Capex dos processos são 6,8 MUS\$, 5,7 MUS\$ e 2,7 MUS\$ para catálise básica, ácida e enzimática, respectivamente. A catálise ácida apresentou a maior Taxa de Retorno Interna (TRI) para a produção de biodiesel, enquanto o processo com catálise enzimática apresentou menor TRI, na análise de sensibilidade que testou diferentes valores de custo do óleo e biodiesel.

Na busca de viabilizar a produção do biodiesel utilizando catálise enzimática outra configuração de reator foi estudada, um reator de fluxo contínuo e a enzima imobilizada em um leito fixo (GEBREMARIAM et al., 2019; TAHER et al., 2020). Gebremariam et al. (2019) avaliou a produção de biodiesel via transesterificação do óleo ácido (10% de acidez) com etanol utilizando a catálise básica heterogênea (CaO/nanoCaO) e a catálise heterogênea enzimática (Novozym-435, 300 reuso) com uma produção de 42.000 t/ano. O Capex da usina de produção de biodiesel via catálise básica heterogênea de 4,6 MUS\$ e custo de produção de (768 US\$/t_{óleo}), enquanto, a catálise enzimática heterogênea apresentou um Capex 13,6 MUS\$ e custo de produção de (1.732 US\$/t_{óleo}). A produção de biodiesel via catálise básica teve o Valor Presente Líquido (VPL) de 9,7 MUS\$ e a catálise enzimática não apresentou viabilidade econômica.

Andrade et al., (2019) avaliou o uso da lipase livre (Eversa® Transform 2.0) e enzima imobilizada (Novozym-435) para a produção de biodiesel via transesterificação do óleo de mamona e metanol, com uma produção de 250000 t/ano. O cálculo do Capex indica um investimento de 66,38 MUS\$ para utilização da enzima livre e 51,22 MUS\$ para a enzima imobilizada. O custo de produção do biodiesel com a enzima livre foi de 0,78 US\$/kg, correspondendo a um lucro de 51,6 milhões de US\$/ano. Para a enzima imobilizada ter o mesmo custo de produção é necessário que ela seja reutilizada 300 vezes.

A maioria dos estudos que comparam a catálise alcalina e enzimática, encontraram um melhor desempenho econômico da catálise alcalina tanto homogênea quanto heterogênea (GEBREMARIAM et al., 2019; JEGANNATHAN et al., 2011; KARMEE et al., 2015). Este comportamento é explicado pelo maior tempo de reação da rota enzimática, que impacta no custo fixo de investimento, por exigir maior capacidade dos equipamentos. Mas o principal empecilho para viabilizar a produção do biodiesel enzimático é o alto custo do biocatalisador (RAMAN; TING; POGAKU, 2011; SOTOFT et al., 2010).

2.5 Avaliação do Ciclo de Vida

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é utilizada para analisar os impactos ambientais gerados por um produto ou serviço, auxiliando na escolha de meios de produção favoráveis a

um futuro sustentável. Pode-se ilustrar a importância da ACV em um exemplo prático. Os biocombustíveis sempre foram vistos como uma opção mais sustentável frente aos combustíveis fósseis. E, de fato, são. O CO₂ emitido a partir da combustão dos biocombustíveis tem um caráter “neutro” no efeito das mudanças climáticas, por pertencer ao ciclo do carbono biogênico (REIJNDERS; HUIJBREGTS, 2008). Entretanto, ao se analisar o processo “desde o berço”, é observado que o cultivo e o transporte da matéria-prima são responsáveis pela maior parte dos impactos ambientais associados à produção do biocombustível. Tal fato deriva, sobretudo, do cultivo da matéria-prima, com substancial utilização de diesel de petróleo nos maquinários, fertilizantes químicos e pesticidas (LONGATI; CAVALETT; CRUZ, 2017; TONINI; HAMELIN; ASTRUP, 2016). A ACV pode ajudar a indicar, desde que corretamente aplicado, etapas do processo ou serviço que majoritariamente contribuem para o impacto ambiental do produto. A partir dessa perspectiva, novas estratégias podem ser adotadas para tornar a produção mais sustentável (SOUZA; SEABRA, 2013).

As regras e requisitos associados à ACV são definidos pelas normas de padronização internacional ISO 14040 e 14044. As normas ISO abordam os princípios e estrutura (ISO 14040) e requisitos e orientações (ISO 14044) da ACV. A análise do ciclo de vida é estruturada em quatro etapas: (1) definição de objetivos e escopo; (2) análise de inventário; (3) avaliação dos impactos; (4) interpretação dos resultados.

A ACV pode ter uma abordagem atribucional ou consequencial. A análise atribucional visa avaliar os impactos ambientais diretamente associados ao consumo ou à produção do produto ou serviço. Por outro lado, a análise consequencial é apropriada quando pretende-se identificar as consequências ambientais do consumo ou da produção do produto ou serviço. Ou seja, ela não se limita aos impactos das atividades que ocorrem dentro da cadeia de valor de um produto, mas considera as atividades que são afetadas em um nível global (SCHRIJVERS; LOUBET; SONNEMANN, 2020). De um modo geral, a abordagem atribucional é a mais utilizada para quantificar as emissões de um processo e produtos, especialmente na Engenharia Química.

Para quantificar os impactos ambientais de um produto ou serviço, a ACV faz suposições que simplificam a realidade a fim de tornar o problema tratável. Este fato implica em limitações nas conclusões das análises. Deve-se ressaltar que a ACV é uma ferramenta relativamente nova e, portanto, todo o método está em melhoria contínua. Na etapa de definição de objetivos e escopo, são definidos os limites e simplificações da ACV. Ou seja, é feita uma descrição e delimitação do sistema a ser analisado, referenciado a uma unidade funcional, que fornece uma base quantitativa que permite que bens ou serviços alternativos sejam comparados

e analisados. Isso fornece uma referência quantificada e garante a equivalência dos sistemas (PETERS, 2016).

Definir o objetivo e o escopo da ACV significa descrever o motivo da realização da análise do ciclo de vida e quais questões devem ser respondidas. Assim, o uso pretendido dos resultados (aplicação) deve ser claramente declarado, e os *stakeholders* esperados e o público-alvo devem ser claramente definidos (CURRAN, 2017). Nesta fase são definidos os indicadores para a avaliação do ciclo de vida e a sua atribuição aos produtos/serviços em análise (CURRAN, 2017).

Em sistemas multifuncionais – que produzem múltiplas saídas, muito comum em biorefinarias – é necessário distribuir os impactos ambientais entre todos os produtos ou serviços gerados pelo sistema analisado. A multifuncionalidade é a base da biorrefinaria, por exemplo, na produção de bioetanol, onde etanol e eletricidade são coprodutos do sistema. Portanto, torna-se necessária a divisão dos encargos ambientais entre os coprodutos, ou cofunções (MORETTI et al., 2020). A norma ISO 14044: 2006 fornece uma hierarquia entre os mecanismos que podem ser utilizados (ISO:14044, 2006).

A primeira solução para multifuncionalidade é a subdivisão, dividindo o processo da unidade em dois ou mais subprocessos. Caso a subdivisão não seja possível, deve-se utilizar a expansão do sistema, que consiste em expandir o sistema do produto para incluir as funções dos coprodutos na unidade funcional.

Em alguns casos, não é viável obter equivalência funcional pela divisão em subprocessos ou isolar a função primária de um processo das funções secundárias por meio da expansão do sistema. Esse pode ser o caso quando há alta integração mássica e energética do sistema (BJØRN et al., 2018). Nesses casos, a solução é a alocação. Os impactos ambientais são divididos entre os coprodutos, refletindo em uma relação que fornece base para particionamento, que pode ser mássica, energética, econômica, dentre outras (ISO:14044, 2006). Apesar da existência de uma lógica para resolver a multifuncionalidade na ISO 14044: 2006, há uma ampla variedade de procedimentos de alocação descritos na literatura (SCHRIJVERS; LOUBET; SONNEMANN, 2020). No entanto, a aplicação de diferentes metodologias de alocação leva a diferentes resultados na ACV (MURALI; SHASTRI, 2019). Por exemplo, quando se utiliza alocação em base econômica para o bagaço de cana, os impactos podem ser menores que uma alocação em base mássica, uma vez que o valor econômico do bagaço produzido durante o cultivo da cana-de-açúcar normalmente é menor em relação à sua massa (MURALI; SHASTRI, 2019). Logo, os resultados de ACV de diferentes produtos ou processos não devem ser comparados se forem assumidas diferentes abordagens de alocação.

A seleção do modo de alocação dos impactos ambientais é determinante para o resultado da ACV.

A próxima etapa, Inventário de Ciclo de Vida (ICV), consiste na coleta de informações relativas ao ciclo de vida do produto que transita através das fronteiras do sistema, na forma de correntes de matéria e energia de entrada e saída (GUINÉE et al., 2002). Essa fase é considerada a de maior complexidade em um estudo de ACV, bem como a que demanda maior tempo de execução (FINNVEDEN et al., 2009). Para facilitar a construção do ICV, bases de dados foram desenvolvidas, como GaBi professional, Probas, o U.S. Life Cycle Inventory (USLCI) database (NREL, 2018Eri), o European reference Life Cycle Database (ELCD), Referência internacional do Life Cycle Database (ILCD), e o Ecoinvent 3.3, líder mundial com longo histórico de coleta de dados, cobrindo mais de 4000 processos (HERRMANN; MOLTESEN, 2015).

Normalmente, as bases de dados são combinadas com *softwares* de ACV (FINNVEDEN et al., 2009). Ao se comparar uma amostra aleatória de 100 processos unitários em dois *softwares* (SimaPro e GaBi) com banco de dados diferentes, foi constatado que em sua maioria, os resultados de ACV são quase análogos. Entretanto, as bases de dados podem apresentar divergências. Algumas dessas diferenças são tão grandes que podem influenciar as conclusões provenientes do estudo de ACV (HERRMANN; MOLTESEN, 2015). Logo, a escolha por um banco de dados pode se tornar estratégica dependendo da motivação, o que claramente, pode influenciar no resultado (KALVERKAMP; HELMERS; PEHLKEN, 2020). As divergências nos valores dos impactos calculados, utilizando diferentes bases de dados, são geradas pela diferença nos fluxos de entrada e saída do inventário implementado na base de dados (KALVERKAMP; HELMERS; PEHLKEN, 2020). Portanto, antes da escolha por um banco de dados é imprescindível uma verificação cuidadosa, incluindo as fontes.

Na terceira fase da construção da ACV, Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida (AICV), se avaliam quantitativa e qualitativamente os potenciais impactos ambientais, usando os resultados da segunda fase (ICV). A AICV converte os resultados do inventário para um grupo selecionado de impactos, tais como efeito estufa, mortalidade, destruição da camada de ozônio, eutrofização, formação fotoquímica de ozônio, toxicidade, ocupação de área, dentre outros (ROSENBAUM et al., 2018). Os indicadores de impactos ambientais são divididos, de um modo geral, em *midpoint* ou *endpoint*. Indicadores do tipo *midpoint* recebem essa nomenclatura por estarem localizados entre o processo e efeito gerado no meio ambiente. Em outras palavras, é a emissão direta do processo, como a emissão de gases de efeitos estufa, acidificação, eutrofização, etc. (GUINÉE et al., 2002). Indicadores do tipo *endpoint* consideram todo o mecanismo ambiental até o seu ponto final, ou seja, referem-se a um dano específico

relacionado à área mais ampla de proteção, que pode ser saúde humana, ambiente natural ou recursos naturais (MENDES; BUENO; OMETTO, 2015). No entanto, há muitos métodos e indicadores de AICV disponíveis. Desta forma, a tarefa de selecionar quais usar tornou-se um esforço significativo, exigindo que o profissional compreenda as principais características desses métodos (ROSENBAUM et al., 2018).

A tarefa de construir uma análise do ciclo de vida confiável exige um esforço significativo, pois o resultado depende de diversos fatores: indicadores ambientais, método de alocação e banco de dados, demandando que o profissional compreenda as principais características desses métodos e se mantenha atualizado com os desenvolvimentos mais recentes.

Cavalett; Ortega, (2010); Peñarrubia Lernandez et al., (2017); De Mello et al., (2017) realizaram a análise do ciclo de vida da produção do biodiesel no contexto brasileiro, em todos esses estudos a soja foi a matéria-prima selecionada para realizar a avaliação, pelos motivos expostos na seção 2.1. Cavalett; Ortega, (2010) encontrou 860 g eq. CO₂/L de biodiesel, ou 977 g eq. CO₂/kg de biodiesel metílico (considerando uma densidade de biodiesel de 0,88 kg/L). O estudo evidencia a importância da fase agrícola na viabilidade ambiental do processo, pois a produção de biodiesel de soja é fortemente dependente do uso de recursos não renováveis nas etapas de produção agrícola, transporte e processamento industrial. Ao utilizar combustíveis fósseis na forma de produtos químicos, bens e energia de processo, a fração de combustível que é realmente renovável é muito baixo (cerca de 30%). Peñarrubia Fernandez et al., (2017) calculou 1775 g eq. CO₂/kg para catálise básica e 1633 g eq. CO₂/kg para catálise enzimática heterogênea de produção de biodiesel metílico, demonstrando que a tecnologia de produção do biodiesel influenciou no resultado ambiental alcançado, pois a catálise enzimática apresentou menor consumo de energia, e ausência de sabão e outros resíduos, reduzindo o impacto ambiental quando comparado com o processo de transesterificação via catálise química homogênea. De Mello et al., (2017) realizou a avaliação do ciclo de vida (ACV) de toda a cadeia produtiva do biodiesel, comparando a utilização de etanol e metanol na produção do biodiesel com catálise básica. A rota metílica tem um captura de -1.04 g eq. CO₂/kg e a rota etílica a captura de -9.07g eq. CO₂/kg, nos cálculos a etapa agrícola contabiliza a captura do carbono, por isso os valores do potencial para causar efeito estufa são negativos. Também foi realizada uma comparação na tecnologia de produção do biodiesel, catálise alcalina e enzimática. A tecnologia enzimática apresentou - 4.97 g eq. CO₂/kg, enquanto a catálise básica apresentou - 4.91 g eq. CO₂/kg, mostrando um desempenho levemente superior da catálise enzimática. Destaca-se que há consenso que o impacto do CO₂ biogênico é zero, ou seja, ele não é

contabilizado na absorção do CO₂ atmosférico nem na emissão posterior (GARCIA; FREIRE, 2014). Logo, não é correto afirmar que há emissão negativa de CO₂ como indicado do trabalho citado. O estudo de De Mello et al. (2017) não considerou a contribuição do CO₂ emitido proveniente da utilização da enzima, pois considera que o a reutilização da enzima irá tornar as emissões do gás carbonico um valor pequeno o suficiente para não alterar o valor obtido. Os resultados indicaram o melhor desempenho ambiental do etanol sobre o metanol e a tecnologia enzimática sobre a tecnologia alcalina tradicional.

Raman et al. (2011) comparou os impactos ambientais para a produção do biodiesel palma entre as diferentes catálises, catálise básica homogênea, enzimática heterogênea e enzimática homogênea, contabilizando os impactos da utilização do biocatalisador. Nas categorias de impacto potencial de mudanças climática e uso da terra, a catálise básica homogênea, teve um melhor desempenho que a catálise enzimática, para todos os outros impactos (cancerígeno, orgânicos respiratórios, ecotoxicidade, acidificação/eutrofização, radiação, camada de ozônio, minerais e combustíveis fosseis) a catálise heterogênea enzimática apresentou melhor desempenho. A catálise enzimática homogênea comparada as outras duas teve o pior desempenho. Isso alertar para importância de se contabilizar os impactos inseridos ao processo na utilização de biocatalisadores.

2.6 Biorrefinaria

Biorrefinaria é uma planta industrial que converte biomassa em energia e outros subprodutos. Assim como, as refinarias químicas seus processos e equipamentos são altamente integrados, além de fornecer vários produtos fracionando uma matéria-prima inicial (biomassa) em vários intermediários (carboidratos, proteínas, triglicerídeos) que podem ser posteriormente convertidos em produtos de valor agregado, como biocombustíveis, bioenergia e diferentes moléculas (BALAT, 2007).

A biomassa é considerada um dos principais recursos renováveis do presente e futuro (CHERUBINI, 2010) e sua exploração total deve ser incentivada. O uso de produtos secundários e resíduos do processo, na produção de matérias de alto valor agregado, bem como a produção de energia, ajudaram a garantir a transição energética e produção de moléculas importantes para diferentes indústrias (CHERUBINI, 2010; FERREIRA, 2007). Logo, a busca pelo aproveitamento máximo das biomassas de forma eficiente e flexível da biomassa, vai de encontro ao conceito de biorrefinaria.

Um exemplo bem sucedido do aproveitamento total da biomassa são as usinas de cana-de-açúcar no Brasil, onde da cana é produzido etanol, açúcar, energia e outros produtos (SOUZA;

SEABRA, 2013). Entretanto, é possível ampliar o aproveitamento dos recursos utilizados nas usinas de cana-de-açúcar. Além de aperfeiçoar e explorar todos os elementos da biomassa, deve-se realizar o uso mais eficiente do solo, visando a integração de sistemas de bioenergia. Um modelo de integração eficiente é a produção conjunta de biodiesel ao funcionamento da usina de bioetanol (OLIVÉRIO; BARREIRA; RANGEL, 2008).

A produção de etanol 1G já está bem consolidada e uma evolução tecnológica progressiva tem sido verificada nas áreas agrícola e industrial, proporcionando importantes reduções nos custos (GOLDEMBERG et al., 2004). Hoje, em termos de custo, o etanol de cana-de-açúcar é competitivo em relação aos combustíveis fósseis, sem necessidade de subsídios. O biodiesel, porém, ainda necessita de melhorias no seu processo para redução dos custos, a fim de tornar-se competitivo, se comparado aos combustíveis fósseis (GUTIÉRREZ; SANTA-ANA, 2017).

A biorrefinaria integrada tende a reduzir os custos de capital fixo e operacionais, uma vez que as sinergias entre a produção de etanol e biodiesel são verificadas não apenas nas zonas agrícolas e industriais, mas também no setor administrativo e no contexto comercial e de logística (MDIC, 2006). No setor agrícola, a alternância da cultura de cana-de-açúcar e sementes oleaginosas é uma prática recorrente, que contribui para a recuperação da fertilidade do solo. Além disso, o uso comum de infraestrutura agrícola e industrial permite a divisão de custos, o uso otimizado das instalações industriais e minimização dos investimentos, assim como a substituição do combustível tradicional das maquinarias e caminhões pelo biodiesel. Na administração e campos comerciais, o uso da mesma estrutura de negócios e a diversificação de produtos trazem importantes vantagens (OLIVÉRIO; BARREIRA; RANGEL, 2008).

Estudos demonstram a vantagem econômica e ambiental da integração da produção de biodiesel e etanol. Battle et al., (2021) avaliou a produção integrada de biodiesel de óleo de palma e etanol da cana-de-açúcar em uma biorrefinaria no Brasil, onde todas as fontes de energia fóssil foram substituídas por energia renováveis de biomassa, levou a redução de 29 % na categoria de impacto do aquecimento global comparado a produção do etanol e biodiesel não integrados e usando combustíveis fósseis (BATLLE et al., 2021). Além de, a integrações da produção dos biocombustíveis elevou a eficiência energética da produção em 3,82 % (BATLLE et al., 2021). Outro exemplo de biorrefinaria etanol biodiesel é a produção do etanol de cana-de-açúcar integrado ao óleo microbiano produzido a partir do bagaço da cana. O biodiesel produzido do óleo microbiano produzido *in situ* substitui até 75 % do combustível usado na cadeia produtiva do etanol da biorrefinaria, que processa 4,0 milhões de t de cana-de-açúcar por safra (LONGATI et al., 2022). Uma avaliação do ciclo de vida mostra que a biorrefinaria integrada teve um impacto ambiental menor do que a usina de bioetanol de

primeira geração e um desempenho econômico positivo com taxa interna de retorno de cerca de 14,5% ao ano (LONGATI et al., 2022). Apesar dos resultados positivos dos trabalhos apresentados, ainda não há estudo da produção integrada dos dois principais biocombustíveis do país etanol de cana-de-açúcar e biodiesel de óleo de soja.

CAPÍTULO 3 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR COMPÓSITOS DE AGREGADOS RETICULADOS DE EVERSA® TRANSFORM E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: ESTUDO DE TÉCNICAS DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL ENZIMÁTICO

Resumo

Ao se pensar em economia de baixo carbono é imprescindível analisar todas as etapas da cadeia produtiva, incluindo os processos de separação empregados. Nesse contexto, o objetivo deste capítulo é avaliar o desempenho econômico e ambiental de diferentes rotas de purificação do biodiesel produzido pela transesterificação via catálise enzimática do óleo de soja. Compósitos de Agregados Reticulados de Eversa® Transform 2.0 (CLEA, sigla em inglês) e nanopartículas magnéticas foi o biocatalisador empregado como estudo de caso. As rotas de purificação estudadas foram: a técnica do polimento cáustico e destilação do biodiesel. A métrica de viabilidade econômica foi o Valor Presente Líquido (VPL) com uma taxa de retorno de 11%, e a Análise do Ciclo de Vida (ACV), calcula o Potencial de Aquecimento Global (GWP, sigla em inglês). Nenhum dos dois processos estudados apresentou VPL positivo devido ao baixo número de reuso do biocatalisador, porém o polimento cáustico teve o melhor desempenho econômico, com VPL 18 % maior que a destilação. Entretanto, a destilação se destaca como processo de menor impacto ambiental, pois não há utilização de produtos químicos e de grande volume de água, além de permitir o reciclo da matéria-prima não convertida.

3.1 Introdução

A crescente demanda global por energia, somada às políticas e à legislação de regularização das questões ambientais, incentiva o desenvolvimento de bioenergia (TOM; SANKARANARAYANAN; RODRIGUES, 2019). Nesse sentido, estudos dedicados a energias renováveis são fundamentais para otimizar e criar novas tecnologias, que buscam uma abordagem de baixo custo e preservação do meio ambiente (GIELEN et al., 2019). O biodiesel é um biocombustível utilizado no transporte terrestre e produzido a partir de óleos vegetais, apresentando muitas vantagens ambientais e sociais ao substituir seu equivalente fóssil, o diesel (AJALA et al., 2015).

A síntese do biodiesel via transesterificação consiste na reação catalítica entre um óleo vegetal ou gordura animal e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), obtendo ésteres etílicos (biodiesel) e glicerol. A transesterificação do óleo (triglicerídeos), acontece em três etapas reversíveis e consecutivas. Inicialmente, o triglicerídeo (TAG) é convertido em diglicerídeos (DAG), que subsequentemente são transformados em monoglicerídeos (MAG) e, finalmente, em glicerol (QUAYSON ET AL., 2020). Em cada uma das etapas é consumida uma molécula de álcool e produzida uma de biodiesel. Diferentes catalisadores podem ser aplicados

na reação de transesterificação mas, na busca por processos de menor impacto ambiental as enzimas se destacam (PEÑARRUBIA FERNANDEZ; LIU; ZHAO, 2017).

Enzimas são biocatalisadores que realizam catálise seletiva, o que permite a aplicação de técnicas de purificação mais simples e com menor consumo de energia devido às condições brandas de temperatura e pressão em que as reações ocorrem (GAMAYUROVA et al., 2021). Entretanto, reações enzimáticas necessitam de longos períodos para atingir altas conversões, além de realizar catálises incompletas, sendo que ao final da reação há a presença de DAG, MAG e até mesmo Ácido Graxo Livre (AGL) presentes na matéria-prima ou produzido pela hidrólise do óleo (MANGAS-SÁNCHEZ; ADLERCREUTZ, 2015).

A fim de eliminar esses compostos, foi proposto um polimento do biodiesel obtido após a transesterificação enzimática, ou seja, diminui a concentração do DAG, MAG e AGL por meio de uma segunda batelada de reação, podendo ser via catálise química ou enzimática, para adequação do produto às especificações de pureza exigida pelos órgãos regulamentadores da qualidade do biocombustível. Nielsen et al., (2016) realizaram o polimento do biodiesel produzido via catálise enzimática, tanto pela aplicação da lipase Lipozyme CALB-L (formulação líquida da lipase B de *Candida antarctica*), assim como um polimento cáustico usando NaOH. A adição da enzima ou base foi realizada no mesmo reator que foi produzido o biodiesel. Assim, define-se o processo de polimento como *one-pot* (NIELSEN et al., 2016). Entretanto, essa estratégia dificulta a remoção e purificação do glicerol. As duas estratégias de polimento do biodiesel atingiram o desempenho esperado. No caso do polimento enzimático, foi possível reduzir as concentrações de AGL de 1,2% para menos de 0,25%, após 17h de reação, e MAG, DAG e TAG foram esterificados. No polimento cáustico os AGLs foram reduzidos para menos de 0,25% após 30 min de incubação a 60 °C e o conteúdo de MAGs foi reduzido de 0,9% para 0,6%. Usando este processo, eles relataram uma porcentagem mássica de ésteres de ácidos graxos de 97,5% (NIELSEN et al., 2016). Aplicando a técnica de polimento cáustico Miranda et. al (2020) também alcançaram resultados satisfatórios na produção do biodiesel. O catalisador utilizado foi o CLEA da Eversa® Transform 2.0 coimobilizada com nanopartículas magnéticas na transesterificação de óleo de soja refinado. Entretanto, Miranda et. al (2020) realizaram a retirada do glicerol antes de realizar o polimento cáustico. Em 12h de reação atingiu-se 86,4% de rendimento, além do biocatalisador manter 87,8% do rendimento de biodiesel produzido no primeiro lote após cinco reuso (MIRANDA et al., 2020). Ao final da transesterificação foi realizado o polimento cáustico, atingindo 98,92% (m/m) de biodiesel, concentração mássica de MAGs, DAGs, TAGs e AGLs inferior a 0,20 %, o que atende as características requeridas para o biodiesel em termos de padrões internacionais.

A catálise enzimática possibilita a purificação do biodiesel em etapas mais simples de *downstream*, pois há menos contaminantes a serem removidos ao final da reação em comparação à catálise homogênea básica (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011). A ausência de reações paralelas na catálise enzimática é um dos principais motivos da possibilidade de aplicar técnicas de purificação mais simples. Adicionalmente, quando imobilizadas, as enzimas são de fácil separação. Por exemplo, elas podem ser separadas do efluente do reator simplesmente por filtração ou centrifugação (CAVALCANTE et al., 2021). Outro ponto que merece destaque é a maior facilidade de purificação do glicerol, sendo necessárias poucas etapas para alcançar alta pureza deste subproduto do processo, fator que também contribui para redução dos custos de purificação (VELJKOVIĆ; BANKOVIĆ-ILIĆ; STAMENKOVIĆ, 2015). Entretanto, ao aplicar o polimento cáustico pela adição de uma base no biodiesel mesmo que em pequena quantidade impossibilita a aplicação da destilação do biodiesel, devido a presença do sabão formado pela reação da base com o AGL do óleo (ATADASHI ET AL., 2011; STOJKOVIĆ ET AL., 2014). Ao realizar o polimento cáustico, a purificação do biocombustível é feita pela lavagem com água quente, técnica empregada na catálise homogênea (MIRANDA et al., 2020). A destilação do biodiesel é a principal técnica de purificação aplicada ao biodiesel enzimático, quando a conversão do óleo não é total (AL-ZUHAIR et al., 2011; ANDRADE et al., 2019; GEBREMARIAM et al., 2019; SOTOFT et al., 2010),.

Dado esse contexto, o presente trabalho realizou o cálculo da viabilidade técnico-econômica e ambiental da produção de biodiesel utilizando CLEAs. Duas rotas para a separação e purificação do biodiesel foram estudadas: o polimento cáustico com lavagem a quente do biodiesel e a destilação do biodiesel produzido sem passar pelo processo de polimento cáustico. Além disso, foi avaliado a melhor sequência de etapas de separação para o excesso de etanol e o glicerol formado.

3.2 Metodologia

3.2.1 Componentes, correntes e pacotes termodinâmicos

O modelo da corrente é composto de duas subcorrentes multicomponentes, uma subcorrente de fluídos, podendo o material estar no estado líquido e/ou vapor, e outra subcorrente de sólidos. Os componentes correspondentes a cada fase apresentam-se na Tabela 3.1. Os intermediários da reação de transesterificação MAG e DAG, não foram representados nas correntes de processo porque a sua formação ao final da reação é de inferior a 0,2% mássico (MIRANDA et al., 2020), sendo considerado neste trabalho que não influenciam nos processos seguintes de separação.

Tabela 3.1 Componentes usados na simulação.

Subcorrente fluido	Subcorrente sólido
Água	CLEA
Etanol	Impureza
Glicerol	-
Ácido clorídrico	-
Impureza	-
Óleo de soja	-
Biodiesel	-
Ácido Graxo	-
Hidróxido de sódio	-
Terc-butanol	-

Os cálculos termodinâmicos foram realizados pelo pacote VRTherm, que contém correlações para o cálculo de propriedades termodinâmicas (SOARES; SECCHI, 2004). O VRTherm permite ao usuário inserir novos componentes, caso o componente puro não esteja disponível no banco de dados do pacote. O óleo de soja e o biodiesel foram representados por pseudo-componentes formados pela mistura de AGL, triglicerídeos e éster etílico. As propriedades dos pseudo-componentes foram os propostos por Potrich et al., (2020). Além disso, o mesmo método preditivo para o cálculo das propriedades apresentado por Potrich et al. (2020) foi utilizado para estimar as propriedades do biodiesel. Maiores detalhes dos dados termodinâmicos utilizados estão no item A1 do material suplementar.

3.2.2 Modelo de processo e simulação

A simulação dos dois processos de produção de biodiesel foi realizada no simulador de processo EMSO. Nele, foram incorporadas as equações de viabilidade econômica e análises de ciclo de vida. O EMSO é um simulador de processos, gratuito para ensino e pesquisa acadêmica, que fornece um ambiente para simulação e otimização de problemas de engenharia química. Ele se destaca por ser um simulador orientado a equações, ou seja, não impõe uma ordem específica na resolução do sistema de equações algébricas que representam a simulação estacionária ou algébrico-diferencial, no caso de simulações dinâmicas (HENRIQUE et al., 2018; SOARES; SECCHI, 2004). Na biblioteca de modelos EMSO, vários modelos estão disponíveis com a maioria das operações unitárias e equipamentos típicos de processos industriais. Um diferencial desse *software* em relação aos simuladores sequenciais modulares

comerciais, especialmente interessante para aplicação em pesquisas, é o acesso a modelos padrões pelo usuário, bem como a possibilidade de criar seus próprios modelos, utilizando a linguagem de modelagem orientada a objetos do simulador (HENRIQUE et al., 2018; SOARES; SECCHI, 2004).

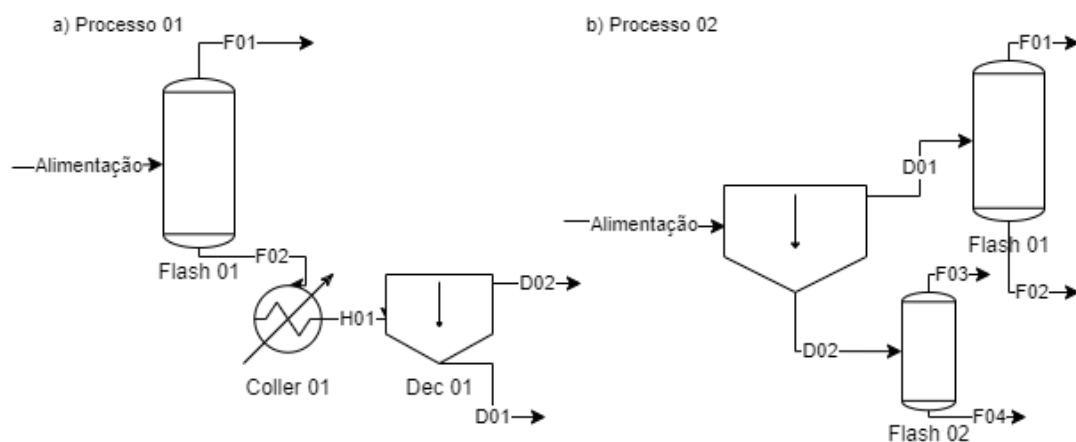
3.2.2.1 Reação de transesterificação

O processo inicia pela reação de transesterificação do óleo de soja catalisada pelo CLEA em um reator de fluxo em vórtice. A simulação da reação é realizada em reator estequiométrico a 40 °C, com excesso de etanol hidratado (razão molar óleo/etanol de 1:6). Nessa etapa são simuladas 2 reações, transesterificação e hidrólise. Ao final das 12h de reação a mistura reacional contém 87,8% (m/m) de biodiesel, 0,27% (m/m) de MAGs, 0,18% (m/m) de DAGs, 0,01% (m/m) de TAGs, 3,8% (m/m) de AGLs, 1% de água, etanol e CLEA (MIRANDA et al., 2020). Em seguida, a enzima é recuperada por meio de uma placa que gera um campo magnético, recolhendo os CLEAs que são lavados com terc-butanol e reutilizados.

3.2.2.2 Avaliação da sequência de etapas para purificação do biodiesel

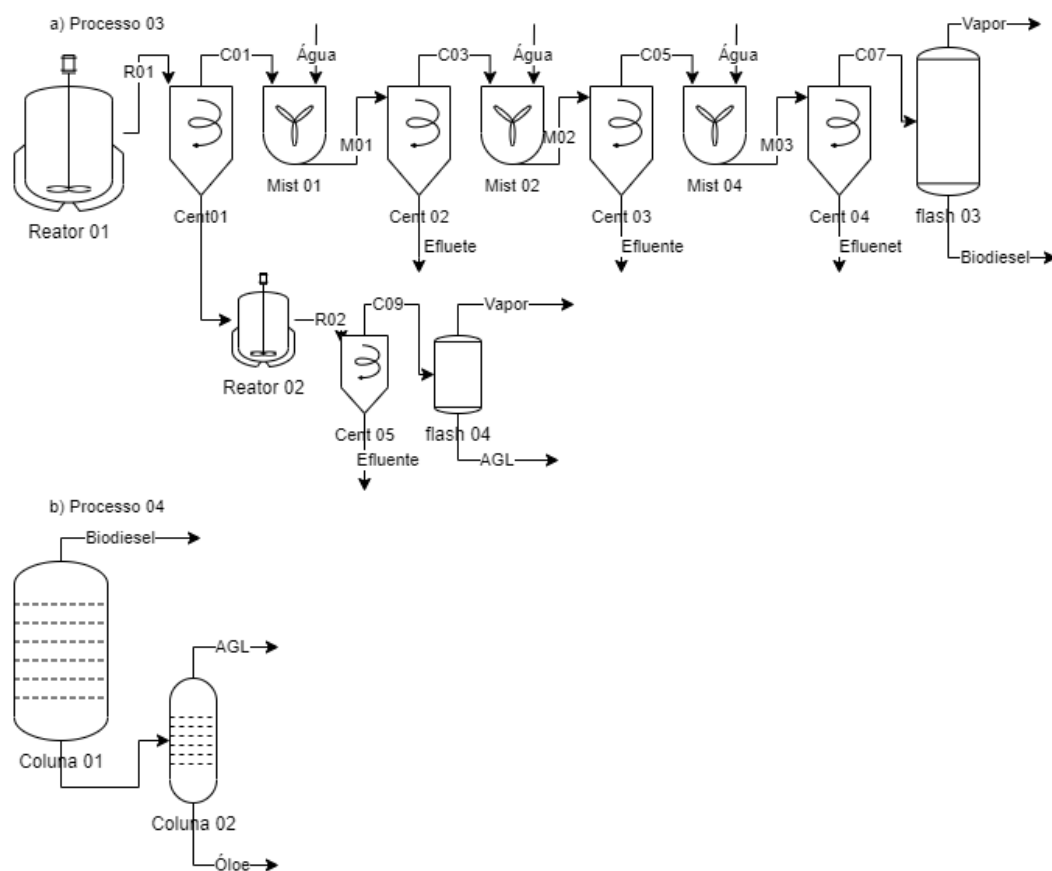
A purificação do biodiesel produzido na transesterificação pode se iniciar tanto pela separação do excesso de álcool, quanto pela remoção do glicerol. Essas duas etapas de separação são seguidas uma após a outra. As duas possibilidades de rota de purificação inicial estão apresentadas na Figura 3.1. No Processo 01, o etanol é removido em um tanque flash (0,75 atm e 120 °C), seguido pela remoção do biodiesel em um decantador por 10 horas a 40 °C. No Processo 02, a decantação ocorre sob as mesmas condições do Processo 01. Após a decantação, o biodiesel é direcionado para o tanque flash 01 (0,7 atm, 120 °C) e o glicerol para o tanque flash 02 (0,7 atm, 130 °C).

Figura 3.1: Diagrama da separação do glicerol e etanol. a) recuperação do etanol seguido da separação do glicerol, b) separação glicerol seguido do etanol.



A segunda etapa da purificação do biodiesel a ser analisada é a remoção do óleo que não reagiu e dos ácidos graxos livres. Muitos trabalhos que estudam a produção de biodiesel por catálise enzimática, realizam sua purificação por destilação a vácuo de biodiesel (AL-ZUHAIR et al., 2011; GEBREMARIAM et al., 2019; SOTOFT et al., 2010) sendo esta uma das estratégias de purificação aplicada neste trabalho. Porém, além desta estratégia, o método de polimento cáustico, aplicado por Miranda et al., (2020) foi estudado. No polimento cáustico, representado pelo Processo 03 (Figura 3.2a), o excesso de AGL formado na reação enzimática reage com o NaOH, formando um sal. Uma solução de NaOH a 4% (m/v) foi adicionada à mistura de biodiesel na proporção de 1,15 equivalentes molares por mol de AGLs residuais, com a neutralização ocorrendo por 1 hora a 60 °C. Em seguida, a mistura é centrifugada. A fase leve (biodiesel) é lavada com água quente (90 °C) na proporção 1:1 (m/m) para retirar o sal formado e quaisquer vestígios de impurezas que permaneçam no biodiesel. São realizadas três lavagens do biodiesel com água quente e depois ele segue para a secagem em um evaporador flash a vácuo (0,55 atm, 110 °C). O AGL removido na forma de sal é neutralizado com ácido clorídrico, formando NaCl e liberando o AGL. Uma solução de ácido clorídrico foi adicionada à mistura de AGLs na proporção de 0,85 equivalentes molares por mol de base residual, com a neutralização ocorrendo por 1 hora a 78 °C. O excesso de água é removido por centrifugação e secagem em um evaporador flash a vácuo (0,75 atm e 106 °C). No Processo 04 (Figura 3.2b), o biodiesel é destilado na primeira coluna, seguido pela separação do AGL na segunda coluna. O óleo não reagido retorna para o reator. Detalhes da coluna modelada estão no material suplementar A-6 e A-9.

Figura 3.2: Diagrama de processo de separação do biodiesel e o AGL. a) separação via neutralização e lavagem a quente. b) separação via destilação.



3.2.2.3 Produção do CLEA

A produção de CLEA a partir da lipase Eversa® Transform 2.0, com a coagregação de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com grupos amino, também foi representada na simulação, conforme descrito por Miranda et al., (2020). Considerou-se que a produção de CLEA é realizada em um anexo da planta de biocombustível. A imobilização de enzimas foi representada por um modelo empírico, que calcula a demanda de reagentes, energia, utilidades e os volumes de equipamentos de processo de acordo com o número de reuso do biocatalisador. As demandas para produção do biocatalisador foram incluídas no cálculo de viabilidade econômica e ambiental. Mais detalhes sobre a produção de CLEA estão na seção de material suplementar item A2.

3.2.3 Meta-Modelo Kriging

Meta-modelos são funções matemáticas relativamente simples que descrevem uma relação (função) entre os dados de entrada e saída de um modelo mais complexo (HUANG;

RAMASWAMY, 2013; PALMER; REALFF, 2002). Portanto, o meta-modelo pode ser definido como um modelo simples que reproduz um modelo complexo (simulação fenomenológica). Neste trabalho, foram utilizados modelos do tipo Kriging universal (Equação 3.1). Nesta equação, $\hat{y}(x)$ é a previsão de Kriging no ponto x , $\mu(x)$ é a resposta do modelo de regressão e $z(x)$ é uma função aleatória estacionária estocástica de média zero (CARPIO et al., 2018; LOPHAVEN; NUELSEN; SONDERGAARD, 2002). O desenvolvimento dos meta-modelo de simulação segue a metodologia de ajuste e validação proposta por Carpio et. al. (2018) com adaptações.

$$\hat{y}(x) = \mu(x) + z(x) \quad (3.1)$$

Os modelos rigorosos de equilíbrio termodinâmico foram transformados em meta-modelos. Um planejamento experimental do tipo Latin Hypercube Sampling foi usado para gerar os dados de entrada do modelo. Após simulação e aquisição de dados, os meta-modelos foram construídos utilizando a ferramenta "DACE" que ajusta e valida modelos de krigagem (LOPHAVEN; NUELSEN; SONDERGAARD, 2002).

Os modelos de equilíbrio termodinâmico, os decantadores e as colunas de destilação, foram simulados no *software* Aspen Plus. A implementação de sistemas de equilíbrio em simuladores modulares sequenciais é mais fácil do que em simuladores orientados a equações como o EMSO (CARPIO, 2019; FURLAN et al., 2012). O modelo de regressão ($\mu(x)$) utilizado foi polinômio de ordem zero para as colunas de destilação e polinômio de primeira ordem para decantador. Todos os meta-modelos usaram um modelo de correlação exponencial para a função aleatória ($z(x)$) (BHOSEKAR; IERAPETRITOU, 2018). Uma vez que os parâmetros do meta-modelo foram determinados no Matlab, eles foram implementados diretamente como modelos no EMSO. Mais informações sobre meta-modelos estão disponíveis no material suplementar item A3.

3.2.4 Análise de viabilidade econômica

O custo da produção do CLEA e do biodiesel foram estimados pelo cálculo de Custos de Equipamentos disponível por Peters et. al (2018) e dados do NREL (laboratório nacional do Departamento de Energia dos Estados Unidos) (DAVIS et al., 2018). São contabilizados a venda do biodiesel, glicerol e AGL. A correção da capacidade do equipamento foi feita por regra de seis décimos, enquanto a correção da data de cotação pelo Índice de Custo de Planta de Engenharia Química (CEPCI, sigla em inglês) (TURTON et al., 2012). Um fator de localização foi utilizado para corrigir o custo dos equipamentos para a implementação de uma

planta no Brasil. A equação 3.2 mostra o cálculo do fator de localização. Foi utilizado um fator de localização para o Brasil de 1,14 e para a costa do golfo no Estados Unidos 1,0 (TOWLER; SINNOTT, 2008).

$$\text{Custo da planta A} = \text{Custo da Planta B} \times \frac{F_{LocA}}{F_{locB}} \quad (3.2)$$

O custo total da planta foi calculado como em Peters et al. (2003). A análise de viabilidade econômica foi baseada no Valor Presente Líquido. A Tabela 3.2 apresenta as principais premissas econômicas estabelecidas para esta análise, e a Tabela 3.3 o custo de dos insumos e produtos do processo. Os dados utilizados nas avaliações realizadas neste trabalho foram para o contexto brasileiro. Mais informações sobre o cálculo do VPL estão no material suplementar item A4.

Tabela 3.2: Principais premissas econômicas assumidas para a análise.

Premissa econômicas	Valor	Referência
Taxa mínima de atratividade (anual)	10%	(LONGATI et al., 2018)
Tempo de operação	25 anos	(LONGATI et al., 2018)
Taxa de imposto (imposto sobre rendimentos e contribuições sociais)	34%	(LONGATI et al., 2018)
Taxa de depreciação (linear, 10 anos)	10%	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Valor residual do planta	Zero	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Taxa de câmbio	4,825 R\$	(CEPEA USP, 2023)
Custo de contingenciamento	5% do custo total da planta	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Capital de giro	10% do CAPEX	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Custos indiretos	32.5% do custo direto total	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Tempo de construção do projeto	2 anos	Assumido
Custo de utilidade fria	4,85 US\$/MW h	Assumido
Custo resfriamento	0,185 US\$/t	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Custo do trabalho operacional	10% de custo operacional	(TURTON et al., 2012)
Custo do trabalho de supervisão	20% do custo do trabalho	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Manutenção	4% do capital fixo total	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Suprimentos operacionais	15% do custo de manutenção	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Custos de laboratório	15% do custo Trabalho Operacional	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Royalties de patentes	1% do custo direto da produção	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Despesas gerais da planta	50% do custo do trabalho operacional e supervisão e manutenção	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Administrativo	15% do custo do trabalho operacional e supervisão	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Pesquisa e desenvolvimento	zero	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)
Distribuição e Marketing	zero	(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)

Tabela 3.3: Preço médio dos últimos cinco anos de produtos e matérias-primas.

Item	Valor	Referência
Água	4,35 US\$/m ³	Comunicação pessoal
Grão de soja	423,30 US\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Bagaço de cana	20,72 US\$/t	Comunicação pessoal
Óleo de soja Refinado	1275,04 US\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Farela de soja	441,03 US\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Lecitina	1054,67 US\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Casca da soja	397,90US\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Hexano	872,41 US\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Etanol anidro	469,4US\$/t	(CEPEA USP, 2023)
Etanol hidratado	510,3US\$/t	(CEPEA USP, 2023)
Glicerol Bruto	318,03U S\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Glicerol	711,41 S\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Ácido graxo livre	1402,10 US\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Biodiesel	1139,38 US\$/t	(ANP, 2023)
Eletricidade	35,63 US\$/t	(CCEE, 2023)
Óleo residual	555,83 US\$/t	Comunicação pessoal
DDOS ^b	633,90 US\$/t	(BOURIAKOVA et al., 2020)
Eversa® Transform 2.0	15000,00 US\$/t	(ANDRADE et al., 2019)
Lipase da mamona	1950,00 US\$/t	Comunicação pessoal
Terc-butanol	1268,25 US\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Hidróxido de sódio (NaOH)	652,94 US\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Ácido clorídrico (HCl)	1883,72 US\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Amido	458,12 US\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Fosfato	2082,87 US\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Glutaraldeído	3457,96 US\$/t	(COMEX STAT, 2023)
Alfa-amilase	6630,66 US\$/t	(COMEX STAT, 2023)

a - O custo do óleo usado inclui o custo da recolha, estipulando-se que as viaturas de recolha de 6 m³ percorram em média 30 km;

b - O preço da ODD como matéria-prima depende do seu teor de tocoferol, com valor mínimo de US\$ 0,63 kg⁻¹ ODD

para 5% em peso de tocoferol e 0,14 kg⁻¹ ODD por percentagem adicional de tocoferol. A taxa assumida foi de 0,1321 US\$/Euro, média dos valores da taxa de câmbio em 2020, ano da publicação de Bouriakova et al., (2020).

3.2.5 Análise do ciclo de vida

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) desenvolvida segue as diretrizes da ISO:14040 (2006) e as instruções da nota técnica do programa RenovaBio (MATSUURA et al., 2018). As equações necessárias para a análise ambiental também foram adicionadas à simulação principal em EMSO. O objetivo da ACV foi comparar os impactos das diferentes rotas operacionais para a produção de biodiesel e determinar qual tem o menor impacto ambiental. Adicionalmente, esta análise permitiu o cálculo da quantidade de CBios gerados para o programa RenovaBio, o

que influencia na viabilidade econômica do processo. A métrica ambiental analisada foi a mudança climática ou Potencial de Aquecimento Global em um horizonte de 100 anos (GWP 100, sigla em inglês), conforme desenvolvido pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, sigla em inglês).

No programa RenovaBio, o escopo da ACV é do berço à roda, portanto, o inventário cobre a fase agrícola referente à produção de matéria-prima, fase industrial, distribuição e queima do combustível. Para a fase agrícola, o inventário referente à produção de soja, assim como o etanol em toda as etapas da sua produção, desde o berço a porta da fábrica, seguiu os mesmos critérios adotados por Potrich et al., (2020), que segue a metodologia do RenovaBio no seu trabalho. Na fase industrial, a análise de inventário de ciclo de vida (AICV) foi baseada nas entradas e saídas da simulação da produção do biocombustível. Na fase de distribuição, foi considerado o deslocamento de 700 km, padrão estabelecido pelo RenovaBio. Alguns ajustes foram feitos na metodologia do RenovaBio, pois na versão atual não havia opção de contabilizar o impacto do uso de enzimas na produção do biocombustível, o que foi realizado nesse estudo. Outra mudança foi a inclusão do AGL como subproduto do processo e consequente alocação de parte das emissões neste produto. Foi realizada uma alocação energética e os valores caloríficos dos componentes estão detalhados no material suplementar A.10.

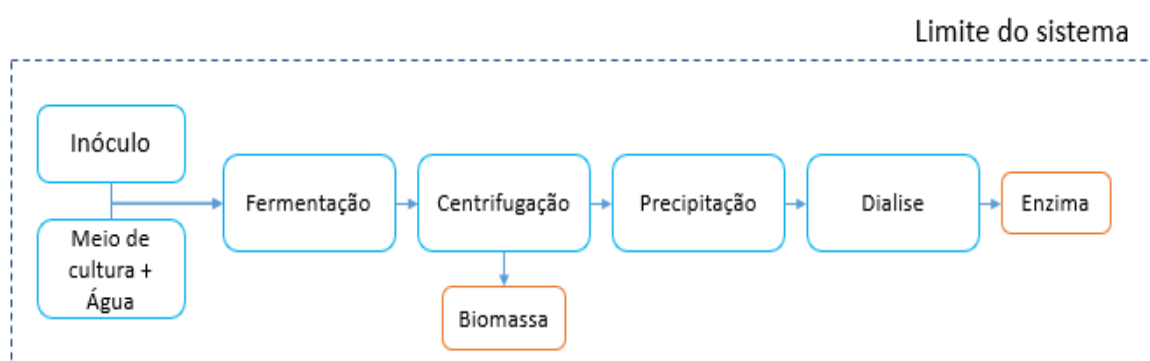
Ao realizar a avaliação de impacto do ciclo de vida (AICV) do biodiesel derivado de óleo residual, assumiu-se que essas fontes de triglicerídeos não contribuem para as emissões de CO₂, semelhante ao bagaço de cana-de-açúcar queimado na caldeira. Esses fluxos de processo foram considerados resíduos, portanto, nenhuma emissão foi alocada a eles, apenas aos produtos principais. No entanto, as emissões de CO₂ associadas à coleta de óleo residual (30 km, 9,72e-5 kg CO_{2eq}/kg de óleo residual) foram consideradas. As emissões da queima do bagaço de cana-de-açúcar foram baseadas no IPCC (2006). O banco de dados do RenovaBio foi utilizado como referência primária para a ACV do biodiesel, exceto para o impacto das enzimas, que foi calculado conforme o item 3.2.5.1. A unidade funcional considerada foi 1 kg de biodiesel.

3.2.5.1 ACV lipase e CLEA

O inventário do ciclo de vida (ICV) para a produção da enzima livre foram baseadas no estudo de Raman; Eng-seng; and Ravindra, (2011), com algumas adaptações. O óleo de palma e a proteína de milho, foram substituídos por óleo e proteína de soja, respectivamente, para adequar o processo ao contexto brasileiro. As etapas de produção da lipase livre são apresentadas na Figura 3.3. Para a construção ICV da etapa de imobilização do CLEA, foram

utilizadas as entradas e saídas do processo descrito no item 3.2.3. Os dados para o cálculo da ACV foram extraídos do banco de dados Ecoinvent 3.3, exceto para a α -amilase e amiloglucosidase, que foram retiradas do Banco de Dados de Inventário do Ciclo de Vida dos EUA (USLCI). A metodologia utilizada foi CML-IA baseline V3.04 / EU25. Mais detalhes sobre as entradas e saídas do cálculo das emissões de CO₂ pelos processos de produção de biocatalisadores estão disponíveis no material suplementar, item A5.

Figura 3.3. Diagrama da produção da lipase.



3.3 Resultados

3.3.1 Análise técnica dos processos de purificação do biodiesel

O biodiesel produzido por catálise enzimática tem menos contaminantes do que o produzido por catálise química. Isso permite a aplicação de estratégias de purificação diferentes das utilizadas na indústria de biodiesel (lavagem de biodiesel) (STOJKOVIĆ et al., 2014). A Tabela 3.4 apresenta os dados das correntes dos dois processos distintos de purificação do biodiesel, usando a nomenclatura das correntes apresentada na Figura 3.1.

A Tabela 3.4 mostra a fração mássica dos componentes presentes nas correntes dos equipamentos representados na Figura 3.1. No processo 01, o flash permite a recuperação parcial do etanol, mas este ainda está presente em pequenas quantidades na corrente F-02, rica em biodiesel e glicerol. Esse etanol será perdido, não sendo recuperado em nenhum estágio posterior, causando uma perda de 26,7 kg/h de etanol ou 0,8% do excesso de etanol da reação. Há também uma perda de glicerol na corrente de vapor de 63,2 kg/h. O glicerol obtido após decantação na corrente D - 02 não atende a pureza exigida para classificá-lo como bidestilado, perdendo valor de venda. No processo 02 ocorre uma perda de etanol, nas correntes F-02 e F-04, próxima à perda observada no processo 01. Somando as duas correntes, tem-se uma vazão de 34,2 kg/h ou 1,2% do excesso de etanol da reação é perdido. O glicerol produzido no

processo 02, atinge a especificação de pureza acima de 96% em massa (BEATRIZ; ARAÚJO; DE LIMA, 2011), mostrando uma vantagem do processo 02.

Tabela 3.4: Fração e fluxo mássico das correntes do processo 01 e 02.

		Alimentação		F - 01		F - 02		H - 01		D - 01		D - 02	
		%	(kg/h)	%	(kg/h)	%	(kg/h)	%	(kg/h)	%	(kg/h)	%	(kg/h)
Processo 01	Água	0.033	808.2	0.208	804.1	0	4.1	0	4.1	0.002	3.4	0	0.7
	Etanol	0.125	3023.3	0.774	2996.7	0.001	26.7	0.001	26.7	0.005	8.2	0.001	18.5
	Glicerol	0.075	1806.8	0.016	63.2	0.086	1743.6	0.086	1744	0.951	1413.4	0.018	330.2
	Óleo de soja	0.018	431.7	0	0	0.021	431.7	0.021	431.7	0.001	1.4	0.023	430.2
	Biodiesel	0.738	1781.4	0	0.2	0.879	1781.4	0.879	1781.4	0.04	59.6	0.946	1775.4
	Ácido graxo	0.01	243.9	0.001	5.3	0.012	238.6	0.012	238.6	0.001	0.8	0.013	237.8

		Alimentação		D - 01		D - 02		F - 01		F - 02		F - 03		F - 04	
		%	(kg/h)	%	(kg/h)	%	(kg/h)	%	(kg/h)	%	(kg/h)	%	(kg/h)	%	(kg/h)
Processo 02	Água	0.033	808.2	0.003	62.8	0.164	745.4	0.065	62.5	0	0.3	0.249	712.2	0.02	33.2
	Etanol	0.125	3023.3	0.047	918.2	0.464	2105.2	0.928	890.9	0.001	27.3	0.734	2098	0.004	6.9
	Glicerol	0.075	1806.8	0.007	139.5	0.367	1667.3	0.004	4.2	0.007	135.2	0.017	48.9	0.962	1619
	Óleo de soja	0.018	431.7	0.022	431.1	0	0.6	0	0	0.023	431.1	0	0	0	0.6
	Biodiesel	0.738	1781.4	0.908	1779.1	0.005	22.9	0	0	0.955	1779.1	0	0	0.014	22.9
	Ácido graxo	0.01	243.9	0.012	243.6	0	0.3	0.002	1.9	0.013	241.7	0	0.1	0	0.2

A demanda de energia e utilidades no processo são apresentadas na Tabela 3.5. O processo 01 possui uma demanda maior de utilidade fria em relação ao processo 02. O principal fator para a maior demanda de utilidade do processo 01 é a necessidade de resfriar a saída do flash antes de iniciar a decantação. Já a demanda de utilidade quente do processo 02 é 8,5% superior ao do processo 01. Porém, como o processo 02 permite a obtenção do glicerol com maior pureza, este foi selecionado como método de separação do biodiesel para as próximas simulações.

Tabela 3.5: Utilidades quentes e frias necessárias para aquecer o Flash e resfriar a mistura a ser decantada e energia para criar vácuo no Flash nos processos 01 e 02.

	Utilidade quente (kW)	Utilidade fria (kW)	Energia (kW)
Processo 01	1917	-2245	284
Processo 02	2080	-1381	282

O processo simula uma grande usina, com produção anual de biodiesel de 136 mil toneladas, 12,9 mil toneladas de glicerol e 7,3 mil toneladas de AGL no processo 03 e 143 mil toneladas de biodiesel, 13,1 mil toneladas de glicerina e 3,4 mil toneladas de AGL no processo 04, a Tabela 3.6 apresenta a capacidade de produção da planta. O biodiesel atende às especificações de comercialização internacional, o ácido graxo produzido tem concentração mássica acima de 95% e glicerol com pureza de 96%.

Tabela 3.6: Principais correntes de matéria-prima e produtos da produção do biodiesel.

		Polimento cáustico	Destilação
Insumo	Óleo(kg/h)	17600,0	17600,0
	Etanol (kg/h)	2826,0	2913,6
	Hidróxido de sódio (NaOH) (kg/h)	169,8	0,0
	Ácido clorídrico (HCl) (kg/h)	117,0	0,0
	Enzima (kg/h)	2193,0	2367,5
	Energia (kW/h)	654,3	598,7
	Utilidade fria (kW/h)	-42687,0	-37730,8
	Utilidade quente (kW/h)	84560,9	34997,9
Produto	Biodiesel (kg/h)	16919,6	17825,1
	Glicerol (kg/h)	1606,5	1637,0
	Ácido graxo (kg/h)	901,7	426,7

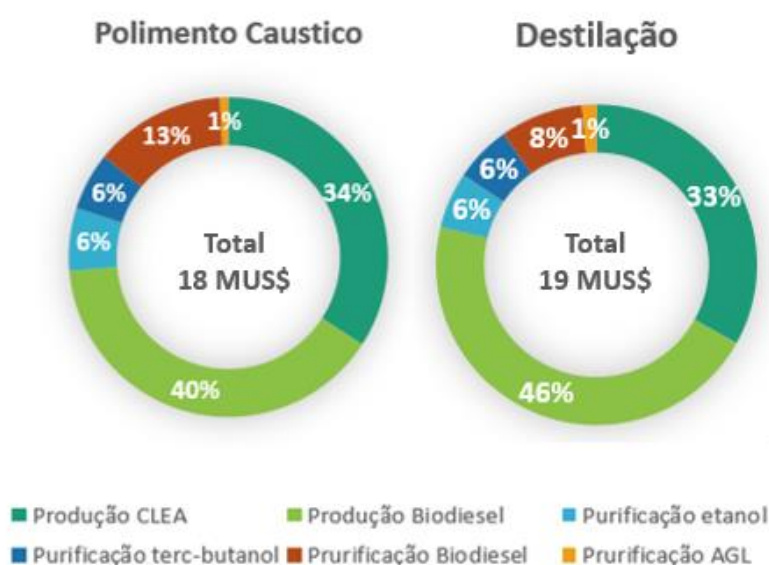
O maior rendimento do processo 04 para a produção de biodiesel e glicerol é devido à recirculação do óleo que não reagiu, além de minimizar as perdas de biodiesel ou ácido graxo. A recirculação do AGL não afeta o pH da reação, pois a quantidade recirculada é pequena e a concentração deste componente fica abaixo de 1% em massa no início da reação. O processo com produção de maior volume de ácido graxo livre é por polimento cáustico (processo 03), pois o óleo que não reagiu na transesterificação é hidrolisado no polimento cáustico. O processo de destilação tem um grande consumo de energia e utilidades frias e o polimento cáustico tem um maior consumo de utilidades quentes.

3.3.2 Análise de viabilidade econômica e ciclo de vida da purificação de biodiesel enzimático

O total para implementação da produção do biodiesel catalisado pelo CLEA é de 37 milhões com a purificação do biodiesel por destilação e 34 milhões de dólares com o polimento cáustico. Nestes valores está incluso o custo do equipamento para a imobilização da enzima na forma de CLEA. Outros estudos estimam um custo de 17 milhões para a produção do biodiesel

via catálise enzimática heterogênea e 21,79 milhões via catálise enzimática homogênea (SOTOFT et al., 2010), 9,47 milhões via catálise heterogênea básica e 27,18 milhões via catálise enzimática heterogênea (GEBREMARIAM et al., 2019) e 13 milhões para catálise básica homogênea (GHOLAMI; POURFAYAZ; SAIFODDIN, 2021). Os valores apresentados foram corrigidos para uma produção de 140 milhões de toneladas por ano e foram atualizados empregando o CEPCI para o ano base deste trabalho. O processo proposto que utiliza a catálise enzimática heterogênea com CLEA tem um custo compatível com outros estudos deste tipo de catálise. Vale ressaltar que no processo apresentado o glicerol tem um alto grau de pureza e há a purificação de um segundo subproduto, o AGL, produto não purificado nos processos comparados.

Figura 3.4: Distribuição dos custos dos equipamentos necessários para cada etapa de produção da planta.



O maior custo das plantas de catálise enzimática se deve ao maior tempo de reação, o que leva à necessidade de aumentar a capacidade do reator, e consequentemente o custo de equipamentos para processar a mesma quantidade de matéria-prima de um processo via catálise química (GEBREMARIAM et al., 2019). Os equipamentos necessários para a produção de biodiesel representam 40% do custo total dos equipamentos na purificação por polimento cáustico e 46% via destilação, conforme mostra a figura 3.4. Pode-se observar que o maior custo de aquisição de equipamentos para purificação do biodiesel é via destilação, a recirculação do óleo que não reagiu aumenta o custo de algumas etapas, pois aumenta o volume

dos equipamentos. As etapas de produção do biodiesel, recuperação do etanol e do terc-butanol são valores muito próximo.

Em relação aos custos operacionais da planta de produção de biodiesel, dados da literatura indicam que o maior custo é o das matérias-primas (APOSTOLAKOU et al., 2009; CHONGKHONG; TONGURAI; CHETPATTANANONDH, 2009; XIA; TANG, 2017), fator acentuado pelo uso de um catalisador de alto custo quando comparado aos catalisadores químicos. O custo do CLEA representa 60,1 % do custo total dos insumos no polimento cáustico e 59,7 % na destilação, como apresentado na tabela 3.7, sendo que a recirculação do óleo que não reagiu aumenta o volume de óleo, logo, aumenta a demanda de enzima. A purificação do biodiesel via destilação apresenta menor consumo de energia, tratamento de efluente e utilidades frias, porém um consumo maior de utilidades quentes e outros custos operacionais. Isso torna o custo da purificação do biodiesel via destilação mais dispendioso se comparado ao polimento cáustico.

Tabela 3.7: Custo estimado de implantação da planta de produção de biodiesel e custos operacionais do processo.

	Polimento Cáustico		Destilação	
Reagentes (MUS\$)	160,92	16,0 %	180,96	16,4 %
Enzima (MUS\$) ^a	605,55	60,1 %	659,41	59,7 %
Utilidade fria (MUS\$)	3,71	0,4 %	3,27	0,3 %
Utilidade quente (MUS\$)	0,61	0,1 %	1,81	0,2 %
Tratamento de efluente (MUS\$)	0,14	0,0 %	0,00	0,0 %
Outros (MUS\$)	237,40	23,5 %	259,88	23,5 %
Total (MUS\$)	1008,33	100,0%	1105,34	100,0%

a-O cálculo do custo da enzima foi considerado os cinco reuso da enzima. Miranda et al., (2020) demonstrou que o CLEA pode ser reutilizada por pelo menos cinco em ciclos de 12 h, mantendo 89,6% de o rendimento do primeiro ciclo.

Ambos processos de produção de biodiesel não apresentam viabilidade econômica, pois têm o valor do VPL negativos, -5523,43 MUS\$ para o polimento cáustico e -6530.87 MUS\$ na destilação. Sendo o polimento cáustico o menos negativo, este apresenta um melhor desempenho econômico. Uma estratégia para reduzir o maior custo da produção e viabilizar o processo é aumentar o número de reuso de enzimas. A fim de atingir a viabilidade econômica o processo de polimento cáustico necessita de 956 reuso do CLEA e na destilação são necessários 1007 reuso.

Ao analisar o ciclo de vida da produção do biodiesel pelos dois processos de separação apresentado na tabela 3.8, o processo de purificação via destilação tem menor emissão de CO₂ equivalente emitido ao final da produção do biodiesel. Isso se deve ao segundo não utilizar

produtos químicos e também não empregar grande volume de água (lavagem), ocasionando o posterior tratamento do efluente. Após a alocação e contabilização da emissão pelo transporte e queima do combustível, há uma redução na diferença entre as emissões, mas o biodiesel produzido via destilação continua a ter menor impacto ambiental.

Tabela 3.8: GWP100 da produção de biodiesel catalisado por CLEA e purificação via destilação e polimento cáustico. A unidade funcional é de emissão equivalente de CO₂ por kg de biodiesel.

Descrição	Unidade	Polimento Caustico		Destilação	
		Entrada Unidade/ kg Biodiesel	g CO ₂ eq.	Entrada Unidade/ kg Biodiesel	g CO ₂ eq.
Entrada					
Óleo de soja	kg	1,037	470,000	0,984	446,124
Etanol	kg	0,167	80,009	0,163	78,321
Água	kg	4,935	43,428	2,419	21,289
Enzima	kg	0,130	465,427	0,133	476,935
HCl	kg	0,007	5,027	0,000	0,000
NaOH	kg	0,010	5,142	0,000	0,000
Água de resfriamento	kg	1,500	0,037	4,669	0,116
Total	kg		1069,07		1022,78
Alocação Energética					
Glicerol	kg	0,095	53,417	0,092	964,188
Ácido graxo livre	kg	0,053	39,983	0,024	38,069
Biodiesel	kg	1,000	979,289	1,000	23,621
Biodiesel depois do transporte de queima	kg	1,000	1018,904	1,000	1003,803
	MJ	1,000	27,031	1,000	26,630
Nota de eficiência energético-ambiental			59	60	
CBio anual			332343102	352489252	

Cavalett; Ortega, (2010) encontrou 860 g eq. CO₂/L de biodiesel, ou 977 g eq. CO₂/kg de biodiesel metílico (considerando uma densidade de biodiesel de 0,88 kg/L). O etílico biodiesel produzido pela catalise utilizando CLEA apresentou maiores emissões comparada a catalise alcalina homogênea. O grande número de componentes utilizados na produção do CLEA e o número baixo de reuso do catalisador aumenta sua pegada de carbono.

Na busca da implementação de uma economia de baixo carbono, a utilização da técnica de polimento cáustico não é viável, apesar do melhor desempenho econômico. O polimento cáustico trás maiores emissões de gases causadores do efeito estufa, além de se perder os benefícios dos processos de separação mais simples decorrente do uso da enzima, principalmente se for utilizado a técnica *one-pot*, estratégia que adiciona a base no mesmo

reator que realizou a transesterificação via catálise enzimática, onde ainda há a presença do glicerol (NIELSEN ET AL., 2016). O sabão formado com a base adicionada, pode dificultar que as gotículas de glicerol atinjam o tamanho necessário para uma separação efetiva do biodiesel (WANG et al., 2009). Por atuar como surfactante na fase do biodiesel, o sabão diminui a tensão superficial nas gotículas, o que leva ao aumento da permeabilidade geral do glicerol na fase éster (WANG et al., 2009). Na interface entre o biodiesel bruto e a fase glicerol é facilmente formada uma emulsão, principalmente na presença de água. Essa emulsão pode levar a perda de produto, reduzindo o rendimento do processo. (STOJKOVIĆ et al., 2014). Por outro lado, a destilação além de ser menos poluente, consegue assim como o polimento cáustico evitar a perda da matéria-prima que não reagiu completamente e garantir o atendimento dos requisitos qualidade do biodiesel.

3.4 Conclusão

A pesquisa do processo de produção dos biocombustíveis é essencial para possibilitar a substituição da matriz energética por energia renováveis. Na busca por aprimorar a purificação do biodiesel etílico catalisado por enzima foram analisadas duas estratégias de purificação do biodiesel, o polimento cáustico e a destilação do biodiesel enzimático. Ambos os processos não apresentaram viabilidade econômica ao utilizar a CLEA, é necessário aumentar o número de reuso em 950 e 1007 vezes, para destilação e polimento cáustico respectivamente, ou aumentar a atividade específica do biocatalisador. A separação do biodiesel produzido por rota enzimática, devido à ausência de sabão e outros contaminantes, permite o uso de diferentes tecnologias, como a destilação, que mostrou ter menor emissão de gases do efeito estufa. Assim, a destilação do biodiesel é mais interessante quando o foco da produção é o desenvolvimento de processos de menor impacto ambiental.

CAPÍTULO 4 – PANORAMA DAS TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO SOB UMA PERSPECTIVA AMBIENTALMENTE REFERENCIADA

Resumo

O biodiesel desempenha um papel importante na transição para uma economia de baixo carbono, sendo que a catalise enzimática do biodiesel etílico demonstra ser um biocombustível de menor impacto ambiental. No entanto, o desempenho econômico desses processos ainda é um gargalo. Neste contexto, avaliou-se o desempenho técnico-econômico-ambiental de diferentes opções de produção de biodiesel etílico via catálise enzimática, variadas matérias-primas e a integração da planta industrial de biodiesel com uma biorrefinaria de óleo de soja. Os cenários estudados incluíram: transesterificação de óleo refinado de soja pela lipase Eversa® Transform 2.0 (ET) livre e imobilizada, com o reuso da enzima em ambas configurações; hidroesterificação do Desodorizado do Destilado do Óleo de Soja (DDOS) pela lipase da mamona e ET. E dois outros cenários foram utilizados para aprimorar a análise: a catálise alcalina química do óleo refinado de soja, como referência de alta pegada ambiental; e transesterificação do óleo de fritura por ET, como referência de baixo impacto ambiental. O Valor Presente Líquido (VPL) e Taxa Interna de Retorno (TIR) foram escolhidos como métricas econômicas, e o Potencial de Aquecimento Global (GWP) como métrica ambiental. Os resultados mostram que a enzima livre teve melhor desempenho econômico do que a imobilizada, sendo que esta última apresentou VPL negativo. No entanto, a catálise homogênea alcalina ainda apresenta um VPL 4,5 vezes maior que a melhor opção da enzima livre com 7 reuso. O óleo de fritura catalisada pela enzima livre e 7 reuso apresentou o maior TIR (38%) e o menor GWP (4,05 CO₂eq /kg), tendo o melhor desempenho econômico e ambiental de todos os cenários. A análise do ciclo de vida mostra que os catalisadores enzimáticos produzem um biodiesel com impacto 3% menor, mas dados sobre as emissões associadas à lipase ainda precisam ser mais investigados. Dependendo da enzima e do número de reuso a catálise química apresenta uma emissão de CO₂ inferior a catálise enzimática.

4.1 Introdução

As mudanças climáticas de origem antropogênicas estão causando efeitos perigosos e generalizados na natureza, e afetando a vida de bilhões de pessoas em todo o mundo. Estima-se que as consequências do aquecimento global se intensifiquem nos próximos anos, caso as emissões de CO₂ não sejam reduzidas drasticamente (IPCC, 2022). Logo, diminuir as emissões de CO₂ do setor de transporte é essencial para uma economia de baixo carbono, visto que este é o setor mais dependente de combustíveis fósseis e é responsável por 37% das emissões de CO₂ dos setores de uso final (IEA, 2023). Políticas de incentivo ao uso de biocombustíveis estão sendo implementadas por diversos países, como o *Renewable Fuel Standard* (RFS) nos Estados Unidos, *Low Carbon Fuel Standard* (LCFS) na Califórnia, a *Renewable Energy Directive* (RED) na União Européia, o *RenovaBio* no Brasil, entre outros (ROITMAN, 2019).

O Renovabio estimula a descarbonização da matriz de transporte por meio do aumento do uso de biocombustíveis, principalmente bioetanol e biodiesel (LEI No 13.576, 2017). Regulamenta a emissão de CBIOs (Créditos de Descarbonização), ativo financeiro negociável em bolsa, com base na nota de eficiência energética. O cálculo da nota de eficiência energética é efetuado pela Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) da unidade de produção, acompanhando o impacto do potencial de aquecimento global (GWP) da produção dos combustíveis desde o berço até à roda, ou seja, desde a produção da matéria-prima até seu uso final (MATSUURA et al., 2018).

A transesterificação de óleos vegetais com metanol ou etanol usando catálise alcalina (NaOH/KOH) é a rota mais comum para a produção industrial de biodiesel (STOJKOVIĆ et al., 2014). No entanto, estudos de ACV indicaram um menor potencialmente de emissão de gases do efeito estufa quando usado catálise enzimática em comparação com catálise alcalina homogênea (FERNANDEZ; LIU; ZHAO, 2017; RAMAN; TING; POGAKU, 2011; SANTOS DE MELLO et al., 2017). A catálise enzimática permite aplicar processos de purificação mais simples, pois há menos contaminantes a serem removidos no final da reação. Isso se deve à alta seletividade das enzimas, o que evita reações paralelas (CAVALCANTE et al., 2021). Além disso, a purificação do glicerol requer menos etapas para atingir uma alta pureza desse subproduto, fator que também contribui para a redução dos custos de purificação (VELJKOVIĆ; BANKOVIĆ-ILIĆ; STAMENKOVIĆ, 2015). No entanto, o biodiesel enzimático tem um custo de fabricação mais elevado em comparação com o biodiesel via catálise alcalina (GEBREMARIAM et al., 2019; JEGANNATHAN & NIELSEN, 2013; KARMEE et al., 2015). A principal causa deste maior custo de produção é o preço da enzima, além do maior tempo de reação necessário para atingir altas conversões (AL-ZUHAIR et al., 2011; JEGANNATHAN et al., 2011; KARMEE et al., 2015; TAHER et al., 2020).

Ciente das dificuldades de viabilizar a produção de biodiesel via catálise enzimática, novas estratégias estão sendo estudadas para viabilizar sua produção: a utilização de enzimas livres, que possuem preço inferior às imobilizadas (BHATT et al., 2022; COPPINI et al., 2019; MONTEIRO et al., 2021); reutilização da enzima, livre e imobilizada (CHAPMAN; ISMAIL; DINU, 2018); uso de enzimas vegetais ou técnicas de imobilização de menor custo (AMARAL-FONSECA et al., 2018; ARANA-PEÑA; LOKHA; FERNÁNDEZ-LAFUENTE, 2018; FERNANDEZ-LAFUENTE, 2017); uso de matérias-primas de menor custo, como óleo residual de fritura ou DDOS, um subproduto da produção de óleo de soja (MOAZENI; CHEN; ZHANG, 2019; VIEIRA et al., 2021).

Outra estratégia para aumentar a viabilidade econômica da produção de biodiesel é sua integração a uma biorrefinaria. Barreiros et al., (2020) estudaram a integração da extração e refino do óleo de soja com a produção de biodiesel metílico por catálise homogênea alcalina, e a planta apresentou um VPL positivo. Além disso, o lucro pode ser aumentado pela comercialização de subprodutos. Granjo et. al, (2017) integrou a produção convencional de biodiesel a uma biorrefinaria de soja e observou uma redução de 18% nos custos de produção de biodiesel em comparação com o processo autônomo.

Este capítulo reporta a análise técnico-econômica-ambiental de cinco rotas diferentes de produção do biodiesel etílico. Três cenários foram baseados na transesterificação de óleo de soja refinado usando diferentes catalisadores (NaOH, enzima livre – ET, e CLEAs de ET). Nos dois processos que utilizam enzima ela foi reutilizada, em ambas configurações, tanto livre quanto imobilizada, a rota alcalina foi utilizada como um caso base de alto impacto ambiental. Um cenário foi adicionado à biorrefinaria que produz biodiesel via catálise alcalina: a produção de biodiesel via hidroesterificação do DDOS, usando a lipase de mamona na reação de hidrólise e a ET na esterificação dos ácidos graxos. O último cenário, encarado como caso base de baixo impacto ambiental, foi a transesterificação de resíduos de óleo de fritura, também catalisada pela lipase ET e com reuso da enzima, em unidade industrial autônoma.

4.2. Metodologia

4.2.1 Simulador de processos

O processo de extração da soja e produção de biodiesel foram simulados no simulador de processo EMSO®. O EMSO é um *software*, gratuito para uso acadêmico, que fornece um ambiente para simulação e otimização de problemas de engenharia química. É um simulador orientado a equações, ou seja, não impõe uma ordem específica na resolução do sistema de equações algébricas, diferenciais ou algébrico-diferenciais (SOARES; SECCHI, 2003). As equações para análise de viabilidade econômica e ciclo de vida foram incluídas nos modelos.

4.2.2 Propriedades termodinâmicas

Os cálculos termodinâmicos foram realizados pelo pacote VRTherm, incluído no EMSO (SOARES; SECCHI, 2003). O VRTherm permite ao usuário inserir novos componentes no banco de dados de pacotes. O óleo de soja, biodiesel e Ácido graxo Livre (AGL) foi representado por pseudocomponentes formados por uma mistura de triglicerídeo, ácidos graxos e ésteres relatados por Potrich et al., (2020). As fases de vapor foram assumidas como gás ideal

e as fases líquidas não ideais seguiram o modelo NRTL. Maiores detalhes estão no item A1 do material suplementar.

4.2.3 Modelagem do processo

4.2.3.1 Tecnologias para a produção de biodiesel

Cinco estratégias de produção de biodiesel foram modeladas: quatro simulações de produção de biodiesel integrada a uma biorrefinaria de soja e uma de produção autônoma. A biorrefinaria de soja foi estabelecida através da integração da extração de óleo refinado com a produção de biodiesel. Um sistema de cogeração, alimentado com bagaço de cana-de-açúcar, fornecia energia elétrica e vapor, com custo da biomassa de 0,021 US\$/kg. O bagaço de cana-de-açúcar foi considerado como combustível de caldeira devido à proximidade de usinas de óleo de soja e sucroalcooleiras no Brasil, em especial no estado de São Paulo. Isso também prevê uma possível integração das duas usinas em uma única biorrefinaria, produzindo etanol, açúcar, óleo refinado, biodiesel, entre outros produtos. Mais detalhes do sistema de cogeração estão disponíveis no item A7 do material suplementar. A simulação da extração do óleo de soja utilizando hexano como solvente foi baseada em Potrich et al., (2020). As diferentes tecnologias de produção de biocombustíveis estudadas são apresentadas na Tabela 4.1. Os cenários RTA, RTL e RTI utilizam óleo refinado, extraído na biorrefinaria. O cenário DEE produz biodiesel a partir de óleo refinado e DDOS. Por fim, o cenário RTE produz o biocombustível a partir de óleo de fritura usado em uma instalação autônoma. A produção de biodiesel em todos os cenários foi realizada em bateladas em paralelo. Desta forma, uma alimentação contínua foi fornecida para a seção a jusante do processo.

Tabela 4.1: Diferentes cenários de produção do biodiesel.

Cenário	Processo
RTA	Produção de biodiesel a partir de óleo de soja Refinado via Transesterificação Alcalina homogênea
RTL	Produção de biodiesel a partir de óleo de soja Refinado via Transesterificação via enzima Livre
RTI	Produção de biodiesel a partir de óleo de soja Refinado via Transesterificação via enzima Imobilizada
DEE	Produção de biodiesel a partir do Desodorizado do Destilado do Óleo de Soja via hidroEsterificação Enzimática
RTE	Produção de biodiesel a partir de óleo Residual de fritura via Transesterificação via Enzima Livre

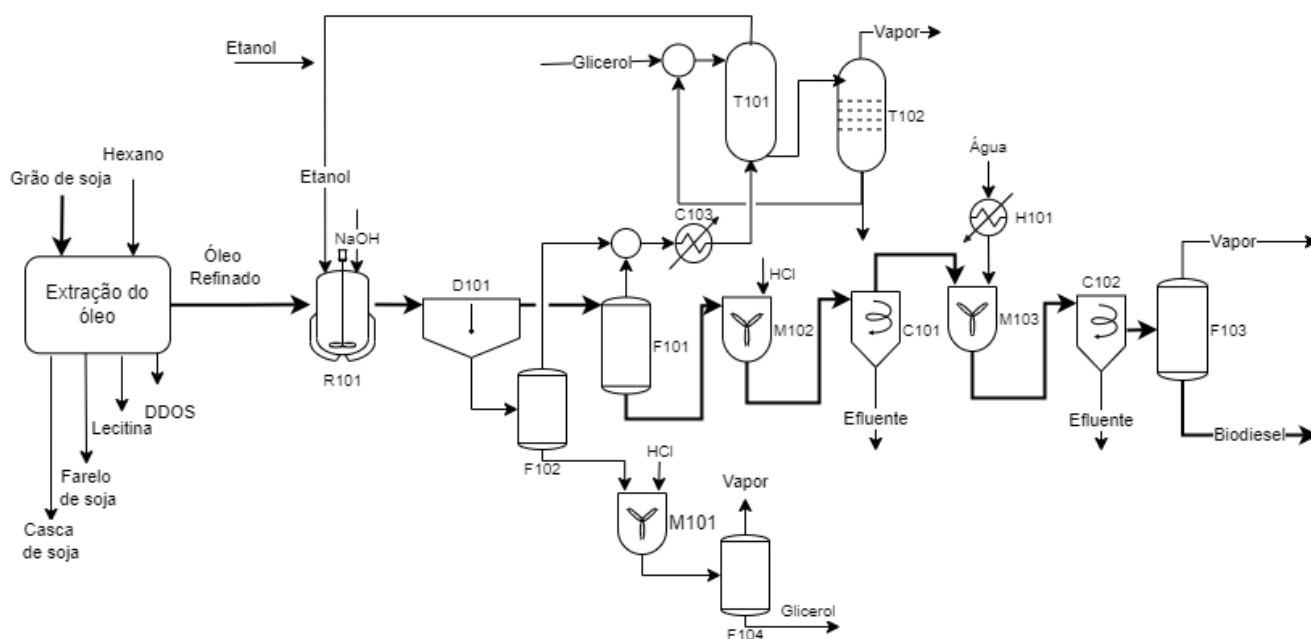
4.2.3.1.1 Cenário RTA

Este processo foi baseado na transesterificação de óleo de soja refinado com etanol anidro usando catálise alcalina. Essa tecnologia é amplamente utilizada na indústria de biodiesel e é o caso base para comparação com outras tecnologias no estudo.

No processo de produção de biodiesel, a reação ocorreu em um reator em batelada (R101, Figura 4.1), onde foi simulada a transesterificação do óleo refinado com etanol anidro (razão molar óleo/etanol de 1:6), utilizando NaOH como catalisador (razão em massa óleo/NaOH de 1:0,008) a 60 °C e 1 atm por 1 hora (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Após a reação, a mistura resultante foi transferida para um decantador (D101), onde duas fases se formaram durante 10 horas de decantação: uma fase rica em glicerol e uma fase rica em biodiesel. Ambas as fases foram então direcionadas para tanques flash para recuperação de etanol, F101 (0,75 atm e 130 °C) e F102 (0,2 atm e 117 °C), respectivamente. O etanol foi recuperado da mistura, resfriado para um estado líquido saturado (C103) e enviado para uma coluna de destilação extrativa (T101).

Na coluna de destilação extrativa, o glicerol foi separado e reciclado, enquanto o etanol foi purificado para reaproveitamento no processo. O glicerol utilizado na coluna de destilação extrativa foi produzido dentro da própria biorrefinaria, é direcionado 10% da produção do glicerol para a purificação do etanol. Antes de sua aplicação na purificação de etanol, esse glicerol passa por um processo de purificação na coluna de separação de água e glicerol T102. Este fluxo de processo não está representado no fluxograma. Após o processo de neutralização do biodiesel, uma centrífuga (C101) foi utilizada para remover qualquer resíduo de água do biodiesel. O biodiesel foi então submetido a duas lavagens com água quente a 90°C (M103) para eliminar quaisquer vestígios de glicerol, álcool, ácido, base ou sabão que ainda pudessem estar presentes. Após as etapas de lavagem, o excesso de água foi removido utilizando uma centrífuga (C102), e o biodiesel foi posteriormente seco em um evaporador flash a 117°C e 0,2 atm (F103). Da mesma forma, o glicerol também foi neutralizado e qualquer excesso de água foi removido em um evaporador flash a 122°C e 0,65 atm (F104) para obter um produto de glicerol louro. Os efluentes do processo são tratados antes do descarte.

Figura 4.1: Produção do biodiesel via transesterificação a partir de catálise alcalina homogênea de óleo refinado, em uma biorrefinaria de soja.

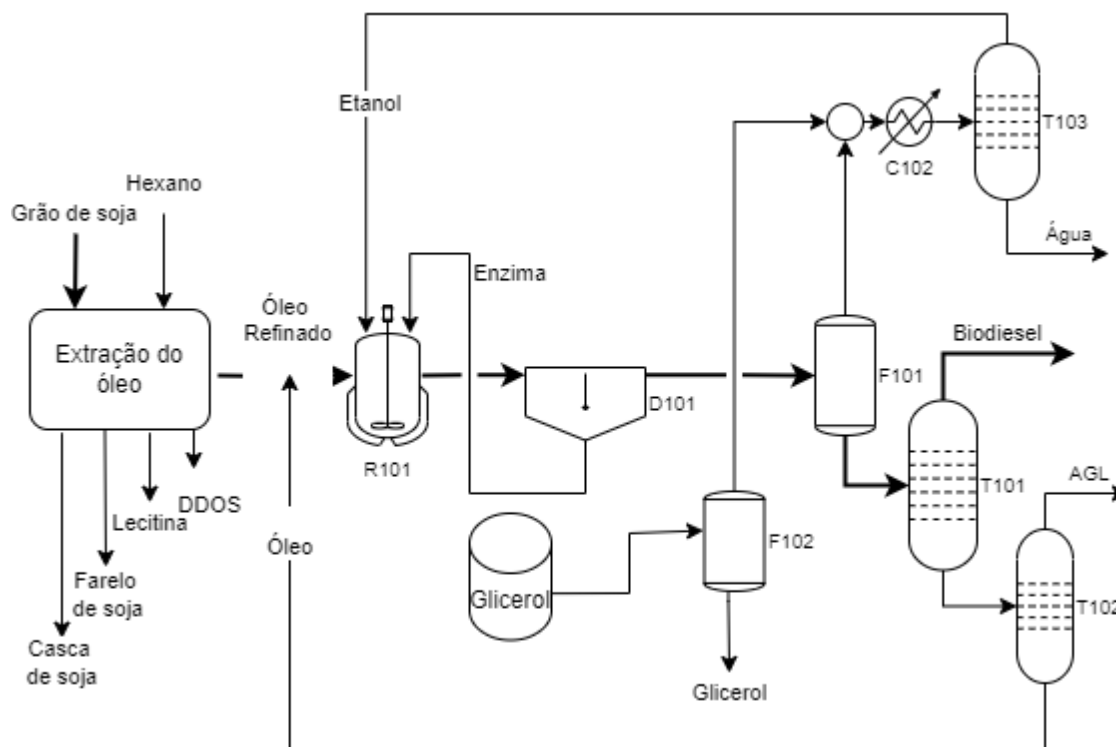


4.2.3.1.2 Cenário RTL

A produção de biodiesel a partir de óleo de soja refinado via transesterificação enzimática livre com ET foi processada em reator batelada (R101, Figura 4.2), a 40 °C, com excesso de etanol hidratado (relação molar óleo/etanol de 1:6) e carga enzimática de 5,5% da massa de óleo. Nesta etapa foram simuladas duas reações, transesterificação e hidrólise do óleo de soja, e a reação decorreu por 12 horas. As condições e conversões foram retiradas dos dados experimentais em Miranda et al., (2020). A reação de enzima livre foi influenciada pela concentração de água na mistura reacional, apresentando melhor desempenho a 6,5% (m/m) de água (MIRANDA et al., 2020). Após a reação, a saída do reator foi enviado para o decantador (D101). A fase rica em biodiesel foi enviada para tanques flash (F101, operado a 130 °C e 0,75 atm) para recuperação do etanol. O etanol recuperado foi resfriado até líquido saturado, direcionado para uma coluna de destilação (T103) e reciclado. O biodiesel também foi enviado para uma coluna de destilação (T101). O fundo da coluna de purificação de biodiesel foi alimentado a uma segunda coluna que separa os ácidos graxos livres. A parte inferior da segunda coluna retorna ao reator, com a maior parte do óleo que não reagiu. A fase de glicerol retorna ao reator, possibilitando o reaproveitamento da enzima. A enzima ET demonstrou que pode ser utilizada até 3 vezes sem perda significativa de atividade (>70% rendimento de Biodiesel na etanolise do Óleo de Semente de *Semen Abutili* (OSSA)) (SUN; GUO; CHEN,

2021). Por se tratar de um estudo teórico, considerou-se o reaproveitamento da enzima livre para o processo de produção de biodiesel. Ao final do sétimo lote, o glicerol é armazenado e enviado para um tanque flash (F102, operado a 122 °C e 0,65 atm) para recuperação de etanol, garantindo uma alimentação contínua para a seção posterior do processo.

Figura 4.2: Produção de biodiesel via transesterificação de óleo refinado utilizando lipase Eversa® Transform 2.0 livre, em uma biorrefinaria de soja.

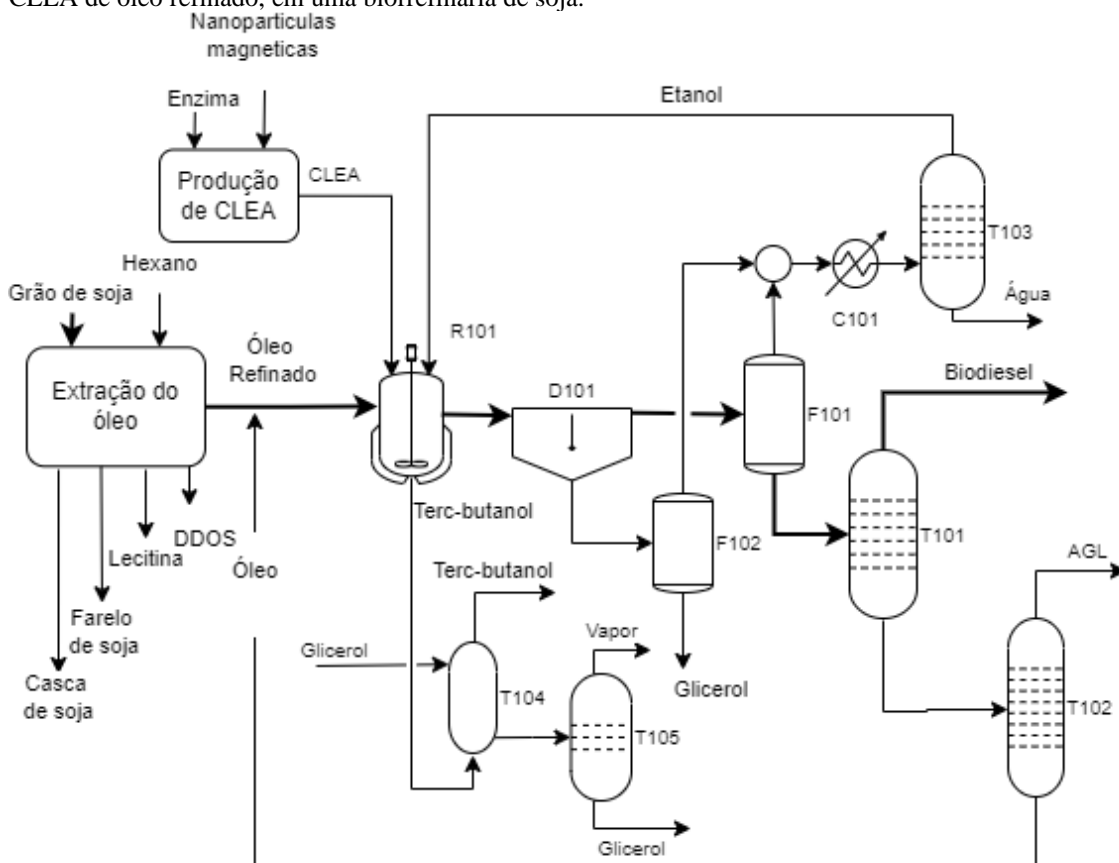


4.2.3.1.3 Cenário RTI

A transesterificação do óleo de soja refinado com a enzima ET na forma de CLEAs foi processada (R101, Figura 4.3) a 40 °C e 1 atm, utilizando excesso de etanol hidratado (proporção molar óleo/etanol de 1: 6) e carga enzimática de 11,2% em peso de óleo (MIRANDA et al., 2020). Após a reação, foi aplicado um campo magnético para reter o catalisador CLEA no reator, enquanto a mistura reacional era transferida para o decantador (D101). O CLEA retido foi lavado com terc-butanol à temperatura ambiente e permaneceu no reator (R101) para posterior reutilização. A enzima foi reutilizada cinco vezes neste estudo (MIRANDA et al., 2020). A purificação do biodiesel segue o mesmo processo descrito na seção 4.2.3.1.2, com a exceção de que todo o glicerol foi direcionado para o flash (F102, 122 °C e 0,65 atm) ao invés de retornar ao reator. O terc-butanol e o etanol utilizados na reação de

transesterificação e na produção dos CLEAs foram coletados, purificados através de colunas de destilação (etanol T103, terc-butanol T104 e T105) e reciclados.

Figura 4.3: Produção do biodiesel via transesterificação a partir da Eversa® Transform 2.0 na forma de catálise CLEA de óleo refinado, em uma biorrefinaria de soja.

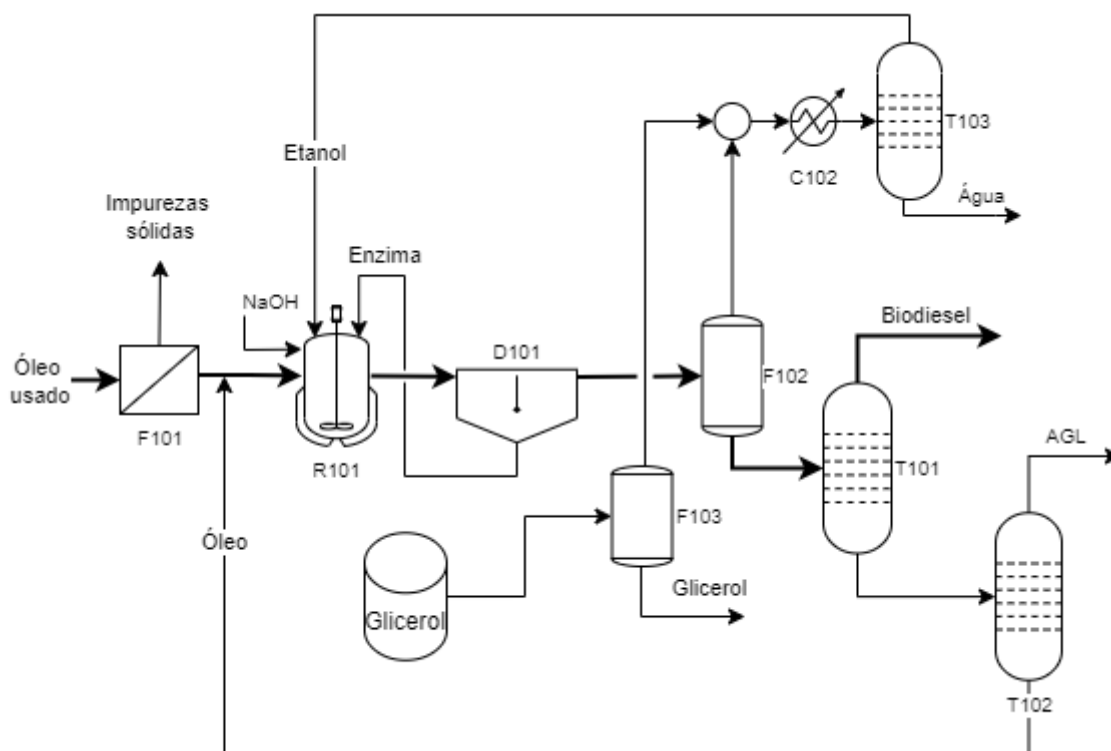


4.2.3.1.4 Cenário DEE

No cenário DEE, além da produção de biodiesel por catálise alcalina, como no cenário RTA, o DDOS produzido na extração do refino do óleo de soja foi convertido em biodiesel. A representação do processo é apresentada na Figura 4.4. O DDOS foi hidrolisado a 40 °C (R101), agitação de 1000 rpm com impulsor de duas pás, a cinética da reação de hidrólise usando lipase ácida de mamona foi descrita por Corradini et al., (2019). Os ácidos graxos livres foram separados por centrifugação (C101) e encaminhados para esterificação (R102). O glicerol produzido na hidrólise foi removido junto com o excesso de água em uma centrífuga e seco em uma sequência de dois evaporadores flash (F102 e F103, operados a 98 °C e 0,21 atm, e 155 °C e 0,2 atm, respectivamente). As condições de esterificação foram baseadas nos dados relatados em Viera et al., (2021): 30 °C, com razão molar de 1:2,8 (óleo/etanol) e concentração de enzima de 8,36 (% em massa), o material suplementar item A8 contém a descrição da

Em outro estudo, Sun et al., (2021) produziram biodiesel etílico a partir do óleo bruto de semente de Semen Abutili (SASO), que compartilha características semelhantes com o óleo usado, como um óleo ácido. O processo de transesterificação foi conduzido a 37°C, com proporção molar de etanol de 1:7 (óleo/etanol), teor de enzima de 6% (em peso) e fração mássica de água de 20%. A duração da reação foi de 11 horas, resultando em rendimento de biodiesel de 94%. Estas referências (SUN et al., 2021) fornecem informações sobre o desempenho potencial e as condições para a transesterificação de óleo usado com etanol, levando em consideração a natureza do óleo e os efeitos de diferentes parâmetros de reação. As condições reacionais do estudo de Sun et al., (2021) foram utilizadas neste estudo, neste cenário também a enzima é reutilizada 7 vezes antes de ser descartada.

Figura 4.5: Produção do biodiesel via transesterificação de óleo residual catalisada por ET.



4.2.3.2 Extração do óleo de soja

A simulação de extração de óleo foi baseada em Potrich et al. (2020). Os autores realizaram uma análise de viabilidade técnico-econômica-ambiental para solventes de extração (hexano, etanol anidro e etanol hidratado). Embora o hexano seja um solvente petroquímico, o impacto do extrator tem a menor influência nas emissões de CO₂. As etapas de transporte e cultivo são as de maior impacto. A diferença entre os impactos do GWP dos processos a base

de hexano e etanol foi de 10% (POTRICH et al., 2020). No estudo de Potrich não é considerada a comercialização do DDOS, mas com o processo de refino do óleo de soja, o DDOS é produzido no processo de desodorização e corresponde a 0,10 a 0,15% da produção de óleo (HAULY et al., 2000). Em todos os cenários da biorrefinaria, sua comercialização é contabilizada. Além disso, a extração com hexano apresenta melhor desempenho econômico. Portanto, o processo de extração convencional com hexano foi selecionado para integração na biorrefinaria. Informações detalhadas sobre o processo podem ser encontradas em Potrich et al., (2020).

4.2.3.3 Produção de CLEA

A produção de CLEA a partir de ET, com a coagregação de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com grupos amino, também foi representada na simulação do cenário RTI, conforme descrito por Miranda et al., (2020). A produção de CLEA está anexa à biorrefinaria. Foram estimadas a demanda de reagentes, energia, utilidades para imobilização da enzima e os volumes de equipamentos de processo, de acordo com o número de reuso do biocatalisador. A produção do biocatalisador foi incluída na análise de viabilidade econômica e ambiental. Mais detalhes sobre a produção de CLEA estão na seção de material suplementar item A2.

4.2.4 Meta-modelo Kriging

A criação dos meta-modelos foi baseada na metodologia apresentada na seção 3.2.3, utilizando como equação modelos Kriging universais. Como entrada dos meta-modelos da extração do óleo de soja foram selecionadas variáveis do processo que podem ser controladas, como a temperatura de trabalho de alguns equipamentos. Os equipamentos que exigem maior rigor no cálculo de equilíbrio termodinâmico, os decantadores e as colunas de destilação, foram simulados no software Aspen Plus. A implementação de sistemas de equilíbrio em simuladores modulares sequenciais é mais fácil do que em simuladores orientados a equações como o EMSO (CARPIO, 2019; FURLAN et al., 2012). Detalhes operacionais desses equipamentos estão disponíveis nos itens A6 e A9 do material suplementar.

4.2.5 Análise de viabilidade econômica

As premissas econômicas para o cálculo do custo de capital (CAPEX) dos cinco cenários estão apresentadas no capítulo 3 item 3.2.4, assim como valores dos insumos e produtos. O custo de produção do biodiesel segue as premissas econômicas já citadas. Para os custos operacionais da extração de óleo usou-se as mesmas adotadas na simulação original da extração,

apresentados na Tabela 4.2 (POTRICH et al., 2020). A métrica da análise de viabilidade econômica foi o valor presente líquido e a taxa de retorno interno. A taxa interna de retorno corresponde a taxa mínima de atratividade que resultaria em um valor presente líquido (VPL) igual a zero. Detalhes para o cálculo do VPL estão descritos no material suplementar item A4.

Tabela 4.2: Custo variável da extração e refino do óleo de soja. Fonte: Potrich et al. (2020).

	Preparação, extração e recuperação do solvente	Degomagem e refino do óleo
Mão de obra	US\$ 2,2733/t de soja processada	US\$ 1,6947/t de óleo refinado
Manutenção e serviço	US\$ 2,7147/t de soja processada	US\$ 2,2681/t de óleo refinado
Utilidades Frias	US\$ 0,0014/t de soja processada	US\$ 0,0857/t de óleo refinado
Outros custos	US\$ 0,3053/t de soja processada	US\$ 4,5591/t de óleo refinado

4.2.6 Análise do ciclo de vida

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) desenvolvida seguiu as orientações da ISO: 14040 (2006) e as instruções da nota técnica do programa RenovaBio (MATSUURA et al., 2018). As equações necessárias para análise ambiental também foram adicionadas à simulação principal em EMSO. O objetivo da ACV foi comparar os impactos das diferentes rotas operacionais para a produção de biodiesel. Além disso, essa análise permite calcular a quantidade de CBios (Créditos de Descarbonização) gerados dentro do programa RenovaBio, o que influencia na viabilidade econômica do processo. A métrica ambiental foi o Potencial de Aquecimento Global em um horizonte de 100 anos - GWP 100, conforme definido pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) (IPCC, 2014). A metodologia geral seguiu o RenovaCalc (MATSUURA et al., 2018), que considerou os limites do escopo como berço à roda, metodologia de atribuição, alocação baseada em energia e fatores de caracterização baseados no EcoInvent 3.1. A unidade funcional foi kg de biodiesel.

O inventário da produção de biodiesel foi feito com base na literatura e obtido pelos balanços de massa e energia na simulação. A fase agrícola, os dados de extração de óleo de soja e de produção de etanol foram obtidos de Potrich et al. (2020), que também utilizou a ferramenta RenovaCalc. O inventário da enzima lipase e CLEA está conforme descrito na seção 3.2.5.1, que considera o cálculo dos impactos estimado no capítulo 3, de 2,00243 kg CO_{2eq}/kg enzima o impacto da enzima livre e 17,954 kg CO_{2eq}/kg enzima para o CLEA. e detalhado no material suplementar A-5.

Para a fase de produção de biodiesel, a análise do inventário do ciclo de vida (AICV) baseou-se nas entradas e saídas da simulação da biorrefinaria. As emissões da queima do bagaço de cana foram baseadas no IPCC (2006). Na fase de distribuição do biodiesel, foi considerada

uma distância de transporte de 700 km do local de produção até o posto de combustível, conforme padrão estabelecido pelo RenovaBio. Alguns ajustes foram feitos na metodologia do RenovaBio, uma vez que a versão atual não contempla o impacto das enzimas utilizadas na produção de biodiesel. Adicionalmente, foi considerada a inclusão do AGLs como subproduto, com correspondente alocação de parte das emissões a este produto. Os valores caloríficos dos componentes estão detalhados no material suplementar A-10.

Ao realizar a AICV do biodiesel derivado de óleo usado e DDOS, assumiu-se que estas fontes de triglicerídeos não contribuem para as emissões de CO₂. Estes fluxos de processo foram considerados resíduos, pelo que não foram atribuídas emissões a eles, apenas aos produtos principais. No entanto, foram consideradas as emissões de CO₂ associadas à recolha de óleo usado (30 km, 9,72e-5 kg CO₂eq/kg de óleo usado).

4.2.7 Análise de sensibilidade

Os índices individuais de sensibilidade de primeira ordem dos resultados de VPL para diferentes cenários de processo de biodiesel enzimático foram calculados pelo *Random Balance Designs Fourier Amplitude Sensitivity Test* ou método RDB-FAST (MCRAE; RLDEN; SEINFELD, 1982). As variáveis de entrada selecionadas e suas faixas de variação para cada cenário são apresentadas na Tabela 4.3. As faixas foram baseadas em dados experimentais para ET em sua forma livre e imobilizada em condições de reação que podem favorecer a viabilidade econômica e já foram alcançadas por ET ou outra enzima. Por exemplo, o custo da ET utilizada neste trabalho é de 15,00 US\$/kg. Porém, como a enzima alfa-amilase, uma enzima altamente comercializada, é vendida por 6,4 US\$/kg (COMEX STAT, 2023), este valor foi assumido como o limite inferior para os preços do biocatalisador. As condições de reação para outras lipases foram selecionadas a partir de um levantamento de publicações recentes utilizando lipase para produção de biodiesel, realizado por Cavalcante et al., (2021). A maior conversão alcançada em 12 h de reação foi de 95,1%, a conversão mínima de transesterificação foi de 85,6%, conforme estudado no caso base de ET livre. O tempo mínimo para atingir 80% de rendimento do óleo foi de 4h. A faixa de temperatura, para rendimento acima de 80% e tempo de reação inferior a 12h, foi de 30 a 55 °C. A menor razão molar de álcool, para uma conversão em óleo acima de 80% e um tempo de reação menor ou igual a 12 h, foi de 1:4 (óleo/álcool), enquanto o máximo foi assumido como a condição estudada no caso base (catálise alcalina). Para a reação de hidrólise paralela à transesterificação, foi utilizada a faixa de seletividade apresentada pelos dados experimentais da enzima ET. Quando a conversão da reação foi dada por um modelo fenomenológico, como a reação de hidrólise do DDOS que possui um modelo

cinético relatado na literatura, as variáveis de entrada do modelo foram variadas durante a análise de sensibilidade, ao invés da própria conversão (que foi utilizada quando modelos de caixa preta do biorreator foram aplicados). O intervalo das variáveis de entrada do modelo fenomenológico é definido pelos dados experimentais relatados. O reaproveitamento máximo de enzimas livres foi baseado no valor experimental de reaproveitamento de Lipase ET em alcoólicos de óleos vegetais. Para o CLEA, foram selecionados 50 reuso. A análise de sensibilidade foi realizada em Python utilizando o pacote SALib - *Sensitivity Analysis Library* com 9000 pontos.

Tabela 4.3: Variáveis analisadas na análise de sensibilidade e amplitude de variação.

Variável	RTL		RTI		RTE		Variável	DEE	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max		Min	Max
Razão Molar de etanol	4,000	6,000	4,000	6,000	4,000	6,000	Tempo de hidrólise	4	10
Preço da enzima (US\$)	6,400	15,000	6,400	15,000	6,400	15,000	Carga ESM	3	6
Tempo de reação (h)	4,000	12,000	4,000	12,000	4,000	12,000	Preço da enzima (US\$)	2,8	3,64
Temperatura de reação (K)	303	328	303	328	303	328	Razão Molar de etanol	6,4	15
Conversão Transesterificação	0,856	0,951	0,856	0,951	0,856	0,951	Temperatura esterificação (K)	30	43,4
Conversão Hidrólise	0,012	0,034	0,012	0,034	0,012	0,034	Carga de Eversa	3	8,36
Reuso	4	10	5	50	4	10	Tempo de esterificação	12	24

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Resultados técnicos

As entradas e saídas do processo são apresentadas na Tabela 4.4. As simulações indicam que todos os cenários fornecem biodiesel de qualidade combustível, em conformidade com os padrões internacionais, e todos os processos enzimáticos têm AGL como subproduto. A catálise enzimática fornece glicerol com 96% (m/m) de pureza (em comparação com 80% da catálise alcalina), com um número menor de etapas de purificação. Nos cenários RTA, RTL, RTI e DEE, a produção de biodiesel foi integrada com a extração de óleo de soja, em uma biorrefinaria. Todo o óleo produzido foi direcionado para a produção de biodiesel. Nos cenários RTA, RTL e RTI, o óleo de soja foi direcionado para a produção de biodiesel, enquanto no DEE, óleo de soja e DDOS foram a fonte de triglicerídeos para fabricação de biodiesel, e o biodiesel de DDOS foi uma saída marginal, pois o volume de produção de desodorizado do óleo de soja é de 0,10 a 0,15% da produção de óleo de soja (HAULY et al., 2000). No cenário RTE, a quantidade de óleo residual de fritura na cidade de São Paulo, Brasil, 12,1 t/h, foi usada como referência (SILVA FILHO et al., 2018).

Tabela 4.4: Principais correntes de insumos e produtos da biorrefinaria.

	RTA	RTL	RTI	DEE	RTE	
Insumo	Grão de soja (kg/h)	125000,0	125000,0	125000,0	125000,0	0,0
	Hexano (kg/h)	122,8	122,8	122,8	122,8	0,0
	Óleos (kg/h)	23470,4	23470,4	23470,4	23505,6	12100,0
	Etanol (kg/h)	3543,8	3883,5	3885,4	3543,1	1945,0
	Hidróxido de sódio (NaOH) (kg/h)	187,8	0,0	0,0	187,8	0,0
	Ácido clorídrico (HCl) (kg/h)	1100,8	0,0	0,0	1100,8	0,0
	Enzima (kg/h)	0,0	27,6	3152,4	0,1	8,0
	Bagaço de cana-de-açúcar (kg/h)	4146,8	7286,2	13332,8	4686,0	0,0
	Energia (kW/h)	3834,5	4133,4	4055,1	3919,4	408,7
	Utilidade fria (kW/h)	-10816,4	-41184,8	-58777,2	-19330,1	-17650,5
	Utilidade quente (kW/h)	22754,7	32938,1	62818,5	28099,5	6403,0
Produto	Farela de soja (kg/h)	91546,9	91546,9	91546,9	91546,9	0,0
	Lecitina (kg/h)	1530,4	1530,4	1530,4	1530,4	0,0
	Casca de soja (kg/h)	8337,5	8337,5	8337,5	8337,5	0,0
	Biodiesel (kg/h)	22454,1	24671,0	23734,9	22480,3	12267,8
	Glicerol (kg/h)	1507,9	2118,7	2179,7	1514,3	1059,3
	Ácido graxo (kg/h)	0,0	364,1	568,1	1,65	589,8
	Eletricidade (kW/h)	1996,4	4277,9	8057,7	2467,4	0,0

Com relação ao volume de biodiesel, AGL e glicerol, houve uma pequena variação de desempenho entre as opções. A Tabela 4.5 mostra os valores relativos para os três principais produtos, para todos os cenários. O maior volume de biodiesel produzido por kg de óleo foi obtido nos cenários RTL, RTI e RTE, apesar da maior conversão da catálise alcalina (96%). Após a destilação do biodiesel em RTL, RTI e RTE, o óleo não reagido retorna ao reator, reduzindo as perdas do processo. A produção de glicerol, assim como o biodiesel, tem o maior volume no cenário RTL e o menor no cenário RTA e DEE. A menor produtividade se deve ao grande volume de água utilizado na reação de hidrólise (DEE) e na neutralização do glicerol (RTA), o que leva a uma maior perda de glicerol nos processos de purificação. Apesar da baixa quantidade de glicerol dissolvido em água, o grande volume de água utilizado leva a uma diferença no rendimento de glicerol por kg de óleo processado.

Tabela 4.5: Razão da produção de biodiesel, glicerol e ácido graxo livre por kg de óleo processado nos diferentes cenários.

Produto	RTA	RTL	RTI	DEE	RTE
Biodiesel	0,957	1,051	1,011	0,956	1,014
Glicerol	0,064	0,090	0,093	0,064	0,088
Ácido graxo	0,000	0,016	0,024	0,000	0,049

Nos cenários de biorrefinaria, também ocorre a comercialização da energia excedente gerada no processo de cogeração. A maior produção de energia foi para RTI, que tem os maiores consumos de energia e utilidades. A utilização de enzimas imobilizadas leva a uma maior demanda de energia e utilidades devido à unidade de produção do CLEA e a etapa de recuperação do terc-butanol, utilizado na lavagem do CLEA. Essa maior demanda por utilidades leva a uma maior queima de biomassa e, conseqüentemente, maior produção de bioenergia. A menor quantidade de energia produzida é proveniente do RTA, pois há uma menor demanda de utilidades, pois o método de purificação por lavagem do biodiesel demanda menos utilidades.

4.3.2 Resultados econômicos

Dentre os diferentes cenários de produção de biodiesel os principais resultados econômicos são apresentados na Tabela 4.6. O custo de capital total mais alto é para RTI seguido por RTL. No contexto da biorrefinaria, a produção de biodiesel com menor investimento é o biocombustível produzido a partir do RTE, já que o volume de óleo processado é de apenas 51,6% do biodiesel de óleo refinado. No entanto, o custo de investimento capital total específico por kg de biodiesel é o mais alto para o caso RTI, com valores de 6144,07 US\$/kg. Para RTL é 5434,99 US\$/kg e RTE é 864,74 US\$/kg. A produção de biodiesel a partir de óleo usado é o investimento mais baixo de todos os cenários. Ao comparar a mesma fonte de triglicerídeos (óleo refinado), o uso da catálise enzimática tem um custo de implementação maior em relação à catálise alcalina. O maior custo das usinas de catálise enzimática se deve ao maior tempo de reação, que demanda maiores volumes do reator e, conseqüentemente, maiores custos para esta etapa (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018b). O maior custo com a enzima imobilizada se deve à unidade de preparo da enzima e à unidade de recuperação do terc-butanol, justificando o maior custo do RTI. Granjo et. al (2018) estimou um custo de investimento de 38 milhões para uma biorrefinaria de soja que produz farelo de soja, NaOCH₃, glicerol 92%, destilado de desodorização de óleo de soja, torta de filtrado, NaCl, lecitina de soja e biodiesel metílico catalisado por NaOCH₃. Este custo de investimento foi corrigido para uma produção de 190 milhões de toneladas por ano de biodiesel e os valores foram atualizados via índice de custo de planta de engenharia química (CEPCI) resultando em 43 milhões de dólares, 56 % inferior ao caso RTA. O sistema de cogeração é um dos fatores que encarecem a biorrefinaria proposta neste trabalho, representando de 17 a 22 % dos custos do equipamento. Karmee et al., (2015) estimou um custo de investimento de 2,7 milhões para a produção de biodiesel a partir de óleo residual, via catálise enzimática da reação de transesterificação pela enzima

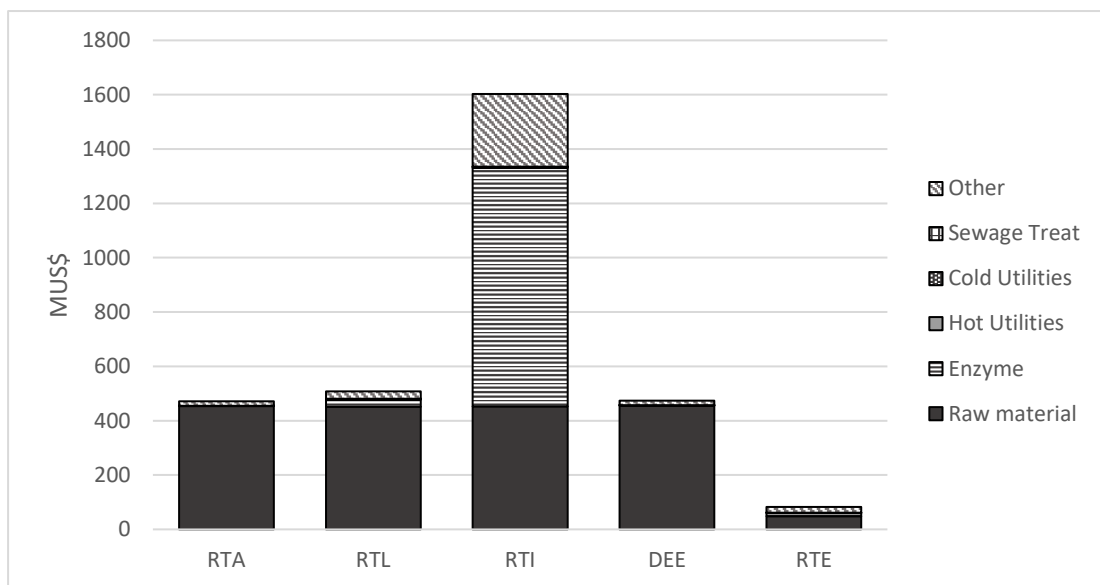
imobilizada. Este valor foi corrigido para uma produção de 87 milhões de toneladas por ano de biodiesel e os valores foram atualizados via índice de custo de planta de engenharia química (CEPCI), resultando em 12,278 milhões de dólares, valor 15 % superior ao apresentado pelo cenário RTE.

Tabela 4.6: Desempenho dos resultados econômico.

	RTA	RTL	RTI	DEE	RTE
Custo total dos equipamentos (MUS\$)	75.41	89.90	101.18	70.89	5.50
Custo anual total de investimento (MUS\$)	98.43	134.09	145.83	102.48	10.61
Custo anual total de produção (MUS\$)	471.47	508.13	1602.89	473.89	82.33
Receita total anual (MUS\$)	509.00	536.54	533.78	509.33	91.11
Valor presente líquido 11% (MUS\$)	87.10	19.15	-7229.57	74.76	30.11
Taxa interna de retorno (TIR)	21.02%	12.88%	-	19.48%	38.86%

O custo de produção segue a mesma tendência do investimento total da planta, sendo o RTI o de maior custo, seguido do RTL, e o de RTE o de menor custo. O custo de operação da biorrefinaria de soja e a produção exclusiva de biodiesel para óleo usado estão detalhados na Figura 4.6. O baixo custo de produção de biodiesel para RTA no cenário de biorrefinaria permite que ele atinja o maior VPL. Embora o RTA tenha a menor receita quando comparado aos cenários que processam o mesmo volume de óleo, o menor custo operacional garante o maior VPL. A baixa receita do RTA é justificada pelo menor volume de produtos gerados neste processo em relação aos demais casos, uma vez que não há produção de AGL. O segundo maior VPL é para o DEE, a inclusão da produção de biodiesel a partir do DDOS aumentou o custo fixo e operacional, reduzindo o VPL e a TIR da biorrefinaria. Além disso, o volume de biodiesel produzido na DEE foi muito baixo, apenas 0,02% de toda a massa do produto da biorrefinaria.

O VPL do cenário RTI é negativo devido ao alto custo do CLEA enzimático, conforme mostrado na Figura 4.6. O estudo de caso RTI considera 5 reuso do CLEA com base nos dados experimentais. A título de comparação, para atingir um VPL positivo seria necessário aumentar esse número para pelo menos 900 reuso. Devido ao baixo valor agregado dos biocombustíveis e ao alto custo das enzimas imobilizadas, estudos têm mostrado que mesmo com um alto número de reuso de enzimas, esta tecnologia de catálise não é economicamente competitiva, comparada a outros catalisadores (GEBREMARIAM et al., 2019; KARMEE et al., 2015). Avaliações técnica-econômicas de processos utilizando a enzima Novozymes 435, que apresenta conversões na reação de transesterificação de óleos superiores à ET e possibilidade de 200 reuso, ainda não apresenta viabilidade econômica (GEBREMARIAM et al., 2019).

Figura 4.6. Custo operacional da produção de biodiesel.

A extração do óleo de soja e seus subprodutos calculada com base nas hipóteses econômicas deste trabalho tem uma VPL de US\$ 273 milhões. Portanto, a inclusão da produção de biodiesel diminui a TIR em todos os cenários de biorrefinaria integrada de soja. Barreiros et al., (2020) observaram redução da TIR ao integrar produção de biodiesel com extração de óleo de soja. A maior TIR no cenário RTE, apesar de não ser o maior VPL, demonstra ser o melhor investimento para a produção de biodiesel, pois o investimento necessário para sua implantação da usina de biodiesel de óleo residual é de apenas 10 % da implantação da biorrefinaria e apresenta um TRI maior que a biorrefinaria de soja. O baixo custo da matéria-prima e a catálise enzimática, que leva a uma purificação simplificada, devido à maior pureza do produto obtido, garantem o bom desempenho econômico do biodiesel de óleo residual. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais (Abiove), o consumo de óleo vegetal comestível para produção de biodiesel foi de 4,7 bilhões de litros em 2019 (ABIOVE, 2024). De todo o óleo utilizado no preparo dos alimentos, apenas 25% vira resíduo, já que muitas técnicas de preparo de alimentos não geram resíduo do produto (ROCHA, 2021). Portanto, o Brasil gera cerca de 1,17 bilhão de litros de óleo residual. Se todo esse óleo residual fosse transformado em biodiesel, poderia representar 17% da produção de biodiesel no país, mas apenas 2% do biodiesel brasileiro vem de óleo de fritura usado (ABIOVE, 2024).

4.3.3 Análise do ciclo de vida

O levantamento dos impactos ambientais de todos os insumos do processo estudado é fundamental para a realização de uma ACV confiável (GUINÉE et al., 2002). No entanto,

alguns estudos negligenciam o impacto das enzimas na ACV do biodiesel (FERNANDEZ; LIU; ZHAO, 2017; SANTOS DE MELLO et al., 2017), por serem biocatalisadores e pela possibilidade de reaproveitamento da enzima imobilizada.

A ACV para a produção de biodiesel indica que a maior contribuição para as emissões de GEE está relacionada à produção de soja, como pode ser observado na Tabela 4.7. Como indicam trabalhos anteriores, a produção de biodiesel enzimático apresenta menores emissões de GEE em comparação com a catálise homogênea alcalina (FERNANDEZ; LIU; ZHAO, 2017; RAMAN; TING; POGAKU, 2011; SANTOS DE MELLO et al., 2017) No entanto, muitos trabalhos não contabilizaram a contribuição das emissões enzimáticas no impacto do biodiesel. A Tabela 4.7 mostra que os biocatalisadores carregam uma entrada significativa de CO_{2eq}. O catalisador alcalino homogêneo, além de apresentar menor emissão (512,5 g CO_{2eq}/kg NaOH) em relação à lipase livre (2002 g CO_{2eq}/kg enzima), o volume de catalisador utilizado por kg de biodiesel produzido também foi menor.

Ao comparar o desempenho do ACV do óleo refinado, a menor emissão de CO_{2eq} no cenário RTL é consequência do processo *downstream* escolhido para o biocombustível produzido via catálise enzimática. A purificação do biodiesel por destilação apresentou menor GWP, pois compreende menos etapas, e essas etapas não usam produtos químicos ou grandes volumes de água para lavar o biodiesel. O cenário de pior desempenho, em relação ao impacto ambiental, é o RTI, devido ao uso de enzima imobilizada com poucos reusos. No entanto, se o número de reutilizações aumentar, o impacto diminuirá. Com 15 reuso, o GWP do caso RTI torna-se menor que o RTL. Considerando todos os cenários, o menor GWP é apresentado pelo cenário RTE, seguido pelo RTL, o óleo usado não possui entrada de CO_{2eq} no inventário referente à matéria-prima, que é a principal fonte de CO_{2eq} no inventário dos outros cenários.

Cavalett; Ortega (2010) and Peñarrubia Fernandez; Liu; Zhao, (2017) também estudaram o impacto da produção de biodiesel no contexto brasileiro. Os valores encontrados para o GWP pelos respectivos autores foram 977 g CO_{2eq} /kg de biodiesel metílico e 1775 g CO_{2eq}/kg de biodiesel para o biodiesel metílico. O menor valor de GWP apresentado pelos processos propostos neste estudo, em comparação com outros estudos, deve-se em parte ao uso de etanol em vez de metanol, uma vez que o metanol apresenta um GWP de 560 g CO_{2eq} /kg enquanto esse valor é de 547,1 g CO_{2eq} /kg para etanol, de acordo com o banco de dados Renovabio. Adicionalmente, o sistema de cogeração com bagaço de cana-de-açúcar conseguiu suprir a demanda de energia do processo utilizando uma matéria-prima de baixo impacto e, ao mesmo tempo, produzir energia elétrica excedente, que se torna mais um produto para alocar

as emissões do sistema. O retorno financeiro dos CBios gerados na produção de biodiesel varia de 1 a 6 % do faturamento dos cenários estudados.

Tabela 4.7 GWP da produção de biodiesel para os estudos de caso. Todos os impactos foram calculados em kg de biodiesel.

Descrição	Unidade	RTA		RTL		RTI		DEE		RTE	
		Unidade/ kg Biodiesel	g CO _{2eq.}	Unidade/ kg Biodiesel	g CO _{2eq.}	Unidade/ kg Biodiesel	g CO _{2eq.}	Unidade/ / kg Biodiesel	g CO _{2eq.}	Unidade/ kg Biodiesel	g CO _{2eq.}
Entrada											
Grão de soja	kg	5,567	1711,109	5,067	1557,354	5,267	1618,773	5,560	1709,116	0,000	0,000
Óleo residual	kg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,986	0,959
Hexano	kg	0,005	1,688	0,005	1,537	0,005	1,597	0,005	0,000	0,000	0,000
Etanol	kg	0,154	73,832	0,157	75,161	0,163	78,321	0,154	73,825	0,158	75,476
Água	kg	2,339	20,584	0,087	0,764	14,571	128,224	0,004	0,034	0,066	0,582
Enzima	kg	0,000	0,000	0,009	17,171	0,133	476,935	0,000	0,340	0,009	17,755
HCl	kg	0,003	1,949	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,004	0,000	0,000
NaOH	kg	0,008	4,279	0,000	0,000	0,000	0,000	0,049	0,036	0,000	0,000
Água de resfriamento	kg	1,063	0,026	3,921	0,097	5,461	0,135	0,005	0,000	3,193	0,079
CO _{2eq} da queima do bagaço	kg	0,185	1,145	0,295	1,831	0,562	3,483	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	kg		1814,61		1653,92		2307,47		1783,36		94,85
Alocação Energética											
Eletricidade produzida	MJ	9,35E+05		1,23E+06		1,84E+06		0,000	0,000	0,000	0,000
Eletricidade vendida	MJ	3,20E+05	5,32E-06	6,24E+05	9,90E-06	1,22E+06	2,62E-05	0,000	0,000	0,000	0,000
Farelo de soja	kg	4,077	1043,356	3,711	906,707	3,857	1273,246	0,000	0,000	0,000	0,000
Lecitina	kg	0,059	93,171	0,054	80,968	0,056	113,700	0,000	0,000	0,000	0,000
Casca de soja	kg	0,371	31,500	0,338	27,375	0,351	38,441	0,000	0,000	0,000	0,000
Glicerol	kg	0,060	16,271	0,086	22,074	0,092	31,890	0,061	16,411	0,086	3,251
Ácido graxo	kg	0,000	0,000	0,015	9,031	0,024	19,787	0,000	0,047	0,048	4,309
Biodiesel	kg	1,000	626,141	1,000	597,857	1,000	807,688	1,000	629,623	1,000	87,569
Biodiesel depois do transporte e queima	kg	1,000	665,756	1,000	637,471	1,000	847,303	1,000	669,238	1,000	153,109
	MJ	1,000	17,658	1,000	16,908	1,000	22,476	1,000	17,751	1,000	4,053
Nota de eficiência energético-ambiental			68,842		69,592		64,024		68,75		82,45
CBio anual			510564		567088		501915		489729		334076

4.3.3 Análise de sensibilidade

A Análise de Sensibilidade (AS) foi realizada apenas para os cenários enzimáticos, pois são estes os processos que se pretende viabilizar. O método RDB-Fast retorna apenas índices de sensibilidade de primeira ordem, mas é suficiente conhecer as principais variáveis que influenciam o valor do VPL. Além disso, se os índices de primeira ordem somam um valor

próximo a um, espera-se que os efeitos combinados (segundo, terceiro e índices superiores) sejam desprezíveis. Para as quatro tecnologias de produção de biodiesel, pelo menos 96% da sensibilidade total pode ser explicada por efeitos de primeira ordem.

Estudos anteriores e resultados apresentados já mostram que o maior obstáculo para garantir maior rentabilidade dos processos enzimáticos é o custo operacional do biodiesel enzimático, uma vez que a enzima representa uma parcela significativa do custo operacional conforme mostrado na Figura 4.6. Uma redução de preço ou um aumento no número de reuso também favoreceria um aumento no VPL. Os resultados do AS mostram que esses são os dois fatores que mais influenciam o VPN, exceto para o cenário DEE, que mostra uma influência significativa do tempo de reação de esterificação (48%). O alto tempo de reação de esterificação (de 24 h) aumenta o tamanho do reator e conseqüentemente o custo fixo do processo. O tempo de reação também influencia o valor VPL de RTL e RTE, mas com uma influência muito menor de 6% e 5%, respectivamente.

Os cenários RTL e RTE têm resultados de análise de sensibilidade muito semelhantes, uma vez que a configuração do sistema de produção e purificação de biodiesel é semelhante. As únicas mudanças são as condições de reação para cada reação. Outra variável que influencia esses dois cenários é a conversão da transesterificação, mas seu efeito é ainda menor que o tempo de reação. Os cenários RTI possuem uma única variável de efeito de primeira ordem, o reuso, responsável por 98% da variância da saída. Devido ao alto custo de produção do CLEA, a influência do preço da enzima não é significativa no processo RTI, tornando o reaproveitamento do CLEA a única variável que tem efeito de primeira ordem significativo e é capaz de reduzir o custo de produção de biodiesel nesta tecnologia. Portanto, aumentar a estabilidade da enzima (e conseqüentemente o número de reuso) deve ser o foco principal nos estudos de produção de biodiesel usando enzima imobilizada.

Tabela 4.8 Os índices de sensibilidade de primeira ordem do resultado do VPL para diferentes rotas de produção do biodiesel enzimático foram calculados pelo método RDB -FAST.

Variável	RTL	RTI	RTE	DEE	Valor
	Valor	Valor	Valor	Variável	
Razão Molar de etanol	0,00	0,00	0,00	Tempo de hidrólise	0,01
Preço da enzima (US\$)	0,38	0,00	0,38	Carga ESM	0,06
Tempo de reação (h)	0,06	0,00	0,05	Preço da enzima (US\$)	0,41
Temperatura de reação (K)	0,00	0,00	0,00	Razão Molar de etanol	0,00
Conversão Transesterificação	0,01	0,00	0,02	Temperatura esterificação (K)	0,00
Conversão Hidrólise	0,00	0,00	0,01	Carga de Eversa	0,00
Reuso	0,51	0,98	0,51	Tempo de esterificação	0,48

4.4 Conclusão

Foram testados quatro cenários diferentes para a produção de biodiesel etílico via catálise enzimática, sendo a catálise homogênea alcalina para biodiesel etílico o caso de referência da produção de biodiesel convencional. A enzima livre apresentou melhor desempenho tanto na análise econômica quanto ambiental em relação às enzimas imobilizadas. As enzimas imobilizadas possuem alto custo, o que inviabiliza seu uso para a produção de biodiesel, ou seja, o VPL foi significativamente negativo. A biorrefinaria de soja e catálise homogênea alcalina apresentou o maior VPL, de US\$ 87 milhões. No entanto, o melhor desempenho econômico e ambiental foi observado para o cenário do resíduo de óleo de fritura, com TRI de 38 % e GWP 4,05, devido ao baixo custo e baixo impacto ambiental da matéria-prima. Da mesma forma, o DDOS também é uma fonte interessante de triglicerídeo para a produção de biodiesel, embora a quantidade disponível seja muito baixa para atender a demanda de biodiesel. A rota enzimática possibilita a utilização de uma estratégia de purificação com menor impacto ambiental, além de ser aplicável em matérias-primas de baixo custo e baixo impacto. Porém, dependendo do processo de fabricação da enzima e do número de reuso, a rota enzimática pode ter um impacto ambiental maior do que a química. Portanto, contabilizar o impacto da enzima é essencial para avaliar corretamente a carga ambiental desses processos. Por fim, a integração do processo de biodiesel a uma biorrefinaria mostrou potencial para viabilizar economicamente a produção de biodiesel catalisado por enzimas em larga escala por meio de uma maior integração do processo, diminuindo o custo de produção.

CAPÍTULO 5 – BIORREFINARIA INTEGRADA DE ETANOL E BIODIESEL: UTILIZAÇÃO DE META-MODELOS NA INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS

Resumo

A simulação de uma biorrefinaria com manufatura de diversos produtos é de alta complexidade e necessita de prolongado tempo de desenvolvimento. Assim, a criação de meta-modelos de simulações pré-existentes surge como uma alternativa para acelerar a obtenção de dados para realizar a análise do ciclo de vida e da viabilidade econômica de uma biorrefinaria. O objetivo desse capítulo é simular uma biorrefinaria de produção de etanol de primeira geração (1G) de cana-de-açúcar, de biodiesel etílico de soja, e de outros subprodutos, e calcular sua viabilidade econômica e ambiental. Os processos de extração do óleo, produção de biodiesel e etanol foram transformados em meta-modelos do tipo *Kriging* Universal, que tem como respostas as variáveis necessárias para o cálculo das análises propostas. A métrica econômica utilizada foi o Valor Presente Líquido (VPL) e métrica ambiental escolhida foi o Potencial de Aquecimento Global (GWP, sigla em inglês) empregando a metodologia do Renovabio. Os meta-modelos conseguem representar bem a simulação original, apresentando erro relativo médio menor ou igual a $1,10E-02$ para todas as respostas. A biorrefinaria de etanol e biodiesel apresentou VPL de US\$ 50 milhões e uma redução nas emissões de CO_{2eq} para o etanol e o biodiesel.

5.1 Introdução

A mudança para uma bioeconomia baseada em recursos renováveis e de baixa emissão de carbono é fundamental para frear as consequências que as mudanças climáticas tem gerado no planeta. Não apenas a matriz energética, mas toda a produção de moléculas essenciais para o funcionamento de diversas indústrias como produtos químicos, solventes, moléculas-blocos de construção, indústria farmacêutica, indústria de alimentos, etc. precisa passar por essa transição (GIORDANO; ELIAS; FURLAN, 2020). As biorrefinarias terão grande importância no desenvolvimento da bioeconomia, pois se propõem a converter biomassa em produtos que irão abastecer essas cadeias produtivas (BUDZIANOWSKI; POSTAWA, 2016).

A biorrefinaria de cana-de-açúcar, produzindo etanol de primeira geração (1G), etanol de segunda geração (2G) e bioenergia pela queima de biomassa não utilizada na produção, é um exemplo de utilização eficiente de todas as frações de biomassa, o que reduz o impacto ambiental dos produtos (ELIAS et al., 2021). A produção do etanol 1G e bioenergia apresentou em todos os indicadores ambientais maior impacto, se comparada à produção da biorrefinaria 1G-2G, exceto o indicador oxidação fotoquímica (ELIAS et al., 2021). Outro exemplo da expansão das biorrefinaria é a utilização de mais de uma biomassa na mesma usina, como a produção integrada de etanol e biodiesel (BATLLE et al., 2021; LONGATI et al., 2022). Muitos estudos relatam os benefícios da integração desde biocombustíveis em uma biorrefinaria. Tais

benefícios podem ser decorrentes da redução dos impactos ambientais por substituir o diesel, utilizado na cadeia produtiva do etanol, pelo biodiesel produzido em *in situ* (LONGATI et al., 2022), ou através do aumento da eficiência energética da biorrefinaria em 3,82 %, em comparação com a produção separada dos biocombustíveis (OCAMPO BATLLE et al., 2021). A integração gera mais produtos em uma única biorrefinaria e conseqüentemente leva a redução dos impactos associados ao produto pela sua alocação em maior número de manufaturas (BUDZIANOWSKI; POSTAWA, 2016).

No cenário brasileiro a construção de uma biorrefinaria de etanol de cana-de-açúcar e biodiesel de óleo de soja é uma alternativa natural, pois estas são as principais matérias primas de biocombustível no país, devido à grande disponibilidade e à expertise de produção já consolidada (GIORDANO; ELIAS; FURLAN, 2020; SHAFIEI ALAVIJEH; KARIMI; VAN DEN BERG, 2020; SOUZA; SEABRA, 2013). Idealmente os subprodutos, como o glicerol e a fração hemicelulósica da biomassa vegetal, devem ser aproveitados para a produção de outras moléculas (biodiesel de óleo microbiano, nanocelulose, biossurfactantes, dentre outras).

Uma alternativa para integrar diferentes processos já simulados é a transformação dos mesmos em meta-modelos, ou modelos substitutos. Com sua utilização, simulações complexas podem ser substituídas por modelos simples ou “baratos” computacionalmente, que reproduzem modelos complexos (fenomenológicos, por exemplo). Ou seja, meta-modelos podem ser encarados como um modelo de um modelo (GORISSEN DIRKGORISSEN, 2010; RAZAVI; TOLSON; BURN, 2012). Essa abordagem permite a integração de diferentes simulações já realizadas, podendo conter listas de componentes e utilizar pacotes termodinâmicos distintos, e assim implementar computacionalmente processos complexos, como biorrefinarias, em um menor período de tempo.

Neste contexto, é proposto realizar a análise de viabilidade econômica e a Análise do Ciclo de Vida de uma biorrefinaria de etanol 1G e biodiesel etílico de soja no contexto brasileiro. Isso será feito por meio da integração de simulações já realizadas da extração do óleo de soja (POTRICH et al., 2020), produção do etanol 1G (ELIAS et al., 2021) e produção do biodiesel via catalise enzimática usando a lipase Eversa® Transform 2.0 na forma livre (capítulo 4 desta tese). Os processos simulados anteriormente foram transformados em meta-modelos do tipo *kriging* Universal, que calculam somente as variáveis necessárias para realizar as análises propostas. Dessa forma, reduz-se a complexidade da simulação combinada. Separadamente, é simulado um sistema de cogeração para atender às demandas de utilidades quentes e energia da biorrefinaria, pela queima da palha e bagaço gerados na produção de cana-de-açúcar.

5.2 Metodologia

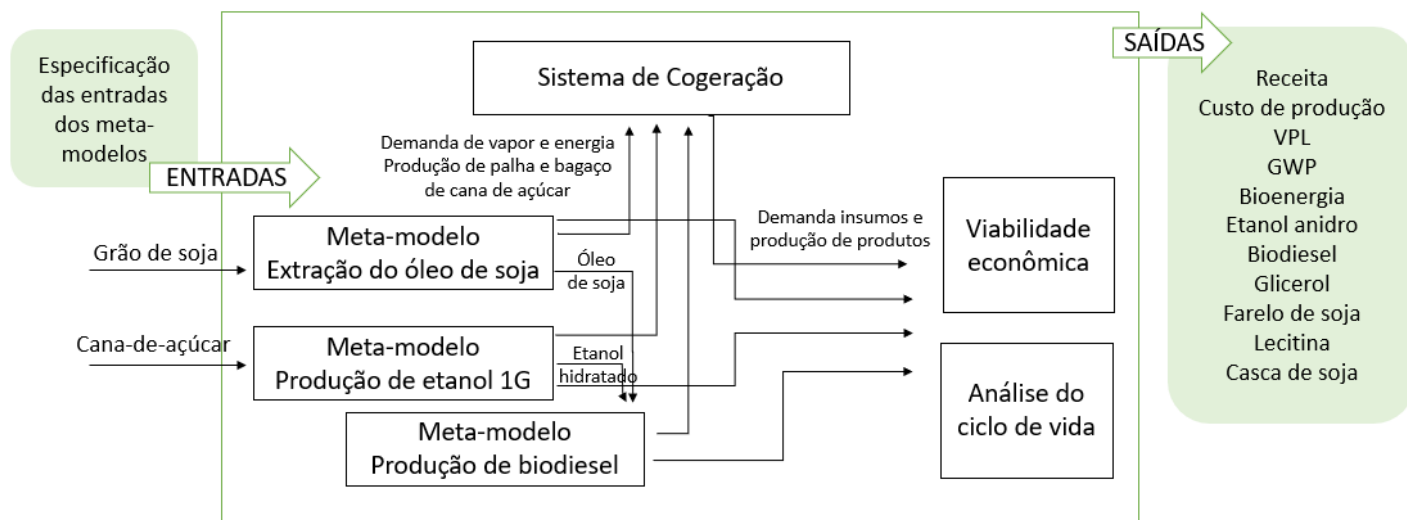
5.2.1 Modelagem da Biorrefinaria

Composto por uma usina convencional de etanol 1G hidratado e anidro de cana-de-açúcar e de extração de óleo de soja via solvente hexano, mais a produção do biodiesel etílico via catálise enzimática, a biorrefinaria simulada está localizada no sudeste do Brasil, com produção separada de biocombustíveis e sem qualquer integração energética ou agrícola entre os processos. A única integração energética foi realizada, empregando análise Pinch, na produção do etanol entre suas próprias demandas de utilidades quentes e frias. A simulação da biorrefinaria foi realizada no EMSO (item 3.2.2), assim como o cálculo de viabilidade econômica e análise do ciclo de vida. Os dados termodinâmicos são os mesmos utilizados na simulação da produção do etanol (ELIAS et al., 2021).

A Figura 5.1 apresenta um esquema da biorrefinaria, com as principais entradas e saídas do processo. O óleo de soja extraído é totalmente direcionado para a produção do biodiesel, assim como o álcool hidratado, apenas o etanol anidro é comercializado. Na Figura 5.1 também são apresentadas as interações entre os meta-modelos e os outros processos e análises da biorrefinaria.

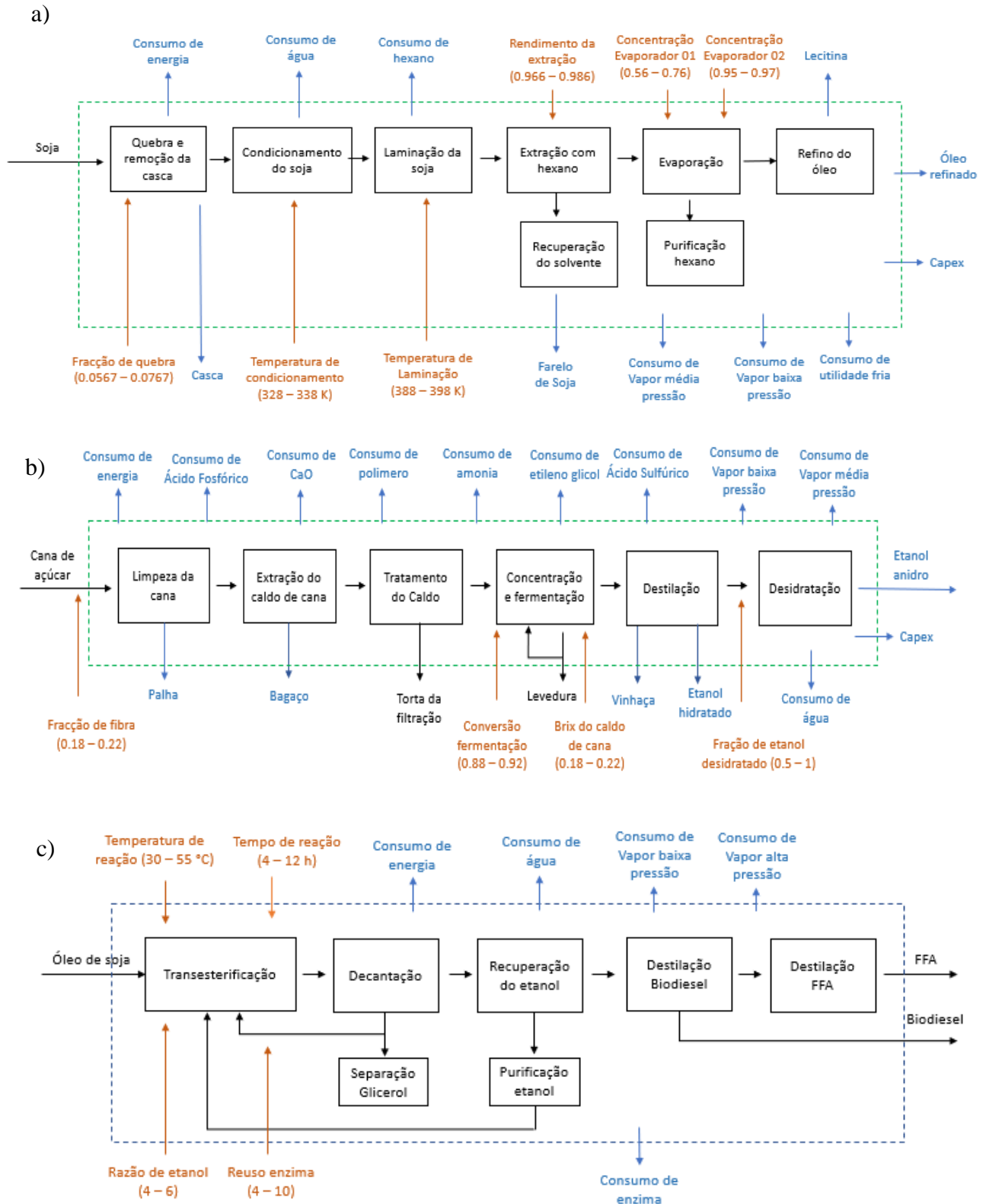
O sistema de cogeração modelado na biorrefinaria gera vapor e energia para os processos. No presente trabalho considera-se que todas as reações de combustão são completas, de modo que somente dióxido de carbono e água são os produtos obtidos na caldeira. Mais informações estão disponíveis no material suplementar item A7. O vapor gerado na caldeira é direcionado para quatro turbinas de contrapressão. Na turbina de alta pressão, o vapor a 41 bar é produzido para atender as demandas das colunas do biodiesel. Na turbina de média pressão, vapor a 10 bar é produzido como fonte de calor para as colunas de desidratação do etanol e evaporador da extração do óleo de soja. Por fim, na turbina de baixa pressão, vapor a 2,5 bar é produzido para atender a diversas demandas dos três processos. Também há uma turbina de condensação que produz energia com o excedente de vapor. A palha e o bagaço da cana-de-açúcar são direcionadas para a caldeira.

Figura 5.1: Diagrama da estrutura proposta para biorrefinaria e interações entre meta-modelos e equações.



As principais etapas da extração do óleo de soja utilizando hexano como solvente são apresentadas na Figura 5.2.a. A simulação aplicada na construção do meta-modelo foi baseada na apresentada no artigo *Replacing hexane by ethanol for soybean oil extraction: Modeling, simulation, and techno-economic-environmental Analysis*, onde há mais detalhes do processo (POTRICH et al., 2020). A construção do meta-modelo da produção etanol 1G utilizou a simulação cujos resultados estão apresentados em *Retro-techno-economic-environmental analysis improves the operation efficiency of 1G-2G bioethanol and bioelectricity facilities*, que permite conferir mais informações do processo (ELIAS et al., 2021). A Figura 5.2.b apresenta as principais etapas da produção do etanol de cana-de-açúcar utilizadas neste trabalho. A produção do biodiesel etílico de soja usou a simulação do Capítulo 4 para a enzima livre catalisando a transesterificação do óleo refinado na construção do meta-modelo. As principais etapas desse processo estão disponíveis na Figura 5.2.c.

Figura 5.2: Diagrama dos processos simulados e transformados em meta-modelos, com variáveis de entrada (amarelo) e saída (azul). Os seguintes processos são apresentados: a) Extração do óleo de soja, b) Produção do etanol 1G e c) Produção do biodiesel de óleo de soja.



5.2.2 Meta-Model Kriging

A criação dos meta-modelos foi baseada na metodologia apresentada na seção 3.2.3, utilizando como equação modelos *Kriging* Universal. Como entrada dos meta-modelos foram selecionadas variáveis que podem ser controladas, como a temperatura de trabalho de alguns equipamentos, ou variáveis que podem alterar conforme a safra da biomassa, exemplo; a fração de fibra da cana-de-açúcar. As saídas do meta-modelo são valores necessários para o cálculo da viabilidade econômica e ambiental da biorrefinaria. Optou-se por valores específicos da saída do modelo em relação a vazão da matéria prima principal, grão de soja na extração de óleo, cana-de-açúcar na produção de etanol e óleo de soja na produção do biodiesel. Assim, o meta-modelo pode ser aplicado para diferentes vazões de entrada. As Figuras 5.2.a, 5.2.b e 5.2.c mostram um diagrama dos processos representados pelos meta-modelos e suas respectivas variáveis de entrada e saída.

A Tabela 5.1 exibe as variáveis de entrada e seus limites inferiores e superiores de variação. As entradas selecionadas para a extração do óleo de soja são possíveis de manipular pelo operador do processo e garantem maior flexibilidade de operação. As variáveis escolhidas na produção de etanol são a fração de fibra da cana-de-açúcar (uma especificação da matéria-prima), a conversão de fermentação, o brix final do caldo concentrado (variável não padronizada nas usinas de cana-de-açúcar) (DIAS, 2008a) e por fim, a fração do etanol hidratado que será direcionado para a desidratação (variável que dá flexibilidade de operação na planta). As variáveis de entrada da produção do biodiesel são variáveis reacionais que comumente se alteram para atingir a conversões máximas na reação de transesterificação catalisada por lipases.

Tabela 5.1: Amplitude das variáveis de entrada utilizadas na construção do meta-modelo *kriging* universal. E valor utilizado na simulação da biorrefinaria.

Extração de óleo			
Variável	Limites inferiores	Limites Superior	Valor usado
Fração de quebra	0,0567	0,0767	0,0667
Temperatura de condicionamento (K)	328	338	333,15
Temperatura de Laminação (K)	388	398	395,15
Rendimento de extração	0,95	0,97	0,96
Concentração final evaporador 01	0,56	0,76	0,66
Concentração final evaporador 02	0,966	0,986	0,9761
Produção de biodiesel			
Variável	Limites inferiores	Limites Superior	Valor usado
Razão molar etanol:óleo	4	6	6
Tempo de reação(h)	4	12	12
Temperatura de reação (K)	303	328	315,5
Conversão transesterificação	0,856	0,951	0,856
Reuso enzima	4	10	4
Produção de etanol			
Variável	Limites inferiores	Limites Superior	Valor usado
Conversão fermentação	0,88	0,92	0,92
Brix do caldo de cana-de-açúcar	0,18	0,22	0,20
Fração de fibra na cana-de-açúcar	0,11	0,16	0,1346
Fração de etanol desidratado	0,5	1	Conforme demanda da produção de soja

5.2.4 Validação de meta-modelos

Os cálculos de validação dos meta-modelos foram realizados sempre com 40% do número de pontos utilizado na construção do mesmo. Foi calculado o coeficiente de determinação ou r^2 , cuja formula é apresentada na equação 5.1. Também foi calculado o erro absoluto e o erro absoluto médio apresentado na 5.2 e 5.3 e o erro relativo e erro relativo médio apresentado na equação 5.4 e 5.5. Onde a_i é o valor observado, \hat{a} o valor calculado pelo meta-modelo, \bar{a} o valor da média das observações e n o número total de pontos.

$$r^2 = 1 - \frac{\sum_1^n (a_i - \hat{a}_i)^2}{\sum_1^n (a_i - \bar{a})^2} \quad (5.1)$$

$$\text{Erro absoluto} = | a_i - \hat{a}_i | \quad (5.2)$$

$$\text{Erro absoluto médio} = \frac{\sqrt{\sum (a_i - \hat{a}_i)^2}}{n} \quad (5.3)$$

$$\text{Erro relativo} = \frac{(\hat{a}_i - a_i)}{a_i} \quad (5.4)$$

$$\text{Erro relativo médio} = \frac{\sqrt{\sum \frac{(\hat{a}_i - a_i)^2}{a_i^2}}}{n} \quad (5.5)$$

5.2.4 Análise de viabilidade econômica

Os custos de capital (CAPEX) de cada unidade produtiva foi determinado via meta-modelo seguindo as premissas econômicas estabelecidas em cada trabalho. A exceção foi o custo do sistema de cogeração, que foi calculado na própria simulação da biorrefinaria integrada, a partir das equações de seu dimensionamento.

As premissas econômicas para o custo de produção do biodiesel de soja estão apresentadas no capítulo 3 item 3.2.4, assim como valores dos insumos e produtos dessa planta. Para os custos da extração de óleo usou-se as mesmas adotadas na simulação original da extração, apresentados na Tabela 5.2 (POTRICH et al., 2020). E para a produção do etanol o custo de foi de 0,1879 US\$/t de cana-de-açúcar (ELIAS et al., 2021). A métrica da análise de viabilidade econômica foi o Valor Presente Líquido (VPL). Detalhes para o cálculo do VPL estão descritos no material suplementar item A4.

Tabela 5.2: Custo variável da extração e refino do óleo de soja. Fonte: Potrich et al., (2020)

	Preparação, extração e recuperação do solvente	Degomagem e refino do óleo
Mão de obra	US\$ 2,2733/t de soja processada	US\$ 1,6947/t de óleo refinado
Manutenção e serviço	US\$ 2,7147/t de soja processada	US\$ 2,2681/t de óleo refinado
Utilidades Frias	US\$ 0,0014/t de soja processada	US\$ 0,0857/t de óleo refinado
Outros custos	US\$ 0,3053/t de soja processada	US\$ 4,5591/t de óleo refinado

5.2.5 Análise do ciclo de vida

A Avaliação do Ciclo de Vida desenvolvida segue as diretrizes da ISO:14040, (2006). A métrica ambiental estudada foi a mudança climática ou Potencial de Aquecimento Global em um horizonte de 100 anos - GWP 100 (*Global Warming Potential*, sigla em inglês), conforme desenvolvido pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, sigla em

inglês). O escopo da ACV foi do berço ao portão, ou seja, da fase do cultivo da matéria-prima à saída da biorrefinaria. Na fase agrícola usou-se os dados estabelecidos nos trabalhos bases para construção do meta-modelo, com grão de soja 307,37 kg CO_{2eq}/t_{soja} e cana-de-açúcar 33,44 kg CO_{2eq}/t_{cana} (POTRICH et al., 2020). Na fase industrial, a análise de inventário de ciclo de vida (AICV) foi baseada nas entradas e saídas da simulação da Biorrefinaria. Os bancos de dados para o cálculo do inventário foram os estabelecidos no programa RenovaBio. Para a enzima foi utilizado o cálculo dos impactos estimado no capítulo 3, de 2.00243 kg CO_{2eq}/kg enzima. A alocação energética foi utilizada para distribuir os impactos ambientais nos diferentes produtos. O poder calorífico de cada produto está apresentado no material suplementar item A 10. Como a biorrefinaria é totalmente integrada a alocação foi realizada de maneira integrada. A equação 5.6 apresenta a alocação dos impactos. O cálculo da alocação energética é apresentado na equação 5.7.

$$\text{Impacto por produto} = \frac{\text{Total de impactos e emissões}}{\text{Energia produto}} \times \text{Alo}_{\text{Energética}} \quad (5.6)$$

$$\text{Alo}_{\text{Energética}} = \frac{\text{Energia do produto}}{\text{Energia total produzida}} \quad (5.7)$$

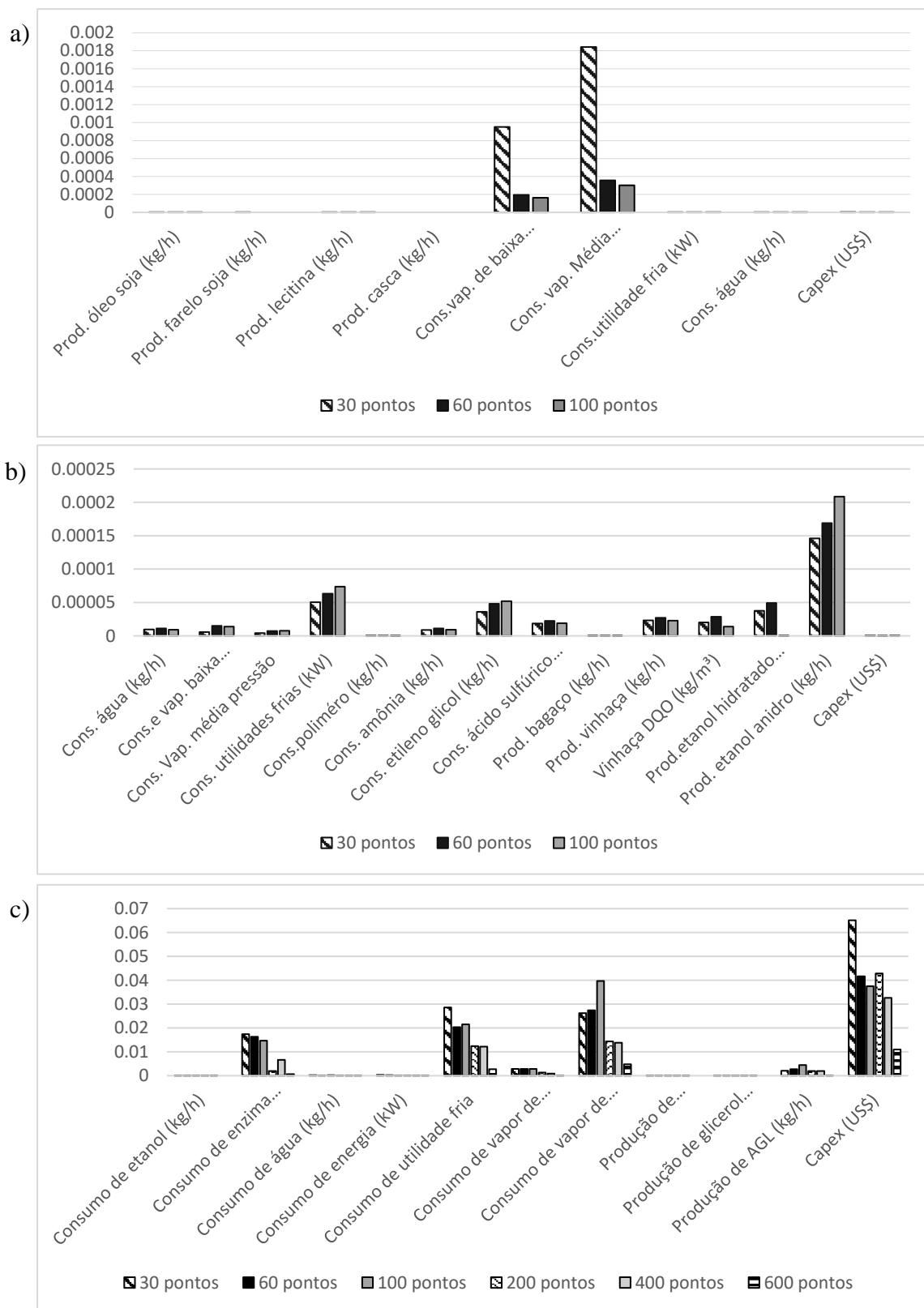
5.3 Resultados

5.3.1 Avaliação do meta-modelo Kriging

Ao gerar os dados para a construção dos meta-modelos observou-se que algumas variáveis de saída se mantêm constantes, pois são diretamente correlacionadas à vazão de entrada da matéria-prima principal do processo. Exemplo: o consumo do hexano é influenciado apenas pela vazão de entrada dos grãos de soja. Sendo assim, as variáveis consumo de energia, consumo de hexano, na simulação da extração de óleo e as variáveis consumo de energia, consumo de ácido fosfórico, consumos de soda (NaOH) e produção de palha, na simulação da produção do etanol deixaram de ser determinadas pelos cálculos do meta-modelo e são uma constante na saída deste.

No melhor ajuste dos meta-modelos *kriging* Universal, para os três casos, a função determinística foi um polinômio de segunda ordem, e a parte estocástica da equação foi uma função exponencial. A fim de determinar o número de pontos necessários para encontrar um bom ajuste dos dados simulados, aumentou-se sucessivamente o número de pontos utilizados na construção do meta-modelo e monitorou-se o erro relativo quadrado médio, apresentado na Figura 5.3.

Figura 5.3: Erro relativo médio das variáveis de saídas do meta-modelo construído com diferentes números de pontos. a) Extração do óleo de soja, b) Produção do etanol 1G e c) Produção do biodiesel de óleo de soja.



Foi selecionado o erro relativo porque as grandezas dos valores das respostas do modelo são muito distintas, o Capex específico médio da produção de biodiesel tem o valor de 807 US\$/kg_{óleo}, enquanto a produção média de AGL é de 0,034 kg_{AGL}/kg_{óleo}. Para a extração de óleo e produção do biodiesel é observada uma queda no erro relativo de todas as variáveis com o aumento da complexidade do modelo, ou seja, com o aumento do número de pontos. Essa tendência não é observada no meta-modelo da produção de etanol, no qual o erro relativo das variáveis consumo de utilidades frias, consumo de etileno glicol e produção de etanol hidratado apresentaram um pequeno aumento. Esse comportamento é observado porque o erro de validação tende a diminuir até um certo ponto, mas pode começar a aumentar novamente se houver superajuste do modelo (TETKO; LIVINGSTONE; LUIK, 1995). O único meta-modelo que apresentou erros relativos maiores que 10^{-4} foi o da produção de biodiesel. Nesse caso, foi necessário aumentar o número de pontos para 600 até atingir o erro de 0,01 em todas as saídas. Logo, os meta-modelos implementados na biorrefinaria, foram desenvolvidos com 100, 100 e 600 pontos para a extração do óleo de soja, produção do etanol e produção do biodiesel, respectivamente. Os resultados quantitativos da validação desses modelos são apresentados na Tabela 5.2.

Todas as respostas do meta-modelos apresentam valores para o coeficiente de determinação próximos a 1, apenas as saídas consumo de utilidades fria, produção do AGL e Capex, na produção do biodiesel não tiveram valor de 0.999. Isso indica que foram as saídas do modelo com pior desempenho no ajuste, mas ainda satisfatório pois são muito próximos as acima de 0,970. O erro absoluto máximo na produção do etanol e extração do óleo são baixos, sendo o maior deles de 10^{-3} para o Capex da extração do óleo de soja, representando menos de 0.0016% do valor do Capex médio da usina de extração de óleo de soja. Para a produção do biodiesel o erro absoluto máximo foi alto 81.410, representando 10% do valor do Capex médio da produção de biodiesel, mas ainda aceitável. Visto que, o erro do cálculo do Capex pode ser de 20 a 30% (TURTON et al., 2012).

Tabela 5.2: Resultados quantitativos da avaliação do meta-modelo Kriging obtidos a partir da simulação da extração do óleo de soja, produção de etanol e produção de biodiesel, e dados previstos pelo meta-modelo *Kriging* com validação de 40% dos dados usados na construção do meta-modelo.

Extração do óleo			
Variáveis	Coefficiente de determinação	Erro absoluto máximo	Erro relativo máximo
Produção de óleo de soja (kg/h)	0,999	9.54E-10	2.63E-17
Produção de farelo de soja (kg/h)	0,999	1.1E-09	2.29E-18
Produção de lecitina (kg/h)	0,999	7.31E-10	4.84E-15
Produção de casca (kg/h)	0,999	9.33E-20	1.12E-21
Consumo de vapor de baixa pressão (kW)	0,999	3.27E-05	1.87E-07
Consumo de vapor de media pressão (kW)	0,999	4.29E-05	5.21E-07
Consumo de utilidade fria (kW)	0,999	1.37E-09	4.2E-16
Consumo de água (kg/h)	0,999	9.08E-10	7.59E-15
Capex (US\$)	0,999	1.61 E-3	2.42E-12
Variáveis	Coefficiente de determinação	Erro absoluto máximo	Erro relativo máximo
Consumo de água (kg/h)	0,999	1,99E-05	1,01E-09
Consumo de vapor de baixa pressão (kW)	0,999	1,78E-05	3,43E-09
Consumo de vapor de média pressão	0,999	1,78E-05	1,52E-09
Consumo de utilidades frias (kW)	0,999	3,99E-06	4,23E-08
Consumo de polímero (kg/h)	0,999	6,54E-09	2,46E-12
Consumo de amônia (kg/h)	0,999	7,14E-09	9,23E-10
Consumo de etileno glicol (kg/h)	0,999	1,27E-08	2,23E-08
Consumo de ácido sulfúrico (kg/h)	0,999	1,39E-08	4,00E-09
Produção de bagaço (kg/h)	0,999	1,72E-09	4,42E-17
Produção de vinhaça (kg/h)	0,999	6,48E-05	6,15E-09
Vinhaça DQO (kg/m ³)	0,999	1,02E-09	1,81E-09
Produção de etanol hidratado (kg/h)	0,999	5,86E-06	2,30E-08
Produção de etanol anidro (kg/h)	0,999	6,26E-06	4,28E-07
Capex (US\$)	0,999	3,86E-04	4,46E-12
Variáveis	Coefficiente de determinação	Erro absoluto máximo	Erro relativo máximo
Capex (US\$)	0,978	81,410	1,10E-02
Consumo de etanol (kg/h)	0,999	2,19E-06	1,76E-10
Consumo de enzima (kg/h)	0,999	2,23E-02	1,34E-07
Consumo de água (kg/h)	0,999	9,29E-06	7,32E-08
Consumo de energia (kW)	0,999	9,33E-06	9,91E-08
Consumo de utilidade fria	0,996	7,88E-02	1,58E-03
Consumo de vapor de baixa pressão	0,999	1,63E-05	7,94E-09
Consumo de vapor de alta pressão	0,999	9,54E-04	7,96E-06
Consumo de vapor de alta pressão	0,999	7,41E-03	1,34E-03
Produção de biodiesel(kg/h)	0,995	9,11E-05	7,49E-09
Produção de glicerol (kg/h)	0,999	1,32E-06	2,14E-10
Produção de AGL (kg/h)	0,992	8,85E-05	3,11E-05

5.3.2 Resultados: Biorrefinaria

A biorrefinaria processa 4 milhões de toneladas de cana-de-açúcar e 1 milhão de toneladas de grão de soja por ano. O Capex da biorrefinaria é de US\$ 444 milhões. A título de comparação uma biorrefinaria integrada da produção de etanol de cana-de-açúcar e biodiesel de óleo de palma no cenário brasileiro possui um Capex de US\$358 milhões processando 261 toneladas e 136 toneladas do fruto da palma (BATLLE et al., 2021a). A produção anual da biorrefinaria é apresentada na Tabela 5.3. O volume de etanol anidro sofre uma redução se

comparado ao processo não integrado, passando de 74,84 m³/h para 70,65 m³/h. Essa diminuição é devido ao direcionamento do etanol hidratado para a produção de biodiesel. Da mesma forma, há a redução na energia elétrica produzida no sistema de cogeração, de 156,32 para 146,38 MW/h por causa do fornecimento de energia para a extração do óleo de soja e produção do biodiesel. Todo o óleo de soja produzido é direcionado para a produção do biodiesel.

Tabela 5.3: Produção anual da biorrefinaria de cana-de-açúcar e soja.

Produto	(t/ano)
Farelo de soja (t/ano)	736828
Lecitina (t/ano)	10739
Casca (t/ano)	67069
Etanol anidro (t/ano)	448612
Biodiesel (t/ano)	198849
Glicerol (t/ano)	17077
AGL (t/ano)	2939
Energia (MW/ano)	146,38

A Tabela 5.4 apresenta os custos da produção e as receitas dos processos integrados ou não à biorrefinaria. O custo de produção do biodiesel tem uma redução de 96 % do valor ao ser integrado à biorrefinaria. O custo de extração de óleo de soja também sofre uma pequena redução de 0,5 %, decorrente da não contabilização do bagaço para geração de energia. O direcionamento das matéria-primas para a produção de biodiesel causa o decréscimo na receita dos processos integrados, 6 % na receita da produção de etanol e energia e 35% na receita da extração de óleo uma vez que, o etanol hidratado e óleo de soja deixam de ser comercializados e são consumidos na produção do biodiesel. O impacto na extração do óleo de soja é maior, pois todo o óleo é direcionado para a produção do biodiesel, enquanto que apenas 6,14% do etanol produzido é direcionado a produção de biodiesel. Apesar disso, a biorrefinaria ainda mantém um VPL positivo, indicando que é economicamente viável. Porém, há uma redução considerável na valorização do investimento. Comparando com a extração do óleo de soja não integrada, esta tem um VPL de 273 MUS\$, o que é 81 % superior ao da biorrefinaria integrada, mesmo tendo um CAPEX 63 % inferior ao da biorrefinaria. No presente trabalho não foi contabilizado a venda dos CBios, que pode diminuir a queda no lucro da biorrefinaria.

Tabela 5.4: Resultado do desempenho econômico dos processos de extração de óleo de soja, produção do biodiesel e produção de etanol integrados a biorrefinaria ou não.

Valor (MUS\$)	Processo não integrado	Biorrefinaria
Custo Total de produção	986.532	612.088
Extração de óleo	466.449	443.935
Produção de etanol	156.630	156.630
Produção de biodiesel	363.453	11.523
Receita	923.176	703.246
Extração de óleo	563.065	362.591
Produção de etanol	186.003	175.389
Produção de biodiesel	174.109	165.266
NPV	-	50.592

Os resultados da análise do ciclo de vida dos processos integrados na biorrefinaria demonstram uma redução na emissão dos gases do efeito estufa se comparada a sua produção não integrada dos biocombustíveis produzidos na biorrefinaria como apresentado na tabela 5.5. O emprego da alocação energética faz com que o impacto por MJ de produto seja igual para todos os produtos para a biorrefinaria integrada, como mostra a Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Análise do ciclo de vida para o GWP do biodiesel e etanol anidro, para produção não integrada e a produção integrada na biorrefinaria

	Não integrado (gCO₂eq/MJ)	Biorrefinaria (gCO₂eq/MJ)
Biodiesel	65,41	19,25
Etanol anidro	21,95	19,25

5.4 Conclusão

O desenvolvimento de uma biorrefinaria com múltiplas saídas utilizando meta-modelos para substituir simulações rigorosas se mostrou uma técnica eficiente para diminuir o tempo de obtenção de resultados e ao mesmo tempo confiável, visto o baixo valor dos erros dos meta-modelos. A biorrefinaria de etanol de cana-de-açúcar e biodiesel etílico de soja é muito apropriada para o contexto brasileiro e tem alta sinergia nos processos. A integração dos processos mostra-se lucrativa com VPL de 50,592 milhões de dólares, apesar da redução dos lucros se comparada à extração e comercialização do óleo de soja refinado. Entretanto, por uma ótica ambiental a integração de processos é favorável. A integração levou a redução das emissões nos biocombustíveis da biorrefinaria.

6 CONCLUSÕES GERAIS

O presente trabalho apresentou inicialmente uma avaliação de duas técnicas distintas de purificação do biodiesel: o polimento cáustico e a destilação. Ambos os processos não apresentaram viabilidade econômica ao utilizar o CLEA, que apresenta alto custo e baixo número de reuso (5) no caso base. É necessário aumentar o número de reuso para 956 e 1007 vezes, na destilação e no polimento cáustico, respectivamente, para que o processo se torne lucrativo. Ao aplicar o polimento cáustico, é adicionada uma base no biodiesel e as vantagens da reação seletiva da enzima se perdem. O biodiesel enzimático permite o uso da destilação como técnica de purificação, que apresentou menor emissão de GEE. Logo, a destilação do biodiesel é mais interessante quando o foco da produção é o desenvolvimento de uma economia de baixo carbono.

Em seguida, foi avaliado o desempenho técnico-econômico-ambiental de uma biorrefinaria de soja com quatro cenários diferentes para a produção de biodiesel etílico via catálise enzimática, sendo a catálise homogênea alcalina para biodiesel etílico o caso de referência da produção de biodiesel convencional. Como esperado, o custo da biorrefinaria de soja e da catálise homogênea alcalina apresentou o maior VPL, de US\$ 87 milhões. Entretanto, o cenário que utiliza o resíduo de óleo de fritura apresentou o melhor desempenho econômico e ambiental, com TRI de 38% e GWP 4,05. O DDOS também é uma fonte interessante de triglicerídeos para a produção de biodiesel, pois apresenta baixo custo e baixo impacto ambiental. Contudo, a quantidade produzida é pequena para atender à demanda de biodiesel.

Ao se comparar o desempenho da enzima livre e imobilizada, a enzima livre apresentou melhor desempenho tanto na análise econômica quanto ambiental. A catálise enzimática permite a utilização de uma estratégia de purificação com menor impacto ambiental, a destilação. Porém, o impacto ambiental da enzima está relacionado ao seu processo de fabricação e ao número de reuso. Essa condição pode tornar a rota enzimática um processo de maior impacto ambiental do que a rota química. Portanto, contabilizar o impacto da enzima é fundamental para avaliar corretamente a carga ambiental desses processos. A produção do biodiesel enzimático em uma biorrefinaria de soja é uma estratégia eficiente para viabilizar economicamente a produção deste biocombustível.

E, por fim, integrou-se a produção de biodiesel etílico enzimático à produção de etanol 1G em uma biorrefinaria de soja e cana-de-açúcar. Para reduzir a complexidade da simulação da biorrefinaria, processos pré-modelados, como a extração do óleo de soja, produção do biodiesel e produção do etanol, foram transformados em meta-modelos do tipo Kriging. A técnica proposta para substituir simulações rigorosas mostrou-se uma estratégia eficiente para

diminuir o tempo de obtenção de resultados, ao mesmo tempo que é confiável, considerando o baixo valor dos erros nos cálculos de validação. A biorrefinaria de etanol de cana-de-açúcar e biodiesel etílico de soja apresenta-se como uma boa estratégia para reduzir as emissões de GEE dos biocombustíveis, além de ser lucrativa, com um VPL de 50 milhões de dólares, apesar da redução dos lucros quando comparada à extração e comercialização do óleo de soja refinado.

Diante dos resultados obtidos, sugere-se para trabalhos futuros:

- a) Avaliar a viabilidade técnica-econômica-ambiental do biodiesel de óleo de soja degomado, via catálise enzimática;
- b) Realizar o cálculo do volume de CBios gerado na biorrefinaria de etanol e biodiesel etílico de soja;
- c) Inserir na biorrefinaria novos processos de produtos derivados da biomassa processada, como etanol de segunda geração, biodiesel de óleo microbiano, nanocelulose e biossurfactantes;
- d) Avaliar a viabilidade técnica-econômica-ambiental da produção integrada de soja e cana-de-açúcar na fase agrícola.

7 REFERENCIAS

- ABIOVE. **Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais - Estatística**. Disponível em: <<https://abiove.org.br/estatisticas/>>. Acesso em: 23 jan. 2024.
- AGUIEIRAS, E. C. G. et al. Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: Use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. **Fuel**, v. 135, p. 315–321, 1 nov. 2014.
- AJALA, O. E. et al. Biodiesel: Sustainable Energy Replacement to Petroleum-Based Diesel Fuel – A Review. **ChemBioEng Reviews**, v. 2, n. 3, p. 145–156, 2015.
- AL-ZUHAIR, S. et al. Enzymatic production of biodiesel from used/waste vegetable oils: Design of a pilot plant. **Renewable Energy**, v. 36, n. 10, p. 2605–2614, 2011.
- AL-ZUHAIR, S.; HASAN, M.; RAMACHANDRAN, K. B. Kinetics of the enzymatic hydrolysis of palm oil by lipase. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 8, p. 1155–1163, 2003.
- AMARAL-FONSECA, M. et al. Preparation of magnetic cross-linked amyloglucosidase aggregates: Solving some activity problems. **Catalysts**, v. 8, n. 496, p. 1–21, 2018.
- ANDRADE, T. A. et al. Biodiesel production catalyzed by liquid and immobilized enzymes: Optimization and economic analysis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 141, p. 1–14, 1 jan. 2019.
- ANDRADE, T. A.; ERRICO, M.; CHRISTENSEN, K. V. Castor oil transesterification catalysed by liquid enzymes: Feasibility of reuse under various reaction conditions. **Chemical Engineering Transactions**, v. 57, p. 913–918, 2017.
- ANDRADE, T. A.; ERRICO, M.; CHRISTENSEN, K. V. Investigation of the use of ceramic membranes in recovering liquid enzymes for castor oil transesterification. **Chemical Engineering Transactions**, v. 74, n. April 2018, p. 769–774, 2019.
- ANP. **Resolução N° 45, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Brasília, DF, 2014.**
- ANP. **Leilão de Biodiesel da ANP . Agência Nac. Petróleo, Gás Nat. e Biocombustíveis.** Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/distribuicao-e-revenda/leiloes-biodiesel>>. Acesso em: 14 jun. 2023.
- APOSTOLAKOU, A. A. et al. Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 7–8, p. 1023–1031, 2009.
- ARANA-PEÑA, S.; LOKHA, Y.; FERNÁNDEZ-LAFUENTE, R. Immobilization of eversa lipase on octyl agarose beads and preliminary characterization of stability and activity features. **Catalysts**, v. 8, n. 11, p. 28049, 2018.

- ARDILA, Y. C. et al. Liquid-liquid equilibrium in ternary systems present in biodiesel purification from soybean oil and castor oil at (298.2 and 333.2) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 58, n. 3, p. 605–610, 2013.
- ARUMUGAM, A. et al. Kinetic modelling and techno-economic analysis of biodiesel production from *Calophyllum inophyllum* oil. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 9, n. 2, p. 363–378, 2019.
- ATADASHI, I. M. et al. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, n. 12, p. 4239–4251, 2011.
- ATADASHI, I. M. et al. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3456–3470, 2012.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 437–443, 2011.
- AVELAR, M. H. M. et al. Hydrolysis of vegetable oils catalyzed by lipase extract powder from dormant castor bean seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 452–458, 2013.
- BALAT, M. An overview of biofuels and policies in the European union. **Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy**, v. 2, n. 2, p. 167–181, 2007.
- BARON, A. M. et al. Transesterification of castor oil in a solvent-free medium using the lipase from *Burkholderia cepacia* LTEB11 immobilized on a hydrophobic support. **Fuel**, v. 117, n. PART A, p. 458–462, 2014.
- BARREIROS, T. et al. Impact of biodiesel production on a soybean biorefinery. **Renewable Energy**, v. 159, p. 1066–1083, 1 out. 2020.
- BARROS, M.; FLEURI, L. F.; MACEDO, G. A. Seed lipases: sources, applications and properties - A review. **Brasilian Journal of chemical Engineering**, v. 27, n. 01, p. 15–29, 2010.
- BATENI, H.; KARIMI, K. Biodiesel production from castor plant integrating ethanol production via a biorefinery approach. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 107, p. 4–12, 1 mar. 2016.
- BATLLE, E. A. O. et al. Energy, economic, and environmental assessment of the integrated production of palm oil biodiesel and sugarcane ethanol. **Journal of Cleaner Production**, v. 311, 15 ago. 2021.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Quimica Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

BHARATHIRAJA, B. et al. Biodiesel production using chemical and biological methods - A review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 368–382, 2014.

BHATIA, S. K. et al. An overview on advancements in biobased transesterification methods for biodiesel production: Oil resources, extraction, biocatalysts, and process intensification technologies. **Fuel**, v. 285, n. August 2020, p. 119117, 2021.

BHATIA, S. K.; BHATIA, R. K.; YANG, Y. H. An overview of microdiesel — A sustainable future source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. March, p. 1078–1090, 2017.

BHATT, C. et al. **Combining technology with liquid-formulated lipases for in-spec biodiesel production. Biotechnology and Applied Biochemistry** John Wiley and Sons Inc, , 1 fev. 2022.

BHOSEKAR, A.; IERAPETRITOU, M. **Advances in surrogate based modeling, feasibility analysis, and optimization: A review. Computers and Chemical Engineering** Elsevier Ltd, , 4 jan. 2018.

BJØRN, A. et al. Scope Definition. Em: **Life Cycle Assessmen**. First ed. Gewerbestrasse: Springer, 2018. p. 75–116.

BOURIAKOVA, A. et al. Techno-economic evaluation of squalene recovery from oil deodorizer distillates. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 154, p. 122–134, 1 fev. 2020.

BRASIL. LEI Nº 13.576, Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. . 2017.

BUDŽAKI, S. et al. Cost analysis of enzymatic biodiesel production in small-scaled packed-bed reactors. **Applied Energy**, v. 210, n. June 2017, p. 268–278, 2018.

BUDZIANOWSKI, W. M.; POSTAWA, K. Total Chain Integration of sustainable biorefinery systems. **Applied Energy**, v. 184, p. 1432–1446, 15 dez. 2016.

CAJAL, Y. et al. Effect of the lipid interface on the catalytic activity and spectroscopic properties of a fungal lipase. **Biochimie**, v. 82, n. 11, p. 1053–1061, 2000.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, n. 5, p. 1203–1210, 1999.

CARLINI, M.; CASTELLUCCI, S.; COCCHI, S. **A pilot-scale study of waste vegetable oil transesterification with alkaline and acidic catalysts**. Energy Procedia. **Anais...** Elsevier Ltd, 2014.

CARPIO, R. R. et al. A Kriging-based approach for conjugating specific dynamic models into whole plant stationary simulations. **Computers and Chemical Engineering**, v. 119, p. 190–194, 2018.

CARPIO, R. R. **OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO EM UM SISTEMA INTEGRADO À PRIMEIRA GERAÇÃO**. Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2019.

CASTRO, H. F. DE et al. MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS POR BIOTRANSFORMAÇÃO. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 146–156, 2004.

CAVALCANTE, F. T. T. et al. Opportunities for improving biodiesel production via lipase catalysis. **Fuel**, v. 288, n. July 2020, 2021.

CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D. A. et al. Study of soybean oil hydrolysis catalyzed by *Thermomyces lanuginosus* lipase and its application to biodiesel production via hydroesterification. **Enzyme Research**, v. 2011, n. 1, 2011.

CAVALETT, O.; ORTEGA, E. Integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 1, p. 55–70, jan. 2010.

CCEE. **Informação do Leilão Dinâmico [WWW Document]**. Câmara Comer. **Energ. Elétrica**. Disponível em: <<https://www.ccee.org.br/>>. Acesso em: 14 jun. 2023.

CEPEA USP. **Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada**. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>>. Acesso em: 14 jun. 2023.

CESARINI, S.; DIAZ, P.; NIELSEN, P. M. Exploring a new, soluble lipase for FAMES production in water-containing systems using crude soybean oil as a feedstock. **Process Biochemistry**, v. 48, n. 3, p. 484–487, mar. 2013.

CHAPMAN, J.; ISMAIL, A. E.; DINU, C. Z. Industrial applications of enzymes: Recent advances, techniques, and outlooks. **Catalysts**, v. 8, n. 6, p. 20–29, 2018.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P. Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. **Renewable Energy**, v. 34, n. 4, p. 1059–1063, abr. 2009.

CHUA, S. Y. et al. **Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste — A review**. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, , 25 jan. 2020.

CNPE. Resolução CNPE nº 5, Estabelece as metas compulsórias anuais de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa para a comercialização de combustíveis. p. 1–2, 2018.

- COMEX STAT. **Brasilian External Commerce Statitic Database**. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 25 ago. 2023.
- COPPINI, M. et al. Production of methyl esters by enzymatic hydroesterification of chicken fat industrial residue. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 2, p. 923–928, 2019.
- CORRADINI, F. A. S. et al. Kinetic study of soybean oil hydrolysis catalyzed by lipase from solid castor bean seeds. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 144, p. 115–122, 1 abr. 2019.
- CRUZ-IZQUIERDO, A. et al. Magnetic Cross-Linked Enzyme Aggregates (mCLEAs) of *Candida antarctica* Lipase An Efficient and Stable Biocatalyst for Biodiesel Synthesis. **PLoS ONE**, 2014.
- CURRAN, M. **Goal and Scope Definition in Life Cycle Assessment**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2017.
- DALL'AGNOL, A. **Porque fazemos biodiesel de óleo de soja**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja>>. Acesso em: 12 abr. 2021.
- DAVIS, R. et al. **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**. Disponível em: <www.nrel.gov/publications>.
- DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 8, p. 2106–2116, ago. 2008.
- DIAS, M. O. DE S. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**. Dissertação—Campinas: Universidade estadual de Campinas, 2008a.
- EASTMOND, P. J. Cloning and Characterization of the Acid Lipase from Castor Beans *. v. 279, n. 44, p. 45540–45545, 2004.
- ELIAS, A. M. et al. Retro-techno-economic-environmental analysis improves the operation efficiency of 1G-2G bioethanol and bioelectricity facilities. **Applied Energy**, v. 282, 15 jan. 2021.
- ELLABBAN, O.; ABU-RUB, H.; BLAABJERG, F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 748–764, 2014.
- FEIJOO, S. et al. Comparative life cycle assessment of different synthesis routes of magnetic nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 528–538, 1 fev. 2017.

- FERELLA, F. et al. Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production. **Fuel**, v. 89, n. 1, p. 36–42, 2010.
- FERNANDEZ, I. A. P.; LIU, D.-H.; ZHAO, J. LCA studies comparing alkaline and immobilized enzyme catalyst processes for biodiesel production under Brazilian conditions. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 119, p. 117–127, abr. 2017.
- FERNANDEZ-LAFUENTE, R. Special issue: Enzyme immobilization 2016. **Molecules**, v. 22, n. 4, p. 1–5, 2017.
- FERREIRA, A. F. Biorefinery Concept. Em: **Biorefinerie**. Lisboa: Springer International Publishing, 2007. p. 1–6.
- FINNVEDEN, G. et al. Recent developments in Life Cycle Assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 1, p. 1–21, 2009.
- FIRDAUS, M. Y. et al. Kinetic model of biodiesel production catalyzed by free liquid lipase from *Thermomyces lanuginosus*. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 133, p. 55–64, 2016.
- FJERBAEK, L.; CHRISTENSEN, K. V.; NORDDAHL, B. A Review of the Current State of Biodiesel Production Using Enzymatic Transesterification. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 102, p. 1298–1315, 2009.
- FURLAN, F. F. et al. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. **Computers and Chemical Engineering**, v. 43, p. 1–9, 2012.
- FURLAN, F. F. et al. Bioelectricity versus bioethanol from sugarcane bagasse: is it worth being flexible? **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, p. 142, 2013.
- FURLAN, F. F. et al. Retro-Techno-Economic Analysis: Using (Bio)Process Systems Engineering Tools to Attain Process Target Values. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 37, p. 9865–9872, 2016.
- GAMAYUROVA, V. S. et al. Lipases in Esterification Reactions: A Review. **Catalysis in Industry**, v. 13, n. 1, p. 58–72, 1 jan. 2021.
- GANDHI, N. N. et al. Lipase-Catalyzed Esterification. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 42, n. 4, p. 439–480, 2000.
- GARCIA, R.; FREIRE, F. Carbon footprint of particleboard: A comparison between ISO/TS 14067, GHG Protocol, PAS 2050 and Climate Declaration. **Journal of Cleaner Production**, v. 66, p. 199–209, 1 mar. 2014.
- GARCIA-GALAN, C. et al. Potential of different enzyme immobilization strategies to improve enzyme performance. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 353, n. 16, p. 2885–2904, 2011.

- GEBREMARIAM, S. N. et al. energies Techno-Economic Performance of Different Technological Based Bio-Refineries for. **Energies**, v. 12, n. 20, p. 3916, 2019.
- GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, n. April, p. 74–84, 2018a.
- GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Techno-economic feasibility of producing biodiesel from acidic oil using sulfuric acid and calcium oxide as catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 171, n. July, p. 1712–1720, set. 2018b.
- GHOLAMI, A.; POURFAYAZ, F.; SAIFODDIN, A. Techno-economic assessment and sensitivity analysis of biodiesel production intensified through hydrodynamic cavitation. **Energy Science & Engineering**, v. 9, n. 11, p. 1997–2018, 7 nov. 2021.
- GIELEN, D. et al. The role of renewable energy in the global energy transformation. **Energy Strategy Reviews**, v. 24, n. June 2018, p. 38–50, 2019.
- GIORDANO, R. C.; ELIAS, A. M.; FURLAN, F. F. Virtual biorefineries: computational tools for bridging the gap toward a low carbon economy. Em: **Bioconversion of Lignocellulose**. [s.l.] INC, 2020. p. 233–257.
- GODOY, M. G. et al. Use of a low-cost methodology for biotransformation of castor bean waste and lipase production. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 44, n. 5, p. 317–322, 2009.
- GOG, A. et al. Biodiesel production using enzymatic transesterification e Current state and perspectives. 2011.
- GOLDEMBERG, J. E. et al. Ethanol learning curve-the Brazilian experience. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, p. 301–304, 2004.
- GONÇALVES, M. et al. Biodiesel wastes: An abundant and promising source for the preparation of acidic catalysts for utilization in etherification reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 468–474, 15 nov. 2014.
- GORISSEN DIRKGORISSEN, D. **A Surrogate Modeling and Adaptive Sampling Toolbox for Computer Based Design Piet Demeester Tom Dhaene Karel CrombecqJournal of Machine Learning Research**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.sumowiki.intec.ugent.be>>.
- GRANJO, J. F. O.; DUARTE, B. P. M.; OLIVEIRA, N. M. C. Integrated production of biodiesel in a soybean biorefinery: Modeling, simulation and economical assessment. **Energy**, v. 129, p. 273–291, 2017.
- GUIMARÃES, J. R. et al. Evaluation of strategies to produce highly porous cross-linked aggregates of porcine pancreas lipase with magnetic properties. **Molecules**, v. 23, n. 11, p. 13–16, 2018.

- GUINÉE, J. B. et al. **Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO standards**. 1. ed. [s.l.] Kluwer Academic Publishers, 2002.
- GUNAWAN, S.; JU, Y. H. Vegetable oil deodorizer distillate: Characterization, utilization and analysis. **Separation and Purification Reviews**, v. 38, n. 3, p. 207–241, jul. 2009.
- GUNAWAN, S.; KASIM, N. S.; JU, Y. H. Separation and purification of squalene from soybean oil deodorizer distillate. **Separation and Purification Technology**, v. 60, n. 2, p. 128–135, 20 abr. 2008.
- GUTIÉRREZ, O. F. J.; SANTA-ANA, P. Techno-economic assessment of an energy self-sufficient process to produce biodiesel under supercritical conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 128, p. 349–358, 2017.
- HAULY, M. C. O. ; et al. Otimização da extração dos tocoferóis a partir do destilado da desodorização do óleo de soja. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 20/21, p. 25–31, 2000.
- HE, H. P. et al. Extraction and purification of squalene from *Amaranthus* grain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 368–372, 16 jan. 2002.
- HE, Y. et al. Liquid lipases for enzymatic concentration of n-3 polyunsaturated fatty acids in monoacylglycerols via ethanolysis: Catalytic specificity and parameterization. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 445–456, 1 jan. 2017.
- HENRIQUE, J. P. et al. Optimization of chemical engineering problems with EMSO software. **Computer Applications in Engineering Education**, v. 26, n. 1, p. 141–161, 2018.
- HERRMANN, I. T.; MOLTESEN, A. Does it matter which Life Cycle Assessment (LCA) tool you choose? - A comparative assessment of SimaPro and GaBi. **Journal of Cleaner Production**, v. 86, p. 163–169, 2015.
- HOLM, H. C.; COWAN, D. The evolution of enzymatic interesterification in the oils and fats industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, n. 8, p. 679–691, ago. 2008.
- HUANG, D. et al. Biodiesel production catalyzed by *Rhizomucor miehei* lipase-displaying *Pichia pastoris* whole cells in an isooctane system. **Biochemical Engineering Journal**, v. 63, p. 10–14, 2012.
- HUANG, H. J.; RAMASWAMY, S. R. Overview of Biomass Conversion Processes and Separation and Purification Technologies in Biorefineries. **Separation and Purification Technologies in Biorefineries**, p. 3–36, 2013.
- HUANG, J. et al. Biodiesel production from microalgae oil catalyzed by a recombinant lipase. **Bioresource Technology**, v. 180, p. 47–53, 2015.

- IEA. **Transport Improving the sustainability of passenger and freight transport**.
- IPCC. **Climate Change 2007 Synthesis Report**. Geneva, Switzerland: 2007.
- IPCC. **Global warming of 1.5°C-IPCC**. Geneva, Switzerland, 2018. Disponível em: <https://report.ipcc.ch/sr15/pdf/sr15_spm_final.pdf>
- IPCC. **Climate change 2022 Impacts, Adaptation and Vulnerability**. Geneva, Switzerland, 2022.
- ISO:14040. **Environmental Management e ife Cycle Assessment and principles and Framework, International standard organization. Requirements and Guidelines**. , 2001.
- ISO:14044. **Environmental Management - Life Cycle Assessment - Requirements and Guidelines**. Geneva, Switzerland The International Organization for Standardization (ISO), , 2006.
- JAMIL, F. et al. Current scenario of catalysts for biodiesel production: A critical review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 34, n. 2, p. 267–297, 2018.
- JAVED, S. et al. Bacterial lipases: A review on purification and characterization. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v. 132, p. 23–34, 2018.
- JEGANNATHAN, K. R.; ENG-SENG, C.; RAVINDRA, P. Economic assessment of biodiesel production: Comparison of alkali and biocatalyst processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 745–751, 2011.
- JEGANNATHAN, K. R.; NIELSEN, P. H. Environmental assessment of enzyme use in industrial production – a literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 42, p. 228–240, mar. 2013.
- JODA, F.; AHMADI, F. Exergoeconomic analysis of conventional and using reactive distillation biodiesel production scenarios thermally integrated with a combined power plant. **Renewable Energy**, v. 132, p. 898–910, 2019.
- KACHRIMANIDOU, V. et al. Techno-economic evaluation and life-cycle assessment of poly(3-hydroxybutyrate) production within a biorefinery concept using sunflower-based biodiesel industry by-products. **Bioresource Technology**, v. 326, n. January, p. 124711, 2021.
- KALVERKAMP, M.; HELMERS, E.; PEHLKEN, A. Impacts of life cycle inventory databases on life cycle assessments: A review by means of a drivetrain case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 269, p. 121329, 2020.
- KARMEE, S. K.; PATRIA, R. D.; LIN, C. S. K. Techno-economic evaluation of biodiesel production from waste cooking oil—a case study of Hong Kong. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 3, p. 4362–4371, 2015.

- KOPP, W. et al. Synthesis and characterization of robust magnetic carriers for bioprocess applications. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 193, n. C, p. 217–228, 2015.
- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.
- LIU, L. et al. How to achieve high-level expression of microbial enzymes: Strategies and perspectives. **Bioengineered**, v. 4, n. 4, p. 212–223, 2013.
- LO, K. M.; CHIEN, I. L. Efficient separation method for tert-butanol dehydration via extractive distillation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 73, p. 27–36, 2017.
- LONGATI, A. A. et al. Defining research and development process targets through retro-techno-economic analysis: The sugarcane biorefinery case. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 1–9, 1 set. 2018.
- LONGATI, A. A. et al. Microbial oil and biodiesel production in an integrated sugarcane biorefinery: Techno-economic and life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 379, p. 134487, dez. 2022.
- LONGATI, A. A.; CAVALETT, O.; CRUZ, A. J. G. Life Cycle Assessment of vinasse biogas production in sugarcane biorefineries. Em: **Computer Aided Chemical Engineering**. [s.l.] Elsevier B.V., 2017. v. 40p. 2017–2022.
- LOPHAVEN, S. N.; NUELSEN, H. B.; SONDERGAARD, J. **A Matlab Kriging Toolbox, Version 2.0**. 2002.
- LOTTI, M. et al. Enzymatic Production of Biodiesel: Strategies to Overcome Methanol Inactivation. **Biotechnology Journal**, v. 13, p. 1700155, may 2018.
- MANGAS-SÁNCHEZ, J.; ADLERCREUTZ, P. Highly efficient enzymatic biodiesel production promoted by particle-induced emulsification. **Biotechnology for Biofuels**, v. 8, n. 1, 3 abr. 2015.
- MATSUURA, M. I. S. F. et al. Método e ferramenta para a contabilidade da Intensidade de Carbono de Biocombustíveis no Programa RenovaBio Método e ferramenta para a contabilidade da Intensidade de Carbono de Biocombustíveis no Programa RenovaBio. p. 60, 2018.
- MCRAE, G. J.; RLDEN, J. W.; SEINFELD, J. H. Global sensitivity analysis—a computational implementation of the fourier amplitude sensitivity test (fast). **Computers & Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 15–22, 1982.

- MDIC MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, I. E C. **O futuro da indústria: biodiesel. Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior.** Brasília - DF: Instituto Euvaldo Lodi – IEL/Núcleo Central, 2006.
- MENDES, N. C.; BUENO, C.; OMETTO, A. R. Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida: revisão dos principais métodos. **Production**, v. 26, n. 1, p. 160–175, 2015.
- MESQUITA, F. M. R. et al. Liquid-liquid equilibrium for ternary mixtures of biodiesel (soybean or sunflower) + glycerol + ethanol at different temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 11, p. 4061–4067, 2011.
- MIBIELLI, G. M. Produção Em Escala Industrial De Ésteres Metílicos a Partir De Matérias-Primas De Baixo Custo Utilizando Enzima Livre Comercial. p. 213, 2018.
- MIRANDA, L. P. et al. Composites of Crosslinked Aggregates of Eversa® Transform and Magnetic Nanoparticles. Performance in the Ethanolysis of Soybean Oil. v. 10, p. 9–11, 2020.
- MME. Resenha Energética Brasileira ano base 2020, Ministério de Minas e Energia. 2021.
- MOAZENI, F.; CHEN, Y. C.; ZHANG, G. **Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review.** **Journal of Cleaner Production** Elsevier Ltd, , 10 abr. 2019.
- MONTEIRO, R. R. C. et al. Liquid lipase preparations designed for industrial production of biodiesel. Is it really an optimal solution? **Renewable Energy**, v. 164, p. 1566–1587, 2021.
- MORETTI, C. et al. Reviewing ISO compliant multifunctionality practices in environmental life cycle modeling. **Energies**, v. 13, n. 14, p. 1–24, 2020.
- MURALI, G.; SHASTRI, Y. Life-cycle assessment-based comparison of different lignocellulosic ethanol production routes. **Biofuels**, v. 0, n. 0, p. 1–11, 2019.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger.** 6. edition ed. Porto Alegre: 6ª edition, 2014.
- NIELSEN, P. M. et al. Production of Biodiesel Using Liquid Lipase Formulations. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 7, p. 905–910, 1 jul. 2016.
- NOINVILLE, S. et al. Conformational changes and orientation of Humicola lanuginosa lipase on a solid hydrophobic surface: An in situ interface Fourier transform infrared-attenuated total reflection study. **Biophysical Journal**, v. 82, n. 5, p. 2709–2719, 2002.
- NOVOZYMES, S. **The novozymes enzymatic biodiesel handbook.** Disponível em: <<https://biosolutions.novozymes.com/en/food-beverages>>. Acesso em: 13 dez. 2020.
- OCAMPO BATLLE, E. A. et al. Energy, economic, and environmental assessment of the integrated production of palm oil biodiesel and sugarcane ethanol. **Journal of Cleaner Production**, v. 311, 15 ago. 2021.

- OLIVÉRIO, J. L.; BARREIRA, S. T.; RANGEL, S. C. P. INTEGRATED BIODIESEL PRODUCTION IN BARRALCOOL SUGAR AND ALCOHOL MILL. Em: **Sugarcane bioethanol — R&D for Productivity and Sustainability**. [s.l.] Editora Edgard Blücher, 2008. p. 661–678.
- OMIDVARBORNA, H. et al. Characterization and Exhaust Emission Analysis of Biodiesel at Different Temperatures and Pressures: Laboratory Study. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, v. 19, n. 2, p. 04014030, 2015.
- ORTIZ, C. et al. Novozym 435 the “perfect” lipase immobilized biocatalyst. **Catalysis Science & Technology**, v. 12, p. 31–53, 2019.
- PALMER, K.; REALFF, M. Optimization and validation of steady-state flowsheet simulation metamodels. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 80, n. 7, p. 773–782, 2002.
- PASSARINI, K. C. et al. Assessment of the viability and sustainability of an integrated waste management system for the city of Campinas (Brazil), by means of ecological cost accounting. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 479–488, 15 fev. 2014.
- PAWAR, S. et al. Use of Fatty Acid Chemical Composition for Predicting Higher Calorific Value of Biodiesel. **Materials Today: Proceedings**, 2023.
- PEDERSEN, A. P. et al. Batch production of FAEE-biodiesel using a liquid lipase formulation. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 105, p. 89–94, 2014.
- PENG, L. et al. Production of structured phospholipids by lipase-catalyzed acidolysis: optimization using response surface methodology. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 31, p. 523–532, 2002.
- PETERS, K. Methodological issues in life cycle assessment for remanufactured products: A critical review of existing studies and an illustrative case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 126, p. 21–37, 2016.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. **Plant Design and Economics for chemical Engineers**. 5^a edictio ed. [s.l.] for chemical, 2003.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. **Equipment Costs Estimator**.
- 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**. Tese—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2019.
- POTRICH, E. et al. Replacing hexane by ethanol for soybean oil extraction: Modeling, simulation, and techno-economic-environmental analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 118660, 2020.

- POURZOLFAGHAR, H. et al. A review of the enzymatic hydroesterification process for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 245–257, 2016.
- QUAYSON, E. et al. Immobilized lipases for biodiesel production : Current and future greening opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, n. April, p. 110355, 2020.
- RAMAN, J. K.; TING, V. F. W.; POGAKU, R. Life cycle assessment of biodiesel production using alkali, soluble and immobilized enzyme catalyst processes. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 10, p. 4221–4229, out. 2011.
- RAMOS, L. P.; et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel Biodiesel Production Technologies. **Rev. Virtual Quim**, v. 3, n. 5, 2011.
- RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 385–405, 2017.
- RAZAVI, S.; TOLSON, B. A.; BURN, D. H. **Review of surrogate modeling in water resources**. **Water Resources Research**, 2012.
- REIJNDERS, L.; HUIJBREGTS, M. A. J. Biogenic greenhouse gas emissions linked to the life cycles of biodiesel derived from European rapeseed and Brazilian soybeans. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, n. 18, p. 1943–1948, 2008.
- REMONATTO, D. et al. FAME Production from Waste Oils Through Commercial Soluble Lipase Eversa® Catalysis. **Industrial Biotechnology**, v. 12, n. 4, p. 254–262, 1 ago. 2016.
- ROCHA, A. DO A. **Brasil joga cerca de um bilhão de litros de óleo de cozinha no ralo a cada ano**. Disponível em: <link: <https://economia.estadao.com.br/blogs/coluna-do-broad/brasil-joga-cerca-de-1-bilhao-de-litros-de-oleo-de-cozinha-no-ralo-a-cada-ano/>>.
Acesso em: 6 nov. 2022.
- ROITMAN, T. **Programas internacionais de incentivo aos biocombustíveis e o renovabio autora**. FGV ENERGIA, 2019.
- ROSENBAUM, R. K. et al. **Life Cycle Impact Assessment**. First ed. Gewerbestrasse: Springer, 2018.
- SAINI, R. K.; KEUM, Y. S. **Tocopherols and tocotrienols in plants and their products: A review on methods of extraction, chromatographic separation, and detection**. **Food Research International** Elsevier Ltd, , 1 abr. 2016.
- SALEHI-SAHLABADI, A. et al. **Effects of Phytosterols supplementation on blood glucose, glycosylated hemoglobin (HbA1c) and insulin levels in humans: a systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials**. **Journal of Diabetes and Metabolic Disorders** Springer, , 1 jun. 2020.

- SANTOS DE MELLO, M. C. et al. Life cycle assessment of biodiesel produced by the methylic-alkaline and ethylic-enzymatic routes. **Fuel**, v. 208, p. 329–336, 2017.
- SANTOS, S.; PUNA, J.; GOMES, J. A review on bio-based catalysts (immobilized enzymes) used for biodiesel production. **Energies**, v. 13, n. 11, 2020.
- SCHRIJVERS, D.; LOUBET, P.; SONNEMANN, G. Archetypes of Goal and Scope Definitions for Consistent Allocation in LCA. **Sustainability**, v. 12, p. 2–3, 2020.
- SHAFIEI ALAVIJEH, R.; KARIMI, K.; VAN DEN BERG, C. An integrated and optimized process for cleaner production of ethanol and biodiesel from corn stover by *Mucor indicus*. **Journal of Cleaner Production**, v. 249, 2020.
- SHELDON, R. A. Engineering a more sustainable world through catalysis and green chemistry. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 13, n. 116, p. 1–7, 2016.
- 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.
- SILVA FILHO, S. C. DA et al. Environmental and techno-economic considerations on biodiesel production from waste frying oil in São Paulo city. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 1034–1042, 10 maio 2018.
- SOARES, D. et al. Biodiesel production from soybean soapstock acid oil by hydrolysis in subcritical water followed by lipase-catalyzed esterification using a fermented solid in a packed-bed reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 81, p. 15–23, 2013.
- SOARES, R. DE P.; SECCHI, A. R. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 14, n. C, p. 947–952, 2003.
- SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. Modifications, simplifications, and efficiency tests for the CAPE-OPEN numerical open interfaces. **Computers and Chemical Engineering**, v. 28, n. 9, p. 1611–1621, 15 ago. 2004.
- SOTOFT, L. F. et al. Process simulation and economical evaluation of enzymatic biodiesel production plant. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5266–5274, 2010.
- SOUSA, J. S. et al. Application of lipase from the physic nut (*Jatropha curcas* L.) to a new hybrid (enzyme/chemical) hydroesterification process for biodiesel production. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 65, n. 1–4, p. 133–137, 2010.
- SOUZA, S. P.; SEABRA, J. E. A. Environmental benefits of the integrated production of ethanol and biodiesel. **Applied Energy**, v. 102, p. 5–12, 2013.

- SOUZA, S. P.; SEABRA, J. E. A.; NOGUEIRA, L. A. H. Feedstocks for biodiesel production: Brazilian and global perspectives. **Biofuels**, v. 9, n. 4, p. 455–478, 2018.
- STOJKOVIĆ, I. J. et al. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 1–15, 2014.
- SUN, S.; GUO, J.; CHEN, X. Biodiesel preparation from Semen Abutili (*Abutilon theophrasti* Medic.) seed oil using low-cost liquid lipase Eversa® transform 2.0 as a catalyst. **Industrial Crops and Products**, v. 169, 1 out. 2021.
- TACIAS-PASCACIO et al. Dextran Aldehyde in Biocatalysis: More Than a Mere Immobilization System. **Catalysts**, v. 9, p. 622, jul. 2019.
- TAHER, H. et al. Biodiesel production from *Nannochloropsis gaditana* using supercritical CO₂ for lipid extraction and immobilized lipase transesterification: Economic and environmental impact assessments. **Fuel Processing Technology**, v. 198, n. October 2019, p. 106249, 2020.
- TALEKAR, S. et al. Parameters in preparation and characterization of cross linked enzyme aggregates (CLEAs). **RSC Advances**, v. 3, n. 31, p. 12485–12511, 2013.
- TETKO, I. V.; LIVINGSTONE, D. J.; LUIK, A. I. **Neural Network Studies. 1. Comparison of Overfitting and Overtraining**. **J. Chem. Inf. Comput. Sci.** Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.
- TOM, R. J.; SANKARANARAYANAN, S.; RODRIGUES, J. J. P. C. Smart Energy Management and Demand Reduction by Consumers and Utilities in an IoT-Fog-Based Power Distribution System. **IEEE Internet of Things Journal**, v. 6, n. 5, p. 7386–7394, 2019.
- TONINI, D.; HAMELIN, L.; ASTRUP, T. F. Environmental implications of the use of agro-industrial residues for biorefineries: application of a deterministic model for indirect land-use changes. **GCB Bioenergy**, v. 8, n. 4, p. 690–706, 2016.
- TOWLER, G.; SINNOTT, R. **Chemical Engineering Design. Principles, practice and economics of plant and process design.** [s.l.: s.n.].
- TURTON, R. et al. **Analysis, synthesis, and design of chemical processes.** 4^a Edition ed. PRETICE HALL, 2012.
- TÜTER, M. Castor bean lipase as a biocatalyst in the esterification of fatty acids to glycerol. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 3, p. 417–420, 1998.
- UTAMA, Q. D. et al. Lipase-Catalyzed Interesterification for the Synthesis of Medium-Long-Medium (MLM) Structured Lipids – A Review. **Food Technol Biotechnol**, v. 57, n. 3, p. 305–3018, 2019.

- VELJKOVIĆ, V. B.; BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B.; STAMENKOVIĆ, O. S. Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 500–516, 2015.
- 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, 1 dez. 2021.
- VILLENEUVE, P. Plant lipases and their applications in oils and fats modification. **Journal Lipid Science technology**, v. 105, p. 308–317, 2003.
- WANCURA, J. H. C. et al. Production of biodiesel catalyzed by lipase from *Thermomyces lanuginosus* in its soluble form. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 11, p. 2361–2368, 2018.
- WANCURA, J. H. C. et al. Feeding strategies of methanol and lipase on eversa® transform-mediated hydroesterification for FAME production. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. S1, p. 1332–1339, 1 maio 2019.
- WANG, Y. et al. Refining of biodiesel by ceramic membrane separation. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 3, p. 422–427, 2009.
- XIA, Y.; TANG, Z. C. A novel perspective for techno-economic assessments and effects of parameters on techno-economic assessments for biodiesel production under economic and technical uncertainties. **RSC Advances**, v. 7, n. 16, p. 9402–9411, 2017.
- XIE, W.; HUANG, M. Immobilization of *Candida rugosa* lipase onto graphene oxide Fe₃O₄ nanocomposite: Characterization and application for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 159, n. January, p. 42–53, 2018.
- YAN, Y. et al. Biotechnological preparation of biodiesel and its high-valued derivatives: A review. **Applied Energy**, v. 113, p. 1614–1631, 2014.
- ZHAO, H. et al. Lipase catalyzed acidolysis of lard with capric acid in organic solvent. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 1, p. 41–46, 2007.
- ZHONG, L. et al. Production and use of immobilized lipases in/on nanomaterials: A review from the waste to biodiesel production. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 207–222, 2020.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A.1: Parâmetros Termodinâmicos da simulação

Há três conjuntos de dados termodinâmicos utilizados neste trabalho, o primeiro o conjunto de dados para a extração do óleo de soja, definido em Potrich et. al (2020), os dados para a produção do etanol definido em Elias et. al (2021) e os dados termodinâmicos para a produção do biodiesel que são apresentados neste tópico. A lista de componentes para a produção do biodiesel está apresentada na tabela A.1-1.

Tabela A1-1: Lista de componentes utilizados na simulação da produção do biodiesel.

1	Água
2	Etanol
3	Glicerol
4	Hidróxido de cloreto
5	Óleo de soja
6	Biodiesel
7	Ácidos graxos
8	Hidróxido de sódio
9	Terc-butanol
10	oxigênio
11	dióxido de carbono
12	Escaleno
13	Fitosterol
14	Tocoferol
15	Celulose
16	Enzima
17	Hemicelulose
18	Lignina

As propriedades estimadas foram: temperatura de fusão normal (T_{mp}), temperatura de ebulição normal (T_{bp}), temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), volume crítico (V_c), fator acêntrico (ω), entalpia padrão de formação (H_f) e energia livre de Gibbs padrão de formação (G_f), capacidade térmica da fase vapor (C_{pv}), capacidade térmica do líquido (C_{pl}) e pressão de vapor (P_{vp}). A fase vapor foi definida como um gás ideal e a fase líquida segue o modelo termodinâmico NRTL. O ácido graxo livre, o óleo de soja e o biodiesel foram representados por pseudo-componentes formados pela mistura de Ácidos Graxos Livre (AGL), triglicerídeos e éster etílico da soja. As propriedades dos pseudo-componentes foram os mesmos apresentados por Potrich, (2019). Os componentes escaleno, tocoferol e fitosterol foram utilizados os dados disponíveis no Aspen plus e apresentados na tabela A.1-3, os fitosteróis foram representados

pelo β -fitosterol e os tocoferóis pelo α -tocoferol. Os demais componentes pertenciam ao banco de dados do VRTherm. A fase vapor foi definida como um gás ideal e a fase líquida segue o modelo termodinâmico NRTL, os parâmetros utilizados estão apresentados na Tabela A1-2. Foi estabelecido que se o componente não estivesse presente no estágio de equilíbrio líquido-líquido ou líquido-vapor (decantador, coluna de destilação ou Flash) era considerado como tendo comportamento de equilíbrio ideal, ou seja, os parâmetros NRTL são iguais a 0. Para exemplo, HCl foi adicionado e removido, tendo uma concentração de massa de menos de 1% nas etapas de equilíbrio, então $A_{ij} = 0$, $A_{ji} = 0$, $B_{ij} = 0$, $B_{ji} = 0$ bem como $\alpha = 0$.

Tabela A1-2: Parâmetros NRTL usados na simulação.

	A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}	C_{ij}
Biodiesel-Etanol^a	0,0000	0,0000	567,0400	7054,7000	0,2000
Etanol -Glicerol^a	0,0000	0,0000	565,7600	16,0600	0,2000
Glicerol- Biodiesel^a	0,0000	0,0000	1004,2000	393,4800	0,2000
Etanol-Água^b	-0,8009	3,4578	246,1800	-586,0809	0,3000
Glycerol-Água^b	-0,7318	-1,2515	170,9167	272,6075	0,3000
Biodiesel-Água^c	9,2225	6,652	-2397,7400	617,1190	0,2000
Biodiesel-AGL^d	0,0000	0,0000	-193,8000	-135,0000	0,4445
Óleo de soja -Biodiesel^d	0,0000	0,0000	-828,9700	-489,9100	0,1001
Óleo de soja -AGL^e	0,0000	0,0000	-26,4300	-181,9900	0,3688
Biodiesel-Escaleno^e	0,0000	0,0000	186185	-127842	0,3000
Biodiesel-Tocoferol^e	0,0000	0,0000	568893	-102813	0,3000
Biodiesel-Fitosterol^e	0,0000	0,0000	537831	-442499	0,3000
Óleo de soja-Escaleno^e	0,0000	0,0000	-206511	525722	0,3000
Óleo de soja-Tocoferol^e	0,0000	0,0000	168571	735,100	0,3000
Óleo de soja-Fitosterol^e	0,0000	0,0000	135276	689046	0,3000
AGL-Escaleno^e	0,0000	0,0000	261415	-372787	0,3000
AGL-Tocoferol^e	0,0000	0,0000	726722	-444903	0,3000
AGL-Fitosterol^e	0,0000	0,0000	741906	-464413	0,3000
Escaleno-Tocoferol^e	0,0000	0,0000	715757	310829	0,3000
Escaleno-Fitosterol^e	0,0000	0,0000	659261	240841	0,3000
Tocoferol-Fitosterol^e	0,0000	0,0000	865734	-65625	0,3000

Fonte: a - (MESQUITA et al., 2011);

b - Aspen e VRTherm banco de dados;

c - (ARDILA et al., 2013);

d- (SHIOZAWA et al., 2020);

e- Os componentes Escaleno, alfa-tocoferol e beta-fitosterol foram adicional a estrutura da molécula e calculado do NRTL via Aspen plus.

Tabela A1-3: Parâmetros termodinâmicos dos componentes puros do Aspen plus.

Parâmetro	Unidade	Escaleno	α -tocoferol	β -fitosterol
Energia livre de Gibbs padrão de formação	cal/mol	44616,40	16279,70	-
Entalpia padrão de formação	cal/mol	-165592,00	-175838,00	-
Peso Molar	g/mol	422,82	430,72	414,72
Pressão crítica	bar	8,68	10,80	11,20
Temperatura de ebulição normal	° C	446,85	514,65	504,85
Temperatura crítica	° C	589,85	691,15	679,85
Fator acêntrico		0,20	0,23	0,21

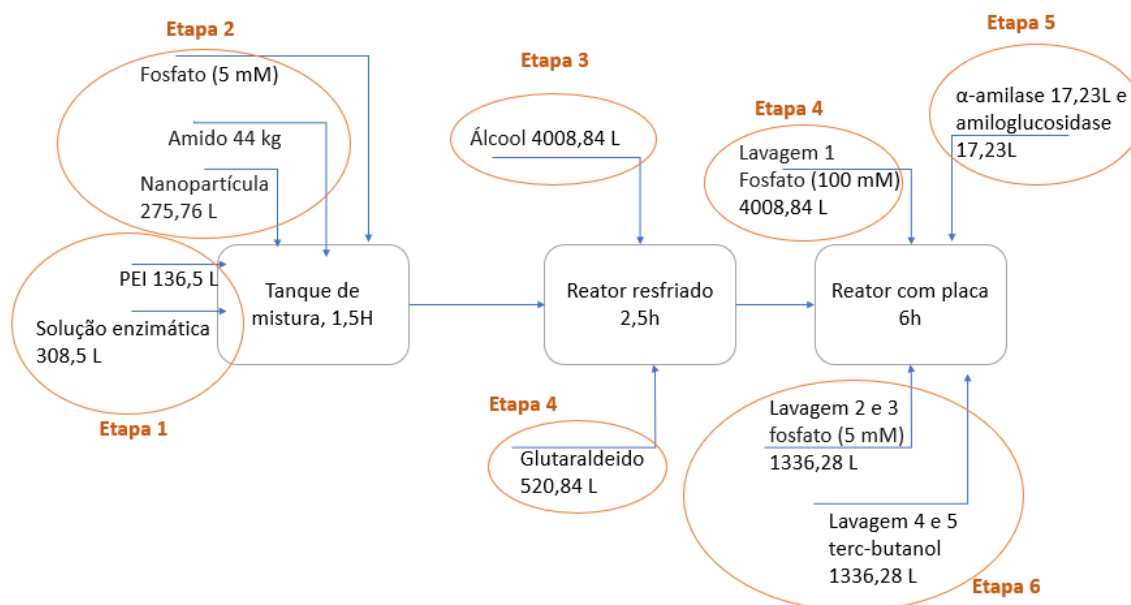
A.2 Especificações operacionais da produção do CLEA

O CLEA foi produzido em processo batelada apresentado no diagrama de blocos da Figura A.2-1. Conforme metodologia proposta por Miranda et. al (2020). O volume de produção do CLEA é variável, dependendo da demanda da etapa de produção do biodiesel. O processo se inicia em tanque rotativo com a adição de solução aquosa de 75 mg/mL de polietilenoimina (PEI), enzima ET na proporção mássica de 1:1 (mg de proteína/mg de PEI) e 5 mM de tampão fosfato de sódio a pH 7,0. Esta solução foi agitada durante 1 hora a 150 rpm. Em seguida, são adicionadas nanopartículas magnéticas de sílica funcionalizadas com grupos amino e octil (NPMSs), na proporção mássica de 1:3 (enzima/NPMSs), e uma solução de amido solúvel diluída em tampão fosfato (5 mM em pH 7,0). A solução enzimática foi enviada para o tambor rotativo refrigerado (4°C), onde ocorre a precipitação da enzima na presença de etanol, proporção volumétrica 1:3 (enzima/solução de etanol). Após 30 min, glutaraldeído foi adicionado à mistura com a enzima precipitada e misturado a 4°C e 150 rpm por 2,5 h. O CLEA formado vai para o próximo tanque de tambor rotativo, que possui uma placa magnética, que permite coletar a enzima imobilizada. A fase líquida foi direcionada para um evaporador onde o etanol utilizado na precipitação da enzima foi recuperado e enviado para uma coluna de destilação, onde foi purificado e reciclado.

O CLEA retido pelo campo magnético no tambor rotativo foi lavado duas vezes com tampão fosfato de sódio 100 mM, pH 7,0 (usando o mesmo volume de etanol adicionado na etapa de precipitação) à temperatura ambiente. Após lavagem e ressuspensão em tampão fosfato de sódio 5 mM, pH 7,0, as enzimas α -amilase (BAN 480L) e amiloglucosidase (AMG 300L) foram adicionadas e incubadas à temperatura ambiente por 4 h para hidrolisar o amido em dextrina, maltose e glicose. Após a hidrólise, os CLEA foi recuperado por separação magnética, lavado duas vezes com tampão fosfato de sódio 5 mM, pH 7,0 e mais duas vezes com terc-butanol. O volume de tampão fosfato e terc-butanol, usado na etapa 6 de lavagem, foi o mesmo volume da solução inicial de enzima antes da precipitação. Após a lavagem, o catalisador

enzimático foi seco à temperatura ambiente. Os lotes de produção da CLEA começam a cada 6h.

Figura A 2-1: Fluxograma simplificado do processo de imobilização de enzimas na forma de CLEA.



A.3 Construção e resultados do Meta-modelos

Um modelo *Kriging* Universal foi usado para representar as simulações de equilíbrio termodinâmico realizadas em Aspen Plus e o processo de extração de óleo de soja. A partir das saídas do meta-modelo, foi possível calcular o balanço de massa total, por componente e o balanço de energia, e assim determinar o fluxo das correntes de saída do equipamento. As variáveis de entrada e saída do meta-modelo e a amplitude de variação destas variáveis é apresentado na tabela A 3-1. As faixas das variáveis de entrada, fração mássica nas correntes das colunas de destilação, foram determinadas pela alteração na alimentação da coluna, causada por diferentes reações de conversão para esterificação, transesterificação e hidrólise observada nas simulações. A temperatura foi selecionada alterando em 10 graus a cima e a baixo da temperatura da alinentação, para dar flexibilidade ao processo. A amplitude das variáveis de entrada do decantador foram os valores máximo e mínimo dos dados experimentais utilizados no cálculo dos dados termodinâmicos do equilíbrio líquido-líquido do sistema de decantação. As entradas selecionadas para a extração do óleo de soja são variáveis operacionais do processo e garantem maior flexibilidade de operação, o ponto médio da amplitude da variável é o valor utilizado na simulação.

Tabela A 3-1: Amplitude das variáveis utilizadas na construção do meta-modelo de *kriging* e o coeficiente de correlação das saídas do equipamento modelado.

Decantador				
Variável	Limites inferiores	Limites Superior	Coeficiente de correlação (r ²)	Erro quadrático médio
Fração mássica etanol	0,060	0,200	-	-
Fração mássica biodiesel	0,610	0,870	-	-
Fração mássica glicerol	0,010	0,170	-	-
Percentual glicerol ^a	-	-	0,997	9,758 e-3
Percentual etanol ^a	-	-	0,995	7,424 e-3
Percentual água ^a	-	-	0,994	7,215 e-3
Percentual biodiesel ^a	-	-	0,992	4,708 e-3
Coluna de destilação etanol				
Variável	Limites inferiores	Limites Superior	Coeficiente de correlação (r ²)	Erro quadrático médio
Temperatura	100,000 °C	130,000 °C	-	-
Fração mássica etanol	0,570	0,860	-	-
Fração mássica água	0,140	0,430	-	-
Percentual etanol ^a	-	-	0,999	5,456 e-4
Percentual água ^a	-	-	0,999	2,888 e-5
Calor boiler	-	-	0,999	1,800 e-4
Calor condensador	-	-	0,999	1,181 e-2
Coluna de destilação terc-butanol				
Variável	Limites inferiores	Limites Superior	Coeficiente de correlação (r ²)	Erro quadrático médio
Temperatura	25,000° C	4,000 °C	-	-
Fração mássica butanol	0,900	0,970	-	-
Fração mássica água	0,030	0,100	-	-
Percentual terc-butanol ^a	-	-	0,998	8,482 e-5
Percentual água ^a	-	-	0,996	1,137 e-3
Calor boiler 01	-	-	0,998	1,691 e-5
Calor condensador 01	-	-	0,966	2,599 e-2
Calor boiler 02	-	-	0,985	1,018 e-3
Calor condensador 02	-	-	0,956	4,058 e-2
Coluna de destilação biodiesel				
Variável	Limites inferiores	Limites Superior	Coeficiente de correlação (r ²)	Erro quadrático médio
Temperatura	100,000° C	130,000 °C	-	-
Fração mássica óleo de soja	0,034	0,110	-	-
Fração mássica AGL	0,015	0,061	-	-
Percentual biodiesel ^a	-	-	0,982	2,142e-4
Percentual AGL ^a	-	-	0,985	3,240e-3
Calor boiler	-	-	0,977	8,067e-4
Calor condensador	-	-	0,980	4,072e-1
Coluna de destilação ácido graxo livre				
Variável	Limites inferiores	Limites Superior	Coeficiente de correlação (r ²)	Erro quadrático médio
Fração mássica biodiesel	0,110	0,190	-	-
Fração mássica AGL	0,110	0,480	-	-
Fração mássica óleo de soja	0,350	0,760	-	-
Percentual biodiesel ^a	-	-	0,996	3,666 e-4
Percentual AGL ^a	-	-	0,998	3,895 e-4
Calor boiler	-	-	0,998	1,631 e-2
Calor condensador	-	-	0,999	4,664 e-4

Cinética enzimática lipase ácida de mamona				
Variável	Limites inferiores	Limites Superior	Coefficiente de correlação (r ²)	Erro quadrático médio
Concentração molar de óleo	0,120	0,496	-	-
Concentração molar de AGL	0,000	0,496	-	-
Carga enzimática	30,000	300,000	-	-
Tempo	30,000	720,000	-	-
Conversão hidrólise	-	-	0,999	1,108 e-2
Extração de óleo de soja				
Variável	Limites inferiores	Limites Superior	Coefficiente de correlação (r ²)	Erro quadrático médio
Fluxo mássico de soja	90,000	130,000	-	-
Fração de quebra	0,057	0,077	-	-
Temperatura de condicionamento	328,000 °C	338,000 °C	-	-
Temperatura de expensor	388,000 °C	398,000 °C	-	-
Rendimento de extração	0,966	0,986	-	-
Evaporador 01 Concentração	0,560	0,760	-	-
Evaporador 01 Concentração	0,950	0,970	-	-
Produção de óleo de soja	-	-	0,999	7,086 e-3
Produção de farelo de soja	-	-	0,999	7,584 e-3
Produção de lecitina	-	-	0,999	4,027 e-4
Produção de casca	-	-	0,999	4,785 e-5
Consumo de energia	-	-	0,999	9,353 e-7
Consumo de vapor de baixa pressão	-	-	0,999	3,064 e-1
Consumo de vapor de baixa pressão	-	-	0,999	8,637 e-1
Consumo de utilidade fria	-	-	0,999	1,477 e-1
Consumo de hexano	-	-	0,999	4,852 e-8
Consumo de água	-	-	0,999	3,842 e-4

a - As variáveis de saída do meta-modelo foram as porcentagens da vazão mássica da alimentação, que foi direcionada para a corrente de saída. Por exemplo, 100 kg/h de álcool foram alimentados no decantador e 80 kg/h de álcool foram alimentados na fase rica em glicerol, então a saída do meta-modelo foi de 0,8 para álcool, porque 80% do etanol foi direcionado para a fase rica em glicerol e 20% para a fase rica em biodiesel.

A amplitude das variáveis de entrada do meta-modelo da cinética enzimática é semelhante à amplitude utilizada nos experimentos realizados para determinar a cinética da lipase da mamona. A tabela A.3-2 mostra o número de pontos utilizados na construção dos meta-modelos.

Tabela A 3-2: Número de pontos utilizados na construção dos meta-modelado.

Meta-modelo	Nº de pontos para construção
Decantador	600
Coluna de destilação etanol	100
Coluna de destilação terc-butanol	80
Coluna de destilação biodiesel	110
Coluna de destilação AGL	100
Cinética lipase da mamona	600
Extração do óleo de soja	1000

A.4 Cálculo do valor presente líquido

O cálculo do Valor Presente Líquido (VPL) é realizado pela equação 1, na qual t é o tempo do empreendimento e CF é o fluxo de caixa. O cálculo do CF varia de acordo com o ano do projeto, os diferentes cálculos de fluxo de caixa são apresentados nas equações 2 a 5.

$$\text{VPL} = \sum_{n=0}^t \frac{FC_n}{(1+i)^n} \quad (1)$$

$$\text{CF}_{1,2} = - \text{CAPEX} / 2 \quad (2)$$

$$\text{CF}_3 = - \text{Capital de giro} \quad (3)$$

$$\text{CF}_{4:n-1} = - \text{Receita} - \text{OPEX} - \text{Tax} \quad (4)$$

$$\text{CF}_n = - \text{Receita} - \text{OPEX} - \text{Tax} - \text{Capital de giro} \quad (5)$$

Os custos operacionais (OPEX), dispêndio de capital (CAPEX), capital de giro (WC) e fluxos de caixa (CF) são calculados com base nas premissas relatadas na Tabela 1, seguindo o método descrito por Peters et al., (2003).

A.5 Avaliação do ciclo de vida da lipase livre e imobilização de CLEA

As entradas da ACV foram baseadas no estudo de Raman et al., (2011), exceto pelo uso de óleo e proteína de soja, em substituição ao óleo de palma e proteína de milho, para adequar o processo ao contexto brasileiro. O escopo da ACV foi do berço ao portão e o GWP 100 foi a métrica calculada. Na determinação das entradas e saídas do processo de imobilização da Eversa® Transform 2.0, os dados foram baseados na simulação desenvolvida. O impacto causado pela perda do solvente terc-butanol, no processo de purificação, mesmo na lavagem do CLEA antes de realizar um novo lote de produção de biodiesel, foi alocado para a produção do CLEA, pois o solvente foi totalmente recuperado na mesma coluna. Já o impacto causado pelo etanol, mesmo aquele utilizado na precipitação da enzima, foi alocado para a produção de biodiesel, devido à recuperação ser conjunta. A avaliação do ciclo de vida da produção de lipase e CLEA é mostrada em Tabela A.5-1. Para a enzima imobilização da enzima também foi feita aproximações, para os componentes glutaraldeído que foi representado pelo composto acetaldeído e polietilenoimina representado pelo composto etilamina. O banco de dados para a construção foi o Ecoinvent 3.3, exceto para a noma partícula que foi utilizada o trabalho de como referência foi Feijoo et al., (2017).

Tabela A.5-1: ACV dos gases do efeito estufa em lipase livre e de imobilização em uma produção genérica.

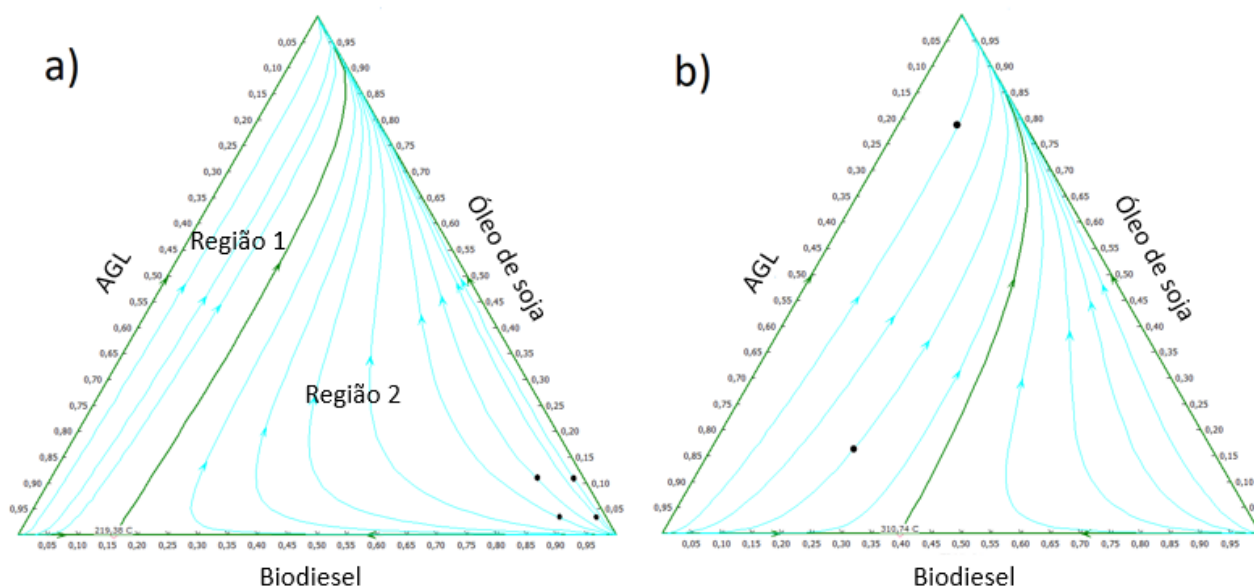
Descrição	Unidade	Produção da lipase livre		Descrição	Unidade	Produção da lipase livre	
		Input Unit/ kg enzyme	g CO _{2eq.}			Input Unit/ kg CLEA	g CO _{2eq.}
<i>Inputs</i>				<i>Inputs</i>			
Água	kg	26,450	14,230	Eversa® Transform 2.0	kg	2,765	5538,360
Sulfato de amônia	kg	0,251	432,870	Polietilenoimina	kg	0,009	26,210
Sulfato de magnésio	kg	0,025	11,290	Fosfato	kg	1,073	3306,320
Amido de Soja (Glucose)	kg	0,754	695,970	Nanopartículas magnéticas	kg	3,596	348,090
Proteína de soja	kg	0,476	119,980	Glutaraldeído	kg	5,399	7472,090
Óleo de soja	kg	1,382	728,090	α-amilase	kg	0,002	2,020
Energia	kW	0,286	0,000	Amiloglucosidase	kg	0,002	7,420
Total	kg	1,000	2002,430	Amido	kg	0,001	0,410
				Terc-butanol	kg	0,000	0,350
				Resfriamento	MJ	8,150	1253,240
				Total	kg	1,000	17954,500

A.6: Diagrama ternário para determinação da viabilidade de operação da torre de destilação do biodiesel e ácido graxo livre

Para a construção da coluna de destilação que separa biodiesel, ácido graxo livre e o óleo de soja não consumido, foram construídas no software Aspen Plus as curvas de destilação para composições em fase líquida do sistemas ternários, apresentados na Figura A 6-1. A escolha da pressão de 10 mmHg para a primeira coluna foi baseada na pressão de trabalho da coluna de desodorização do óleo de soja que é de 6 mmHg (POTRICH, 2019). É observado no diagrama a presença de um azeótropo, dividindo o diagrama em duas regiões a 1 e a 2 (Figura A 6-1-a). A linha que divide a região 1 e 2 é um limite de destilação simples, uma curva residual ligando dois azeótropos. Caso a alimentação esteja em uma região das duas regiões, não será possível cruzar este limite de destilação empregando somente uma destilação simples. Dessa forma, essa curva restringe os possíveis produtos da destilação. Por exemplo, uma coluna com uma composição de alimentação dentro da Região 2 não pode produzir uma corrente de AGL puro, pois as curvas de destilação levam para uma composição de biodiesel puro no topo e uma mistura no fundo contendo óleo, AGL e biodiesel. Na Figura A 6-1-a são apresentadas as possíveis composições máximas e mínimas da alimentação da primeira coluna, baseadas nas diferentes convergências da produção de biodiesel. Os possíveis pontos de alimentação da primeira coluna estão representados na região 2, indicando que deve-se realizar primeiro a separação do biodiesel. Na figura A 6-1-b apresenta o mesmo diagrama ternário, porém a uma pressão de 225 mmHg. Nessa coluna será alimentado o produto de fundo da primeira coluna. A Figura A

6-1-b também mostra as entradas máxima e mínima esperadas na saída da primeira coluna de destilação, ou seja, a entrada da segunda coluna. Esses pontos estão na região 1, mostrando que é possível separar o óleo puro no fundo da coluna ou o AGL puro no topo. Com a intenção de separar os ácidos graxos foi necessário aumentar a pressão de operação da coluna, para garantir o deslocamento do azeótropo e possibilitar que todos os pontos de entrada estejam na região 1 e seja para que seja viável atingir a pureza desejada para o AGL para qualquer alimentação dentro da faixa esperada. O aumento da pressão facilita a separação dos ácidos graxos. Por outro lado, esse aumento leva ao aumento da temperatura de operação da coluna. A fim de não degradar os compostos em virtude das altas temperaturas foi selecionada a pressão de 30 KPa ou 225 mmHg para a segunda coluna de destilação. Nessa pressão de operação, as temperaturas no condensador e no refeedor são, respectivamente, 312,34 e 335,23 °C.

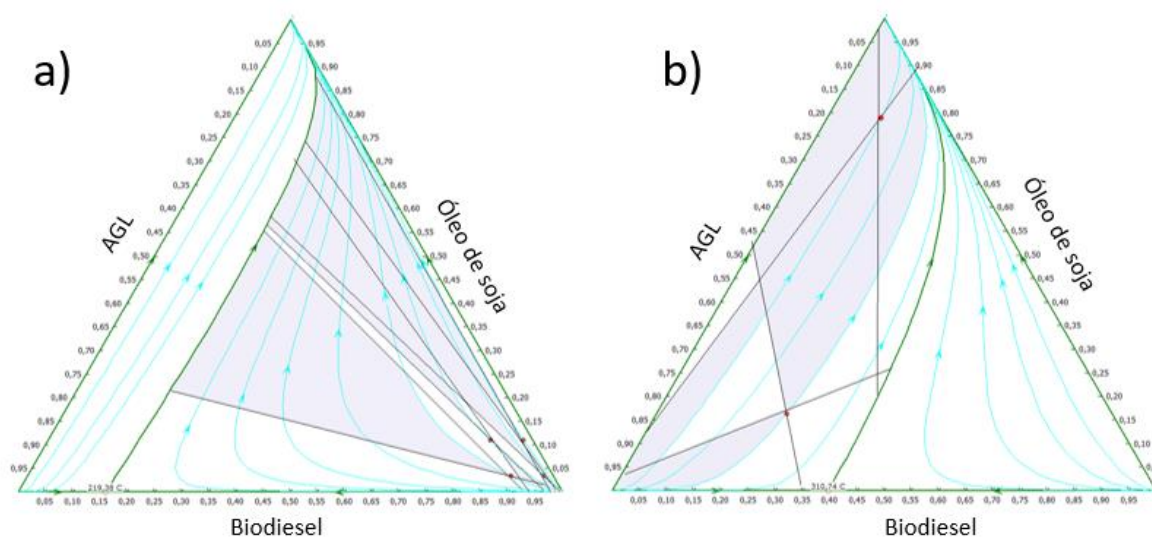
Figura A 6-1: Curvas de destilação para composições de fase líquida de sistemas ternários de biodiesel, ácido graxo livre e óleo de soja, pontos indicam a alimentação na coluna de destilação. (a) Diagrama ternário a 10 mmHg. (b) Diagrama ternário a 225 mmHg.



A Figura A -6-2 apresenta o mapa das curvas de destilação no diagrama ternário, que foram traçadas a partir das curvas residuais. O espaço entre a curva residual, que intercepta a composição da alimentação, e a curva de destilação indica a região onde a destilação é viável. Ou seja, a região colorida de roxo é uma estimativa preliminar das composições possíveis das saídas do topo e do fundo da torre de destilação. Isso demonstra a possibilidade de se utilizar uma coluna de destilação para realizar a separação do biodiesel com presença de $AGL \leq 0,2\%$ na primeira coluna e separar o AGL com pureza $\leq 95\%$ na segunda coluna. Os detalhes da

coluna de destilação (temperatura de operação, número de pratos e outros) estão na tabela A 6-1.

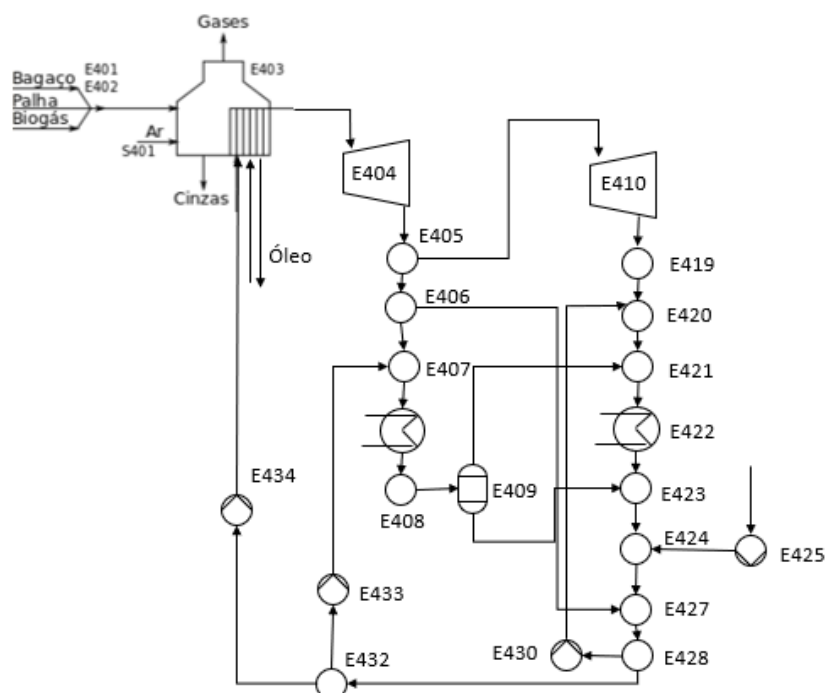
Figura A 6-2: Mapa de curvas de destilação para composições de fase líquida de sistemas ternários de biodiesel, ácido graxo livre e óleo de soja, pontos indicam a alimentação na coluna de destilação. Região em roxo indica viabilidade de destilação, há uma sobreposição da viabilidade de mais de um ponto. (a) Diagrama ternário a 10 mmHg (b) Diagrama ternário a 225 mmHg.



A.7 Sistema de cogeração

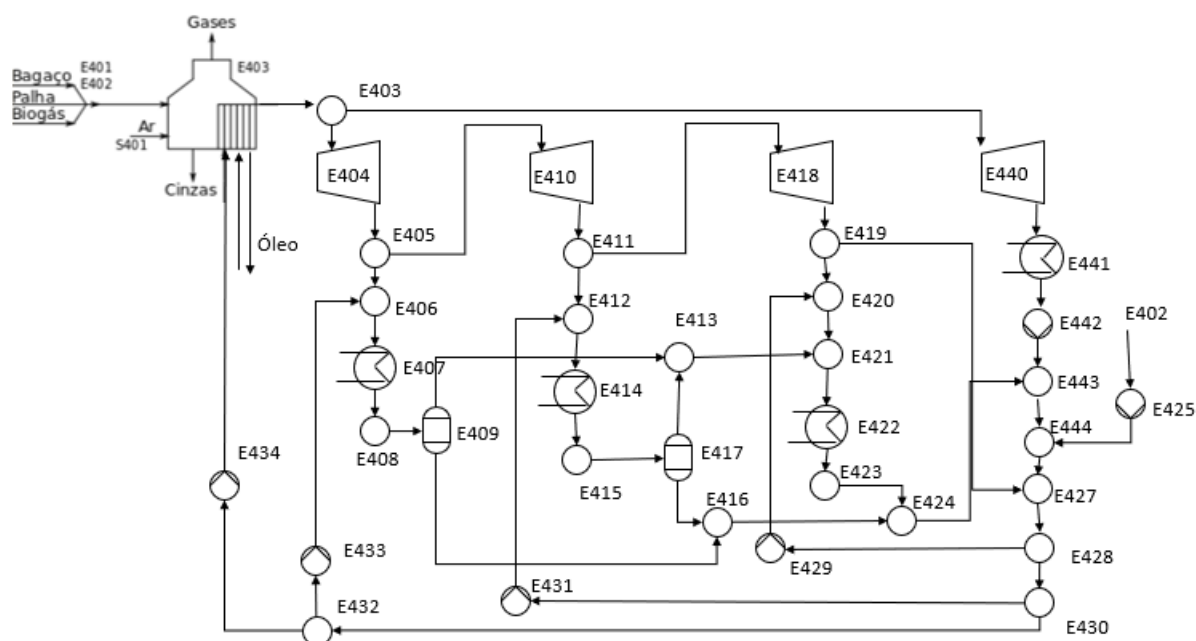
A caldeira foi alimentada com bagaço e palha de cana-de-açúcar. Considera-se que todas as reações de combustão são totais, de modo que os produtos das reações são dióxido de carbono e água. As Figuras A.7-1 e 7-2 representam o sistema de cogeração da biorrefinaria de soja e biodiesel com catalise alcalina e da biorrefinaria integrada soja e cana-de-açúcar, respectivamente. No primeiro caso, opta-se pela não utilização da turbina de condensação, pois o objetivo da planta é a extração do óleo e produção de biodiesel. Já no segundo caso, o objetivo da planta é aumentar o excedente de energia elétrica, logo a turbina de condensação é indispensável. Por concisão, é feita somente a descrição do processo representada pela Figura A.7-2. A caldeira e as turbinas da biorrefinaria de soja operam nas mesmas condições nas duas simulações. Para a produção do biodiesel via catalise alcalina a cogeração tem duas turbinas para a produção de vapor de média pressão (10 bar) e baixa pressão (2,5 bar), para a produção do biodiesel enzimático há a necessidade a produção de vapor de alta pressão (41 bar) e aquecimento de óleo térmico para atender as demandar de calor no refervedor da coluna de destilação.

Figura A 7-1: Sistema de cogeração da biorrefinaria de soja, sem turbina de condensação.



A caldeira opera a 485°C, 65 bar, eficiência isoentrópica de 80% e eficiência mecânica de 95%. O vapor gerado na caldeira passa por um separador que divide o vapor em duas correntes, uma para atender a demanda de vapor dos sistemas e o excedente de vapor é direcionada a turbina de condensação E441 que opera 0,1 bar. A turbina E404, produz vapor a 41 bar e atende a demanda da coluna do biodiesel, a E410, vapor a 10 bar é gerado como fonte de calor para as colunas de desidratação do etanol e evaporadores da extração de óleo, enquanto que na E418, vapor de escape a 2,5 bar é produzido para atender a diversas demandas dos três processos. Como dito anteriormente, com os trocadores de calor E407, E414 e E422 é possível calcular a demanda de calor necessária para cada linha de vapor e inclusive simular as perdas de carga nas linhas, que foram definidas como 4% do vapor que passa pelo trocador. A reposição de água é feita através da corrente S402. Na caldeira também é aquecido óleo para atender as demandas coluna de separação do AGL e evaporadores da extração de óleo que operam acima de 250 °C.

Figura A 7-2: Sistema de cogeração da biorrefinaria integrada de soja e cana-de-açúcar, com turbina de condensação.



A.8 Equação empírica da esterificação de AGL por Eversa® Transform 2.0

Um polinômio de segunda ordem (Eq. 6) foi ajustado aos dados experimentais de rendimento de éster versus as variáveis independentes codificadas X_1 (razão molar etanol:DDOS), X_2 (concentração enzimática, em % em peso) e X_3 (temperatura, em °C) (VIEIRA et al., 2021). A Tabela A8-1 apresenta a amplitude das variáveis X_1 , X_2 e X_3

$$\begin{aligned} Yield = & 72.50 + 1.67X_1 - 0.50X_1^2 + 4.04X_2 + 0.94X_2^2 - 3.67X_3 \\ & - 0.98X_3^2 - 0.35X_1X_2 + 2.62X_1X_3 - 0.62X_2X_3 \end{aligned} \quad (6)$$

Tabela A.8-1: Limites superior e inferior das variáveis da equação empírica da esterificação.

Variável		Limite inferior	Limite superior
Razão molar etanol:DDOS ^a	X_1	1,96	3,64
Carga de Eversa	X_2	3,00	8,36
Tempo de esterificação	X_3	12,00	24,00

a- O valor apresentado é sempre o número de mols em relação a 1 mol de óleo.

A.9 Especificações operacionais dos equipamentos modelados no Aspen

Na simulação do equipamento no software Aspen Plus, nem todos os componentes dos fluxos operacionais utilizados na simulação principal do EMSO foram adicionados. Apenas os componentes que estavam presentes no equipamento foram adicionados na simulação realizada

no Aspen. Na simulação do decantador, apenas a temperatura e a fração de massa de alimentação no decantador foram especificadas e o cálculo do equilíbrio termodinâmico da separação de fases determinou as condições de saída. Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram específicos para o equilíbrio de biodiesel, etanol, água e glicerol. Considerou-se que os ácidos graxos e o óleo de soja se comportam como o biodiesel. Nesta simulação, o biodiesel foi representado pelo éster linoleato de etila, éster que representa 50 - 60% do biodiesel formado pela transesterificação do óleo de soja (OMIDVARBORNA et al., 2015). Na coluna de destilação de biodiesel e ácidos graxos livres, os componentes da coluna foram apenas o óleo que não reagiu representado pelo óleo trilinoléina, o biodiesel representado pelo linoleato de etila e o ácido linolênico representando todos os AGL do processo. Os demais componentes têm composição inferior a 0,2% na mistura. A coluna de destilação para produção de etanol hidratado tem a configuração descrita, Dias et al., (2008) e Furlan et al., (2016). A destilação do terc-butanol foi simulada conforme proposta de Lo; Chien, (2017) com adaptações. As especificações operacionais da simulação são apresentadas na tabela A 9-1. A coluna de destilação extrativa de glicerol utilizada na purificação do álcool anidro para retornar à reação, utiliza um meta-modelo baseado em interpoladores multilíneares desenvolvido por Potrich et al. (2020).

Tabela A.9-1: Principais especificações dos equipamentos modelados.

Decantador	
Parâmetro	Valor
Temperatura do decantador	40,00°C
Coluna de etanol hidratado	
Parâmetro	Valor
Número de estágios	47,00
Estágio de alimentação	23,00
Pressão no topo	116,00 kPa
Pressão no fundo	135,70 kPa
Temperatura de topo	354,79
Temperatura de fundo	379,11
Pureza do etanol hidratado	93,50 % (em massa)
Coluna de Terc-Butanol A1	
Parâmetro	Valor
Número de estágios	27,00
Estágio de alimentação	22,00
Pressão no topo	30,39 kPa
Pressão na coluna	38,50 kPa
Temperatura de topo	327,94 K
Temperatura de fundo	362,37 K
Pureza do Terc-butanol	99,00% (em massa)

Coluna de Terc-Butanol A2	
Parâmetro	Valor
Número de estágios	6,00
Estágio de alimentação	3,00
Pressão no topo	2,02 kPa
Pressão no fundo	3,85 kPa
Temperatura de topo	485,34 K
Temperatura de fundo	506,78 K
Pureza do glicerol	99,00% (em massa)
Coluna biodiesel	
Parâmetro	Valor
Número de estágios	13,00
Estágio de alimentação	6,00
Pressão na coluna	1,40 kPa
Temperatura de topo	480,15 K
Temperatura de fundo	502,13 K
Pureza do biodiesel	9,80% (em massa)
Coluna ácido graxo livre	
Parâmetro	Valor
Número de estágios	45,00
Estágio de alimentação	12,00
Pressão na coluna	30,00 kPa
Temperatura de topo	585,34 K
Temperatura de fundo	608,23 K
Pureza do ácido graxo livre	95,00% (em massa)

A.10 Calor calorífico

Tabela A.10 -1: Valor Calorífico dos componentes

Item	Unidade	Valor
Óleo de soja ^a	MJ/kg	34,04
Farelo de soja ^a	MJ/kg	15,40
Lecitina ^a	MJ/kg	31,90
Casca de soja ^a	MJ/kg	15,10
Etanol anidro ^a	MJ/kg	28,26
Etanol hidratado ^a	MJ/kg	26,38
Biodiesel (B100) ^a	MJ/kg	37,68
Ácido graxo livre ^b	MJ/kg	38,26

Fonte: a - (MATSUURA et al., 2018);

b - (PAWAR et al., 2023).