

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

Erich Potrich

**Modelagem, simulação e análise técnico-econômica-ambiental  
do processo de extração de óleo de soja por hexano e etanol e  
da produção de biodiesel**

São Carlos, SP

2019

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

Erich Potrich

**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 apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos para a  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gonçalves da Cruz

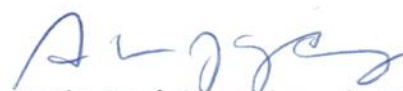
Co-orientador: Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano

São Carlos, SP

2019

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE ERICH POTRICH APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 04 DE JULHO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:



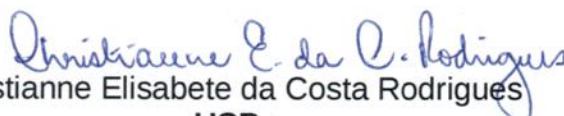
Antonio José Gonçalves da Cruz  
**Orientador, UFSCar**



Roberto de Campos Giordano  
**Coorientador, UFSCar**



Felipe Fernando Furlan  
**UFSCar**



Christianne Elisabete da Costa Rodrigues  
**USP**



Marcela Cravo Ferreira  
**UNICAMP**

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus pais Edith e Nédio, ao meu irmão Edinaldo e à minha cunhada Marciana, pelo apoio e pelo incentivo a continuar estudando e adquirindo novos conhecimentos.

À minha namorada Larissa por permanecer ao meu lado durante todos os momentos e por me dar forças para continuar, apesar das dificuldades.

Aos meus orientadores Antonio José Gonçalves da Cruz e Roberto de Campos Giordano, além dos professores Felipe Fernando Furlan e Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro pela ajuda e pelos conhecimentos passados.

Aos debates em Campinas com professores e pesquisadores que agregaram e muito no desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos membros da banca Christianne Elisabete da Costa Rodrigues e Marcela Cravo Ferreira que, além de contribuírem nesse momento tão importante, estiveram sempre presentes durante todas as etapas da pesquisa.

Às empresas Alliance e Ecirtec por contribuir com seus dados para a análise econômica das unidades de extração de óleo de soja e da unidade de biodiesel.

Ao aluno de Trabalho de Conclusão de Curso Bruno Elias Suzart Chamas, à Paula Fernandes de Siqueira Machado e à pós-doutoranda Simone de Carvalho Miyoshi por contribuírem nesse trabalho. Aos meus demais colegas do laboratório Kyatera e aos funcionários do Departamento de Engenharia Química por enriquecer o trabalho.

Ao CNPq, à Capes e à FAPESP (processos: 2014/21252-0 e 2016/10636-8) pelo apoio financeiro.

*“Ninguém baterá tão forte quanto a vida. Porém, não se trata de quão forte pode bater, se trata de quão forte pode ser atingido e continuar seguindo em frente. É assim que a vitória é conquistada”.*

**Rocky Balboa**

## Resumo

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor de soja, com a projeção de se tornar o maior produtor em 2019/2020. Todo o óleo de soja brasileiro é produzido pelo processo de extração com hexano, um derivado de petróleo. Uma maneira de tornar o processo de extração mais sustentável seria substituir o hexano pelo etanol, um solvente renovável amplamente produzido no Brasil. Assim, o objetivo deste trabalho foi realizar a análise técnico-econômico-ambiental, juntamente com a modelagem e simulação, do processo de extração do óleo de soja e da fabricação do biodiesel. O valor presente líquido (VPL) foi adotado como métrica econômica. Para a análise ambiental realizou-se a análise do ciclo de vida (ACV) do processo. Os processos de preparação, extração, refino e transesterificação do óleo de soja foram simulados no software EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*). Os produtos considerados no processo foram: óleo de soja refinado, farelo de soja, lecitina de soja, casca de soja peletizada, glicerol e biodiesel. Os parâmetros termodinâmicos foram estimados por métodos de contribuição de grupos para cada elemento que compõe a matéria-prima e os produtos. Os processos de extração utilizando hexano, etanol hidratado e etanol anidro foram simulados. A taxa mínima de atratividade (TMA) foi de 11%. Os valores do VPL calculados para um período de 20 anos de operação foram positivos para todos os casos analisados, indicando que todos os processos avaliados são economicamente viáveis. Contudo, o processo empregando o hexano apresentou um VPL aproximadamente 10,2% maior que o melhor processo empregando etanol (hidratado). Por outro lado, a substituição do hexano pelo etanol resultou em menor Potencial de Aquecimento Global (Global Warming Potential, GWP). A substituição do hexano por etanol hidratado evitaria a emissão de aproximadamente 10,6 mil toneladas de CO<sub>2eq</sub> por ano em uma indústria que esmaga 125 t/h de soja.

**Palavras-chave:** Modelagem e simulação, Extração de óleo de soja, Biodiesel, Análise técnico-econômico-ambiental, Hexano, Etanol, Valor presente líquido.

## Abstract

Brazil is the second largest producer of soybean, with the projection of becoming the largest producer in 2019/2020. All Brazilian soybean oil is produced by the extraction process with hexane, an oil derivative. One way to make the extraction process more sustainable would be to replace hexane by ethanol, a renewable solvent widely produced in Brazil. Thereby, the objective of this work was to perform the techno-economic-environmental analysis, together with the modeling and simulation, of the soybean oil extraction process and biodiesel manufacturing. The net present value (NPV) was adopted as the economic metric. For the environmental analysis the life cycle analysis (LCA) of the process was carried out. The soybean oil preparation, extraction, refining and transesterification processes were simulated in EMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimization) software. The products considered in the process were: refined soybean oil, soybean meal, soybean lecithin, pelleted soybean hulls, glycerol and biodiesel. The thermodynamic parameters were estimated by group contribution methods for each element that composes the raw material and the products. The extraction processes using hexane, hydrated ethanol and anhydrous ethanol were simulated. The minimum attractive rate of return (MARR) was 11%. The NPV values calculated for a period of 20 years of operation were positive for all cases analyzed, indicating that all the evaluated processes are economically viable. However, the process employing hexane had a NPV approximately 10.2% higher than the best process employing ethanol (hydrate). On the other hand, the replacement of hexane by ethanol resulted in lower Global Warming Potential (GWP). The substitution of hexane by hydrous ethanol would avoid the emission of approximately 10,600 t of CO<sub>2eq</sub> per year in an industry that crushes 125 t/h of soybean.

**Keywords:** Modeling and simulation, Soybean oil extraction, Biodiesel, Techno-economic-environmental analysis, Hexane, Ethanol, Net present value.

## Sumário

1	Introdução e objetivos.....	19
1.1	Contextualização e motivação .....	19
1.2	Objetivo .....	21
2	Estado da Arte.....	23
2.1	Soja.....	23
2.1.1	Produtos obtidos a partir da soja.....	26
2.1.1.1	Farelo de soja .....	26
2.1.1.2	Óleo de soja .....	28
2.1.1.3	Casca de soja.....	30
2.1.1.4	Lecitina de Soja .....	31
2.1.1.5	Biodiesel .....	32
2.1.2	Processos industriais utilizando a soja.....	35
2.1.2.1	Produção de farelo, casca, óleo e lecitina de soja .....	35
2.1.2.1.1	Recebimento e armazenamento.....	36
2.1.2.1.2	Preparação da soja.....	37
2.1.2.1.3	Extração do óleo bruto .....	40
2.1.2.1.4	Tratamento do farelo de soja.....	46
2.1.2.1.5	Tratamento do óleo de soja .....	48
2.1.2.2	Produção de biodiesel .....	51
2.1.2.2.1	Transesterificação.....	51



2.2	Análise ambiental .....	57
2.2.1	RenovaBio .....	61
2.2.1.1	CBIO .....	62
2.2.1.2	RenovaCalc .....	66
2.3	EMSO .....	68
2.3.1	VRTherm .....	70
3	Metodologia .....	71
3.1	Cenários simulados.....	71
3.2	Composição da matéria-prima e dos produtos .....	72
3.3	Propriedades dos componentes.....	73
3.4	Processo de extração do óleo de soja .....	79
3.4.1	Preparação da soja .....	81
3.4.1.1	Quebra e Peneiramento .....	82
3.4.1.2	Condicionador, Laminador e Expander .....	83
3.4.2	Extrator .....	83
3.4.3	Recuperação do solvente .....	84
3.4.3.1	Hexano .....	84
3.4.3.2	Etanol .....	85
3.4.4	Tratamento do farelo de soja .....	89
3.4.5	Tratamento do óleo de soja .....	90
3.4.6	Geração de vapor e energia elétrica .....	90
3.5	Processos de produção de biodiesel.....	92

3.5.1	Transesterificação por catálise básica (integrada ao processo de extração de óleo de soja).....	92
3.5.2	Rota supercrítica sem catalisador (não integrada ao processo de extração de óleo de soja).....	94
3.6	Análise econômica.....	95
3.6.1	Regra dos seis décimos .....	100
3.6.2	Valor Presente Líquido (VPL).....	100
3.7	Análise ambiental .....	102
4	Resultados e Discussões .....	107
4.1	Extração do óleo de soja.....	107
4.1.1	Análise econômica .....	112
4.1.2	Análise ambiental .....	115
4.2	Biodiesel.....	123
4.2.1	Transesterificação por catálise básica.....	123
4.2.2	Rota supercrítica sem catalisador .....	126
5	Conclusões .....	127
5.1	Sugestões de trabalho futuros .....	127
	Referências Bibliográficas.....	129

## Lista de Figuras

Figura 1 – a) Mapa com as principais regiões produtoras de soja (quanto mais escuro maior a produção) b) Mapa com as principais regiões produtoras de cana-de-açúcar...	21
Figura 2 – a) Mapa com as unidades produtoras de biodiesel b) Mapa com as usinas produtoras de etanol.....	21
Figura 3 – Principais países produtores e exportadores de soja na safra 2017/2018.	24
Figura 4 – Mapa da produção de soja no Brasil na safra 2018/2019. ....	25
Figura 5 – Principais países produtores e exportadores de farelo de soja na safra 2017/2018.....	27
Figura 6 – Principais países produtores e exportadores de óleo de soja na safra 2017/2018.....	29
Figura 7 – Plantas de Biodiesel Autorizadas para Operação.....	33
Figura 8 – Percentual de consumo de cada matéria-prima para produção de biodiesel nacional.....	34
Figura 9 – Processo desde o recebimento da soja até a obtenção do farelo e do óleo bruto degomado de soja.....	35
Figura 10 – Prensa contínua do tipo Expeller. 1 – Motor elétrico, 2 – Redutor, 3 – Entrada dos grãos condicionados, 4 – Rosca helicoidal, 5 – Cesto, 6 – Cone de saída e 7 – Saída do farelo de soja.....	41
Figura 11 – Mecanismo de extração do óleo por solvente na massa expandida de soja.....	42
Figura 12 – Esquema de um extrator tipo loop. ....	43
Figura 13 – Esquema de um extrator tipo rotocel. ....	44
Figura 14 – Esquema de um extrator tipo rotocel, vista superior.....	45
Figura 15 – Esquema do equipamento dessolventizador-tostador (DT). ....	47

Figura 16 – Estequiometria da reação de transesterificação de óleo de soja com etanol. .....	52
Figura 17 – Equação com as etapas intermediárias da transesterificação por etanol. .....	52
Figura 18 – Mecanismo de transesterificação por catálise básica. ....	53
Figura 19 – Diagrama de blocos do processo de transesterificação etílica em meio alcalino do biodiesel. ....	54
Figura 20 – Rendimento da produção de biodiesel para diferentes tipos de transesterificação por meio do metanol. ....	56
Figura 21 – Previsões da evolução da temperatura média global até o ano de 2100 em função das emissões dos Gases de Efeito Estufa (GEE). ....	58
Figura 22 – Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC) brasileiras até o ano de 2030. ....	59
Figura 23 – Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC) brasileiras até o ano de 2030 quanto a porcentagem de biodiesel no diesel.....	59
Figura 24 – Um dos cenários da Avaliação Global de Energia (AGE) com várias opções para aumentar a eficiência e diminuir as emissões, em comparação com um caso hipotético com taxas de melhoria da intensidade energética seguindo a experiência histórica. (wCCS indica "com captura e armazenamento de carbono"; woCCS indica "sem CCS").....	60
Figura 25 – Esquema de funcionamento do instrumento de avaliação do RenovaBio. .....	62
Figura 26 – Valor de emissão do combustível fóssil de referência que a gasolina, frente ao valor de emissão de biocombustíveis por quatro diferentes usinas. (valores hipotéticos). ....	63

Figura 27 – Nota de Certificação da usina 1 hipotética.....	63
Figura 28 – Projeção de oferta de CBIOS por biocombustível no intervalo de 2019 a 2030. ....	65
Figura 29 – Relação entre o valor do C BIO e a redução do custo do etanol.....	66
Figura 30 – Interface das planilhas do RenovaCalcMD (versão 3).....	68
Figura 31 – EMSO com os seus modos gráfico, texto e resposta. ....	69
Figura 32 – Código inserido em txt para o componente glicerol para rodar o modelo termodinâmico UNIFAC. ....	79
Figura 33 – Diagrama de blocos do processo de extração de óleo soja implementado no EMSO. ....	80
Figura 34 – Esquema da recuperação do hexano. ....	85
Figura 35 – Processo de recuperação do etanol hidratado.....	86
Figura 36 – Processo de recuperação do etanol anidro usando destilação extrativa por glicerol. ....	87
Figura 37 – Processo de recuperação do etanol anidro usando destilação extrativa por MEG. ....	88
Figura 38 – Diagrama simplificado do processo de cogeração. ....	91
Figura 39 – Processo de produção do biodiesel por transesterificação com catálise básica simulado no software EMSO.....	93
Figura 40 – Fluxograma do processo de transesterificação supercrítica etanólica simulado no EMSO. ....	95
Figura 41 – Simulação da extração do óleo de soja por etanol no software EMSO. ....	107
Figura 42 – OPEX e Faturamento Estimado para os quatro cenários analisados...	113

Figura 43 – Análise de sensibilidade para o NPV em função do custo de compra do bagaço e do valor de venda da eletricidade.....	114
Figura 44 – Fatores de Impacto nas emissões de gases de efeito estufa para cada cenário estudado.....	122
Figura 45 – Análise de ciclo de vida das duas configurações em função gCO <sub>2</sub> eq/kg de biodiesel.....	124

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição mássica do grão de soja .....	25
Tabela 2 – Faixa da composição mássica do farelo de soja <i>hypro</i> 48.....	28
Tabela 3 – Composição mássica do óleo de soja refinado. ....	29
Tabela 4 – Principais ácidos graxos do óleo de soja. ....	30
Tabela 5 – Composição mássica da casca de soja. ....	31
Tabela 6 – Composição mássica do biodiesel metílico e etílico. ....	34
Tabela 7 – Comparação entre catalisadores alcalinos e enzimático (por lipases) para o processo de produção de biodiesel .....	55
Tabela 8 – Comparação entre uma reação tradicional de transesterificação catalisada e uma reação de transesterificação por meio supercrítico. ....	55
Tabela 9 – Metas nacionais de descarbonização para o setor de combustíveis no período de 2019 a 2028. ....	61
Tabela 10 – Nota de Certificação das quatro usinas hipotéticas. ....	64
Tabela 11 – Valor do CBIO para as quatro usinas hipotéticas.....	64
Tabela 12 – Intensidade Média de Carbono dos Combustíveis.....	65
Tabela 13 – Lista dos biocombustíveis atendidos pelo Renovacalc e seus substitutos fósseis. ....	67
Tabela 14 – Diferentes cenários simulados e analisados.....	71
Tabela 15 – Principais TAGs do óleo de soja estimados pelo método de Antoniosi Filho.....	72
Tabela 16 – Composição mássica das principais correntes na simulação.....	73
Tabela 17 – Propriedades termodinâmicas dos triglicerídeos (TAGs) calculadas pelo método de Constantinou e Gani. ....	74

Tabela 18 – Propriedades termodinâmicas dos ácidos graxos calculadas pelo método de Constantinou e Gani. ....	75
Tabela 19 – Propriedades termodinâmicas dos ésteres metílicos da literatura (Santander <i>et al.</i> , 2012; Arvelos <i>et al.</i> , 2014).....	75
Tabela 20 – Propriedades termodinâmicas dos ésteres etílicos calculadas pelo método de Constantinou e Gani. ....	76
Tabela 21 – Propriedades termodinâmicas dos pseudocomponentes usadas na simulação.....	76
Tabela 22 – Constantes da pressão de vapor e de capacidade calorífica dos triglicerídeos (TAGs) calculadas pelos métodos de Ceriani. ....	77
Tabela 23 – Constantes da pressão de vapor e de capacidade calorífica dos ácidos graxos calculadas pelos métodos de Ceriani. ....	77
Tabela 24 – Constantes da pressão de vapor e de capacidade calorífica dos ésteres metílicos calculadas pelos métodos de Ceriani. ....	77
Tabela 25 – Constantes da pressão de vapor e de capacidade calorífica dos ésteres etílicos calculadas pelos métodos de Ceriani. ....	78
Tabela 26 – Constantes da pressão de vapor e de capacidade calorífica dos pseudocomponentes usadas na simulação.....	78
Tabela 27 – Composição mássica da soja em função de correntes de fluído e sólido para 125 t de soja.....	81
Tabela 28 – Composição mássica da casca de soja em função de correntes de fluído e sólido para 8,33 t de casca.....	82
Tabela 29 – Condições do extrator e de suas correntes mássicas.....	84
Tabela 30 – Vazões e composições na entrada da coluna de destilação para modelar o interpolador.....	86



Tabela 31 – Configuração da destilação do etanol hidratado.....	87
Tabela 32 – Configuração da coluna de destilação do etanol anidro por glicerol em relação ao número de pratos e ao prato de alimentação. ....	87
Tabela 33 – Configuração da coluna de destilação do etanol anidro por glicerol em relação aos calores requeridos e ao diâmetro da coluna. ....	88
Tabela 34 – Configuração da coluna de destilação do etanol anidro por MEG em relação ao número de pratos e ao prato de alimentação. ....	88
Tabela 35 – Configuração da coluna de destilação do etanol anidro por MEG em relação aos calores requeridos e ao diâmetro da coluna. ....	89
Tabela 36 – Custos dos equipamentos da indústria de extração e refino de óleo de soja.....	96
Tabela 37 – Custos das plantas de cogeração e de biodiesel em função da vazão de operação.....	97
Tabela 38 – Multiplicadores estimados para custos diretos e indiretos de uma planta de extração e refino de óleo de soja.....	98
Tabela 39 – Valores das matérias-primas e dos produtos. ....	99
Tabela 40 – Custos variáveis para os processos envolvendo soja. ....	100
Tabela 41 – Premissas econômicas para o Valor Presente Líquido. ....	101
Tabela 42 – Dados de GWP 100 usados nesse trabalho.....	103
Tabela 43 – Poder Calorífico Inferior (LCV - Lower Calorific Value). ....	106
Tabela 44 - Valores obtidos na simulação das correntes mássicas e das trocas térmicas dos principais equipamentos.....	108
Tabela 45 – Requerimentos energéticos para as utilidades quentes e frias para as diferentes configurações da planta industrial. ....	112

Tabela 46 – Valor presente obtido para os quatro cenários de extração de óleo de soja analisados. ....	112
Tabela 47 – Análise de Ciclo de Vida dos gases de efeito estufa para a produção de cana de açúcar (por tonelada de cana de açúcar).....	115
Tabela 48 – Análise de ciclo de vida dos gases de efeito estufa para a produção de etanol (por tonelada de cana de açúcar).....	117
Tabela 49 – Alocação energética dos produtos e co-produtos de destilarias com planta anexa de açúcar (por tonelada de cana de açúcar).....	118
Tabela 50 – Resultado da análise de ciclo de vida do etanol para uma destilaria com planta anexa de açúcar.....	118
Tabela 51 – Análise de ciclo de vida dos gases do efeito estufa para o plantio de soja (por tonelada de grão de soja).....	119
Tabela 52 – Inventário da extração de óleo de soja para cada cenário de recuperação de solvente (por kg de óleo de soja produzido).....	120
Tabela 53 – Análise de Ciclo de Vida dos gases do efeito estufa para a extração do óleo de soja (por kg de óleo de soja produzido).....	121
Tabela 54 – Custos fixos e VPL (Milhões de US\$). ....	123
Tabela 55 – Matérias primas requeridas, a % dessas no custo operacional e OPEX. ....	123
Tabela 56 – Produtos produzidos, a % desses no ganho da indústria e o ganho da venda desses produtos. ....	124
Tabela 57 – CBIOs produzido por hora em cada uma das configurações.....	125
Tabela 58 – Impacto do valor do CBIO no VPL de cada uma das configurações.	125
Tabela 59 – Valores das correntes dos principais equipamentos do processo simulado. ....	126

# ***1 Introdução e objetivos***

## ***1.1 Contextualização e motivação***

No cenário agroindustrial, o Brasil se destaca na produção de soja e cana-de-açúcar e seus derivados, como óleo de soja e etanol, respectivamente. Na safra 2017/2018, o Brasil produziu 122 milhões de toneladas de soja e 8,54 milhões de toneladas de óleo de soja. Já a produção de cana-de-açúcar foi de 641,1 milhões de toneladas e 27,9 milhões de m<sup>3</sup> de etanol. Nesse período, o Brasil foi responsável pela produção de 35,7% da soja, 14,8% do farelo de soja e 15,5% do óleo de soja produzido no mundo (UNICAData, 2018; USDA, 2019). Os estados brasileiros que tiveram maior destaque tanto na produção de cana-de-açúcar quanto de soja foram: Goiás (GO), Minas Gerais (MG), Mato Grosso do Sul (MS), Paraná (PR) e São Paulo (SP) (Conab, 2018).

Atualmente, a indústria do óleo de soja usa o hexano como solvente devido à sua excelente capacidade extrativa. No entanto, pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de utilizar o etanol em substituição ao hexano no processo de extração de oleaginosas (BESSA *et al.*, 2017; FERREIRA, 2016; SAMPAIO NETO *et al.*, 2018; SAWADA *et al.*, 2014; TODA *et al.*, 2016).

Os dados experimentais mostram que para se obter a mesma capacidade de extração de óleo de soja empregando etanol, é necessário utilizar uma vazão mássica em torno de 280% maior que a vazão de hexano. Embora o etanol tenha uma capacidade extrativa menor, seu uso pode ser justificado pelo fato de reduzir o impacto ambiental, além de ser uma fonte renovável. A extração de óleo de soja usando etanol só foi realizada em escala laboratorial até o momento. Portanto, a simulação do processo de extração em escala industrial é necessária para avaliar sua viabilidade econômica.

Existem na literatura estudos que estimam os custos de uma indústria para a extração de óleo de soja por hexano (CHENG e ROSENTRATER, 2015; CHENG e ROSENTRATER, 2017; ERICKSON 1995; MANDARINO *et al.*, 2015), mas não há relato sobre estudos em escala industrial para a extração utilizando etanol. Além disso, não há comparação entre os dois métodos, nem na parte técnica-econômica nem na parte ambiental.

A possibilidade de integrar a extração do óleo de soja, a produção de etanol e a produção de biodiesel ainda não foi explorada. A integração desses processos poderia gerar soluções tecnicamente mais eficazes se os processos de produção dos dois biocombustíveis forem pensados de forma integrada.

Na produção do biodiesel os álcoois mais utilizados no processo de transesterificação são o metanol e o etanol. O metanol é mais utilizado devido ao seu baixo custo e às suas vantagens físico-químicas. O metanol reage mais rapidamente com o triglicerídeo, dissolve facilmente o catalisador básico e permite a separação simultânea do glicerol. Além disso, a maioria das plantas brasileiras para a produção de biodiesel é baseada nas indústrias americanas, que utilizam metanol. A principal matéria-prima empregada na obtenção do metanol é o metano, obtido do gás natural, enquanto o etanol é uma fonte renovável. Entretanto, o processo de produção de biodiesel com etanol é mais complexo devido à sua azeotropia com água. Note-se que, necessária a utilização de etanol anidro no processo, evitando reações de saponificação (geração de sabões). Além disso, a presença de água no meio reacional atrapalharia a separação etanol/glicerol (GERIS *et al.*, 2007).

A viabilização econômica da produção de biodiesel etílico seria facilitada se a planta de biodiesel fosse integrada à de etanol, em uma concepção de biorrefinaria. Esta tese foi desenvolvida no escopo de dois projetos de pesquisa temáticos financiados pela FAPESP, intitulados: “Equilíbrio e Processos de Produção de Biocombustíveis e Bioprodutos” (Processo FAPESP 2014/21252-0, coordenado na FEA/UNICAMP pelo Prof.º Dr. Antonio José Meirelles); e “Da Fábrica Celular à Biorrefinaria Integrada Biodiesel-Bioetanol: uma Abordagem Sistêmica Aplicada a Problemas Complexos em Micro e Macroescalas” (Processo FAPESP 2016/10636-8, coordenado no DEQ/UFSCar pelo Prof.º Dr. Roberto de Campos Giordano).

As indústrias que produziriam ambos os biocombustíveis seriam mais naturalmente alocadas onde a produção de duas matérias-primas, a cana-de-açúcar (etanol) e a soja (óleo de soja), ocorram em áreas adjacentes. Na Figura 1 apresenta-se um mapa onde se pode ver no Brasil as regiões produtoras de soja e cana-de-açúcar. Na Figura 2 são ilustradas as unidades produtoras de etanol e biodiesel no Brasil.

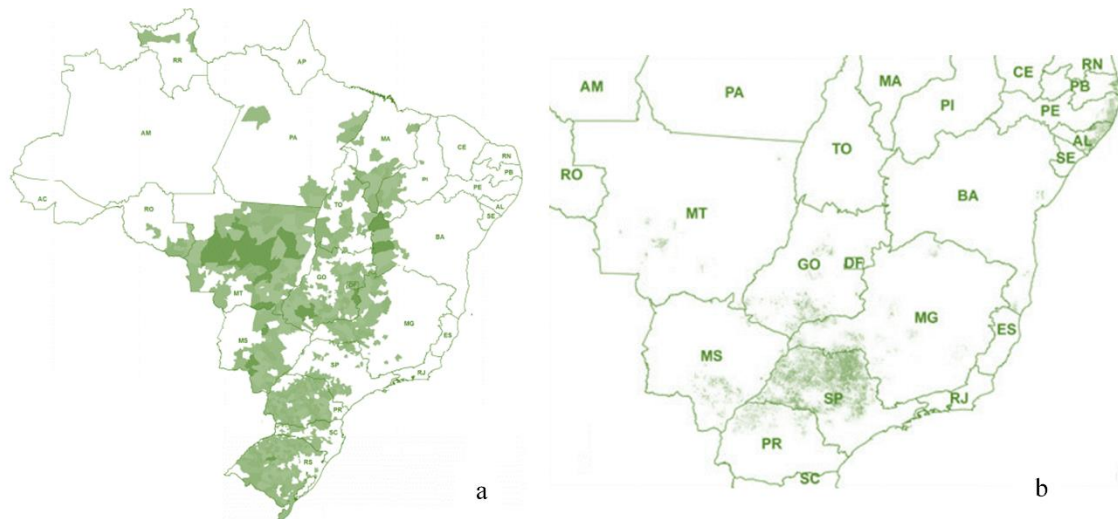


Figura 1 – a) Mapa com as principais regiões produtoras de soja (quanto mais escuro maior a produção) b) Mapa com as principais regiões produtoras de cana-de-açúcar.

Fonte: Adaptado de CONAB (2019)

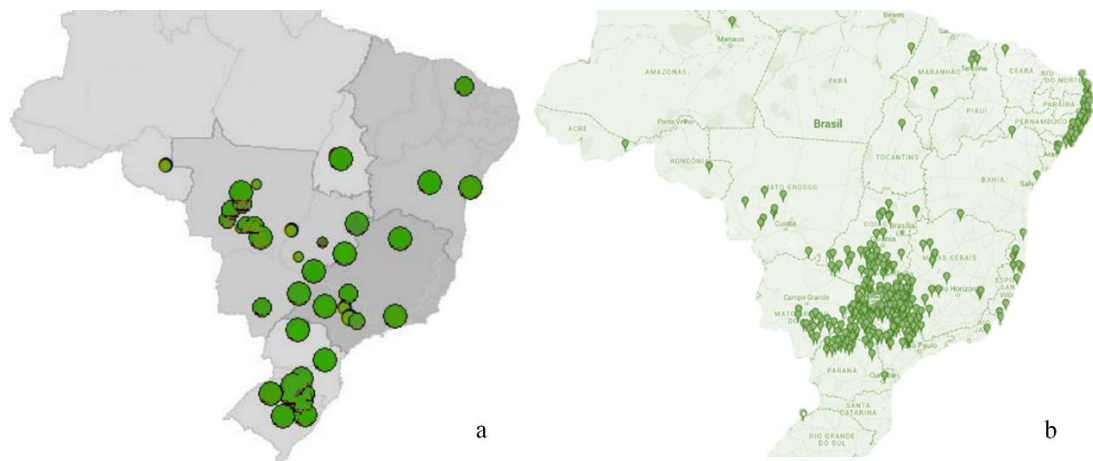


Figura 2 – a) Mapa com as unidades produtoras de biodiesel b) Mapa com as usinas produtoras de etanol.

Fonte: Adaptado de MME (2018) UDOP (2018).

## 1.2 Objetivo

O objetivo desta tese foi avaliar técnico-econômica e ambientalmente o processo de extração do óleo de soja em escala industrial por meio da modelagem e simulação no software EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*). Para atender o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

1. Inserir novos modelos de equipamentos na biblioteca do EMSO.

2. Modelar matematicamente balanços de massa e de energia necessários para avaliar aspectos econômicos e ambientais da biorrefinaria virtual.
3. Avaliar e comparar quatro diferentes cenários de processos de extração de óleo de soja: empregando hexano; empregando etanol hidratado; empregando etanol anidro com recuperação por glicerol, e; empregando etanol anidro com recuperação por monoetilenoglicol (MEG).
4. Acoplar a planta de extração de óleo de soja com hexano ao processo de produção de biodiesel e também a planta de extração de óleo com etanol anidro com recuperação por glicerol ao processo de produção de biodiesel.
5. Obter junto às principais indústrias do setor os custos dos principais equipamentos do processo, sua instalação e manutenção.
6. Levantar dados de emissões (em termos de CO<sub>2</sub> equivalente) para as matérias-primas, os produtos e subprodutos do processo.
7. Avaliar o desempenho econômico das diferentes configurações da planta industrial utilizando como métrica o Valor Presente Líquido (VPL).

## 2 *Estado da Arte*

### 2.1 *Soja*

A soja é grão rico em proteína e lipídios, pertencente à família das leguminosas Fabaceae. Apresenta grande importância nutricional e econômica, sendo destaque entre as principais culturas agrícolas do Brasil. A soja além de movimentar o setor agrícola movimenta vários setores industriais, já que da soja pode ser produzido diversos produtos como: farelos, farinhas, rações animais, óleos, combustíveis, bebidas, alimentos e outros produtos (ALVES *et al.*, 2011; PAIVA *et al.*, 2006; SIMAS, 2005).

A soja é originária da China e do Japão e sua palavra vem do japonês shoyu (FERREIRA, 2010). As primeiras referências ao grão datam de 5 mil anos, mas só no final do século XV que a soja chega a Europa. No Brasil, o primeiro registro da soja é de 1882, mas só na década de 60 que o seu desenvolvimento foi significativo, principalmente por dois motivos. O primeiro, é a que soja podia suceder o plantio do trigo, principal cultura da época no sul do Brasil, sendo uma opção de plantio de verão. O segundo motivo é por nessa época o Brasil estava começando a se destacar na produção de aves e suínos, e a soja é a principal fonte de proteínas das rações desses animais (SIMAS, 2005).

A produção mundial de soja foi de 341,67 milhões de toneladas na safra 2017/2018, sendo que pela primeira vez o Brasil conseguiu ser o principal produtor com 122,0 milhões de toneladas (35,71% do total), seguido pelos Estados Unidos com uma produção de 120,07 milhões (35,14% do total). O Brasil é o principal exportador de soja mundial, tendo exportado na safra 2017/2018 o montante de 76,18 milhões de toneladas (49,80% do total), enquanto a exportação mundial foi de 152,96 milhões. A Figura 3 ilustra os dados dos 5 principais produtores mundiais, mostrando como o continente americano se destaca no cenário mundial da soja (USDA, 2019).

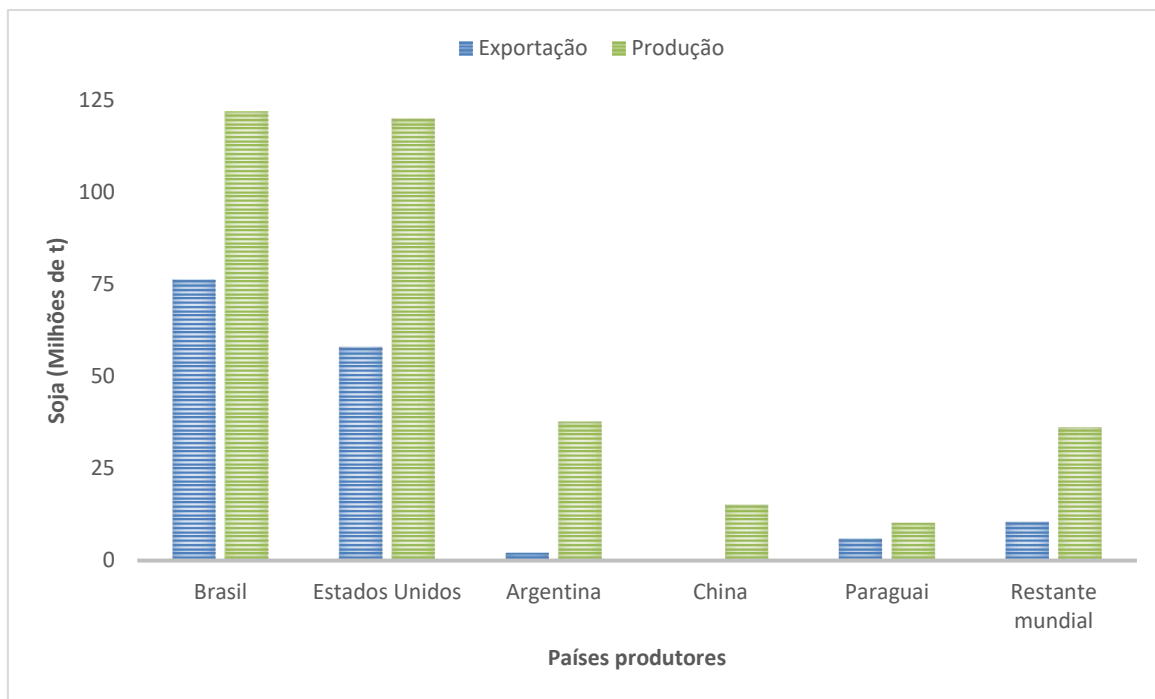


Figura 3 – Principais países produtores e exportadores de soja na safra 2017/2018.

Fonte: Baseado em USDA (2019).

Em 1966 foram produzidas em torno de 500 mil toneladas de soja no Brasil. Já na safra de 2018/2019 esse valor saltou para 113,8 milhões de toneladas, um aumento de mais de 22 mil % em cinco décadas. Além da produção, a produtividade da soja também aumentou. Na safra 2006/2007 a produtividade era de 2.823 kg/ha, enquanto na safra de 2017/2018 a produtividade média era de 3.394 kg/ha, um aumento de 20,23% em apenas 11 anos. Setenta e oito por cento (78%) dessa produção se concentra nas regiões Centro-Oeste e Sul, sendo o estado do Mato Grosso o maior produtor, como pode ser visto no mapa da Figura 4 (CONAB, 2019).



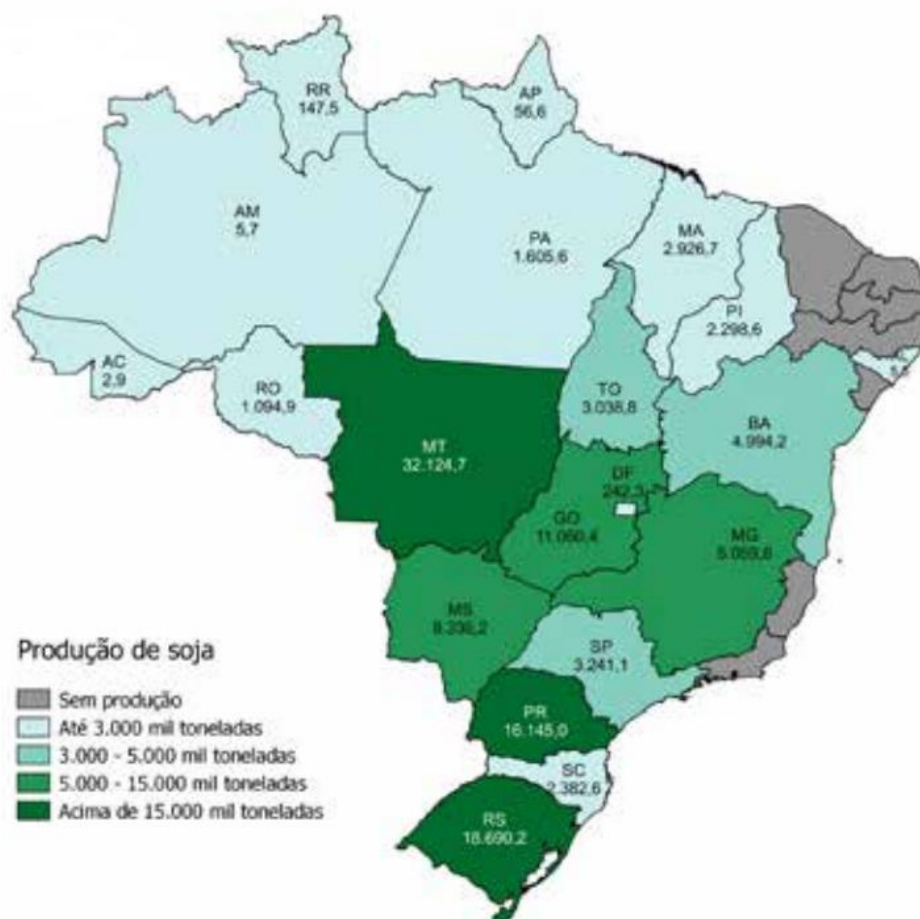


Figura 4 – Mapa da produção de soja no Brasil na safra 2018/2019.

Fonte: Reproduzido de CONAB (2019).

A composição da soja pode variar bastante, devido às diferenças de cada espécie, ao seu desenvolvimento devido ao solo e aos fatores climáticos. A Tabela 1 apresenta o intervalo de valores da composição encontrados na literatura para a soja brasileira.

Tabela 1 – Composição mássica do grão de soja

	% (mássico)	Referência
<b>Umidade</b>	5,35 – 11,0	Alves <i>et al.</i> (2011); Deshpande e Bal (1999); Ramanujan (2008)
<b>Proteína</b>	37,90 – 44,37	Alves <i>et al.</i> (2011); Deshpande e Bal (1999); Ramanujan (2008); Soybean Hulls

<b>Óleo</b>	17,80 – 22,45	Alves <i>et al.</i> (2011); Deshpande e Bal (1999); Ramanujan (2008)
<b>Ácido**</b>	1,00	Meirelles <i>et al.</i> (2011)
<b>Fibras</b>	3,70 – 8,00	Deshpande e Bal (1999); Ramanujan (2008); Soybean Hulls
<b>Cinzas</b>	4,45 – 6,60	Alves <i>et al.</i> (2011); Soybean Hulls; Ramanujan (2008)
<b>Glicose*</b>	0,03 – 2,39	Hou <i>et al.</i> (2008); Hou <i>et al.</i> (2009)
<b>Sacarose*</b>	1,11 – 10,55	Hou <i>et al.</i> (2008); Hou <i>et al.</i> (2009)
<b>Outros açúcares*</b>	0,62 – 8,21	Hou <i>et al.</i> (2008); Hou <i>et al.</i> (2009)

\*Base seca

\*\*% em relação ao óleo

### 2.1.1 *Produtos obtidos a partir da soja*

Os principais produtos obtidos a partir do processamento da soja são: farelo, óleo, casca, lecitina e o biodiesel. Os próximos itens apresentam uma breve descrição de cada um desses produtos.

#### 2.1.1.1 *Farelo de soja*

A soja, entre as demais espécies de leguminosas, é a que mais contém teor de proteínas, em torno de 40%, contra 25% da canola e 12% de outros cereais (FISCHER, 2006). Por esse motivo, a soja é a principal matéria-prima utilizada para a produção de farelos de alto teor proteico para alimentação de humanos e animais.

Farelo, farinha ou pellet são diferentes formatos do mesmo produto proteico da soja. Ele é o principal produto da soja, sendo resultante do processo de extração do óleo e sua tostagem. É utilizado como ingrediente na produção de rações para aves, suínos, bovinos, ovinos, equinos, caprinos. O farelo de soja é classificado em base da sua quantidade mássica de proteína, podendo ser um farelo mais básico com proteínas entre 44 a 46 % de base mássica, sendo considerado um farelo *hypro* ou de alta proteína quando apresenta valores acima dos 48% (BS BIOS, 2019).

Na indústria de extração de óleo de soja, o farelo responde por 73 a 80% da massa produzida, sendo o principal responsável pelo lucro da indústria. Assim, muitas vezes, o óleo de soja é considerado como o produto secundário da indústria.

Na safra 2017/2018 a produção mundial foi de 232,35 milhões de toneladas de farelo de soja, sendo os Estados Unidos o principal produtor com 44,65 milhões de toneladas (19,22% do total mundial), seguido pelo Brasil com uma produção 34,50 milhões (14,85% do total). Já a exportação mundial foi 63,82 milhões de toneladas para o mesmo período, sendo a Argentina a principal exportadora com 25,35 milhões (16,18% do total mundial) (USDA, 2019). A Figura 5 ilustra a produção e a exportação mundial para os 4 principais países produtores.

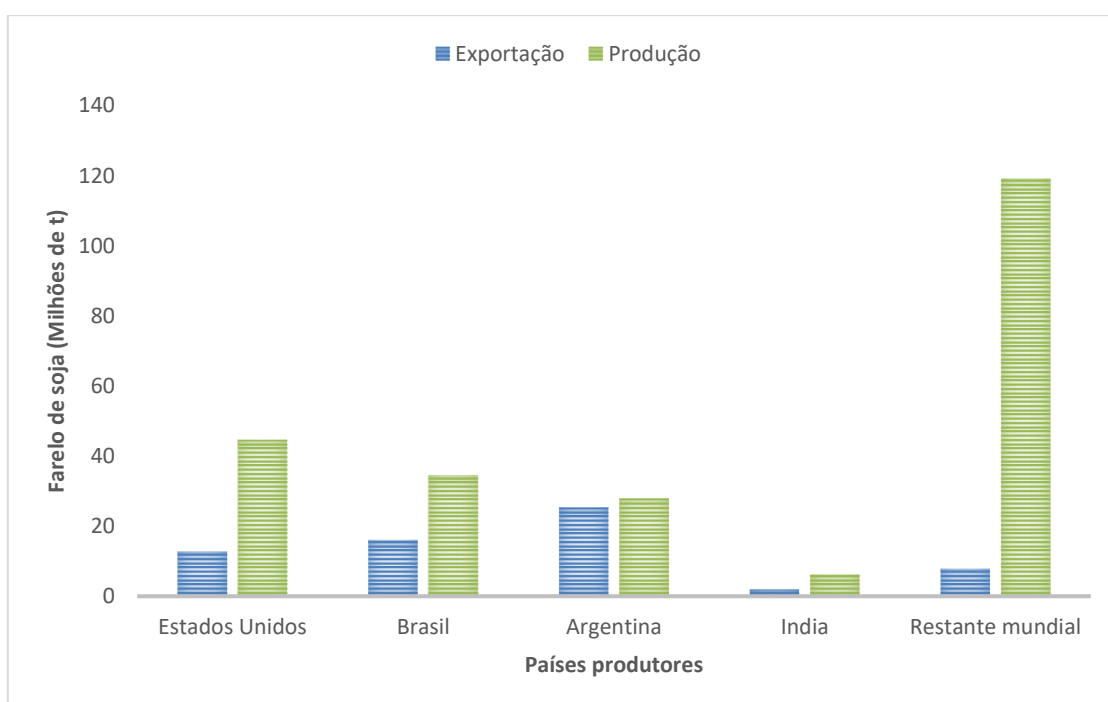


Figura 5 – Principais países produtores e exportadores de farelo de soja na safra 2017/2018

Fonte: Baseado em USDA (2019).

Como a composição química de cada componente da soja varia, o mesmo vai ocorrer para o seu principal produto que é o farelo de soja. A Tabela 2 contém a faixa de composição do farelo de soja *hypro*. Os farelos de menor nível proteico apresentam uma composição parecida, só que com uma maior quantidade de fibras presentes no lugar da proteína, isso deve a mistura de casca de soja junto com o farelo, isso é feito para baratear o produto.

Tabela 2 – Faixa da composição mássica do farelo de soja *hypro 48*.

	<b>% (mássico)</b>	<b>Referência</b>
<b>Umidade</b>	12,1 – 16	BS BIOS (2019); Luz <i>et al.</i> (2006)
<b>Proteína</b>	48 - 55	BS BIOS (2019); Pettersson e Pontoppidan (2016); Soybean Hulls
<b>Óleo</b>	Máximo 2,5	BS BIOS (2019)
<b>Ácido**</b>	1,00	Meirelles <i>et al.</i> (2011)
<b>Fibras</b>	3 – 6	BS BIOS (2019); Soybean Hulls
<b>Cinzas</b>	Máximo 6	BS BIOS (2019); Soybean Hulls
<b>Celulose</b>	6,2	Pettersson e Pontoppidan (2016)
<b>Lignina*</b>	3	Zambom <i>et al.</i> (2001)
<b>Sacarose*</b>	5,5 – 8,1	Pettersson e Pontoppidan (2016)

\*Base seca

\*\*% em relação ao óleo

### 2.1.1.2 Óleo de soja

O óleo de soja é extraído da semente e é utilizado como fonte de alimento na casa de todos os brasileiros, desde a comida simples até a alta gastronomia. O óleo de soja também pode ser usado como matéria-prima para a fabricação do biodiesel.

O óleo de soja é o segundo óleo vegetal com maior consumo humano no mundo. Em 2017 houve um consumo de 56,3 milhões de toneladas, ou 29,4% do total mundial (SoyStats, 2018). No Brasil e nos EUA, é o principal óleo consumido, enquanto no restante do planeta é o óleo de palma que se destaca.

Na safra 2017/2018 o mundo produziu 55,17 milhões de toneladas de óleo de soja, sendo a China o maior produtor com 16,13 milhões de toneladas (29,24% da produção mundial), e os Estados Unidos em segundo lugar com 10,78 milhões (19,54% do total). Houve nessa época a exportação de 10,50 milhões de toneladas, sendo 4,13 milhões da principal exportadora, a Argentina (39,33% do total mundial), e 1,51 milhão do Brasil (14,91% do total) (USDA, 2019). A Figura 6 ilustra os 4 principais produtores e exportadores de óleo de soja mundiais.

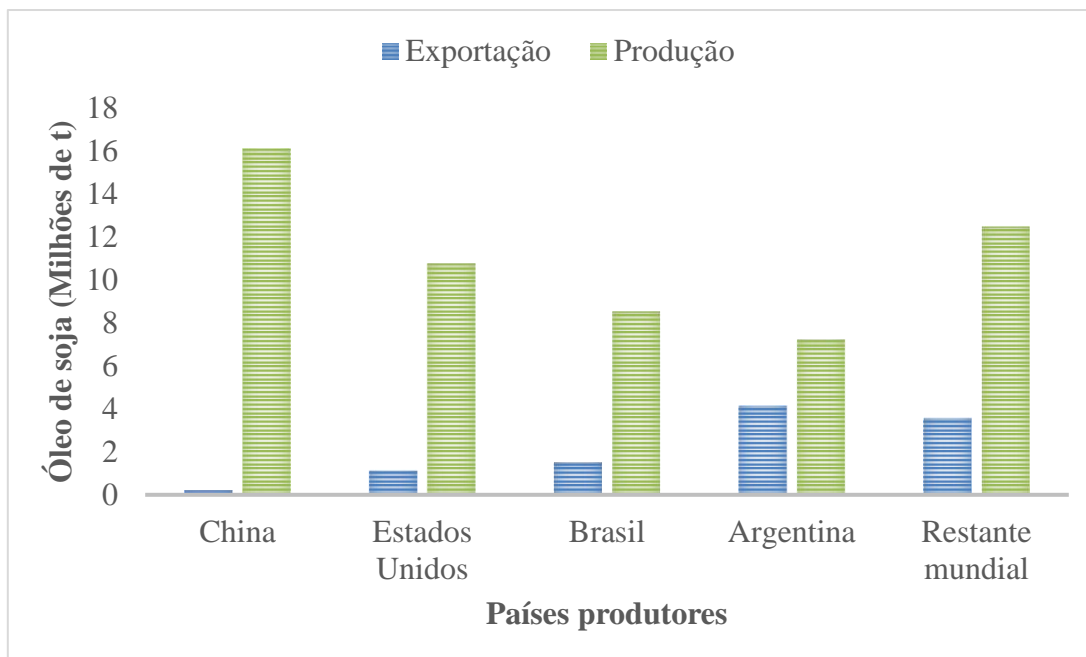


Figura 6 – Principais países produtores e exportadores de óleo de soja na safra 2017/2018.

Fonte: Baseado em USDA (2019).

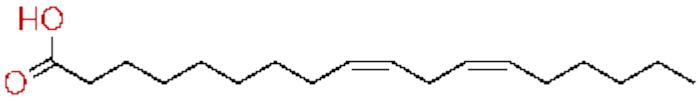
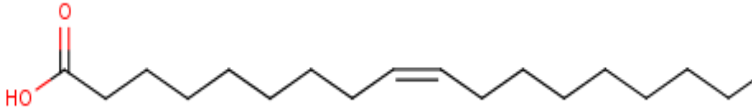
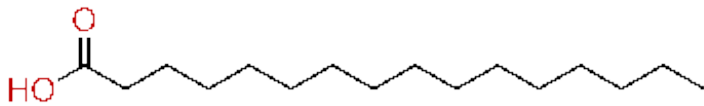
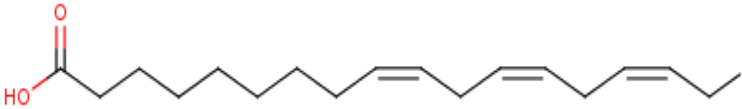
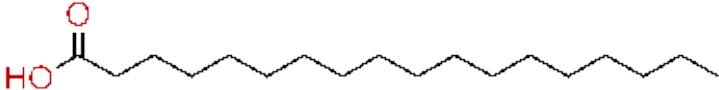
O óleo de soja antes do processo de refino apresenta uma acidez em torno de 1%. Esse valor é reduzido para cerca de 0,3% após o processo de desacidificação. A composição do óleo de soja é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição mássica do óleo de soja refinado.

	% (mássico)	Referência
<b>Óleo</b>	99,70	MAPA (2019)
<b>Acidez</b>	0,30	

O óleo de soja e a acidez livre presente no óleo de soja não são apenas um único componente, mas sim uma mistura de diversos componentes. O'Brien (2009) descreve a composição do óleo de soja como uma mistura de componentes que se baseiam em 10 ácidos graxos, sendo que 5 desses compõe cerca de 99,1% da massa do óleo. Enquanto o componente “Ácido” é mistura de ácidos graxos livres, o componente “Óleo” é um conjunto de dezenas de triglicerídeos ou triacilgliceróis, nos quais cada um dos três braços do triglicerídeo é um dos ácidos graxos. A composição mássica dos cinco principais ácidos graxos que compõem o Óleo e Ácido é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais ácidos graxos do óleo de soja.

Ácido (% mássico)	Fórmula molecular	Estrutura
Ácido Linoleico (53,6%)	$C_{18}H_{32}O_2$	
Ácido Oleico (23,3%)	$C_{18}H_{34}O_2$	
Ácido Palmítico (10,60%)	$C_{16}H_{36}O_2$	
Ácido Linolênico (7,6%)	$C_{18}H_{30}O_2$	
Ácido Esteárico (4,0%)	$C_{18}H_{36}O_2$	

Fonte: Elaborado baseado em O'Brien (2009).

A composição da Tabela 4 pode ser verificada nos trabalhos brasileiros de Sawada et al. (2015), Souza *et al.* (2019) e Toda *et al.* (2016), mostrando que a composição da soja se mantém praticamente constante independente da época e do país. O óleo de soja é composto pela associação desses ácidos em cada uma das três ramificações dos triglicerídeos.

### 2.1.1.3 Casca de soja

O descascamento da soja é um processo necessário para que o solvente consiga entrar no grão de soja e extrair o óleo, pois além de a casca de soja não ter uma quantidade significativa de óleo, ela atrapalha o processo de extração. Contudo, ao invés de ser um resíduo, é um produto também da indústria de extração de óleo. Como a casca de soja é rica em fibras (celulose, hemicelulose e lignina) ela pode ser tanto usada como complementação da alimentação animal, como para baratear o farelo de soja. Como a composição da casca também depende da variedade da soja, a qualidade do solo e das condições ambientais, a composição dos seus componentes químicos está num intervalo de valores. A composição mássica da casca de soja está descrita na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição mássica da casca de soja.

	<b>% (mássico)</b>	<b>Referência</b>
<b>Umidade</b>	9,3 – 14	BS BIOS (2019)
<b>Proteína*</b>	8 – 16	BS BIOS (2019); Cassales <i>et al.</i> (2011); Mielenz <i>et al.</i> (2009); Rojas (2012); Soybean Hulls
<b>Óleo</b>	Máximo 1,5	BS BIOS (2019)
<b>Ácido**</b>	1,00	Meirelles <i>et al.</i> (2011)
<b>Celulose*</b>	29 – 51	Cassales <i>et al.</i> (2011); Mielenz <i>et al.</i> (2009); Rojas (2012); Soybean Hulls
<b>Hemicelulose*</b>	10 – 26	Cassales <i>et al.</i> (2011); Mielenz <i>et al.</i> (2009); Rojas (2012); Soybean Hulls
<b>Lignina*</b>	1 – 10,4	Cassales <i>et al.</i> (2011); Mielenz <i>et al.</i> (2009); Rojas (2012); Soybean Hulls; Zambom <i>et al.</i> (2001)
<b>Cinzas*</b>	1 – 5	BS BIOS (2019); Cassales <i>et al.</i> (2011); Mielenz <i>et al.</i> (2009); Rojas (2012); Soybean Hulls; Zambom <i>et al.</i> (2001)

\*Base seca

\*\*% em relação ao óleo

#### 2.1.1.4 Lecitina de Soja

A lecitina ou goma é produzida durante a degomagem do óleo de soja, uma etapa do processo de refino. Ela é rica em fosfolipídios e é amplamente utilizada nas indústrias alimentícias, cosmética e farmacêutica, devido às suas propriedades surfactantes e bioativas. Na indústria alimentícia é usada principalmente como emulsificante, estabilizador, agente de controle de cristalização, modificador de viscosidade, antioxidante e redutor ou substituto da gordura (GUNSTONE, 2008).

Apesar de ter um valor agregado mais alto, a sua produção é muito baixa, em torno de 1% de toda a massa de soja processada, muitas vezes não compensando para a indústria investir na sua purificação. Nesses casos, ela é misturada ao farelo para agregar valor.

### 2.1.1.5 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável, que está substituindo o diesel, um derivado do petróleo. O seu uso levaria a uma diminuição da liberação de CO<sub>2</sub> na atmosfera, além da não dependência de um combustível finito, o petróleo. No Brasil, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória desde 2008, iniciando no Brasil pela mistura B2, que é a adição de 2% em volume de biodiesel no diesel. Desde março de 2018 vem sendo comercializada a mistura B10, que consiste em 10% em volume de biodiesel com 90% de diesel. Há a previsão de se aumentar esse percentual para 11%, mistura B11, até o final desse ano de 2019. A previsão é que em março de 2023 esteja em vigor o B15, fazendo com que a produção brasileira em 2023 ultrapasse os 10 bilhões de litros anuais (ANP, 2019).

Há duas principais maneiras de se obter o biodiesel, que é uma mistura ésteres. As duas principais reações para a formação do biodiesel são a esterificação e a transesterificação. A esterificação consiste na reação de uma molécula de ácido graxo com uma molécula de álcool gerando uma molécula de éster (biodiesel) e uma molécula de água. Já a reação de transesterificação, reação mais tradicional, consiste na reação de uma molécula de triacilglicerol (TAG) com três moléculas de álcool gerando três moléculas de éster e uma molécula de glicerol. Os principais álcoois utilizados nessas duas reações são o metanol e o etanol, e diferentes moléculas de álcool geram diferentes moléculas de biodiesel (FUKUDA *et al.*, 2001; HOEKMAN *et al.*, 2012; MA e HANNA, 1999).

O Brasil começou a apresentar números expressivos na produção de biodiesel a partir de 2005. Atualmente é o segundo maior produtor de biodiesel no mundo, perdendo apenas para os Estados Unidos. Em 2017 o Brasil produziu 4,29 milhões de m<sup>3</sup> contra 6,04 milhões de m<sup>3</sup> dos Estados Unidos. Em 2018 o Brasil aumentou a produção para 5,34 milhões de m<sup>3</sup> de biodiesel e apresenta uma capacidade instalada de produção de 8,24 milhões de m<sup>3</sup>, ou seja, usamos apenas 64,78% da capacidade produtiva, enquanto em 2017 usamos 55,04% da capacidade instalada. Isso indica que o Brasil está com forte crescimento nesse setor, com possibilidade de vir a ser o principal produtor industrial nos próximos anos. As regiões que se destacam na produção do biodiesel são as regiões sul e centro-oeste, com cada uma dessas regiões produzindo em torno de 2,2 milhões de m<sup>3</sup>, como pode ser visto na Figura 7.



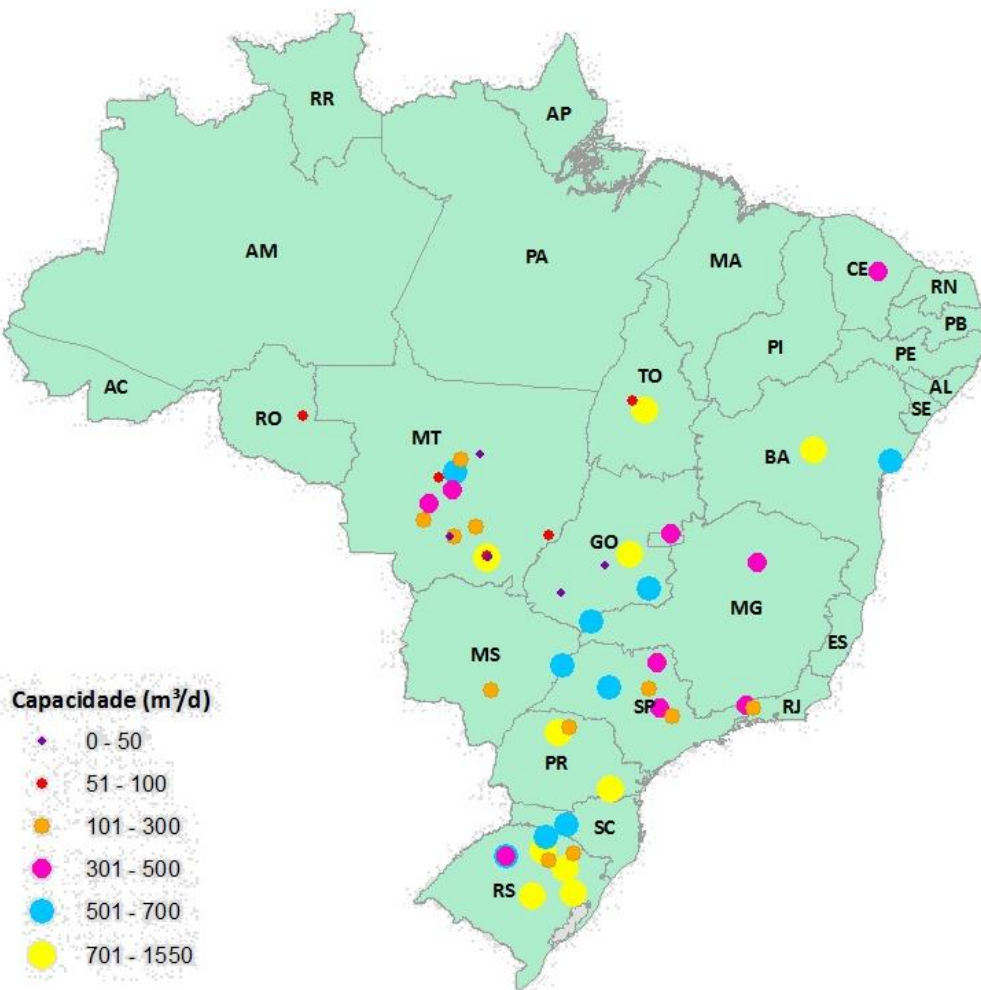


Figura 7 – Plantas de Biodiesel Autorizadas para Operação

Fonte: Adaptado de ANP (2019).

O biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes óleos e gorduras, mas no Brasil cerca de 70% de todo o biodiesel produzido emprega como matéria-prima o óleo de soja, apenas na região sudeste a gordura bovina tem um maior destaque. A Figura 8 ilustra a distribuição de matéria-prima usada na produção de biodiesel em dezembro de 2018.

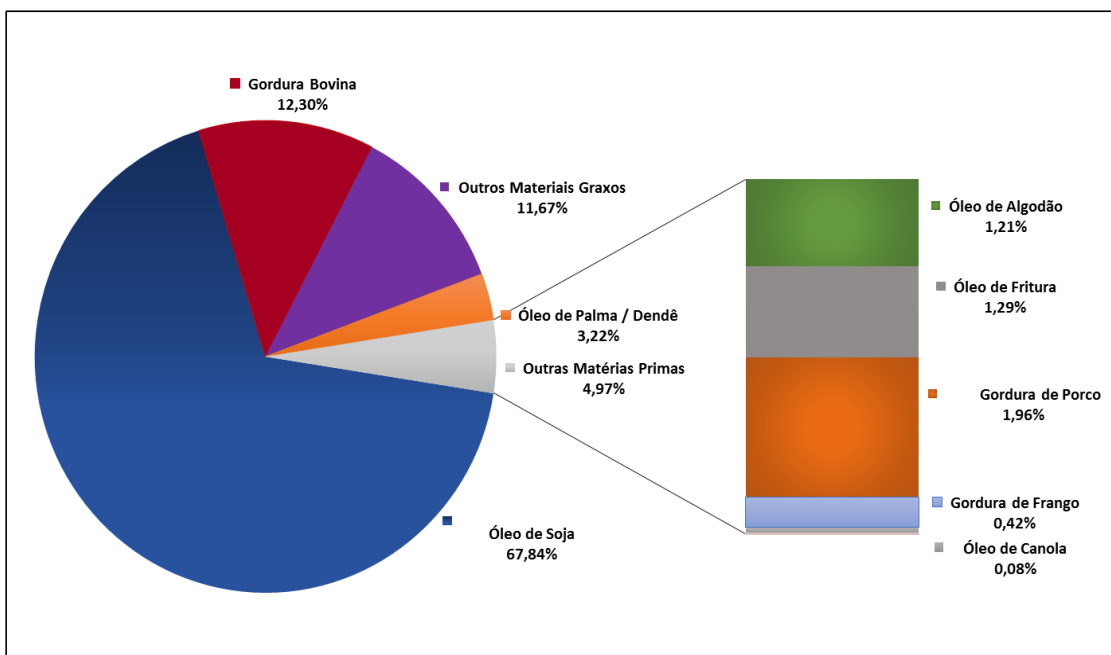


Figura 8 – Percentual de consumo de cada matéria-prima para produção de biodiesel nacional

Fonte: Retirado de ANP (2019).

Como o biodiesel pode ser produzido por diferentes matérias-primas e por diferentes reações, sua composição pode variar muito. Baseado nas composições do óleo de soja apresentada na Tabela 4, obtém-se a composição normalizada do biodiesel, pelas reações com metanol e etanol, ilustrada na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição mássica do biodiesel metílico e etílico.

Biodiesel metílico	Biodiesel etílico	Estrutura (Linolenato de etila)
Linolenato de metila (54,09%)	Linolenato de etila (54,09%)	
Oleato de metila (23,51%)	Oleato de etila (23,51%)	
Palmitato de metila (10,70%)	Palmitato de etila (10,70%)	
Linolênato de metila (7,67%)	Linolênato de etila (7,67%)	
Estearato de metila (4,04%)	Estearato de etila (4,04%)	

## 2.1.2 Processos industriais utilizando a soja

Há dois processos industriais principais envolvendo a soja. No primeiro se obtém os seus principais produtos que são: farelo, casca, lecitina e óleo de soja. O segundo processo é o que utiliza o óleo de soja para a produção de biodiesel.

### 2.1.2.1 Produção de farelo, casca, óleo e lecitina de soja

No mesmo processo industrial há a produção de farelo e óleo de soja, sendo que na maioria dos casos há a separação e venda das cascas para alimentação animal. Além de que, a goma (lecitina) pode ser purificada e ser vendida com um valor agregado mais alto. Na Figura 9 ilustra-se um fluxograma com as principais etapas de produção, o óleo degomado pode seguir para diferentes etapas de refino, dependendo se será destinado ao consumo humano ou para a produção de biodiesel.

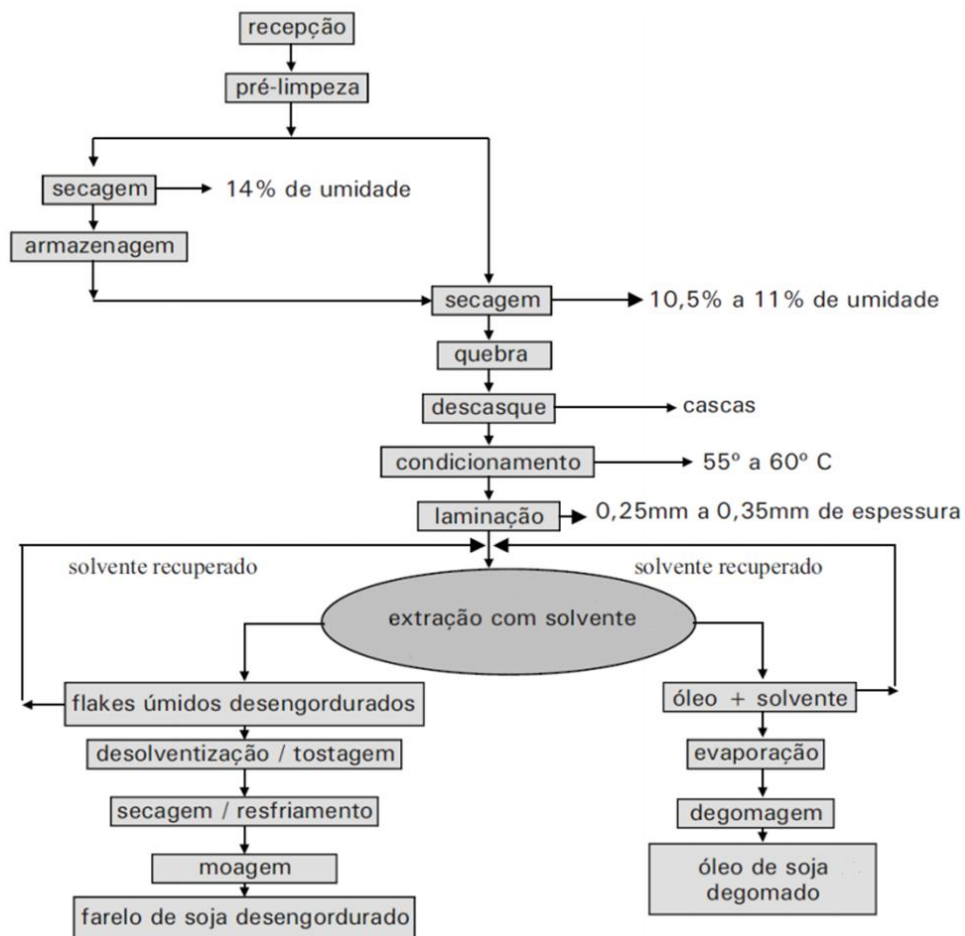


Figura 9 – Processo desde o recebimento da soja até a obtenção do farelo e do óleo degomado de soja.

Fonte: Reproduzido de Mandarino *et al.* (2015).

### **2.1.2.1.1 Recebimento e armazenamento**

Antes do processamento de fato do grão, a soja é armazenada na indústria e esse armazenamento incide diretamente no rendimento e na qualidade do produto final. Más condições de armazenamento influenciam no escurecimento do óleo, no sabor e aroma de óleos e farelos, aumento da acidez do óleo e modificações estruturais do grão (MANDARINO *et al.*, 2015).

Os grãos de soja chegam na indústria por meio de caminhões. Cada caminhão é pesado na entrada e na saída da indústria para determinar quantos quilos de soja chegaram em cada caminhão para determinar o valor pago ao produtor. Além do peso, a qualidade do grão interfere no valor pago ao produtor.

Em 6 pontos diferentes do caminhão são recolhidas amostras para se determinar a qualidade do grão. Essas amostras são homogeneizadas, e separa-se uma quantidade de amostras de 500 g para amostragem.

Esses 500 g passam por duas peneiras, uma de crivo de 3 mm e outro de crivo de 2,5 mm. O que passar pela peneira de 3 mm e ficar retido na peneira de 2,5 mm é considerado quebradinho, que representa  $\frac{1}{4}$  ou mais do grão, e não é descontado como impureza. O que passar pela peneira de 2,5 mm é considerado impureza. A porcentagem de cascas, grãos verdes e impurezas que há na amostra será descontada do valor pago pela carga. É aceito sem descontos até 10% de soja esverdeada e até 8% de avariados. O grão avariado é considerado o grão com picada de inseto e o grão com uma coloração mais escura (grão ardido). Se houver presença de mamona na carga, a carga não será recebida. Isso se deve por a semente da mamona conter a proteína Ricina, um componente altamente tóxico.

Para análise da umidade, pega-se um pouco da amostra, peneira-se e coloca-se no aparelho Dickey-John. Ele determina a umidade por pulso elétrico, basta na hora de inserir a amostra no aparelho relatar qual é o grão que você deseja a análise. Quanto maior a umidade, maior é o desconto do valor pago pela carga. Para umidade abaixo de 13% não há desconto, se a soja apresentar umidade acima de 28% ela não é recebida pela indústria. Além disso, se a soja não for transgênica há um acréscimo no valor pago.

Depois de classificada e pesada, a carga de soja é descarregada em moegas. Dessas moegas o grão segue para a pré-limpeza. Na pré-limpeza o grão passa por um sistema de peneiras para retirar a sujeira mais grossa, como folhas, galhos, cascas, pedras e insetos.

Essa sujeira deve ser retirada para não danificar aparelhos industriais, além de poder ser destinada a alimentação da caldeira para a geração de vapor.

Da pré-limpeza o grão vai para secadores para que sua umidade seja reduzida para um valor abaixo de 14% para poder ser armazenado. Depois de seco, o grão vai para uma nova etapa de limpeza com peneiras com um mesh menor que o da pré-limpeza. Nessa etapa são separados os grãos quebrados, que serão destinados a armazéns separados, pois são mais suscetíveis ao aquecimento e, assim, ao apodrecimento.

Depois de limpos, os grãos vão para os armazéns, ficando armazenados por um período que varia entre 2 e 3 meses. Nesse período é feito o controle de temperatura do armazém por meio de cabos de aço com sensores de temperatura a cada 2 metros de cabo. Esses sensores descem do teto e vão até o fundo do armazém. É feito o controle de temperatura para evitar seu aquecimento e, assim, a proliferação de fungos. Evita-se que a temperatura passe dos 33° C, caso passe é feita uma aeração na cela ou o grão é trocado de cela como forma de refrigeração. Nesse período o grão também perde umidade, sendo ideal para a indústria que o grão atinja a umidade inferior a 11%. Se até a data que o grão vai ser processado ele não atingir a umidade desejada, o grão passa por uma nova secagem.

#### ***2.1.2.1.2 Preparação da soja***

Antes de se extrair o óleo do grão de soja, esse grão deve sofrer um processo de preparação. Pois sem esse processo o solvente teria muita mais dificuldade de extrair o óleo, demandando mais solvente, tempo de extração e um superdimensionamento de bombas e equipamentos.

##### ***2.1.2.1.2.1 Quebra e peneiramento***

O grão ao chegar na indústria é pesado numa balança de controle para verificar se o fluxo está se mantendo no set point estipulado. Depois de pesado, o grão vai para o processo de quebra. Essa quebra serve tanto para aumentar a superfície de contato do grão com os demais processos como, também, separar a casca da polpa, já que a casca tem uma porcentagem muito baixa de óleo, como pode ser visto na Tabela 5.

Cada quebrador tem 4 rolos de superfície ranhurada, onde os 2 rolos superiores quebram o grão geralmente em 4 partes, e os dois rolos inferiores quebram o grão geralmente em 8 partes. Os rolos geralmente têm um diâmetro de 20 a 40 cm, com 1,8 m de comprimento. Dependendo do tipo do farelo a ser produzido, a abertura dos rolos dos quebradores pode ser diminuída, melhorando a quebra, ou aumentada, piorando a quebra. Em uma quebra otimizada, o processo de separação da casca no sistema de peneiras é favorecido, produzindo um farelo de maior nível proteico. Diariamente é feita a análise granulométrica para verificar a quebra.

Os quebradores têm um sistema de imãs para evitar que possíveis materiais que se soltaram de algum equipamento passem pelos rolos. Devido a poeira gerada, há um sistema de exaustores ligados a ciclones para retirar esses particulados que são posteriormente misturados com a casca da soja. Um quebrador padrão tem uma capacidade de processar de 500 a 1000 t/d dependendo do modelo.

Depois de quebrado, o grão vai para um sistema de peneiras, constituídos por peneiras primárias, peneiras secundárias e exaustores. As peneiras primárias servem para separar o grão mal quebrado e retorná-lo aos quebradores. As peneiras secundárias servem para separar o grão com uma quebra muito fina para evitar que seja sugado pelo sistema de exaustão. Os exaustores separam as cascas do grão devido a grande diferença de densidade entre a casca e polpa da soja. Um sistema de peneiras tem uma capacidade média de 650 t/dia. Quando há a produção do farelo *HYPRO*, é feita análise das peneiras para verificar se a porcentagem de casca que ainda permanece junto ao grão é menor que 1 %.

As cascas e a poeira dos quebradores podem ser queimadas na caldeira para a geração de vapor e eletricidade. Contudo eles podem ser moídos e peletizados. O processo de peletização consiste simplesmente de juntar a casca de soja por meio do aquecimento e pressão para formar pellets de casca de soja. Esses pellets por terem alto teor de fibras podem ser destinados a alimentação animal. Bagaço de cana-de-açúcar, por exemplo, pode ser queimado na caldeira no lugar da casca de soja por ter um valor comercial inferior.

#### **2.1.2.1.2.2 Condicionador, Laminador e Expander**

Apesar de ter retirado a casca, que não contém uma porcentagem significativa de óleo, e ter quebrado a polpa para aumentar a superfície de contato, há outros métodos que melhoram ainda mais o processo de extração e o contato do solvente com o grão. Esses processos são o condicionamento, a laminação e a expansão do grão de soja quebrado.

Depois das peneiras, a soja vai para um condicionador horizontal rotativo com o objetivo de aquecer e amolecer o grão para lamina-lo. Caso isso não ocorresse o grão seria quebrado no laminador e não laminado. Esse equipamento é constituído por um corpo cilíndrico rotativo, cuja aquecimento ocorre por meio de um feixe tubular aquecido a vapor. O grão na saída do equipamento atinge uma temperatura em torno de 60° C. O tempo de residência nesse aparelho é em torno de 5 minutos. Além de facilitar o processo de laminação, o condicionador:

- Diminui a viscosidade do óleo e sua tensão superficial, o que facilita a aglomeração das gotículas de óleo e sua subsequente extração;
- Coagula e desnatura parcialmente substâncias proteicas;
- Inativa as enzimas lipolíticas, o que diminuirá a produção de ácidos graxos livres e conteúdo de compostos de enxofre;
- Aumenta a permeabilidade das membranas celulares facilitando a saída do óleo;
- Diminui a afinidade do óleo com as partículas sólidas da semente.

O objetivo dos laminadores é aumentar a superfície de contato do grão, melhorando o processo de extração, já que o solvente de extração só atua na superfície do grão. A velocidade de extração é inversamente proporcional ao quadrado da espessura da lâmina.

O laminador é constituído por um sistema de dois rolos lisos, cujos diâmetro variam entre 60 a 100 cm e comprimento podendo chegar a 2m. A pressão de esmagamento é gerada por um sistema hidráulico que atua sobre o eixo do rolo. As pressões hidráulicas variam de 50 a 70 kgf/cm<sup>2</sup>.

A espessura da lâmina ideal deve ficar entre 0,2 mm e 0,4 mm. Se a espessura ficar muito fina, a lâmina pode virar pó e acabar se grudando no expander ou dificultar a

drenagem do solvente no extrator. E se tiver uma espessura muito grossa, vai reduzir a eficiência na hora da extração.

Os laminadores têm um sistema de imãs para evitar que possíveis materiais que se soltaram de algum equipamento passem pelos rolos. Devido a poeira gerada, há um sistema de exaustores ligados a ciclones para retirar esses particulados e enviar juntamente com a casca para a peletização ou queima na caldeira. Um laminador médio tem capacidade de processar 260 t/dia de soja quebrada.

A soja laminada vai para o expander com o objetivo de abrir os micro poros da soja liberando os bolsões de óleo. Assim, melhora a percolação do material no extrator e reduz a retenção do solvente na massa após a extração. O expander comprime a massa de soja por meio de uma rosca extrusora contra uma placa perfurada, sendo injetado vapor direto. Nesse processo há o rompimento das paredes celulares e o subsequente aumento da permeabilidade das membranas celular, facilitando a saída do óleo. A massa expandida pode chegar até a 120° C, por isso ela passa por um resfriador com o objetivo de baixar a temperatura antes de ir para o processo de extração. Esse resfriamento pode ocorrer por exaustores que sugam os vapores mais quentes e forçam um contato com ar sob temperatura ambiente.

#### ***2.1.2.1.3 Extração do óleo bruto***

Indústrias antigas ou de pequeno porte (2 t/h), como também indústrias que trabalham com oleaginosas com mais de 40% em massa de óleo, utilizam extração mecânica. Indústrias tradicionais e de médio/grande porte utilizam extração por solvente. O solvente utilizado na indústria é o hexano, contudo novas pesquisas estudam a substituição desse solvente pelo etanol.

##### ***2.1.2.1.3.1 Extração mecânica***

A extração mecânica ocorre por meio de uma prensa. A prensa contém um cesto formado por placas de aço retangulares distanciadas por lâminas. O espaço entre as placas é regulado para permitir a saída de óleo e atua como filtro para que partículas do farelo não caiam no óleo. Nesse equipamento há uma rosca que gira no centro do cesto que



movimenta a massa do grão e o comprime. A pressão da prensa é regulada por um cone na saída e pode alcançar centenas de kgf por cm<sup>2</sup> (MANDARINO *et al.*, 2015). Esse processo tem a vantagem de apresentar mais facilidade nas condições operacionais, já que não envolve solvente e mudanças de temperatura, contudo ele apresenta um rendimento menor de extração em comparação a extração com solvente. O equipamento prensa pode ser visto na Figura 10.

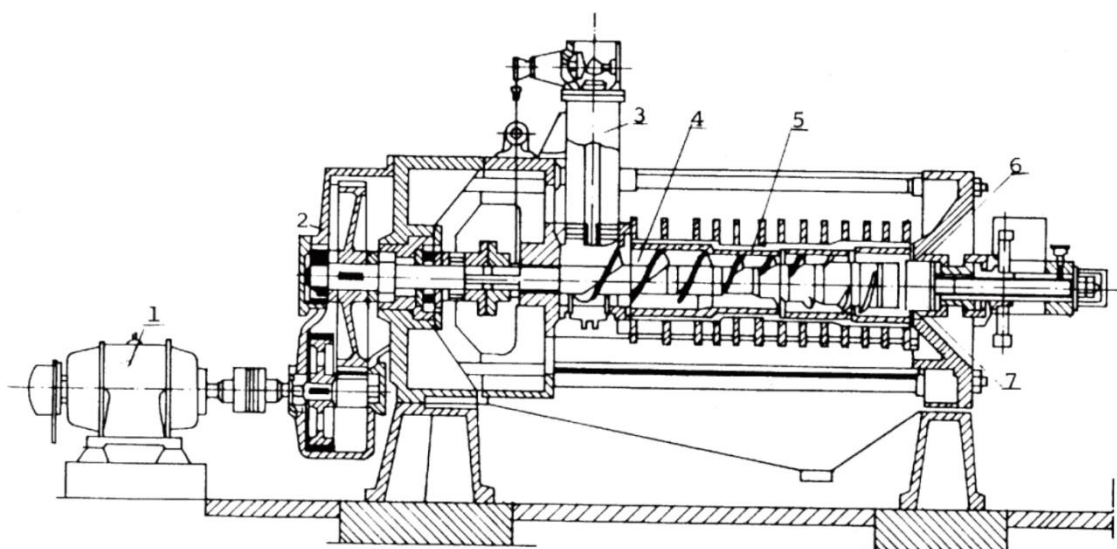


Figura 10 – Prensa contínua do tipo Expeller. 1 – Motor elétrico, 2 – Redutor, 3 – Entrado dos grãos condicionados, 4 – Rosca helicoidal, 5 – Cesto, 6 – Cone de saída e 7 – Saída do farelo de soja.

Fonte: Reproduzido de Mandarino *et al.* (2015).

#### 2.1.2.1.3.2 *Extração por solvente*

A extração com solvente é uma operação de transferência de massa amplamente utilizada na indústria alimentícia. Essa transferência de massa é uma operação de difusão na qual o solvente dissolve o componente miscível (óleo) de outra substância. Há 4 etapas que ocorrem para o solvente extrair o óleo contido na massa expandida de soja. A primeira etapa é o contato do solvente com a superfície da massa expandida. Na etapa seguinte ocorre o fenômeno de difusão do solvente na superfície da massa até o óleo a fim de dissolvê-lo. Na terceira etapa ocorre novamente o fenômeno de difusão, só que ocorre a difusão da mistura do solvente com o óleo (miscela) através da massa expandida até atingir a sua superfície. A última etapa é a drenagem da miscela para uma posição distante

da massa expandida (PARAÍSO, 2001). A Figura 11 ilustra como ocorre essas 4 etapas na massa expandida de soja.

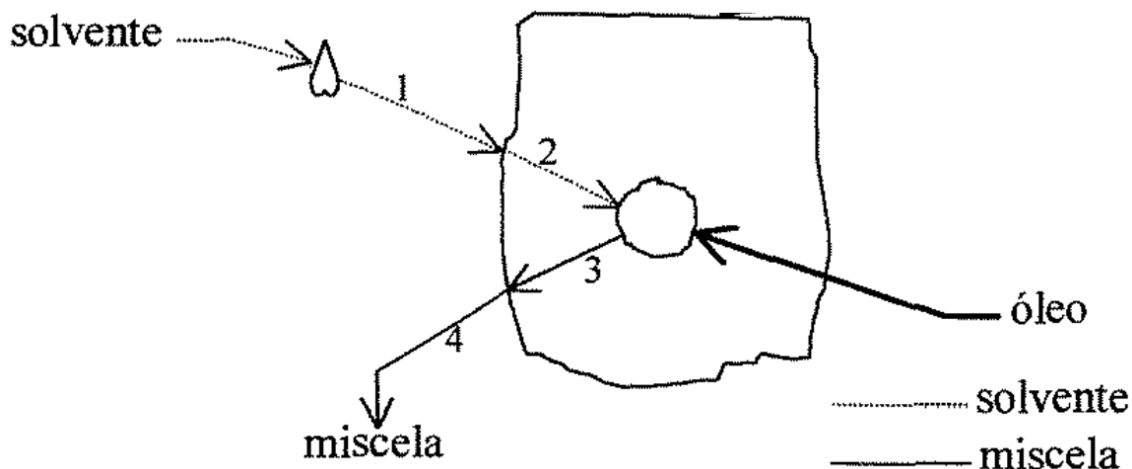


Figura 11 – Mecanismo de extração do óleo por solvente na massa expandida de soja.

Fonte: Reproduzido de Paraíso (2001).

#### 2.1.2.1.3.2.1 Tipos de extratores por solvente

O equipamento extrator fornece o meio físico de contato entre o solvente e o sólido (massa expandida de soja). Desde a década de 50 esses equipamentos operam de forma contínua nas indústrias, melhorando o tempo e o rendimento da extração. Os principais modelos de extratores contínuos são: codig, lurgi, miag, smet, loop e rotocel (MANDARINO *et al.*, 2015).

Codig é um sistema de roscas inclinadas, cuja parte inicial é mais alargada. A soja foi pré-prensada e nesse sistema fica mergulhada em um banho de solvente ou miscela. Ela é transferida para o próximo extrator seguinte por movimento espiral, enquanto a miscela geralmente é transferida por meio da força gravitacional. Esse sistema não requer complexidade de montagem, nem demanda grande quantidade de mão-de-obra, contudo existe o problema da presença excessiva de pós finos na miscela (MANDARINO *et al.*, 2015).

Os extratores do tipo lurgi e miagi são semelhantes, diferenciando no tipo e formato da caneca que leva a massa de soja. Esses extratores consistem de uma esteira horizontal munida de várias canecas que se movimentam no sentido da esteira, sendo que no final da esteira deixam cair o seu conteúdo e retornam para o início. O solvente é

injetado na esteira superior, enquanto a miscela é injetada na tela inferior, assegurando a extração completa (MANDARINO *et al.*, 2015).

O extrator do tipo smet se assemelha ao anterior (lurgi e miagi), contudo não há presença de canecas, a soja é transportada diretamente na esteira, constituída por uma série de quadros articulados. Sob a esteira transportadora há uma série de receptáculos da miscela, que cada seção de alimentação da miscela é seguido pela seção de retirada da mesma. Após a saída do material, a esteira é continuamente limpa por uma escova cilíndrica rotatória. Como a massa de sólidos não tem nenhum movimento brusco, praticamente não há presença de sólidos finos na miscela, dispensando geralmente a filtração (MANDARINO *et al.*, 2015).

Os extratores do tipo loop e rotocel são os mais indicados para grandes vazões de massa de soja, acima de 100 t/h. O tipo loop é um modelo novo de extrator, muito popular na China, enquanto o rotocel é amplamente utilizado no Brasil. O loop apresenta uma maior eficiência de extração e um menor consumo de solvente, apesar de apresentar um custo de compra em torno de 20% maior que o rotocel devido à complexidade do equipamento. No extrator loop a soja é alimentada no topo e, por meio de uma esteira filtrante, e levada até o andar inferior e descarregada no final. Já o solvente entra no andar de baixo e em sentido contracorrente do sólido é pulverizada sobre a soja e recuperado na parte de baixo da esteira, sendo bombeado para a próxima etapa. A Figura 12 apresenta um esquema do extrator tipo loop.

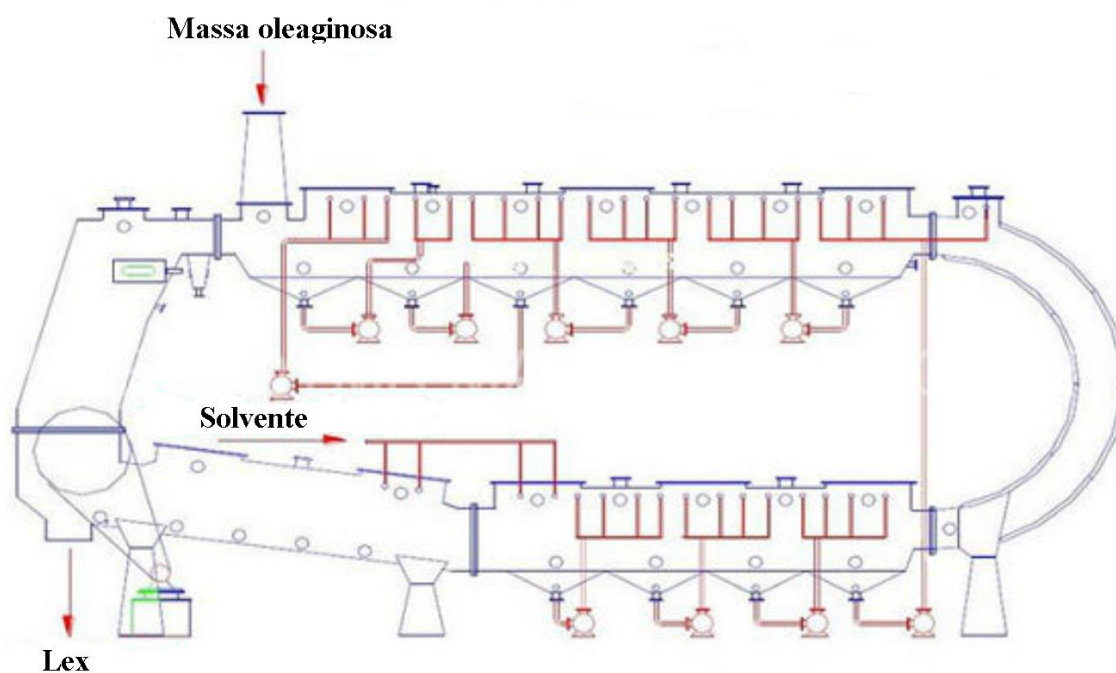


Figura 12 – Esquema de um extrator tipo loop.

O extrator tipo rotocel é um equipamento cilíndrico com carcaça fixa e um conjunto de várias células arranjadas concentricamente, geralmente de 18 a 24 células dependendo da vazão de soja, girando em torno de um eixo vertical. As células apresentam fundo perfurado e com a articulação, o que possibilita a drenagem do solvente e a descarga da massa de cada célula.

A primeira célula é preenchida com massa de soja e é percolada pela miscela mais rica em óleo devido a força gravitacional. Essa miscela é retirada no fundo e bombeada para as próximas etapas do processo, há de 5 a 7 bombas fornecendo o mesmo número de diferentes concentrações de miscela. Ao rotacionar a célula em sentido horário, a massa de soja tem contato cada vez mais com uma miscela mais pobre em óleo. Isso é feito para aumentar o rendimento da extração, sendo a massa mais pobre em óleo sendo lavada com solvente puro na saída do extrator. Tem como vantagens a simplicidade mecânica, tubos de distribuição ajustáveis e autolimpeza dos sistemas de miscela. As Figura 13 e Figura 14 ilustram o esquema de um extrator rotocel.

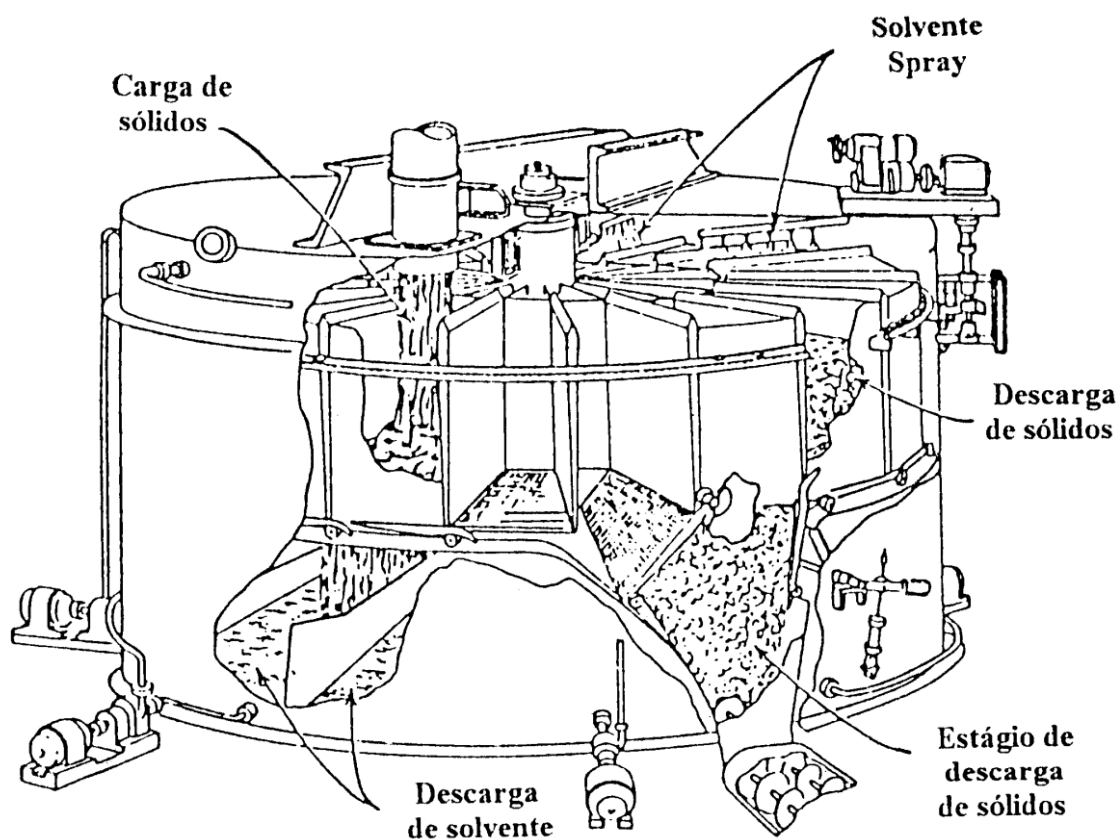


Figura 13 – Esquema de um extrator tipo rotocel.

Fonte: Traduzido de SCHWARTZEBERG (1980).

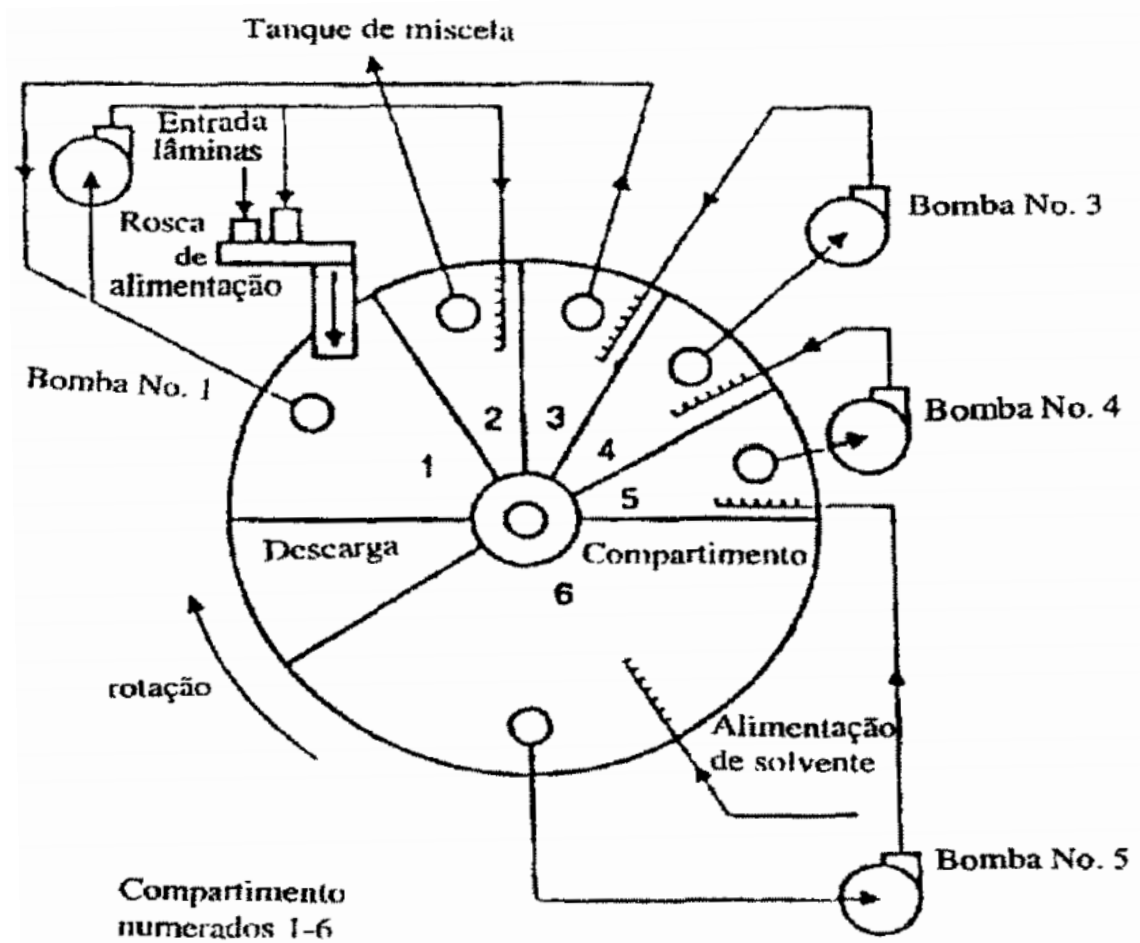


Figura 14 – Esquema de um extrator tipo rotocel, vista superior.

Fonte: Traduzido de ERICKSON (1995).

#### 2.1.2.1.3.2.2 Solventes

O solvente mais utilizado na indústria de extração de óleo de soja é o hexano. O hexano, um derivado do petróleo, é um solvente comercial constituído de uma mistura de hidrocarbonetos de 6 carbonos, sendo que o n-hexano responde por mais da metade de sua composição mássica (PRAMPARO *et al.*, 2002; DE PRETTO *et al.*, 2017). Esse solvente tem alto poder extrativo e rápida evaporação, na faixa entre 62 e 74 °C. A relação de massa de hexano necessária para a extração é de 0,8 kg de hexano por kg de soja no extrator. Além disso, o hexano apresenta as seguintes vantagens:

- Não deixa vestígios de gosto ou cheiro no produto;
- Excelente poder de solvatação para um grande número de sementes oleaginosas;

- Separação facilitada do óleo ou gordura, simplificando o processo de recuperação do solvente.

Contudo pesquisas vêm sendo realizadas (Rodrigues *et al.*, 2007; Sawada *et al.*, 2014; Toda *et al.*, 2016) com o objetivo de avaliar a possibilidade de um novo solvente, o etanol, um produto renovável. O etanol brasileiro é produzido a partir da fermentação dos açúcares presentes no caldo da cana-de-açúcar (principalmente a sacarose), enquanto nos Estados Unidos é obtido a partir do milho (glicose) e na Europa é obtido principalmente a partir da beterraba branca (sacarose).

O etanol tem um poder de extração menor que o hexano. Assim, é necessária uma vazão mássica maior desse solvente para se atingir a mesma capacidade extrativa do processo empregando hexano. Nos trabalhos de Sawada *et al.* (2014) e Toda *et al.* (2016) os autores usaram uma relação de 3 kg de etanol por kg de soja no processo de extração.

Apesar do menor poder de extração do óleo de soja, o etanol apresenta uma melhor extração de fosfolipídeos para o óleo de arroz, girassol e soja. Isso acarreta uma maior produção de lecitina, um produto de maior valor agregado na indústria (CAPELLINI *et al.*, 2017; SCHARLACK *et al.*, 2018; MACHADO *et al.*, 2019).

Rodrigues *et al.* (2007), Chiyoda *et al.* (2010), Follegatti-Romeno *et al.* (2010) e Ferreira *et al.* (2018) estudaram o equilíbrio líquido-líquido do óleo de soja com o etanol a diferentes composições mássicas e condições de temperatura, indicando que um acréscimo na temperatura melhoraria a extração.

#### **2.1.2.1.4 Tratamento do farelo de soja**

Após sair do extrator o farelo tem uma alta concentração de solvente, em torno de 30% em massa, sendo chamado de lex. Esse lex, além de precisar que todo o seu solvente seja evaporado, precisa inativar fatores antinutricionais ao trato gástrico dos animais. Para isso é utilizado um equipamento chamado de dessolventizador-tostador (DT).

O DT é aparelho cilíndrico vertical composto de 7 a 9 estágios, sendo os primeiros estágios destinados a evaporar o hexano e os dois últimos para tostar o farelo. O lex entra na parte superior do DT fluindo de cima para baixo, sendo distribuído uniformemente nos pratos por meio de braços giratórios, que controlam o nível do farelo e possibilitam a passagem do farelo para o próximo estágio. Esses estágios são separados por pratos perfurados por comportas onde passa o farelo de um estágio a outro, além de possibilitar

a passagem de vapor de aquecimento e vapor de hexano em sentido contracorrente do farelo. Essas comportas se abrem e fecham para controlar o nível de farelo, além de serem projetadas para um melhor contato entre o farelo e o vapor de aquecimento.

Todos os estágios têm vapor encamisado para a evaporação do solvente, nos últimos estágios do DT há vapor direto para a tostagem do mesmo. Essa tostagem serve para controle microbiológico, morte da bactéria da Salmonela, e para controle químico, como desativação da enzima uréase que pode causar gastrites e úlceras nos bovinos. Ocorre a inativação também dos inibidores de tripsina, das lectinas ou fitohemaglutininas, além de substâncias que causam sabor indesejável ao produto (Crow Iron, 2019). O farelo não pode ser tostado em excesso, pois seu valor nutritivo será reduzido, tendo controle na saída do DT de sua umidade, temperatura e tempo de residência. O farelo apresenta um tempo de residência de aproximadamente uma hora e sai com uma temperatura entre 100 a 115 °C. A Figura 15 mostra um esquema do equipamento DT.

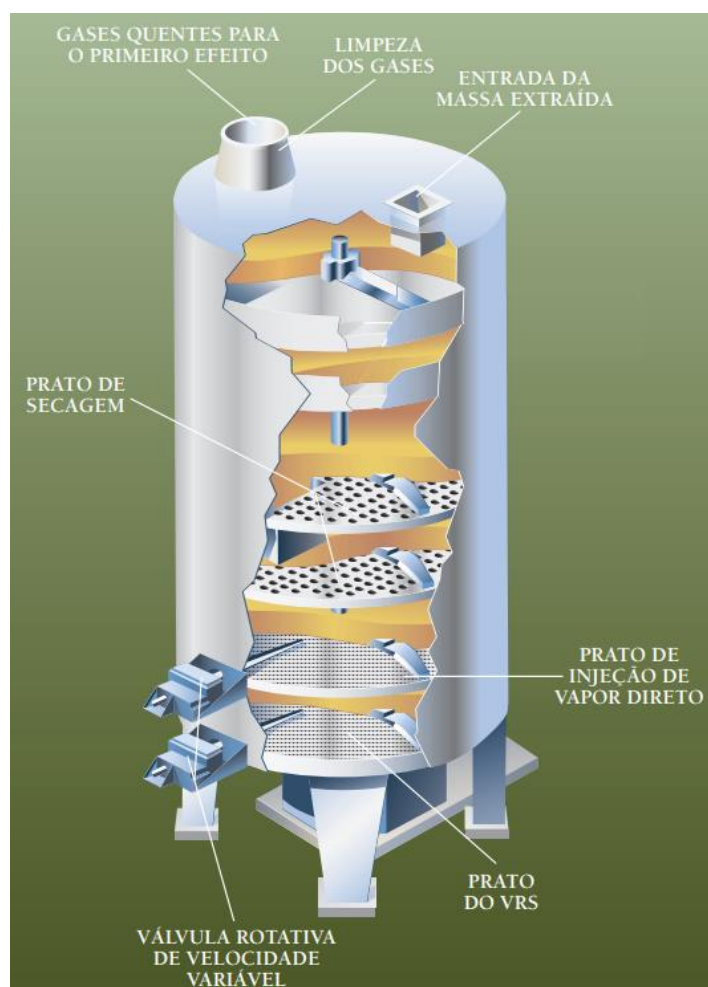


Figura 15 – Esquema do equipamento dessolventizador-tostador (DT).

Fonte: Reproduzido de Crow Iron (2019).

### **2.1.2.1.5 Tratamento do óleo de soja**

#### **2.1.2.1.5.1 Retirada do solvente**

A corrente líquida constituída de óleo de soja e solvente que sai do extrator é chamada de miscela. A primeira etapa é remover esse solvente ainda presente. Primeiramente a miscela passa por um filtro para remover eventuais farelos finos presente no óleo. Na extração com hexano, a miscela tem uma concentração em torno de 33% em massa de óleo, enquanto para extração com etanol essa concentração é em torno de 7% (FERREIRA, 2016). A miscela passa por um sistema de evaporadores para que ocorra a total separação entre o óleo e o solvente, após essa separação o óleo passa a se chamar óleo bruto.

O solvente tem uma fração de água que precisa ser separada para que o mesmo possa ser reaproveitado no processo. No caso do hexano, a solubilidade entre o hexano e a água é praticamente zero, necessitando apenas uma decantação simples para sua separação. No caso do etanol o processo de separação é mais complexo, necessitando de sistemas de colunas de destilação.

O sistema de retirada do hexano do óleo de soja envolve dois evaporadores e um stripper. Os evaporadores 1 e 2 são tubulares, sendo que a miscela entra de baixo para cima passando por dentro dos tubos, e o vapor circula entre eles promovendo o aquecimento da miscela. O hexano é evaporado e arrastado para os condensadores através do sistema de vácuo que trabalha com vácuo em torno de 510 mmHg. A miscela sai do evaporador 1 em torno de 65 °C de temperatura e com uma concentração entre 65 e 67% de óleo.

Saindo do evaporador 1 a miscela é bombeada para o evaporador 2 onde sofrerá um aquecimento na faixa de 118 a 120 °C que provocará a concentração da miscela para 95 a 97 % de óleo. Nessa faixa de concentração, a taxa de evaporação do hexano é muito pequena sendo necessário um stripper.

O objetivo do stripper é evaporar o hexano ainda existente no óleo de forma a deixá-lo puro. O stripper faz a separação do hexano do óleo em estágios, utilizando vapor direto. Esse vapor entra em contato com a miscela em contracorrente provocando uma maior eficiência na separação. A miscela é alimentada pelo topo, enquanto o vapor entra pelo



fundo do equipamento. O stripper geralmente é recheado com anéis de Raschig para facilitar o contato entre as fases líquida e vapor.

No caso do emprego do etanol como solvente, devido a grande diferença de volatilidade entre o etanol e o óleo de soja, espera-se que um sistema composto por evaporadores seja capaz de recuperar o solvente com a mesma eficiência.

#### **2.1.2.1.5.2 Degomagem do óleo de soja**

A degomagem do óleo bruto tem o objetivo de facilitar o processo de refino, como também a obtenção da lecitina, um produto de interesse comercial. Durante o processo de degomagem ocorre a remoção de proteínas, substâncias coloidais e de fosfatídeos, como a lecitina. Com a degomagem há uma diminuição na quantidade de álcali gasto na posterior etapa de neutralização (MANDARINO *et al.*, 2015).

Os fosfatídeos, fosfolipídios ou gomas são facilmente hidratáveis, o que os torna insolúveis no óleo, ocorrendo a sua separação. No processo tradicional há a adição de 1% a 3% de água no óleo bruto aquecido entre 60 e 80 °C, sob agitação constante, durante 20 a 30 minutos. Com isso surge um precipitado que pode ser removido por centrifugação. A centrifuga é composta por um conjunto de em torno de 100 pratos, sendo que o óleo entra em seu interior passando entre os pratos. A centrifuga trabalha com rotação entre 4500 a 6000 rpm (MANDARINO *et al.*, 2015).

As gomas obtidas contêm 50% em massa de umidade e são secas sob um vácuo de aproximadamente 100 mmHg numa temperatura entre 70 e 90 °C (DE PRETTO, 2016). A lecitina comercial é uma mistura de cerca de 60% de fosfatídeos, como lecitina, cefalina e fosfatidil-inositol; 38% de óleo e menos de 2% de umidade (MANDARINO *et al.*, 2015).

A lecitina é em torno de 1,5 a 3,5% em massa do óleo bruto no caso da extração com hexano. Para a extração com etanol, a produção de lecitina pode passar de 3 vezes a produção de lecitina com hexano, já que o etanol consegue extrair mais fosfolipídios do grão de soja e carrega-lo para o óleo de soja (CAPELLINI *et al.*, 2017; SCHARLACK *et al.*, 2018; MACHADO *et al.*, 2019).

#### **2.1.2.1.5.3 Desacidificação**

Também chamado de neutralização, esse processo é utilizado para retirar os ácidos graxos livres do óleo degomado. O método tradicional usa uma solução de hidróxido de sódio ou carbonato de sódio no óleo aquecido entre 65 e 90 °C (MANDARINO *et al.*, 2015). Há outros métodos em desenvolvimento como a desacidificação do óleo de soja por extração líquido-líquido com etanol hidratado de 90% em massa. Esse processo foi desenvolvido por Meirelles *et al.* (2011) e utiliza além do desacidificador, duas unidades flash, uma para obter o óleo livre do solvente e a outra para obter os ácidos graxos livres do solvente e, assim, poder reciclar o etanol para o processo.

#### **2.1.2.1.5.4 Branqueamento**

Nos processos de degomagem e desacidificação já ocorre um clareamento do óleo, comparado ao óleo bruto, contudo esse não se encontra ainda límpido o suficiente para chegar a mesa dos consumidores. Para isso são usadas terras clarificantes para adsorção dos pigmentos, sabões residuais, peróxidos, e demais substâncias que podem ocasionar cor e/ou escurecimento do óleo.

No processo de branqueamento ou clarificação não pode haver umidade no óleo, pois pode haver comprometimento no rendimento do branqueamento. Para isso, primeiro o óleo fica em um reator entre 80 e 90 °C a vácuo durante 30 minutos para que a água residual seja retirada do óleo. Após esse processo, o óleo é misturado a terra clarificante sob agitação na temperatura entre 80 e 95 °C entre 20 e 30 minutos. O óleo é resfriado a 60 ou 70 °C e filtrado em filtros-presa para retirar a terra com os contaminantes. Esse processo aplica-se geralmente de forma descontínua no Brasil (MANDARINO *et al.*, 2015).

Usa-se no processo em torno de 2 a 3% de massa de terra de branqueamento em comparação a massa total de óleo. Após o processo essas terras contêm até 50% em massa de óleo, sendo necessário a aplicação de ar comprimido para que esse valor caia na faixa de 30 a 35% de óleo. As terras clarificantes após o uso podem ser destinadas à agricultura.

#### **2.1.2.1.5.5 Desodorização**

Na última etapa do refino/tratamento do óleo de soja ocorre a desodorização, ocorrendo a remoção de sabores e/ou odores indesejados. Nessa etapa é removido aldeídos, cetonas, carotenoides (via degradação), esteróis, fosfatídeos, hidrocarboneto insaturados, peróxidos, ácidos graxos e entre outros (MANDARINO *et al.*, 2015).

Essas substâncias odoríferas e/ou com sabor desagradável são, geralmente, pouco voláteis, contudo apresentam pressão de vapor bem acima da do óleo. Assim a desodorização ocorre sob forte vácuo com injeção direta de vapor. O processo mais usual é o processo contínuo, em que é operado sob pressão absoluta inferior a 6 mmHg e numa temperatura que pode chegar aos 270 °C. O processo de desodorização apresenta um tempo de residência entre uma hora e meia e duas horas (MANDARINO *et al.*, 2015).

O ácido graxo arrastado pelo vapor de água corresponde à apenas 0,1 a 0,4% em massa do óleo tratado e, após um processo de separação da água, pode ser usado para outros fins industriais.

#### **2.1.2.2 Produção de biodiesel**

O biodiesel é produzido por meio de duas reações químicas, a esterificação e a transesterificação, sendo que essa última é a mais amplamente utilizada pelas indústrias. A transesterificação pode ocorrer por meio da catálise básica, ácida, enzimática ou por reação supercrítica, sendo a catálise básica a mais utilizada.

##### **2.1.2.2.1 Transesterificação**

A reação de transesterificação dos triglicerídeos com álcool produz três moléculas de ésteres (biodiesel) e uma molécula de glicerol. Como é uma reação reversível, alimenta-se o reator com excesso de álcool, geralmente o dobro do necessário, para deslocar a reação para a formação de produtos. A Figura 16 mostra a estequiometria da reação de transesterificação de um triglicerídeo de óleo de soja com etanol para a produção de ésteres etílicos, enquanto a reação com as etapas intermediárias pode ser vista na Figura 17.

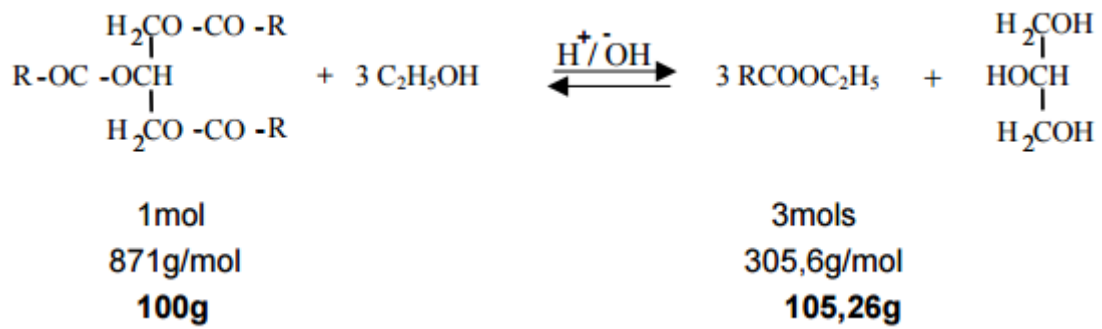


Figura 16 – Estequiometria da reação de transesterificação de óleo de soja com etanol.

Fonte: Reproduzido de Kucek (2004).

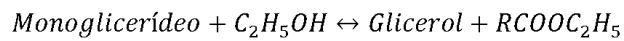
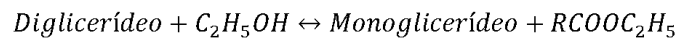
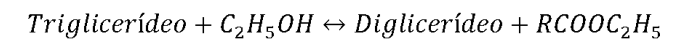


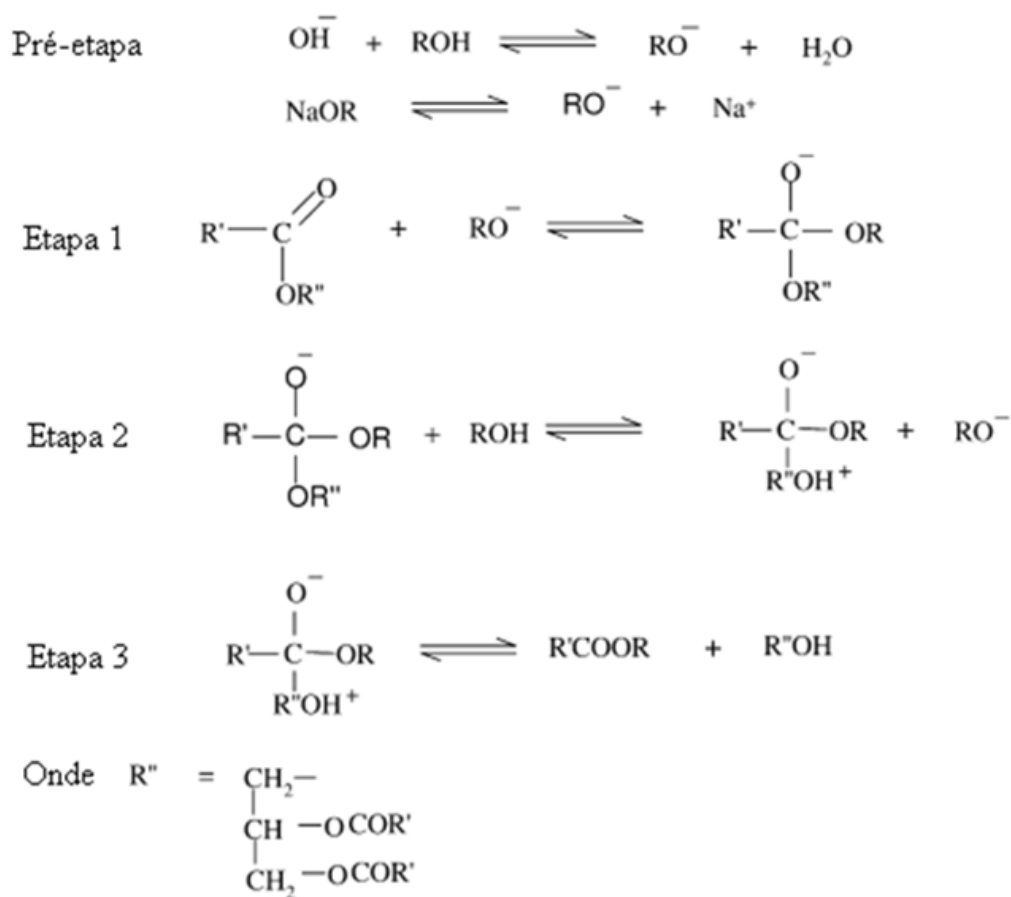
Figura 17 – Equação com as etapas intermediárias da transesterificação por etanol.

Fonte: Adaptado de Meher *et al.* (2006).

A transesterificação precisa de um catalisador, esse catalisador pode ser básico, ácido ou enzimático, sendo que a opção mais utilizada industrialmente é o catalisador básico. Contudo, reações de transesterificação não precisam de catalisador se forem realizadas em condições supercríticas.

### 2.1.2.2.1.1 Catálise básica

Os catalisadores básicos mais usados são o hidróxido de sódio, metóxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido de potássio, sendo que o hidróxido de sódio é o mais usado devido ao seu alto rendimento (MEHER *et al.*, 2006). O processo de transesterificação por catálise básica é cerca de 4000 vezes mais rápido do que o processo por catálise ácida usando a mesma quantidade de catalisador (FUKUDA *et al.*, 2001). Além de que o catalisador alcalino é menos corrosivo ao equipamento. A matéria-prima empregada deve apresentar acidez menor que 0,5% para evitar problemas operacionais ao processo (GAMBA, 2009). A Figura 18 ilustra o sistema de equações da catálise básica.



$\text{R}' =$  Cadeia carbônica de ácido graxo

$\text{R} =$  Grupo alquila de álcool

Figura 18 – Mecanismo de transesterificação por catálise básica.

Fonte: Adaptado de Meher *et al.* (2006).

Para a eliminação de sabões, glicerol e dos resquícios do catalisador são necessárias repetidas lavagens para atingir a pureza necessária, demandando grande quantidade de água para a purificação dos ésteres, o que pode ocasionar a formação de emulsões. Também há a necessidade da neutralização do catalisador residual e da água de purificação por ácido (Gamba, 2009). Na Figura 19 encontra-se um diagrama de blocos do processo de transesterificação etílica em meio alcalino.

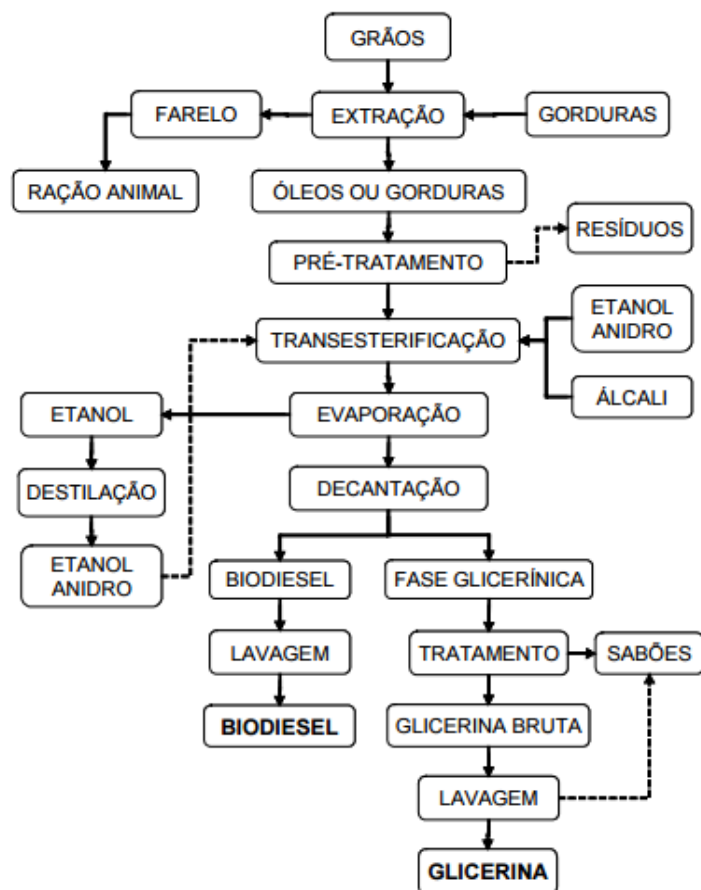


Figura 19 – Diagrama de blocos do processo de transesterificação etílica em meio alcalino do biodiesel.

Fonte: Reproduzido de Kucek (2004).

#### 2.1.2.2.1.2 Catálise enzimática

Embora a transesterificação por catálise básica seja a mais utilizada devido a sua alta conversão em tempos de reação curtos, há problemas como a difícil recuperação do glicerol, a necessidade de separar o catalisador dos produtos, o tratamento da água

residual, e a interferência de ácidos graxos livres e da água na reação. Nesse contexto, os catalisadores enzimáticos, como a lipase, surgem como uma solução para esses problemas.

Os catalisadores enzimáticos são capazes de catalisar de forma eficaz a transesterificação em sistemas aquosos ou não-aquosos, há a conversão dos ácidos graxos livres em ésteres, e o glicerol pode ser facilmente removido. O principal problema dos catalisadores enzimáticos é o seu alto custo (MEHER *et al.*, 2006). A Tabela 7 apresenta uma comparação entre os catalisadores alcalinos e a lipase.

Tabela 7 – Comparação entre catalisadores alcalinos e enzimático (por lipases) para o processo de produção de biodiesel

	<b>Processo de catálise alcalina</b>	<b>Processo de catálise enzimática por Lipase</b>
<b>Temperatura de reação (°C)</b>	60 - 70	30 - 40
<b>Ácidos graxos livres na matéria-prima</b>	Produtos saponificados	Ésteres metílicos
<b>Água na matéria-prima</b>	Interferência na reação	Sem influência
<b>Recuperação do glicerol</b>	Difícil	Fácil
<b>Purificação dos ésteres metílicos</b>	Lavagem repetida	Nenhum
<b>Custo de produção do catalisador</b>	Barato	Relativamente caro

Fonte: Adaptado de Fukuda *et al.* (2001).

#### 2.1.2.2.1.3 Rota supercrítica

Outro tipo de processo de produção de biodiesel é por rota supercrítica, apesar de precisar de reatores mais resistentes, apresenta várias vantagens como pode ser visto em Tabela 8 e Figura 20.

Tabela 8 – Comparação entre uma reação tradicional de transesterificação catalisada e uma reação de transesterificação por meio supercrítico.

	<b>Transesterificação tradicional</b>	<b>Método por metanol supercrítico</b>
<b>Catalisador</b>	Alcalino	Nenhum
<b>Temperatura de reação (°C)</b>	30-65	250-300

<b>Pressão de reação (MPa)</b>	0,1	10-25
<b>Tempo de reação (min)</b>	60-360	7-15
<b>Rendimento da reação (%)</b>	96	98
<b>Remover para a purificação</b>	Metanol, catalisador, glicerol, sabões	Metanol
<b>Presença de ácidos graxos livres</b>	Produtos saponificados	Ésteres metílicos, água

Fonte: Adaptado de Demirbas (2005).

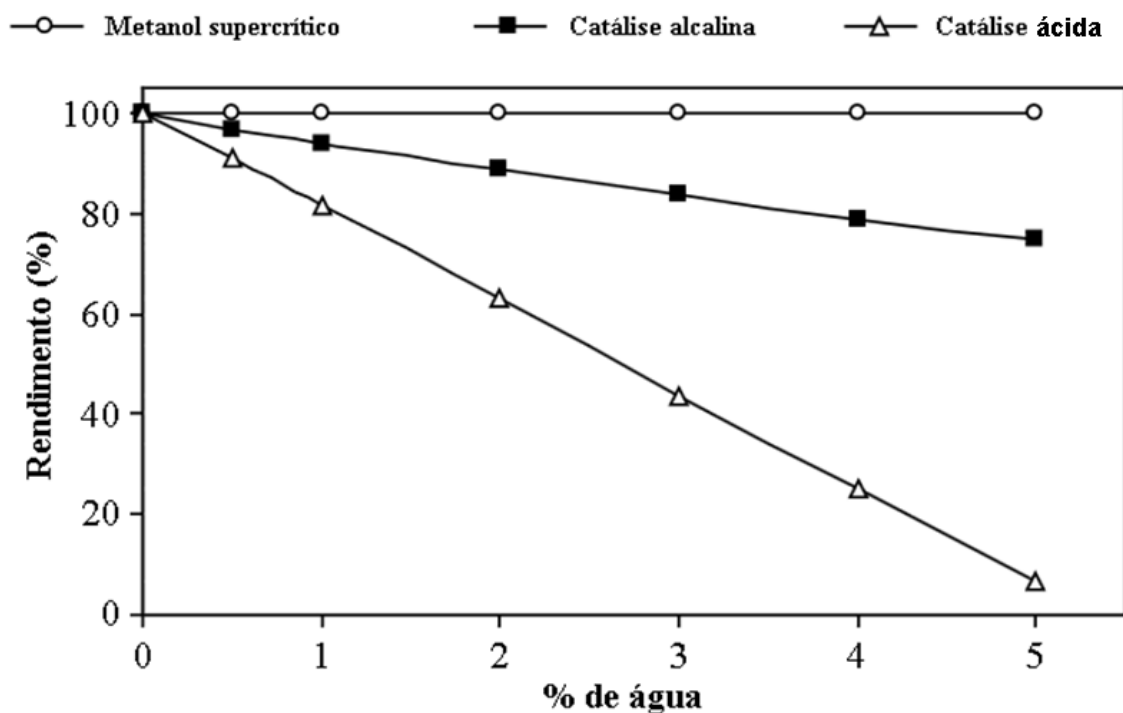


Figura 20 – Rendimento da produção de biodiesel para diferentes tipos de transesterificação por meio do metanol.

Fonte: Adaptado de Demirbas (2005).

A transesterificação supercrítica é realizada em elevados níveis de pressão e temperatura, em que o etanol está em estado supercrítico, ou seja, acima de 240 °C e 60,5 atm. Com isso, a transesterificação por etanol apresenta um elevado rendimento, tempo reduzido de reação e facilidade no processo de purificação do biodiesel (FAROBIE e MATSUMURA, 2015).



## ***2.2 Análise ambiental***

A revolução industrial trouxe desenvolvimento e riquezas com o desenvolvimento de novas tecnologias. Com o avanço da indústria houve o surgimento de novos produtos e sua produção em massa, atendendo necessidades e desejos da maioria da população.

Contudo essa revolução trouxe várias consequências negativas e uma dessas consequências foi a poluição ambiental e ampla liberação de gases de efeito estufa. Como uma forma de frear essa poluição por meio de tecnologias e meios mais ambientalmente sustentáveis, foram assinados diversos tratados internacionais sobre a mudança do clima.

No ano de 1992 na cidade de Rio de Janeiro (RJ) durante a Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, a Rio 92, foi elaborada a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC). Essa convenção tinha como principal objetivo estabilizar as concentrações de Gases de Efeito Estufa (GEE) na atmosfera em um nível que não seria perigoso para o sistema climático global (MMA, 2019).

Em 1997, em Quioto (Japão), foi criado o Protocolo de Quioto como um tratado complementar à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima. Contudo esse tratado só entrou em vigor em 2005, apesar de o Brasil já o ter adotado desde agosto de 2002. Esse tratado só entrou em vigor em 2005 pois foi nesse ano que conseguiu a ratificação de no mínimo 55% dos países-membros da Convenção e que fossem responsáveis por no mínimo 55% do total das emissões de 1990. Durante o primeiro período do compromisso, entre 2008 e 2012, os países comprometeram-se a diminuir em 5% o nível de emissões do GEE, em comparação aos valores de 1990. Já no segundo período, 2013-2020, essa porcentagem de queda de emissões deveria ultrapassar os 18% (MMA, 2019).

Na 21ª Conferência das Partes (COP21) da UNFCCC de 2015, em Paris, foi adotado um novo acordo para fortalecer o combate à ameaça da mudança climática, o Acordo de Paris. Esse acordo foi aprovado pelos 195 países pertencentes do UNFCCC com o objetivo de limitar o aumento da temperatura média global em 2 °C até 2100, mas com um esforço maior para que a temperatura mundial suba apenas 1,5 °C. Se nada for feito, a previsão é que em 2100 a temperatura tenha subido em torno de 4,5 °C. A Figura 21 ilustra a previsão do aumento das temperaturas em função das emissões de GEE até o ano de 2100.

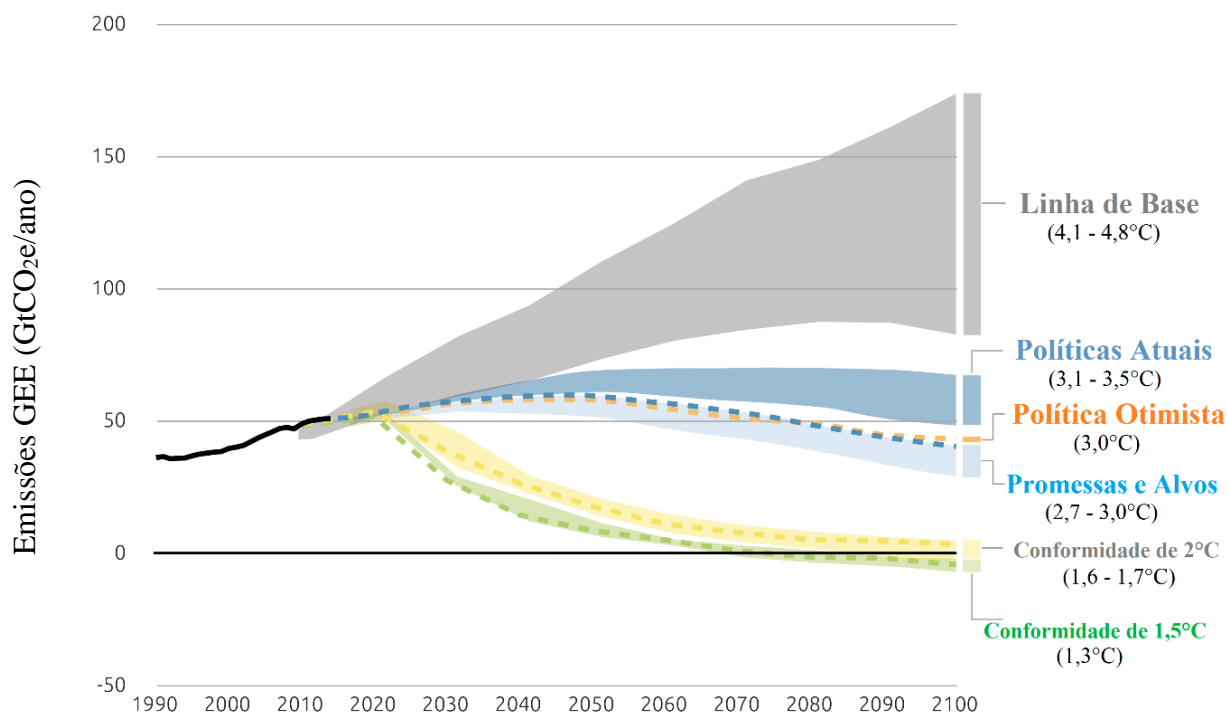


Figura 21 – Previsões da evolução da temperatura média global até o ano de 2100 em função das emissões dos Gases de Efeito Estufa (GEE).

Fonte: Traduzido de CAT, 2019.

Para isso, cada país deve construir o seu compromisso por meio das Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC, na sigla em inglês). Além disso, o Acordo de Paris determinou que os países desenvolvidos deverão investir 100 bilhões de dólares por ano em medidas de combate à mudança climática (MMA, 2019).

Os parâmetros do NDC brasileiro foram determinados pelo Congresso Nacional em setembro de 2016 e podem ser vistos nas Figura 22 e Figura 23. Para atingir esses valores, o Brasil se comprometeu aos seguintes quesitos:

- Aumentar a participação de bioenergia sustentável na matriz energética para aproximadamente 18% até 2030;
- Alcançar uma participação de 45% de energias renováveis na composição da matriz energética até 2030;
- Restaurar e reflorestar 12 milhões de hectares de florestas.



Figura 22 – Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC) brasileiras até o ano de 2030.

Fonte: Reproduzido de MMA, 2019.

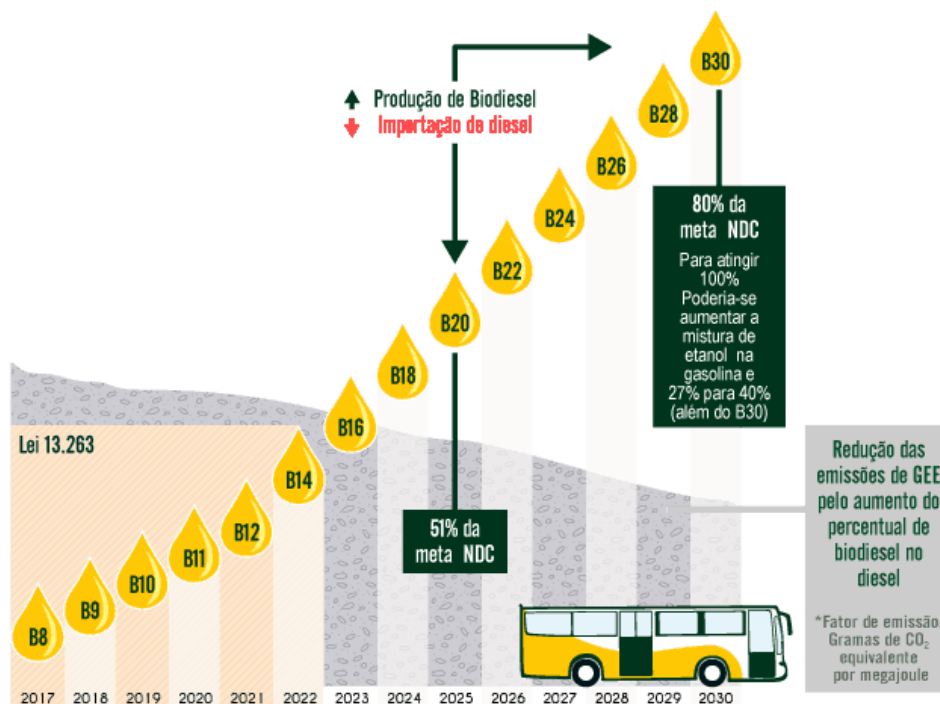


Figura 23 – Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC) brasileiras até o ano de 2030 quanto a porcentagem de biodiesel no diesel.

Fonte: Ubrabio, 2019.

Essa meta de 2 °C estipulada pela Acordo de Paris só vai ser possível aumentando drasticamente o consumo de biocombustíveis em todo o mundo, como também aumentando o nível da eficiência energética. Van Vuuren *et al.* (2012) propõe um cenário

para atingir esses 2 °C, baseado na mudança gradual das formas de energia utilizadas e no aumento de eficiência energética. Esse cenário usa a energia primária como parâmetro, que é a fonte de energia disponível no combustível ou matéria-prima antes de ser convertida ou transformada. A Figura 24 ilustra esse cenário.

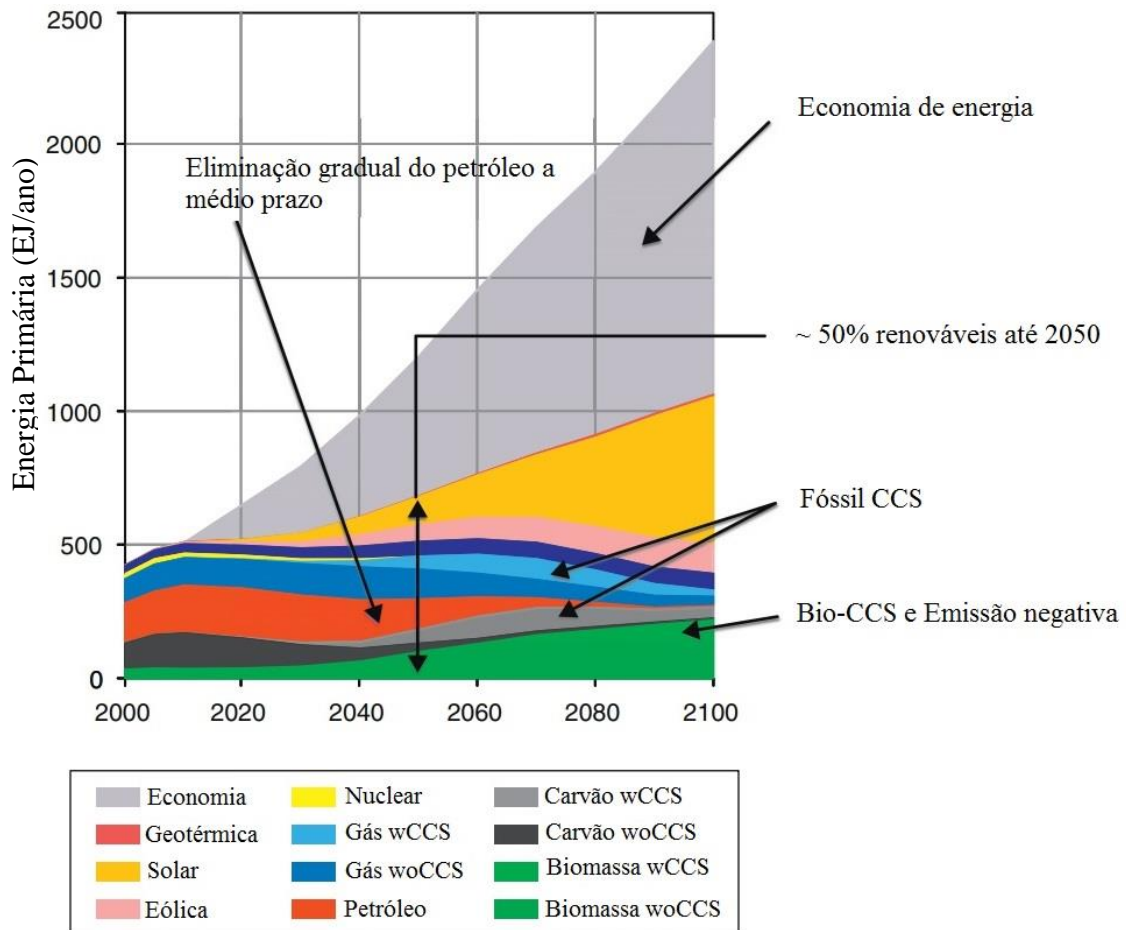


Figura 24 – Um dos cenários da Avaliação Global de Energia (AGE) com várias opções para aumentar a eficiência e diminuir as emissões, em comparação com um caso hipotético com taxas de melhoria da intensidade energética seguindo a experiência histórica. (wCCS indica "com captura e armazenamento de carbono"; woCCS indica "sem CCS").

Fonte: Traduzido de Van Vuuren *et al.* (2012).

A Figura 24 representa um dos cenários do AGE comparado a um caso de taxa de melhoria de intensidade energética seguindo uma perspectiva histórica. Pode-se observar que há uma ênfase no papel da melhoria da eficiência energética e a implementação de fontes de energia zero-carbono. A descarbonização de um sistema energético leva à uma melhoria da qualidade do ar contribuindo significativamente para a inibição das

mudanças climáticas, o que instiga a implementação de outras formas energéticas (VAN HARMELEN *et al.*, 2002; VAN VUUREN *et al.*, 2008; NEMET *et al.*, 2010; VAN VUUREN *et al.*, 2012).

### 2.2.1 *RenovaBio*

O RenovaBio é a Política Nacional de Biocombustíveis e foi instituída pela Lei nº 13.576/2017. Tem como principal objetivo cumprir os compromissos firmados pelo Brasil no Acordo de Paris de 2015. Para atingir esse objetivo o RenovaBio adequa a expansão dos biocombustíveis na matriz energética brasileira, além de induzir ganhos de eficiência energética e de redução de gases de efeito estufa nas etapas de produção, comercialização e uso de biocombustíveis (ANP, 2019).

O instrumento utilizado pelo RenovaBio é a determinação de metas nacionais de descarbonização para o setor de combustíveis, com o intuito de incentivar o aumento da participação de biocombustíveis na matriz energética brasileira de transportes. Essas metas foram determinadas por um período de dez anos pela Resolução CNPE nº 5, de junho de 2018, podendo ser vista na Tabela 9 (ANP, 2019).

Tabela 9 – Metas nacionais de descarbonização para o setor de combustíveis no período de 2019 a 2028.

Ano	2018 (a partir de 24/06/2018)	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028
<b>Intensidade de Carbono (IC) Projetada (gCO<sub>2</sub>/MJ)</b>	73,55	73,51	72,83	72,55	72,34	71,81	70,62	69,49	68,39	67,49	66,75
<b>Redução da IC pretendida</b>	-	1,0%	1,9%	2,3%	2,5%	3,3%	4,9%	6,4%	7,9%	9,1%	10,1%
<b>Meta CBIO (em MM)</b>	-	16,8	28,7	41,0	49,8	59,6	66,9	73,3	79,5	85,1	90,1
<b>Intervalos de tolerância</b>	-	21,3	33,2	45,5	54,3	64,1	71,4	77,8	84,0	89,6	94,6
	-	12,3	24,2	36,5	45,3	55,0	62,4	68,8	75,0	80,6	85,6

Fonte: Reproduzido de ANP (2019).

Produtores e importadores de biocombustíveis terão certificações da produção e ganharão notas. Essas notas serão cada vez maiores quando menores forem as

intensidades de carbono produzidas. A nota avaliará exatamente a contribuição individual de cada agente produtor para a diminuição de uma quantidade específica de gases de efeito estufa em relação ao seu substituto fóssil. Essa nota é medida em termos de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente (ANP, 2019).

Para aderir ao Programa de Eficiência, os produtores e importadores de biocombustíveis devem contratar firmas inspetoras credenciadas à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para a realização da Certificação de Biocombustível e validação da Nota de Eficiência Energético-Ambiental. Essa certificação terá validade de três anos (ANP, 2019).

As distribuidoras de combustíveis comprovam o cumprimento das metas individuais por meio da compra de Créditos de Descarbonização (CBIO), ativo financeiro negociável na bolsa. O CBIO se baseia nos respectivos níveis de eficiência alcançados em relação a suas emissões. A Figura 25 ilustra o esquema de funcionamento do instrumento de avaliação do RenovaBio.

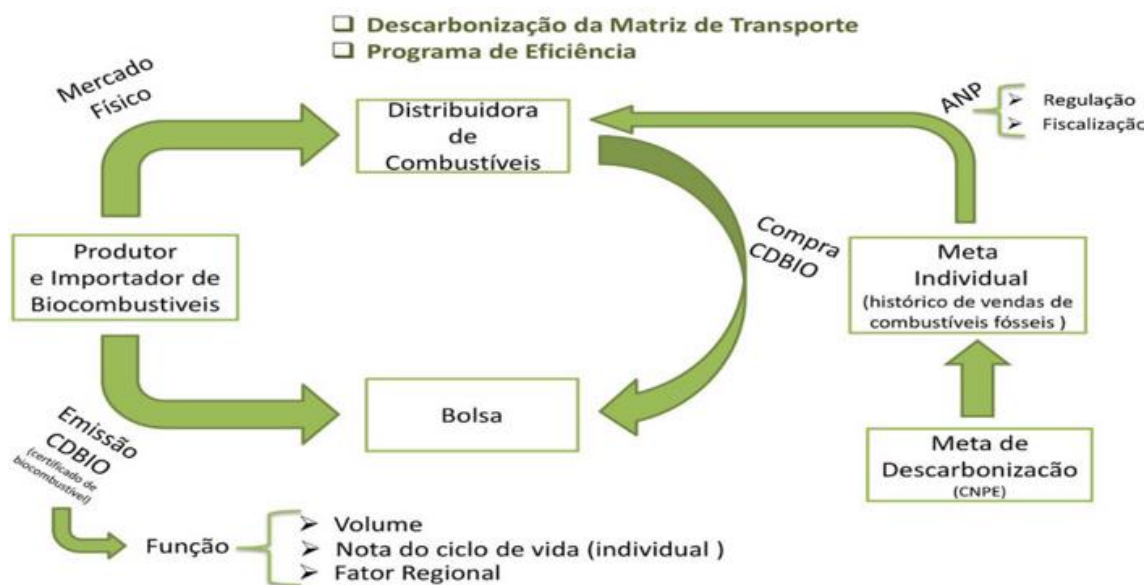


Figura 25 – Esquema de funcionamento do instrumento de avaliação do RenovaBio.

Fonte: Reproduzido de MME (2019).

### 2.2.1.1 CBIO

A unidade padrão do CBIO é a tonelada de CO<sub>2</sub> equivalente (CO<sub>2eq</sub>). A primeira etapa do cálculo do valor atribuído de CBIO ao produtor de biocombustíveis é o cálculo

da Nota de Certificação. Essa nota é calculada pela diferença entre o valor médio de emissão de CO<sub>2eq</sub> por MJ para a fabricação do combustível fóssil e o valor CO<sub>2eq</sub> por MJ para a fabricação do biocombustível na unidade produtora. As Figura 26 e Figura 27 ilustram o cálculo da Nota de Certificação por meio de valores hipotéticos.

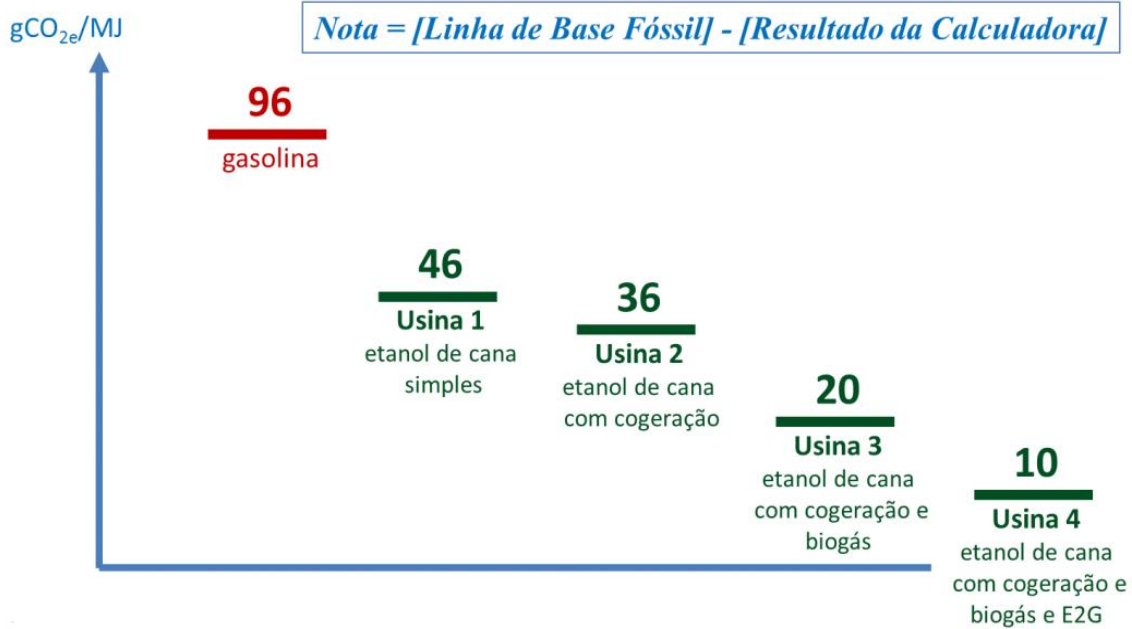


Figura 26 – Valor de emissão do combustível fóssil de referência que a gasolina, frente ao valor de emissão de biocombustíveis por quatro diferentes usinas. (valores hipotéticos).

Fonte: Reproduzido de MME (2019).

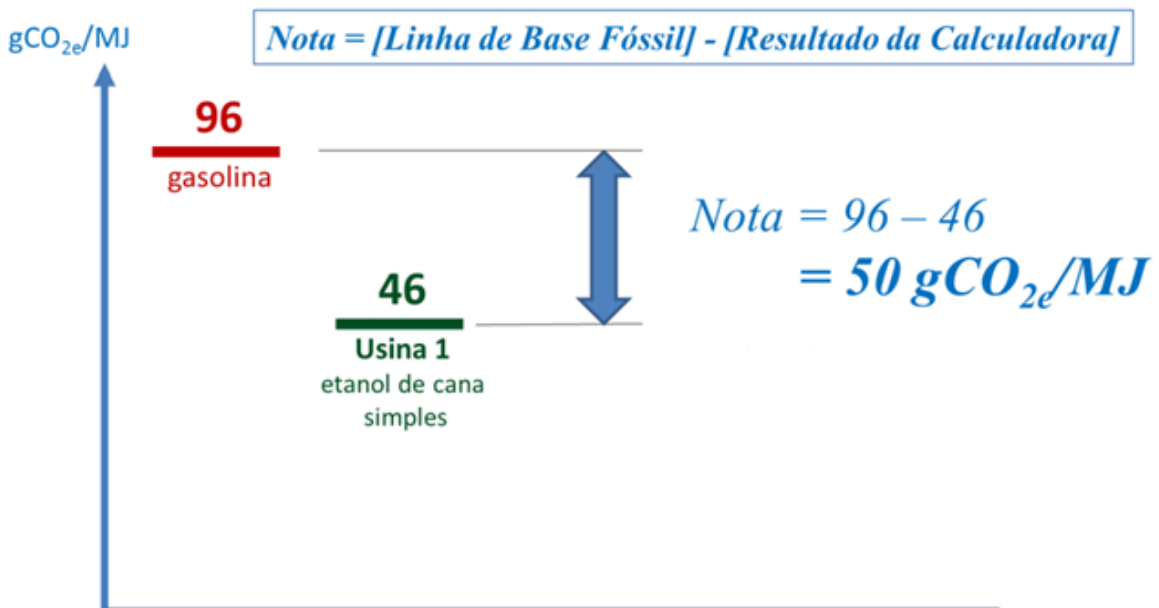


Figura 27 – Nota de Certificação da usina 1 hipotética.

Fonte: Reproduzido de MME (2019).

Considerando os valores hipotéticos das quatro usinas da Figura 26 e o método mostrado na Figura 27, constrói-se a Tabela 10 com as quatro Notas de Certificação dessas usinas.

Tabela 10 – Nota de Certificação das quatro usinas hipotéticas.

Usina	Nota de Certificação (gCO <sub>2eq</sub> /MJ)
1	50
2	60
3	76
4	86

Fonte: Baseado em MME (2019).

A partir dos dados apresentados na Tabela 10, observa-se que a usina 4 é a que apresenta uma Nota de Certificação maior, logo ela conseguiu reduzir mais a emissão de gases de efeito estufa frente as demais usinas hipotéticas. Se for considerado um valor hipotético de energia de 21,35 MJ para cada litro de etanol e uma produção de 30.000 L de etanol, logo a produção de energia é  $21,35 \times 30.000 = 640.500$  MJ. Usando novamente o valor da Nota de Certificação da usina 1 de 50 gCO<sub>2eq</sub>/MJ, o CBIO da usina 1 será o valor da Nota de Certificação multiplicado pelo valor de energia produzida, ou seja,  $50 \times 640.500 = 32.10^6$  gCO<sub>2eq</sub> = 32 MM gCO<sub>2eq</sub>. A Tabela 11 ilustra o CBIO calculado para as quatro usinas hipotéticas.

Tabela 11 – Valor do CBIO para as quatro usinas hipotéticas.

Usina	Nota de Certificação (gCO <sub>2eq</sub> /MJ)	Volume vendido de etanol (litros)	Fator de conversão do etanol (MJ/litro)	Energia vendida (MJ)	Valor produzido de CBIO (MM gCO <sub>2eq</sub> )
	[a]	[b]	[c]	[d]=[b]x[c]	[e]=[a]x[d]
1	50	30.000	21,35	640.500	32
2	60	30.000	21,35	640.500	38
3	76	30.000	21,35	640.500	49
4	86	30.000	21,35	640.500	55

Fonte: Baseado em MME (2019).

O valor do CBIO poderá ser negociado na bolsa de valores e tornar os biocombustíveis aptos a competir com o preço de petróleo, mesmo quando esse tiver



valores mais vantajosos. O Ministério de Minas e Energia simulou cenários e impactos do valor do C BIO baseado em dados de usinas, pesquisas e estudos científicos.

A primeira etapa dessa simulação foi determinar os valores médios da intensidade de carbono equivalente nos biocombustíveis que está mostrado na Tabela 12. Com esses valores e os valores estimados da produção de biocombustíveis nas indústrias do Brasil para o intervalo de 2019 a 2030 constrói-se o gráfico da Figura 28 que ilustra a projeção de oferta de CBIOs por biocombustível.

Tabela 12 – Intensidade Média de Carbono dos Combustíveis.

<b>Biocombustíveis</b>	<b>Intensidade Média de Carbono dos Combustíveis (gCO<sub>2</sub>eq /MJ)</b>
<b>Diesel</b>	86
<b>Biodiesel</b>	33
<b>Gasolina</b>	85
<b>Etanol anidro</b>	27
<b>Etanol hidratado</b>	27
<b>Gás Natural Veicular (GNV)</b>	75
<b>Biogás</b>	25
<b>Querosene para Aviação (QAV)</b>	86
<b>Bioquerosene para Aviação (BIOQAV)</b>	25

Fonte: Reproduzido de MME (2019).

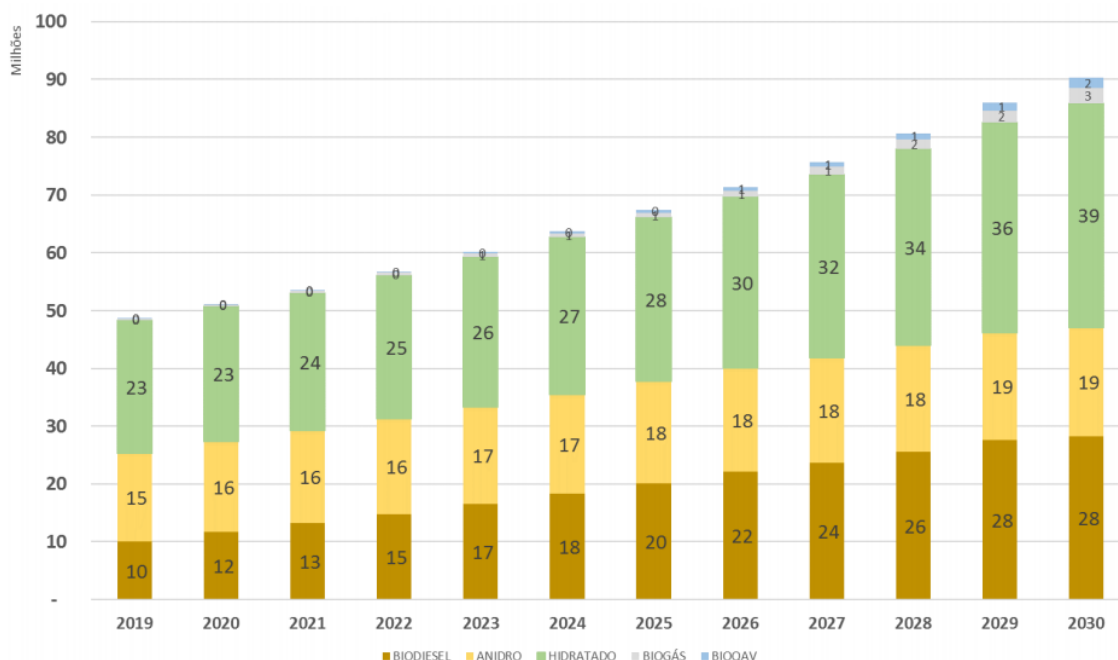


Figura 28 – Projeção de oferta de CBIOs por biocombustível no intervalo de 2019 a 2030.

Fonte: Reproduzido de MME (2019).

Com os valores médios de emissão de CBIOs estimados para uma usina de etanol é possível fazer uma análise de como o preço do CBIO pode reduzir o custo da produção de cada litro de etanol. Esses cenários relacionando o valor do CBIO e a redução do custo do etanol estão mostradas na Figura 29.

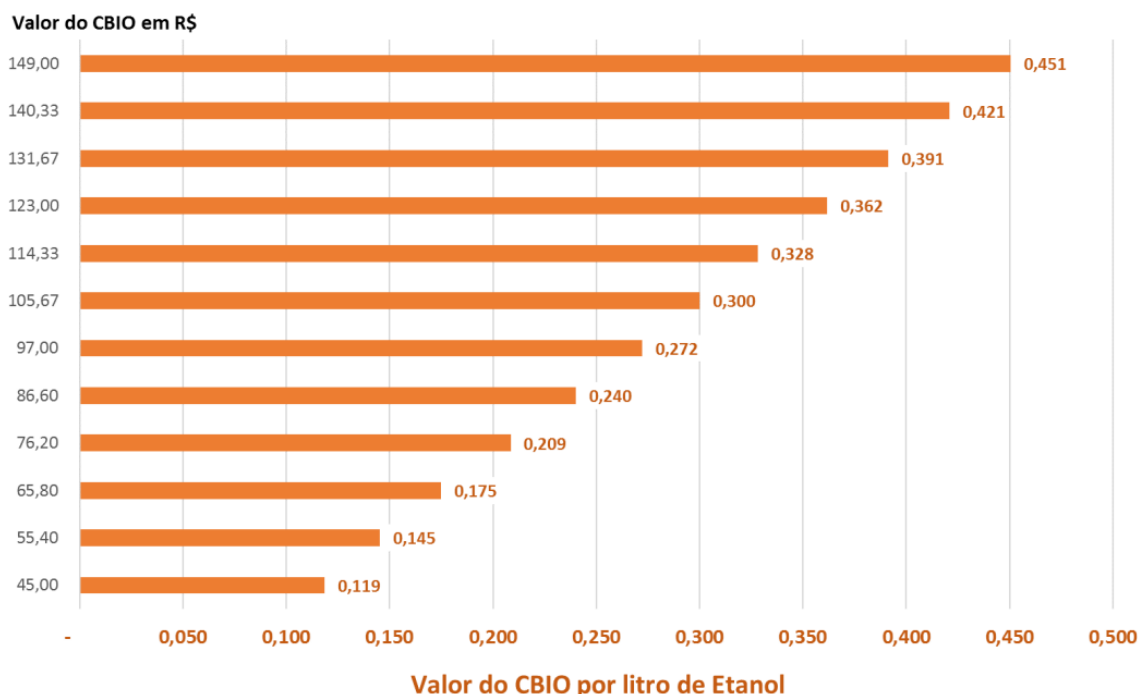


Figura 29 – Relação entre o valor do CBIO e a redução do custo do etanol.

Fonte: Reproduzido de MME (2019).

A usina Vale do Paraná, localizada em Suzanópolis (SP), foi a primeira produtora de etanol a entrar em consulta pública para se certificar no Renovabio. As Notas de Eficiência dessa usina ficaram entre 66,6 e 67 gCO<sub>2eq</sub>/MJ. Com esses valores foi estimada uma produção de 408,5 mil CBIOs, ou seja, em comparação com a gasolina foram deixados de emitir 408,5.10<sup>9</sup> gCO<sub>2eq</sub>. A estimativa é de ganho de R\$ 14 milhões com esses CBIOs em 2020, tendo o CBIO um valor médio de R\$ 34,27 (NovaCana, 2019).

### 2.2.1.2 *RenovaCalc*

A Renovabio se utilizará da *RenovaCalc*<sup>MD</sup> como ferramenta para contabilizar a intensidade de carbono equivalente emitido pelo biocombustível em comparação à do seu combustível fóssil equivalente. Essa ferramenta é um conjunto de planilhas Excel®, contendo um banco de dados e uma estrutura específica para cada tipo de biocombustível.

Essa estrutura é composta por fase agrícola de produção, fase industrial de produção e fase de distribuição, sendo necessário que seja inserido os dados corretos pelo responsável da indústria em cada uma dessas fases para que seja fornecido corretamente a Nota de Eficiência Energético-Ambiental.

O RenovaCalc realiza o Análise de Ciclo Vida (ACV) atribucional, ou seja, atribui a um produto fabricado as emissões totais de poluentes e do consumo de recursos naturais (WEIDEMA e EKVAL, 2009). Tem como escopo a abrangência “do berço ao túmulo” (ou “do poço à roda”). Nessa abordagem são contabilizados todos os fluxos de material e energia consumidos pelos processos produtivos e emitidos para o meio ambiente. Envolve desde a extração de recursos naturais ou o plantio da matéria-prima (fase “berço”), aquisição ou produção e tratamento da biomassa, sua conversão em biocombustível, até sua combustão em motores (fase “túmulo”), contabilizando o transporte em todas as fases do processo (MATSUURA *et al.*, 2018).

Sua primeira versão foi publicada em 27/11/2018 e desde 03/06/2019 já está disponível a terceira versão do programa no domínio da ANP. A interface do programa pode ser vista na Figura 30, enquanto a lista dos biocombustíveis atendidos pelo RenovaCalc e seus equivalentes fósseis está na Tabela 13.

Tabela 13 – Lista dos biocombustíveis atendidos pelo Renovacalc e seus substitutos fósseis.

<b>Biocombustíveis estruturados no RenovaCalc</b>	<b>Combustível Fóssil Equivalente (CFE) e sua Intensidade de Carbono em gCO<sub>2eq</sub>/MJ</b>
Etanol de primeira geração de cana-de-açúcar	
Etanol de primeira e segunda geração em usina integrada	
Etanol de segunda geração em usina dedicada	Gasolina (87,4)
Etanol de cana-de-açúcar e milho em usina integrada (“flex”)	
Etanol de milho em usina dedicada	
Etanol de milho importado	
Biodiesel	Diesel (86,5)
Bioquerosene de aviação por HEFA (Hydro-processed Esters and Fatty Acids) de soja	Querosene de aviação (87,5)
Biometano de resíduos	Média entre Gasolina, Diesel e GNV (86,8)

Fonte: Baseado em Matsuura *et al.* (2018).

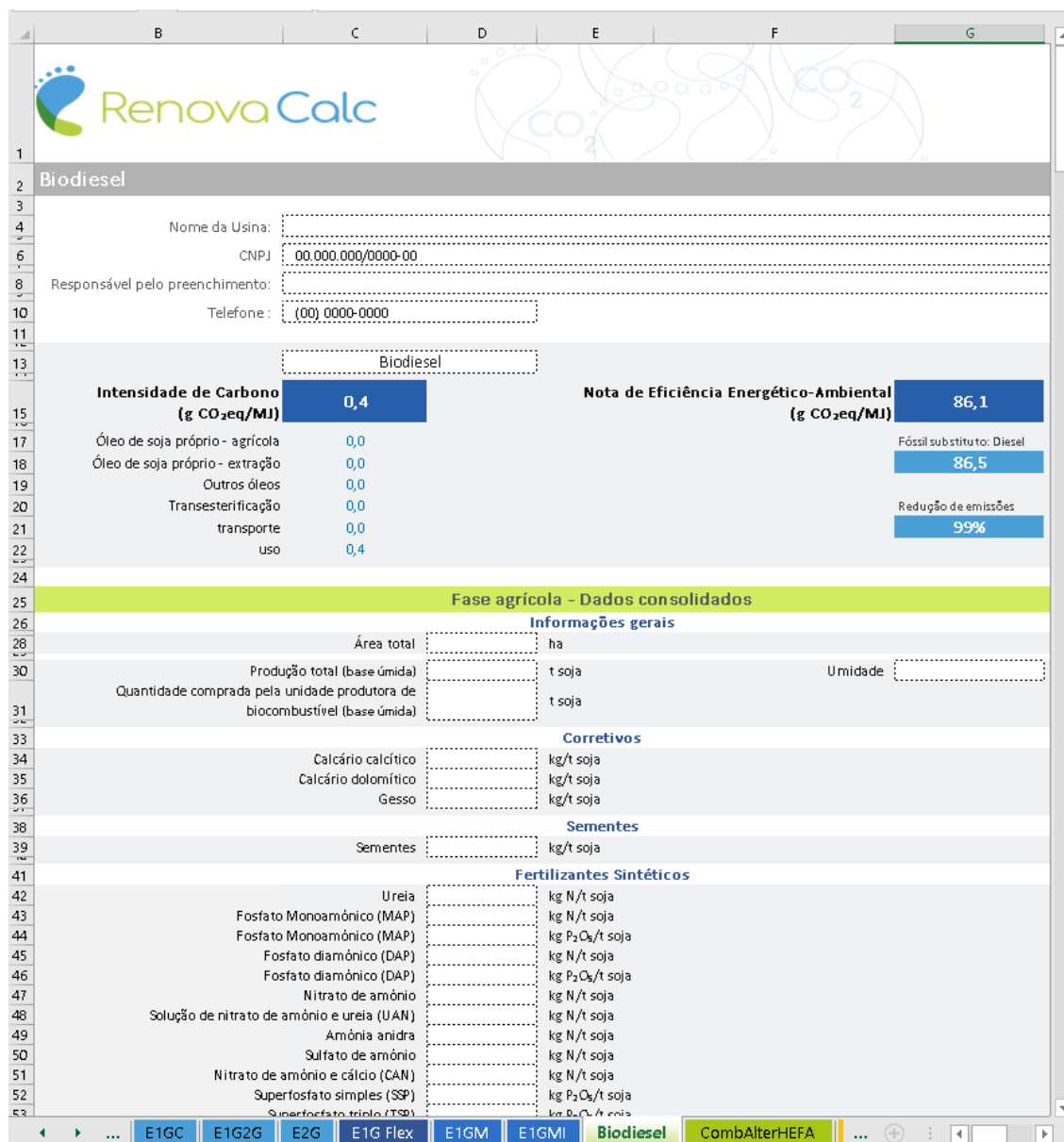


Figura 30 – Interface das planilhas do RenovaCalcMD (versão 3).

Os dados usados pelo RenovaCalc advêm da base de dados Ecoinvent v.3.1 (WERNET *et al.*, 2016), de dados estatísticos oficiais do governo e da ferramenta de estimativa de gases de efeito estufa para fontes intersetoriais (FGV, 2019).

## 2.3 EMSO

O simulador de processos EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) é um software gratuito criado por SOARES (2003) em consórcio com

empresas petroquímicas nacionais para simular processos estacionários e transientes da indústria.

O EMSO é um simulador baseado em equações, ou seja, para a obtenção da solução o simulador agrupa as equações de todas as unidades do processo em um único sistema. O software, que é multitarefas, permite simulações em tempo real e a execução de mais de um fluxograma simultaneamente em sua GUI (Graphical User Interface) (SOARES e SECCHI, 2003).

Na estrutura do EMSO, há quatro entidades principais: model (modelo), flowsheet (fluxograma), diagram (diagrama) e optimization (otimização). O model é a descrição matemática genérica de uma operação unitária ou um equipamento real. O flowsheet pode ser um problema matemático a ser resolvido, ou ser um conjunto de models conectados que descrevem um processo, ou apenas um model acrescido de valores reais do processo. Se as conexões entre os models forem no modo gráfico, se constitui um diagram. Tanto o flowsheet como o diagram precisam de graus de liberdade iguais a zero para serem resolvidos. Já uma optimization é um problema matemático com grau de liberdade acima de zero, usando algum método para se chegar ao valor ótimo. Na Figura 31 pode-se ver uma imagem do EMSO com um exemplo de seu modo gráfico (.pdf), um exemplo do seu modo texto (.mso) e um gráfico resposta gerado.

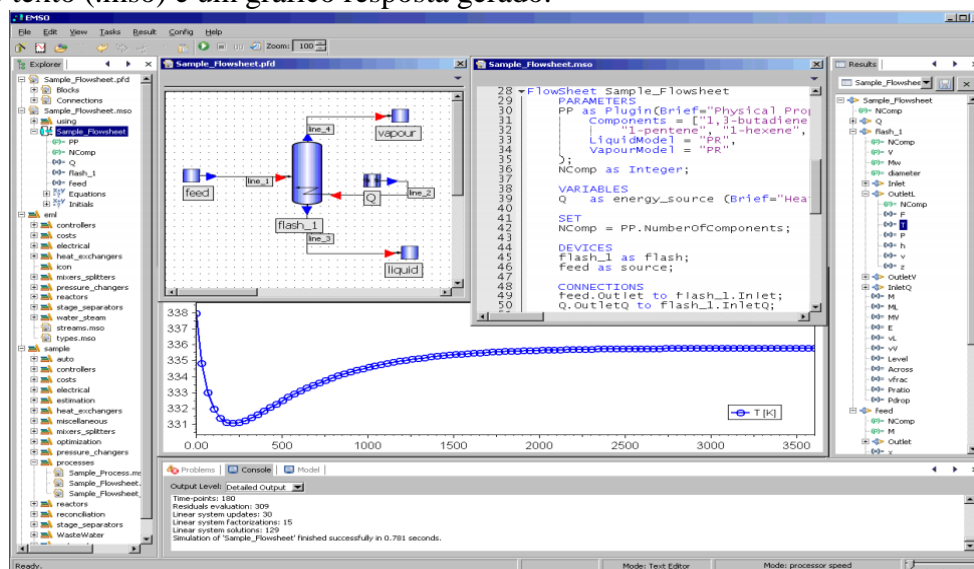


Figura 31 – EMSO com os seus modos gráfico, texto e resposta.

Fonte: Reproduzido de EQE038 (2015).

O EMSO pode trabalhar com diferentes correntes, uma mássica e uma de água. A corrente mássica é uma corrente composta por diferentes componentes e pode ainda ser dividida em fluída e sólida para descrever com maior precisão as propriedades de seus

componentes. Já a corrente água é uma corrente que só tem um componente, a água, sendo indicada para trabalhar com vapores e água de resfriamento.

### **2.3.1 VRTherm**

Como plugin termodinâmico do EMSO é usado o VRTherm. Ele é necessário para a inserção dos componentes das correntes mássicas usados na simulação, como também para a determinação das suas propriedades termodinâmicas e para cálculos de equilíbrio.

O VRTherm é uma biblioteca capaz de prever propriedades físicas e termodinâmicas de componentes individuais e/ou de misturas. Conta com um banco de dados com mais de 1900 componentes puros, abrangendo as principais substâncias envolvidas em processos químicos e petroquímicos. O cálculo das propriedades é baseado em equações de estado e correlações empíricas (VRTECH, 2005).

### 3 Metodologia

O software EMSO academic beta version 0.10.9 foi escolhido para esse estudo por já ser utilizado no grupo de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento e Automação de Bioprocessos (LaDABio) do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, onde este trabalho foi desenvolvido. Também pelo seu grande potencial para resolver problemas de engenharia química. Além disso conta com o plugin termodinâmico VRTherm que apresenta facilidade para incluir novos componentes e substâncias na simulação.

#### 3.1 Cenários simulados

Foram simulados seis diferentes cenários, sendo quatro cenários apenas com a etapa de extração/refino do óleo de soja e os outros dois incluindo o processo de produção de biodiesel. Foram utilizados dois solventes na extração do óleo de soja, o etanol e o hexano. Foram consideradas também duas diferentes hidratações para o etanol (94,02% m/m e 99,93% m/m) e três diferentes formas de recuperação para esse etanol. Esses cenários estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14 – Diferentes cenários simulados e analisados.

Cenários	Solvente extrator	Unidade de recuperação de solvente	Presença da unidade de biodiesel
1	Hexano	Dois evaporadores e uma coluna stripper	Não
2	Etanol hidratado (94,02% em massa)	Coluna de destilação	Não
3	Etanol anidro (99,93% em massa)	Destilação extrativa com glicerol: destilação extrativa e colunas de recuperação de glicerol (Gil <i>et al.</i> , 2014)	Não
4	Etanol anidro (99,93% em massa)	Destilação extrativa com monoetilenoglicol	Não

		(MEG): destilação extrativa, coluna de recuperação coluna de concentração (Li e Bai, 2012).	
5	Hexano	Dois evaporadores e uma coluna stripper	Sim
6	Etanol anidro (99,93% em massa)	Destilação extrativa com glicerol: destilação extrativa e colunas de recuperação de glicerol (Gil <i>et al.</i> , 2014)	Sim

### 3.2 Composição da matéria-prima e dos produtos

Para se determinar os triacilgliceróis (TAGs) que são formados a partir da combinação dos 5 ácidos graxos da Tabela 4 foi utilizado o algoritmo proposto por Antoniosi Filho (1995). Esse algoritmo cria um TAG em que cada braço é um derivado de ácido, cuja nomenclatura é a sigla dos ácidos que compõem esse TAG, sendo as siglas composta pelas letras P (ácido palmítico), S (ácido esteárico), O (ácido oleico), Li (ácido linoleico) e Ln (ácido linolênico). Isômeros estruturais são agrupados e considerados como um único componente. Considerando apenas os TAGs com mais de 0,5% em massa da composição total, obteve-se um total de 14 TAGs que estão listados na Tabela 15.

Tabela 15 – Principais TAGs do óleo de soja estimados pelo método de Antoniosi Filho.

TAG (% mássico)		Estrutura (LiLiLi)
LiLiO (22,25 %)	OOP (3,28 %)	
LiLiLi (21,18 %)	PLnLi (2,98 %)	
OOLi (12,75 %)	PLiP (1,89 %)	
LiLiP (11,76 %)	LnLnLi (0,94 %)	
POLi (9,23 %)	OOS (0,92 %)	
LiLiLn (6,98 %)	POP (0,82 %)	
SOLi (4,45 %)	POS (0,57 %)	



A partir das informações de composição apresentadas nas Tabela 1 a Tabela 6, além da Tabela 15, adotou-se a composição ilustrada na Tabela 16 para realização dos estudos de simulação.

Tabela 16 – Composição mássica das principais correntes na simulação.

	<b>Grão de soja</b>	<b>Casca de soja</b>	<b>Farelo de soja</b>	<b>Óleo de soja refinado</b>	<b>Lecitina de soja</b>
<b>Água</b>	9,83	12,71	12,19	-	0,90
<b>Proteína</b>	40,89	13,44	54,53	-	-
<b>Óleo (TAG)</b>	20,40	0,99	0,79	99,70	98,11
<b>Acidez</b>	0,21	0,01	0,01	0,30	0,99
<b>Celulose</b>	6,63	31,25	6,20	-	-
<b>Hemicelulose</b>	4,28	20,16	4,00	-	-
<b>Lignina</b>	2,46	7,94	2,63	-	-
<b>Cinzas</b>	4,50	3,49	5,82	-	-
<b>Glicose</b>	0,20	-	0,28	-	-
<b>Sacarose</b>	5,72	-	7,80	-	-
<b>Impurezas</b>	4,88	10,01	5,75	-	-

A Tabela 16 apresenta a composição global, já que na simulação do EMSO há a separação entre os componentes da fase fluída e da fase sólida para melhor detalhamento da simulação. Além das correntes da Tabela 16 há a entrada de correntes como hexano, etanol hidratado, etanol anidro, hidróxido de sódio e ácido fosfórico. A corrente de hexano foi considerada como n-hexano puro, a corrente de etanol hidratado foi considerada como um etanol de umidade mássica de 6,16%, já a de etanol anidro foi considerada como um etanol com umidade mássica de 0,07%. Hidróxido de sódio e ácido fosfórico foram considerados como componentes puros. Há a saída de biodiesel, considerado como componente puro, diferenciando apenas se é biodiesel metílico ou etílico.

Com essas considerações o rendimento de extração de óleo seria de 96,85%, e o rendimento de extração de proteína seria de 98,00%.

### **3.3 Propriedades dos componentes**

A maioria dos componentes das Tabela 1 a Tabela 6 e da Tabela 15 ou não existem no pacote termodinâmico utilizado pelo simulador EMSO (VRTherm), ou possuem

propriedades ausentes. Assim, todas as propriedades faltantes foram estimadas usando métodos de contribuição de grupos e feito sua média ponderada molar. As propriedades da componente Proteína de soja foram baseadas no componente Celulose da fase sólida. Essa aproximação da Proteína se deve por ela apresentar um alto peso molecular, na ordem de milhares de g por mol, o que acarretaria um erro ou problemas de convergência na hora de cálculos do EMSO. Contudo, a Celulose já apresentaria valores numéricos para sempre se manter na fase sólida durante toda a simulação e não acarretar erros durante a simulação. Foi utilizado no EMSO o modelo termodinâmico UNIFAC para os desvios da idealidade da fase líquida, enquanto a fase gasosa foi considerada ideal.

Os trabalhos de Santander *et al.* (2012) e Arvelos *et al.* (2014) comparam inúmeros métodos de contribuição de grupos para triglicerídeos e ésteres, sendo o método de Constantinou e Gani (1994) um dos que apresenta os melhores resultados para estimar ponto de fusão ( $T_f$ ), ponto de ebulição ( $T_e$ ), propriedades críticas, entalpia e Gibbs de formação ( $H_f$  e  $G_f$ ), além da capacidade calorífica do gás ideal. Esses dois trabalhos continham vários dados experimentais para chegar a essa conclusão. Esses dados experimentais desses dois artigos foram usados no desenvolvimento dessa tese nos componentes em comum. Já para as substâncias para as quais não havia dados, foi estimado pelo método de Constantinou e Gani. Todos os dados dos ésteres metílicos já estão determinados experimentalmente na literatura e não foi necessário estimar nenhuma propriedade, como pode ser visto na Tabela 19. Os dados termodinâmicos dos demais componentes estão nas Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 20. A Tabela 21 apresenta os dados utilizados na simulação dos pseudocomponentes, esses dados foram obtidos da média ponderada molar das Tabela 17 a Tabela 20.

Tabela 17 – Propriedades termodinâmicas dos triglicerídeos (TAGs) calculadas pelo método de Constantinou e Gani.

TAGs	$T_f$ (K)	$T_e$ (K)	$T_c$ (K)	$P_c$ (Pa)	$V_c$ (m <sup>3</sup> /mol)	$\omega$	$H_f$ (J/mol)	$G_f$ (J/mol)
<b>OOO</b>	278,65*	692,25*	970,78	3,2E+05	3,3E-03	2,30	-1,8E+06	-2,7E+05
<b>LiLiO</b>	400,88	821,45	970,54	3,2E+05	3,2E-03	2,29	-1,6E+06	-1,2E+05
<b>LiLiLi</b>	260,0*	820,93	970,42	3,2E+05	3,2E-03	2,28	-1,5E+06	-4,1E+04
<b>OOLi</b>	402,51	821,97	970,66	3,2E+05	3,2E-03	2,30	-1,7E+06	-2,0E+05
<b>LiLiP</b>	399,94	815,64	965,07	3,3E+05	3,1E-03	2,25	-1,7E+06	-2,1E+05
<b>POLi</b>	401,59	816,17	965,19	3,3E+05	3,1E-03	2,26	-1,8E+06	-2,9E+05
<b>LiLiLn</b>	397,54	820,40	970,31	3,2E+05	3,2E-03	2,27	-1,4E+06	3,6E+04
<b>SOLi</b>	405,27	823,01	971,22	3,2E+05	3,2E-03	2,31	-1,8E+06	-2,7E+05
<b>OOP</b>	403,21	816,71	965,31	3,3E+05	3,2E-03	2,26	-1,9E+06	-3,7E+05
<b>PLnLi</b>	398,27	815,10	964,94	3,3E+05	3,1E-03	2,24	-1,6E+06	-1,4E+05

<b>PLiP</b>	400,65	810,20	959,55	3,5E+05	3,0E-03	2,21	-1,9E+06	-3,8E+05
<b>OOS</b>	406,84	823,52	971,34	3,2E+05	3,3E-03	2,32	-2,0E+06	-3,5E+05
<b>LnLnLi</b>	395,83	819,88	970,19	3,2E+05	3,2E-03	2,26	-1,3E+06	1,1E+05
<b>POP</b>	402,29	810,75	959,67	3,5E+05	3,1E-03	2,22	-2,0E+06	-4,6E+05
<b>POS</b>	405,95	817,77	965,89	3,4E+05	3,2E-03	2,28	-2,0E+06	-4,4E+05

\* Valores retirados da literatura (Santander et al., 2012; Arvelos et al., 2014).

Tabela 18 – Propriedades termodinâmicas dos ácidos graxos calculadas pelo método de Constantinou e Gani.

Ácidos	T <sub>f</sub> (K)	T <sub>e</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (Pa)	V <sub>c</sub> (m <sup>3</sup> /mol)	ω	H <sub>f</sub> (J/mol)	G <sub>f</sub> (J/mol)
Palmítico (C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> )	335,68*	492,15*	780,38	1,4E+06	9,5E-04	0,80	-7,2E+05	-2,6E+05
Estearico (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	342,35*	508,15*	796,65	1,2E+06	1,1E-03	0,88	-7,6E+05	-2,4E+05
Oleico (C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> )	289,15*	559,15*	781,00*	1,4E+06*	1,0E-03*	1,19*	-6,5E+05	-1,6E+05
Linoleico (C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> )	268,15*	503,15*	775,00*	1,4E+06*	9,9E-04*	1,18*	-5,4E+05	-8,6E+04
Linolenico (C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> )	256,65*	504,15*	794,55	1,2E+06	1,0E-03	0,83	-4,2E+05	-8,5E+03

\* Valores retirados da literatura (Santander et al., 2012; Arvelos et al., 2014).

Tabela 19 – Propriedades termodinâmicas dos ésteres metílicos da literatura (Santander et al., 2012; Arvelos et al., 2014).

Ésteres	T <sub>f</sub> (K)	T <sub>e</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (Pa)	V <sub>c</sub> (m <sup>3</sup> /mol)	ω	H <sub>f</sub> (J/mol)	G <sub>f</sub> (J/mol)
Palmitato de metila (C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> )	303,15	611,15	749,18	1,3E+06	1,0E-03	0,89	-7,1E+05	-2,2E+05
Estearato de metila (C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> )	312,25	625,15	768,35	1,1E+06	1,1E-03	0,97	-7,5E+05	-2,0E+05
Oleato de metila (C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	253,25	622,15	764,00	1,3E+06	1,1E-03	1,05	-6,4E+05	-1,2E+05
Linoleato de metila (C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> )	238,15	639,15	766,25	1,1E+06	1,1E-03	0,94	-5,2E+05	-4,4E+04
Linolênato de metila (C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> )	279,78	595,65	765,89	1,1E+06	1,1E-03	0,93	-4,1E+05	3,3E+04

Tabela 20 – Propriedades termodinâmicas dos ésteres etílicos calculadas pelo método de Constantinou e Gani.

Ésteres	T <sub>f</sub> (K)	T <sub>e</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (Pa)	V <sub>c</sub> (m <sup>3</sup> /mol)	ω	H <sub>f</sub> (J/mol)	G <sub>f</sub> (J/mol)
Palmitato de etila (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	292,75	585,83	759,02	1,2E+06	1,1E-03	0,93	-7,3E+05	-2,1E+05
Estearato de etila (C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> )	303,08	611,53	777,22	1,0E+06	1,2E-03	1,01	-7,7E+05	-1,9E+05
Oleato de etila (C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> )	295,41	608,36	775,57	1,0E+06	1,2E-03	0,99	-6,6E+05	-1,1E+05
Linoleato de etila (C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	290,70	595,92	775,23	1,0E+06	1,2E-03	0,98	-5,5E+05	-3,5E+04
Linolenato de etila (C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> )	285,76	605,63	774,88	1,0E+06	1,1E-03	0,97	-4,3E+05	4,2E+04

Tabela 21 – Propriedades termodinâmicas dos pseudocomponentes usadas na simulação.

	T <sub>f</sub> (K)	T <sub>e</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (Pa)	V <sub>c</sub> (m <sup>3</sup> /mol)	ω	H <sub>f</sub> (J/mol)	G <sub>f</sub> (J/mol)
<b>Óleo</b>	265,66	692,25	968,71	3,3E+05	3,2E-03	2,27	-1,7E+06	-1,5E+05
<b>Ácido</b>	282,89	515,11	779,37	1,4E+06	9,9E-04	1,10	-5,8E+05	-1,2E+05
<b>Ester Met</b>	255,28	628,09	763,81	1,2E+06	1,1E-03	0,96	-5,7E+05	-8,2E+04
<b>Ester Et</b>	292,14	599,00	773,49	1,0E+06	1,1E-03	0,98	-5,9E+05	-7,3E+04

O cálculo da capacidade calorífica do líquido ( $C_P^l = \text{J/mol.K}$ ) foi feito a partir do método proposto por Ceriani *et al.* (2009) e a pressão de vapor ( $P^{vp} = \text{Pa}$ ) a partir de Ceriani *et al.* (2013). Esses dois trabalhos determinam constantes para as equações de pressão de vapor e de capacidade calorífica de líquido, nas Tabela 22 a Tabela 25 estão ilustradas essas constantes estimadas. Já a Tabela 26 mostra os dados dos pseudocomponentes utilizados na simulação obtidos a partir da média ponderada molar das constantes dessas mesmas tabelas. A média ponderada das constantes foi validada em relação à média ponderada das propriedades estimadas em diferentes temperaturas, mostrando-se uma metodologia simples e que apresenta resultados numéricos muito próximos.

Tabela 22 – Constantes da pressão de vapor e de capacidade calorífica dos triglicerídeos (TAGs) calculadas pelos métodos de Ceriani.

	$C_p^l = A + B * T$		$\ln(P^{vp}) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T)$		
	A	B	A	B	C
<b>OOO</b>	342,442	5,044	229,9908	-35306,6	-26,3448
<b>LiLiO</b>	-257,394	7,080	230,242	-35082	-26,4179
<b>LiLiLi</b>	-557,312	8,098	230,3782	-34973,4	-26,454
<b>OOLi</b>	42,524	6,062	230,1058	-35190,5	-26,3818
<b>LiLiP</b>	3,446	5,985	224,2521	-34098,1	-25,6985
<b>POLi</b>	303,364	4,967	224,1158	-34206,2	-25,6625
<b>LiLiLn</b>	-857,230	9,116	230,5144	-34864,9	-26,4901
<b>SOLi</b>	342,442	5,044	229,9696	-35299,1	-26,3457
<b>OOP</b>	603,282	3,949	223,9796	-34314,4	-25,6266
<b>PLnLi</b>	-296,472	7,004	224,3883	-33989,9	-25,7344
<b>PLiP</b>	564,204	3,873	218,1267	-33234,3	-24,9382
<b>OOS</b>	642,360	4,026	229,8334	-35407,6	-26,3097
<b>LnLnLi</b>	-1157,148	10,135	230,6507	-34756,3	-26,5262
<b>POP</b>	864,122	2,854	217,9904	-33342	-24,9024
<b>POS</b>	903,200	2,931	223,8433	-34422,5	-25,5907

Tabela 23 – Constantes da pressão de vapor e de capacidade calorífica dos ácidos graxos calculadas pelos métodos de Ceriani.

Ácidos	$C_p^l = A + B * T$		$\ln(P^{vp}) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T)$		
	A	B	A	B	C
<b>Palmítico (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>)</b>	238,337	1,010	160,6241	-19779,2	-18,2148
<b>Estearico (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>)</b>	277,415	1,087	171,9486	-21421,4	-19,6392
<b>Oleico (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>)</b>	-22,503	2,105	171,7609	-21299,2	-19,6273
<b>Linoleico (C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>)</b>	-322,421	3,123	171,5737	-21177,2	-19,6154
<b>Linolenico (C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>)</b>	-622,339	4,141	171,386	-21055	-19,6035

Tabela 24 – Constantes da pressão de vapor e de capacidade calorífica dos ésteres metílicos calculadas pelos métodos de Ceriani.

Ésteres Metílicos	$C_p^l = A + B * T$		$\ln(P^{vp}) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T)$		
	A	B	A	B	C
<b>Palmitato de metila (C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>)</b>	328,908	0,766	113,8544	-14981,9	-12,0608

<b>Estearato de metila</b> (C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> )	367,986	0,843	123,3722	-16519,2	-13,2343
<b>Oleato de metila</b> (C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	68,068	1,861	123,2071	-16346,6	-13,2403
<b>Linoleato de metila</b> (C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> )	-231,850	2,879	123,0375	-16172,5	-13,2463
<b>Linolênato de metila</b> (C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> )	-531,768	3,897	122,8701	-15999,1	-13,2524

Tabela 25 – Constantes da pressão de vapor e de capacidade calorífica dos ésteres etílicos calculadas pelos métodos de Ceriani.

<b>Ésteres Etílicos</b>	$C_p^l = A + B * T$		$\ln(P^{vp}) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T)$		
	A	B	A	B	C
<b>Palmitato de etila</b> (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	348,447	0,804	118,6129	-15748,9	-12,6482
<b>Estearato de etila</b> (C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> )	387,525	0,881	128,134	-17293,6	-13,8191
<b>Oleato de etila</b> (C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> )	87,607	1,899	127,9638	-17119,2	-13,8252
<b>Linoleato de etila</b> (C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	-212,311	2,917	127,7969	-16945,8	-13,8313
<b>Linolênato de etila</b> (C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> )	-512,229	3,935	127,6296	-16772,2	-13,8373

Tabela 26 – Constantes da pressão de vapor e de capacidade calorífica dos pseudocomponentes usadas na simulação.

	$C_p^l = A + B * T$		$\ln(P^{vp}) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T)$		
	A	B	A	B	C
<b>Óleo</b>	-154,205	6,65862	228,197	-34752,6	-26,1712
<b>Ácido</b>	-187,234	2,63978	170,347	-21043,5	-19,4557
<b>Ester Met</b>	-96,8466	2,39658	122,016	-16075,7	-13,1079
<b>Ester Et</b>	-77,4715	2,43543	126,779	-16848,6	-13,6936

O modelo UNIFAC não rodava naturalmente no EMSO, sendo necessário inserir manualmente no arquivo do VRTherm em modo texto os valores dos parâmetros de volume do grupo ( $R_k$ ) e os valores dos parâmetros da área de superfície do grupo ( $Q_k$ ), além do número do grupo e do subgrupo de cada subgrupo UNIFAC. Não houve a necessidade de inserir os valores dos parâmetros de interação do grupo ( $a_{mn}$  e  $a_{nn}$ ), uma vez que esses parâmetros ficam na base de dados do VRTherm. Os valores de  $R_k$  e  $Q_k$  são valores tabelados e podem ser achados na literatura (FREDENSLUND *et al.*, 1975). A Figura 32 ilustra o código inserido para o componente glicerol ( $C_3H_8O_3$ ; CH + 2CH<sub>2</sub> + 3OH).

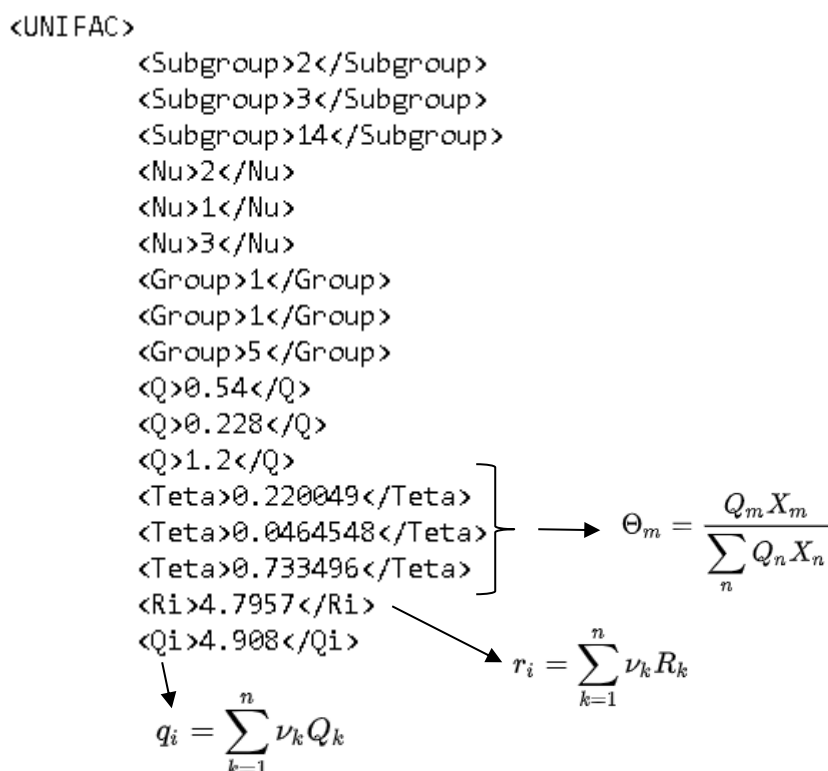


Figura 32 – Código inserido em txt para o componente glicerol para rodar o modelo termodinâmico UNIFAC.

### 3.4 Processo de extração do óleo de soja

O fluxograma do processo de preparação, extração e refino de óleo de 125 t/h de soja está ilustrado na Figura 33. Esse fluxograma foi compilado a partir de dados da literatura (MANDARINO *et al.*, 2015; MEIRELLES *et al.*, 2011; PARAÍSO, 2001; SAWADA *et al.*, 2014; TODA *et al.*, 2016).

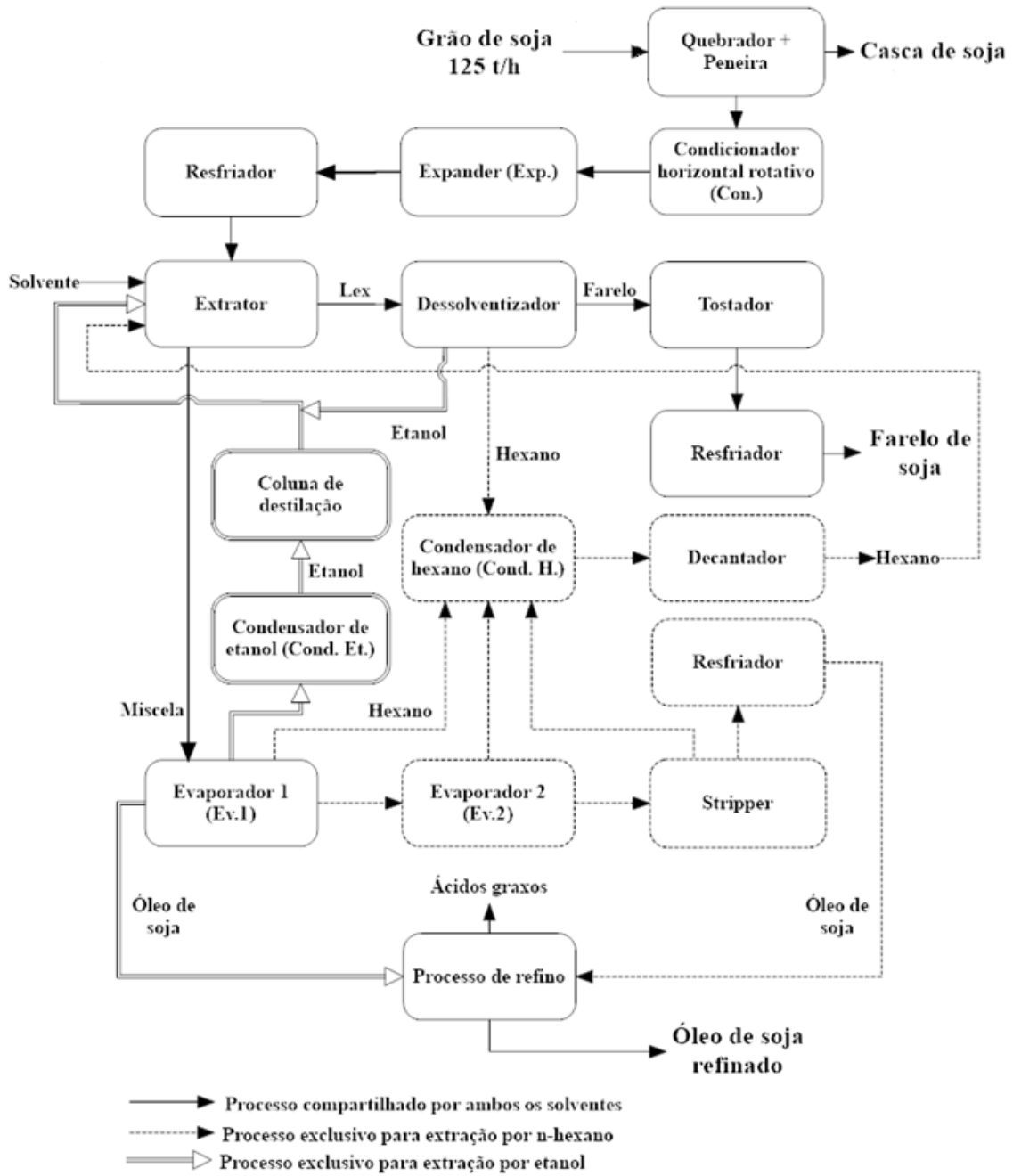


Figura 33 – Diagrama de blocos do processo de extração de óleo soja implementado no EMSO.

A maioria desses equipamentos não estava contemplada no banco de modelos do EMSO, sendo necessária a sua modelagem. No balanço de massa considerou-se as Equações (1) e (2) para os cálculos das vazões mássicas (F):

$$\sum F_{Entrada} = \sum F_{Saída} \quad (1)$$

$$F_{Corrente\ de\ sólidos\ na\ corrente\ de\ vapor} = 0 \quad (2)$$



No balanço de energia considerou-se o cálculo de duas maneiras diferentes. O primeiro é pelas propriedades inseridas no VRTherm descritas na seção 3.3, enquanto o segundo é baseado na equação de Deshpande e Bal (1999) e Singh e Heldman (2009) que consideram a composição mássica do grão de soja. Isso foi feito para validar os valores inseridos no VRTherm pelos métodos de contribuição de grupos, o que se mostrou eficiente já que a diferença dos valores entre os dois modelos ficou na ordem de 5%. O primeiro método está descrito na Equação (3), já o segundo método está descrito nas Equações (4) e (5):

$$Q = F * \Delta h \quad (3)$$

$$C_{p\_soja} = 4,187 * (0,34 * (X_{Sacarose} + X_{Glicose} + X_{Impurezas} + X_{Celulose} + X_{Hemicelulose} + X_{Lignina}) + 0,37 * X_{Proteína} + 0,4 * (X_{Óleo} + X_{Ácido}) + 0,2 * X_{Cinza} + 1,0 * X_{Água}) \quad (4)$$

$$q = F * C_{p\_soja} * \Delta T \quad (5)$$

Onde:  $C_{p\_soja}$  é a capacidade calorífica dada em kJ/kg/K para o grão de soja, F é a vazão mássica dada em kg/s, T é a temperatura dada em K, h é a entalpia dada em kJ/kg, Q e q é o calor trocado dado em kW.

### 3.4.1 Preparação da soja

O grão considerado foi a soja tipo exportação, que já está previamente seca. Foi considerada essa soja porque os valores comerciais dela são mais precisos e necessários para a parte econômica. No processo entram 125 t/h de soja a 25 °C e 1 atm na composição da Tabela 27, sendo que essa composição é a mesma composição global da Tabela 16.

Tabela 27 – Composição mássica da soja em função de correntes de fluído e sólido para 125 t de soja.

Vazão	Componentes	% (mássico)
<b>Fluído</b> <b>(51,56 t)</b>	Umidade	23,83
	Glicose	0,50
	Sacarose	13,86
	Impurezas	11,84
	Óleo	49,47
	Ácido	0,50

<b>Sólido</b> <b>(73,44 t)</b>	Celulose	11,28
	Hemicelulose	7,28
	Lignina	4,19
	Cinzas	7,66
	Proteína	69,59

### 3.4.1.1 Quebra e Peneiramento

Nas simulações foi considerado um único equipamento, um modelo simplificado de splitter, em que entra a corrente de soja e saem duas correntes: uma de soja descascada e outra de casca. Como é um processo mecânico foi considerado que a temperatura e a pressão de saída dessas correntes é a mesma temperatura e pressão de entrada. Para fechar os graus de liberdade são fornecidos a composição e vazão da casca de soja. As principais equações desse modelo são descritas nas Equações (6) e (7):

$$F_{soja} = F_{casca} + F_{soja\ descascada} \quad (6)$$

$$F_{soja} = \frac{1}{15} F_{casca} \quad (7)$$

São produzidos 8,33 t/h de casca de soja, ou seja, 1/15 da vazão de soja que entra no processo. A composição especificada da casca de soja encontra-se na Tabela 28.

Tabela 28 – Composição mássica da casca de soja em função de correntes de fluído e sólido para 8,33 t de casca.

Vazão	Componentes	% (mássico)
<b>Fluído</b> <b>(1,97 t)</b>	Umidade	53,61
	Impurezas	42,17
	Óleo	4,18
	Ácido	0,44
<b>Sólido</b> <b>(6,36 t)</b>	Celulose	40,96
	Hemicelulose	26,43
	Lignina	10,41
	Cinzas	4,58
	Proteína	17,62

### 3.4.1.2 Condicionador, Laminador e Expander

Nas considerações das simulações o laminador não foi simulado, já que a mesma massa que entra é a que sai, além de não haver trocas térmicas. Já o condicionador e o expander usaram do mesmo modelo, já que não há mudança na corrente de massa, apenas troca térmica. Nesses modelos é especificado a temperatura de saída, se há alguma mudança de umidade na massa de soja, além de especificar se o vapor sairá após a troca térmica como líquido saturado ou como vapor saturado. Foi considerado sem alteração de umidade na soja, além do vapor sair sempre como líquido saturado.

### 3.4.2 Extrator

O modelo do extrator foi o mesmo independente do solvente empregado no processo de extração. Foi considerado um modelo caixa preta isotérmico, em que era necessário especificar apenas a composição de água e de etanol ou hexano na miscela. Toda a fração de sólido vai exclusivamente para a corrente de Lex. As principais equações desse modelo são descritas nas Equações (8) a (11).

$$F_{Soja\ descascada} + F_{Solvente} = F_{Miscela} + F_{Lex} \quad (8)$$

$$F_{Miscela(Sólido)} = 0 \quad (9)$$

$$F_{Miscela(Óleo)} = \text{Rendimento} \times F_{Soja\ descascada(Óleo)} \quad (10)$$

$$F_{Miscela(Ácido)} = \text{Rendimento} \times F_{Soja\ descascada(Ácido)} \quad (11)$$

O rendimento de extração considerado foi de 97,61%, baseado em dados de comunicação pessoal. As condições e as vazões do solvente na entrada no extrator, como também a composição da miscela na saída foram baseados em comunicação interna, no caso do hexano, e nos trabalhos Ferreira (2016), Sawada *et al.* (2014) e Toda *et al.* (2016), no caso do etanol. As considerações do extrator estão na Tabela 29, em que é descrito a temperatura de operação do reator, como também a composição mássica das correntes de saída da miscela e do lex. Sendo a miscela a corrente composta por óleo de soja mais o solvente, enquanto o lex é composto pelo farelo de soja mais o solvente.

Tabela 29 – Condições do extrator e de suas correntes mássicas.

Solvente	Relação kg de solvente por kg de massa de soja	Temperatura de operação do reator (°C)	% de Água nas correntes de saída (Miscela/Lex)	% de Solvente nas correntes de saída (Miscela/Lex)	% de Óleo+Ácido nas correntes de saída (Miscela/Lex)
Hexano	4/5	55,7	0,07% / 8,30%	67,00% / 31,90%	32,93% / 0,54%
Etanol Hidratado	3/1	90,0	7,97% / 3,94%	84,71% / 31,98%	7,32% / 0,58%
Etanol Anidro	3/1	78,2	2,71% / 1,84%	89,73% / 39,25%	7,56% / 0,53%

Foi considerado como temperatura de entrada do etanol anidro no extrator a mesma temperatura de saída dos condensadores das colunas de recuperação do etanol.

### 3.4.3 Recuperação do solvente

#### 3.4.3.1 Hexano

Ao sair do extrator que usa hexano, a miscela vai para um sistema de recuperação de hexano. A simulação de recuperação do hexano foi feita totalmente no EMSO. Foram utilizados dois evaporadores e uma coluna stripper que se utilizam de equações e considerações muito semelhantes. É necessário especificar em cada modelo a temperatura de saída ou a quantidade de calor fornecida, além de queda de pressão, e concentração de óleo na saída. As equações mais importantes desses modelos são as Equações (12) e (13).

$$F_{\text{Miscela}} = F_{\text{Líquido}} + F_{\text{Hexano Vapor}} \quad (12)$$

$$Q = F_{\text{Líquido}} * h_{\text{Líquido}} + F_{\text{Hexano Vapor}} * h_{\text{Hexano Vapor}} - F_{\text{Miscela}} * h_{\text{Miscela}} \quad (13)$$

Neste modelo existe apenas hexano na corrente de saída de vapor e é necessário especificar a fração de hexano ou massa de óleo no fluxo de saída de líquido. No primeiro evaporador o óleo é concentrado de 33% para 66%, no segundo evaporador o óleo é concentrado para 96%, enquanto no stripper considera-se que não haverá mais hexano no fluxo de saída do líquido. Tanto os evaporadores como o stripper operam com uma pressão negativa de 510 mmHg. O esquema da recuperação do hexano está na Figura 34.

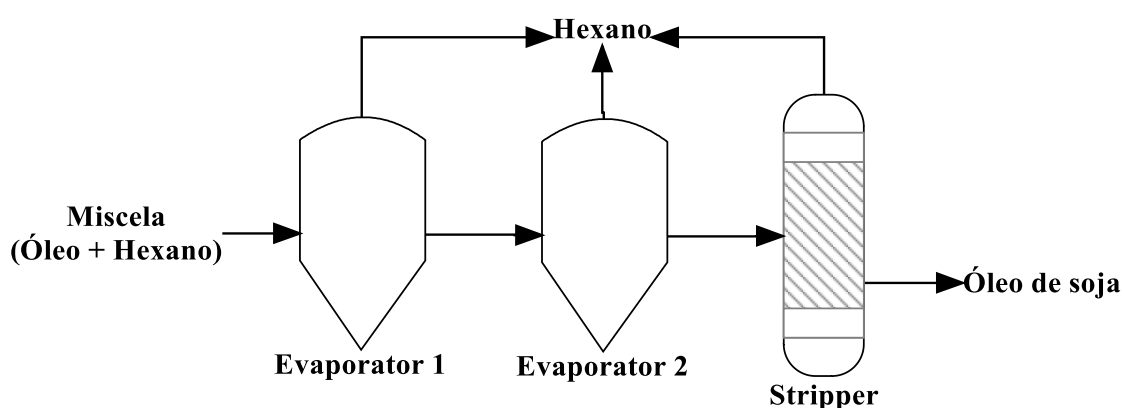


Figura 34 – Esquema da recuperação do hexano.

Todo hexano evaporado é condensado e resfriado até a temperatura de 55,67 °C, a mesma temperatura de operação do extrator de hexano. Há um decantador ideal que separa toda eventual água que há no meio.

### 3.4.3.2 Etanol

Ao sair do extrator etanólico toda a miscela vai para um evaporador em que todo o etanol é evaporado, ficando em fase líquida apenas o óleo puro, foi considerado que não há nenhum arraste de óleo na fase vapor. Após o evaporador esse etanol é condensado e entra nas colunas de recuperação de etanol a 76 °C. As simulações do processo de recuperação de todos os etanóis foram simuladas no Aspen Plus V8.8 usando o método termodinâmica NRTL. Foram simuladas diversas condições de vazão e composição do etanol na entrada de coluna, esses dados podem ser vistos na Tabela 30. Todas essas 16 configurações tiveram como objetivo o menor custo tanto de equipamento como de operação. Com esses dados foi construído um interpolador e gerado um modelo caixa preta para rodar toda a simulação no EMSO (FURLAN *et al.*, 2015). Contudo devido à alta vazão de etanol utilizada, entre 250 a 430 t/h, foi utilizado nesse trabalho um conjunto de 9 trens de destilação para obedecer às condições de projeto. A linha em negrito da Tabela 30 contém os valores usados nesse trabalho.

Tabela 30 – Vazões e composições na entrada da coluna de destilação para modelar o interpolador.

Considerações		Etanol hidratado			Etanol anidro		
Umidade da soja na entrada do extrator (%)	Relação massa etanol:soja	Vazão de etanol (t/h)	Comp. mássica etanol (%)	Comp. mássica água (%)	Vazão de etanol (t/h)	Comp. mássica etanol (%)	Comp. mássica água (%)
6	2,622	262,23	92,37	7,63	253,20	98,05	1,95
6	3	299,29	92,60	7,40	289,02	98,29	1,71
6	3,5	348,31	92,83	7,17	336,39	98,52	1,48
6	4	397,33	93,00	7,00	383,77	98,69	1,31
8	2,622	270,01	91,66	8,34	260,62	97,33	2,67
8	3	307,87	91,98	8,02	297,22	97,65	2,35
8	3,5	357,95	92,29	7,71	345,62	97,97	2,03
8	4	408,04	92,53	7,47	394,02	98,21	1,79
9,83	2,622	277,42	91,02	8,98	267,70	96,68	3,32
<b>9,83</b>	<b>3</b>	<b>316,05</b>	<b>91,41</b>	<b>8,59</b>	<b>304,86</b>	<b>97,08</b>	<b>2,92</b>
9,83	3,5	367,15	91,81	8,20	354,42	97,48	2,52
9,83	4	418,26	92,10	7,90	403,81	97,78	2,22
11,9	2,622	286,18	90,31	9,69	276,06	95,96	4,04
11,9	3	325,72	90,78	9,22	314,27	96,44	3,56
11,9	3,5	378,02	91,26	8,74	364,82	96,93	3,07
11,9	4	430,32	91,62	8,38	415,36	97,29	2,71

A destilação do etanol hidratado é composta por uma coluna de destilação simples. O sistema de recuperação do etanol hidratado e suas configurações encontra-se na Figura 35 e na Tabela 31.

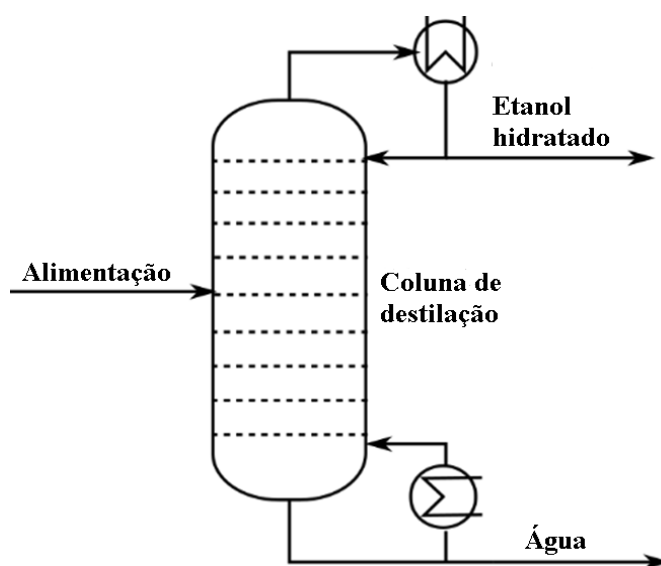


Figura 35 – Processo de recuperação do etanol hidratado.

Tabela 31 – Configuração da destilação do etanol hidratado.

Total de estágios	Estágio da alimentação	Razão de refluxo	Razão do refeedor	Calor do refeedor (MW)	Calor do condensador (MW)	Diâmetro (m)
32	18	1,57	38,56	22,32	-22,21	3,50

A recuperação do etanol anidro pode ser por coluna de destilação extrativa com glicerol ou com monoetileno glicol (MEG). Em ambos a alimentação do etanol ocorre acima do ponto de azeotropia.

A simulação da destilação extrativa com glicerol apresenta um sistema de duas colunas, C1 e C2. Na primeira coluna, C1, foi considerada uma composição mássica de topo de 99,9% de etanol e de fundo de 0,0065% de etanol. A composição mássica de glicerol de fundo na segunda coluna, C2, foi de 99,99%. Essa destilação foi baseada no trabalho de Gil *et al.* (2014) e pode ser vista na Figura 36 e na Tabela 32 e na Tabela 33.

**Reposição de glicerol**

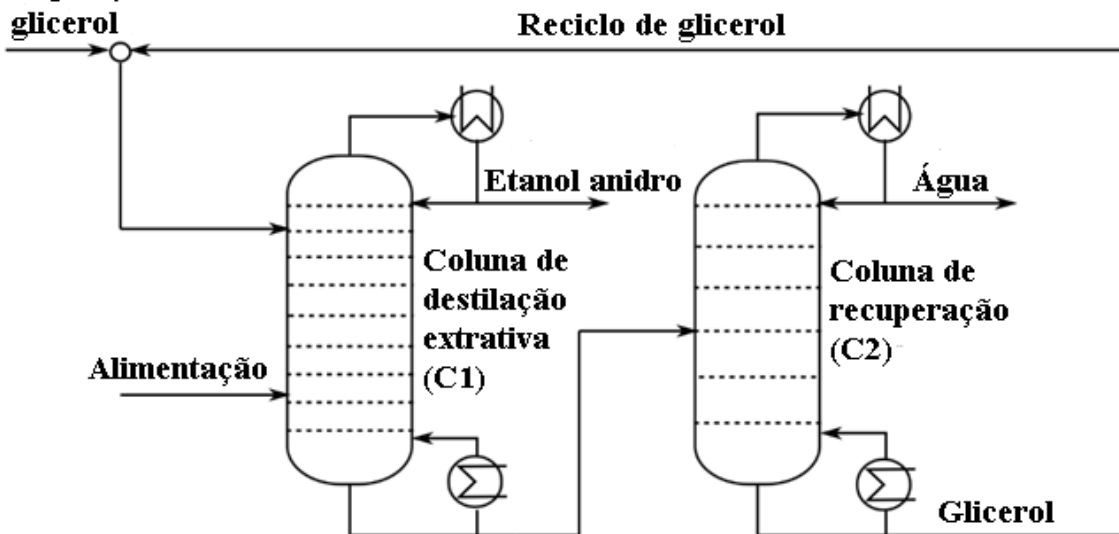


Figura 36 – Processo de recuperação do etanol anidro usando destilação extrativa por glicerol.

Tabela 32 – Configuração da coluna de destilação do etanol anidro por glicerol em relação ao número de pratos e ao prato de alimentação.

Total de estágios (C1)	Total de estágios (C2)	Estágio de alimentação (C1) Carga etanol	Estágio de alimentação (C1) Carga glicerol	Estágio de alimentação (C2)
20	4	12	3	4

Tabela 33 – Configuração da coluna de destilação do etanol anidro por glicerol em relação aos calores requeridos e ao diâmetro da coluna.

Calor do refeedor C1(MW)	Calor do condensador C1 (MW)	Calor do refeedor C2(MW)	Calor do condensador C2 (MW)	Diâmetro C1 (m)	Diâmetro C2 (m)
13,12	-8,83	1,42	-1,29	2,19	1,29

O sistema de destilação extrativa com MEG utiliza 3 colunas de destilação, C1, C2 e C3 e foi baseado no trabalho de Li e Bai (2012) considerando a relação de 0,724 kg de carga/kg de MEG. Na primeira coluna de destilação, C1, foi considerado 99,9% a composição mássica de etanol no topo e 3,91% composição molar de etanol no fundo. Na segunda coluna, C2, foi considerado a composição mássica de MEG de 99,99% no fundo. Na terceira coluna, C3, foi considerado a composição mássica de 91,2% no topo. A destilação por MEG por ser vista na Figura 37, na Tabela 34 e na Tabela 35.

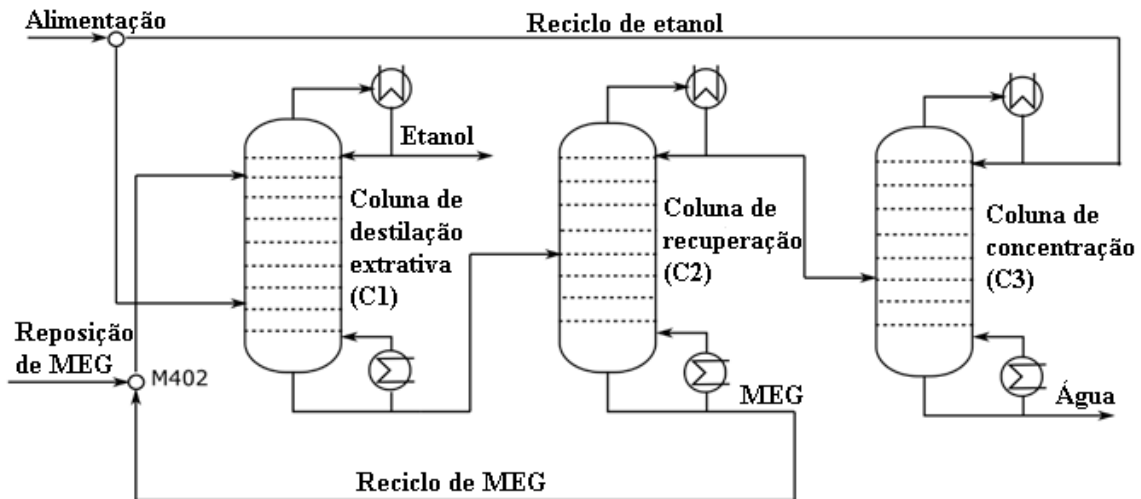


Figura 37 – Processo de recuperação do etanol anidro usando destilação extrativa por MEG.

Tabela 34 – Configuração da coluna de destilação do etanol anidro por MEG em relação ao número de pratos e ao prato de alimentação.

Total de estágios (C1)	Total de estágios (C2)	Total de estágios (C3)	Estágio de alimentação (C1) Carga Etanol	Estágio de alimentação (C1) Carga MEG	Estágio de alimentação (C2)	Estágio de alimentação (C3)
25	12	25	22	7	6	16



Tabela 35 – Configuração da coluna de destilação do etanol anidro por MEG em relação aos calores requeridos e ao diâmetro da coluna.

Calor do refeedor C1(MW)	Calor do condensador C1 (MW)	Calor do refeedor C2(MW)	Calor do condensador C2 (MW)	Calor do refeedor C3(MW)	Calor do condensador C3 (MW)	Diâmetro C1 (m)	Diâmetro C2 (m)	Diâmetro C1 (m)
12,64	-8,31	3,76	-1,67	2,53	-2,49	2,29	1,41	1,11

Na coluna de destilação para o etanol hidratado há a perda de 0,0014% de etanol, na destilação extrativa por glicerol há a perda de 0,041% de etanol e na desidratação por MEG há a perda de 0,0007% de etanol em massa.

#### 3.4.4 Tratamento do farelo de soja

Na indústria há o equipamento denominado de dessolventizador-tostador com o objetivo de retirar o solvente do lex e tostar o farelo, deixando-o apto para o consumo animal. Apesar de na indústria ser um único equipamento, nesse trabalho foi simulado como dois equipamentos em separado, o dessolventizador e o tostador.

No modelo do dessolventizador considerou-se que todo o solvente é evaporado na mesma composição que o solvente alimentado no extrator, ou seja, o solvente não absorveria mais água do farelo. O modelo do dessolventizador se assemelha ao do evaporador, com a diferença de ao invés de evaporar água, ele evapora solvente.

No caso do hexano, além da evaporação do solvente, ocorre o aquecimento do farelo até a temperatura de 78,33 °C. No caso do etanol, foi considerado isotérmico, já que a temperatura de saída no extrator já é alta o suficiente para a evaporação do etanol na configuração de vácuo do dessolventizador. O vácuo considerado para o equipamento foi de 50 mmHg.

O tostador aquece o farelo até a temperatura de 103,67 °C. O modelo do tostador é o mesmo modelo do condicionador e do expander. No caso das plantas de etanol há um umidificador após o tostador com o objetivo de adicionar água no farelo para ficar com a mesma umidade do farelo proveniente da planta de hexano, 12,19% de água. Na extração com etanol o farelo perde água, apesar de um farelo mais seco ser mais interessante, não há ganho de valor na venda e sim queda nos lucros devido a menor massa de farelo.

Todo o solvente evaporado é condensado e resfriado, sendo o etanol para a temperatura de 76 °C e o hexano para 55,67 °C, sendo posteriormente retornado para o processo de extração.

#### **3.4.5 Tratamento do óleo de soja**

Após a retirada do solvente, o óleo bruto passa por uma centrífuga para retirar a goma. Os dados dessa etapa foram baseados em De Pretto (2016). Há adição de água suficiente para a goma sair numa umidade de 50%. A água adicionada está a temperatura ambiente, 25 °C, ocasionando um leve resfriamento do óleo e da lecitina.

As gomas passam para um evaporador para a retirada da água e ficarem com uma umidade de 0,9%. O evaporador opera com um vácuo de 270 mmHg, sendo isotérmico para a extração com hexano e a 90 °C para a extração com etanol.

O óleo obtido é resfriado até a temperatura ambiente no caso de fabricação de óleo de soja, ou até a temperatura da reação de transesterificação no caso de fabricação do biodiesel. A lecitina também é resfriada para a temperatura ambiente. Após resfriado, o óleo vai para o processo de desacidificação.

A desacidificação foi modelada como um splitter em que é especificado a composição do óleo de soja desacidificado e a relação entre vazão de óleo desacidificado e a vazão de óleo degomado que entra, que foi de 19,77/20.

Os demais processos de refino não foram modelados, mas foram contabilizados na análise econômica e na demanda térmica por meio de dados fornecidos por comunicação interna, considerando o refino tradicional alcalino.

#### **3.4.6 Geração de vapor e energia elétrica**

Durante o desenvolvimento dessa pesquisa foram analisados diversos cenários econômicos, principalmente na extração por etanol. Como a extração por etanol requer uma alta demanda energética devido ao enorme volume de etanol recuperado nas colunas de destilação, a inexistência de uma caldeira de alta pressão na própria planta industrial seria inviável. A caldeira foi baseada na configuração já trabalhada pelo grupo de pesquisa LaDABio na biorrefinaria (FURLAN *et al.*, 2012).

A caldeira produz vapor superaquecido a 65 bar e 484,85 °C. O combustível é bagaço com 50% de umidade, queimado com 10% de excesso de ar de umidade 1,3%. O modelo da caldeira calcula o calor da queima baseado na composição de celulose, hemicelulose e lignina do combustível queimado. A eficiência considerada foi de 87,2%.

A parte de cogeração foi baseada em De Pretto (2016), havendo duas turbinas para a geração de eletricidade, uma de 10,03 bar e outra de 2,5 bar. Cada vapor gerado por essas duas turbinas é destinado para as demandas do processo, sendo condensado e retornado para a caldeira. Foi considerada uma perda 3,58% de água no processo. A Figura 38 ilustra o processo de cogeração utilizado na simulação.

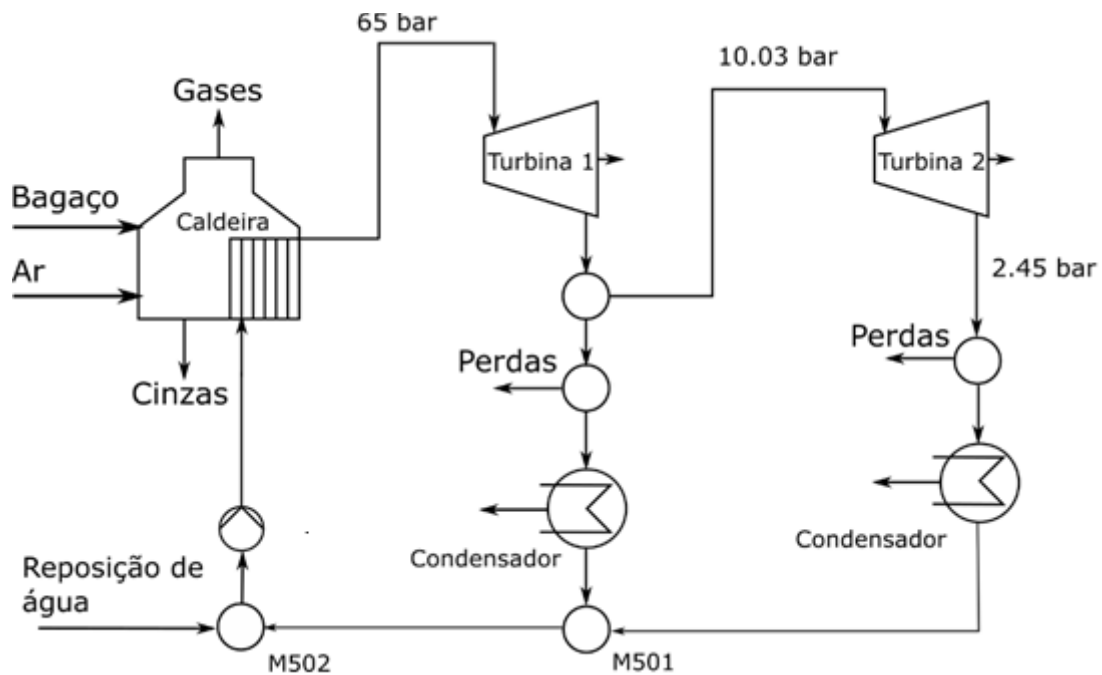


Figura 38 – Diagrama simplificado do processo de cogeração.

Nem toda a energia elétrica gerada é vendida, parte é consumida pela própria planta. Segundo Paraíso (2001) o processo de obtenção de óleo bruto consome em torno de 20 a 25 kWh de energia por tonelada de soja processada. Nesse trabalho, considerando a extração e o refino do óleo de soja, o consumo de eletricidade foi de 26,71 kWh por tonelada de soja processada. Já para o biodiesel, foi considerado o consumo de 150 kWh para cada 11 toneladas de biodiesel gerado.

### **3.5 Processos de produção de biodiesel**

#### **3.5.1 Transesterificação por catálise básica (integrada ao processo de extração de óleo de soja)**

A reação de transesterificação considerada foi de 60 °C, com relação molar de álcool/óleo de 6/1, ou seja, o álcool está com a dobro de vazão do que o necessário. O catalisador, NaOH, foi alimentado na vazão de 1,5% da vazão mássica do óleo de soja. A conversão foi de 100% com 60 minutos de reação. A produção de biodiesel está integrada com a extração do óleo de soja, com a diferença que o óleo alimentado na reação de transesterificação é isento de ácido graxo livre. Essas condições foram baseadas nos trabalhos de Churasia *et al.* (2016) e Vyas *et al.* (2010).

Primeiramente ocorre a mistura do catalisador com o álcool, ambos a temperatura ambiente. O misturador 1 é isotérmico, ou seja, não considera mudanças de temperatura devido à mistura. O hidróxido de sódio (NaOH) considerado na simulação foi na fase de solução.

O óleo de soja obtido no processo descrito na seção 3.4 é misturado com a saída do misturador 1 no misturador 2. Esse misturador também é isotérmico. Não se considerou demanda elétrica ou energética em nenhum dos misturadores.

Essa mistura vai para o reator de transesterificação, que é um modelo de reator estequiométrico com 100% de conversão. Há o fornecimento de calor para manter a temperatura do reator constante, já que a reação de transesterificação é endotérmica.

Como o reator foi alimentado com excesso de álcool, essa mistura precisa ir para um evaporador para retirar todo o álcool excedente e este retornar ao processo. Foi considerado um evaporador operando a 67 °C para o metanol e a 80 °C para o etanol, evaporando totalmente o álcool.

No caso do etanol, o etanol evaporado na etapa do biodiesel é condensado juntamente com o etanol evaporado da etapa de extração e ambos vão para as colunas de destilação, retornando ao processo purificado. Já o metanol é condensado na temperatura de 60 °C e retorna ao processo.

O glicerol foi considerado como componente sólido para usar o modelo do decantador na base de modelos do EMSO. Como especificações, foi considerada a total

separação entre o glicerol e os demais componentes, não havendo nenhum resquício entre as fases.

O biodiesel segue para a etapa de lavagem. Para o lavador foi utilizado o mesmo modelo do umidificador do farelo de soja. A água alimentada está na temperatura ambiente, havendo uma leve queda de temperatura na solução final. Foi especificado que a vazão água que é 1/25,37 vezes a vazão de biodiesel que entra no equipamento.

O biodiesel passa por um secador, que é um modelo simplificado de splitter, saindo como biodiesel puro. A solução restante, formada por água e hidróxido de sódio, vai para o misturador 3 em que é adicionado ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) na proporção para neutralizar todo o NaOH. A escolha do  $H_3PO_4$  como ácido neutralizante se deve ao mesmo já ser utilizado como insumo no processo de degomagem do óleo de soja.

Após o misturador a solução vai para o reator de neutralização, esse reator é estequiométrico com rendimento de reação de 100%. A reação da base (NaOH) com o ácido ( $H_3PO_4$ ) forma um sal que é considerado um resíduo, sendo destinado à Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). O ETE é um decantador ideal em que há a total separação da água e do resíduo formado. A Figura 39 ilustra todo o processo de produção de biodiesel no software EMSO.

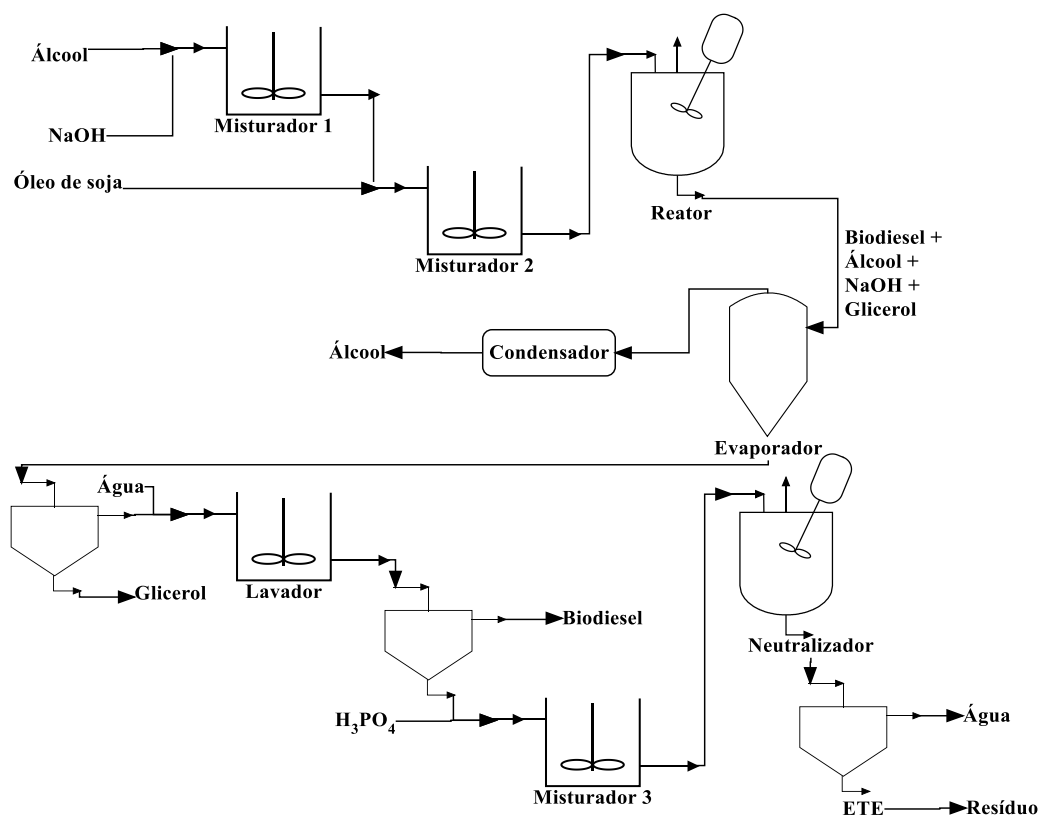


Figura 39 – Processo de produção do biodiesel por transesterificação com catálise básica simulado no software EMSO.

### ***3.5.2 Rota supercrítica sem catalisador (não integrada ao processo de extração de óleo de soja)***

As condições de reação consideradas foram de uma conversão de 100%, a 400 °C, 20 MPa, 10 minutos de reação e relação molar óleo/etanol de 1/40 (FAROBIE e MATSUMURA, 2015). A quantidade processada de óleo de soja foi de 25 t/h, esse óleo é composto por apenas óleo de soja, sem umidade e acidez. Essa quantidade é a capacidade de produção de uma indústria brasileira de médio/grande porte de extração de óleo de soja.

O processo simulado engloba primeiramente um misturador em que há mistura do óleo de soja com o etanol na proporção molar de 1/40. A maior parte desse etanol retornou do próprio processo. Não se considerou demanda elétrica ou energética pelo misturador. Após o misturador, a mistura tem sua pressão aumentada de 1 atm para 20 MPa por meio de uma bomba hidráulica com 65% de eficiência. Para se atingir a temperatura necessária de 400 °C utilizou-se de um aquecedor, cujo coeficiente de troca térmica é de 0,69445 kW/m<sup>2</sup>/K e sem queda de pressão na corrente principal. O reator da reação é estequiométrico, com conversão de 100% e sem fornecimento ou retirada de calor. Após a etapa de reação há um tanque flash adiabático com queda de pressão até 1 atm, fazendo toda a corrente de etanol que não reagiu evaporar. Essa corrente de etanol é condensada para líquido saturado num condensador, cujo coeficiente de troca térmica é de 0,69445 kW/m<sup>2</sup>/K e tem 100 m<sup>2</sup> de área de troca térmica. A corrente líquida que sai do flash é resfriada num resfriador até 25 °C. O resfriador apresenta o mesmo coeficiente e área de troca térmica do condensador. Após o resfriamento, a corrente vai para um decantador para ocorrer a separação do biodiesel do glicerol. O decantador apresenta uma eficiência de 99%. Todos esses equipamentos estão descritos no fluxograma da Figura 40.

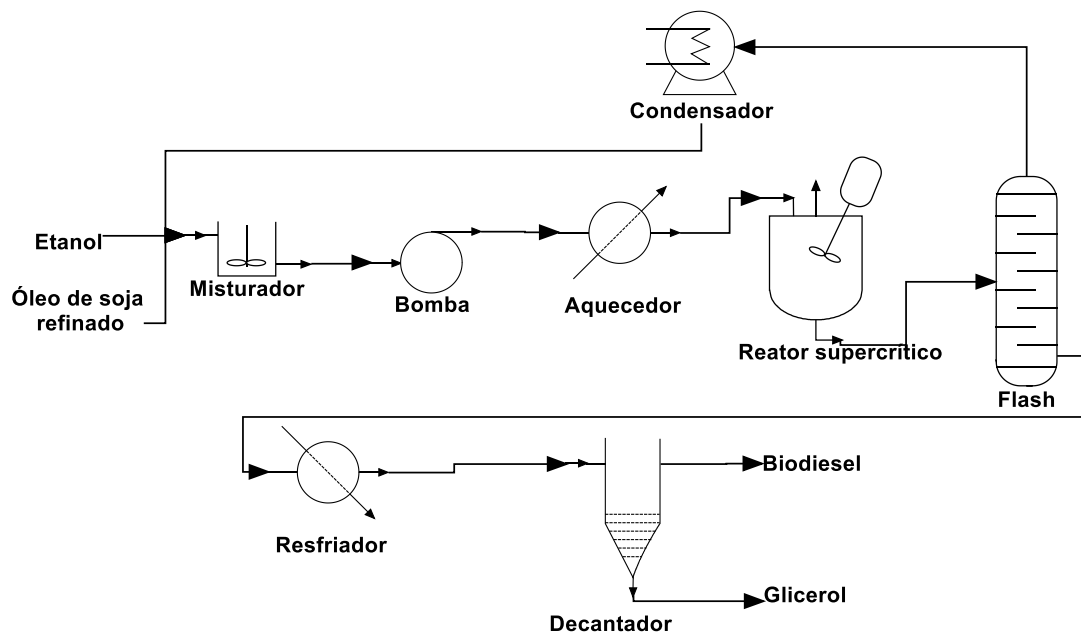


Figura 40 – Fluxograma do processo de transesterificação supercrítica etanólica simulado no EMSO.

### 3.6 Análise econômica

A análise econômica foi realizada por meio de valores de CAPEX (*Capital Expenditure*) e OPEX (*Operational Expenditure*). CAPEX envolve investimento ou despesas em bens de capital, ou seja, todo o gasto com equipamentos ou bens físicos que serão utilizados no decorrer do processo. Já o OPEX é toda a despesa operacional e que é contínua, ou seja, é o gasto com funcionários, matérias-primas e outros bens, cujos valores são calculados por unidade de tempo.

Foi realizado um levantamento dos custos dos equipamentos (PE) que compõem a indústria de extração e refino nas principais fabricantes industriais brasileiras. Esses equipamentos foram separados em 5 seções, como mostrado na Tabela 36. As seções foram: preparação e fabricação de casca de soja, extração e fabricação de farelo de soja, degomagem de óleo de soja, refino do óleo de soja e recuperação do solvente. Como há diferentes tipos e recuperações de solvente, a seção de recuperação do solvente tem quatro configurações: recuperação do hexano (1), recuperação do etanol hidratado (2), recuperação do etanol anidro por extração por glicerol (3) e recuperação do etanol anidro por desidratação por MEG (4).

Tabela 36 – Custos dos equipamentos da indústria de extração e refino de óleo de soja.

<b>Seção</b>	<b>Equipamento (setor)</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Valor total (milhões de US\$)</b>
<b>Preparação da soja e processamento da casca de soja</b>	Moinho Quebrador <sup>a</sup>	3	0,4248
	Peneira Classificadora <sup>a</sup>	3	0,1209
	Separadora de Cascas Dupla <sup>a</sup>	3	0,1683
	Peneira Classificadora <sup>a</sup>	3	0,1209
	Separadora de Casca Simples <sup>a</sup>	6	0,1089
	Moinho Martelo de casca <sup>a</sup>	1	0,0598
	Condicionador Rotativo <sup>a</sup>	1	0,8019
	Laminador <sup>a</sup>	8	3,1552
	Expansor <sup>a</sup>	2	0,2926
	Secador Resfriador <sup>a</sup>	1	0,3487
	Elevadores, válvulas e outros equipamentos da parte de preparação <sup>a</sup>	1	0,8444
<b>Extração do óleo de soja e processamento do farelo de soja</b>	Extrator Contínuo <sup>a</sup>	1	2,1021
	Dessolventizador Tostador <sup>a</sup>	1	1,6982
	Moinho Martelo de farelo <sup>a</sup>	2	0,1385
	Purificação de Gases, elevadores, válvulas e demais equipamentos da parte de extração <sup>a</sup>	1	5,8624
<b>Degomagem do óleo de soja</b>	*Tanque de degomagem <sup>b</sup>	1	0,0733
	*Centrífuga <sup>b</sup>	1	1,3813
<b>Refino do óleo de soja</b>	Refino <sup>a</sup>	1	5,0713
<b>Recuperação do solvente</b>	*Secador de óleo recuperado (1) <sup>b</sup>	1	0,0657
	*Tanque de recebimento de hexano (1) <sup>b</sup>	1	0,5816
	*Tanque de armazenamento de hexano (1) <sup>b</sup>	1	0,2932
	Destilação da Miscela e Secagem do Óleo (1) <sup>a</sup>	1	0,3974



Recuperação e condensação do hexano (1) <sup>a</sup>	1	1,0156
Coluna de destilação para etanol azeotrópico (2) <sup>c</sup>	9	14,3480
Coluna de destilação usando extração por glicerol (3) <sup>c</sup>	9	18,0350
Coluna de destilação usando desidratação por MEG (4) <sup>c</sup>	9	24,7190

<sup>a</sup> Comunicação pessoal

<sup>b</sup> Cheng e Rosentrater (2017)

<sup>c</sup> Aspen Plus V8.8 database

Os dados da Tabela 36 foram convertidos para dólar usando a relação de R\$ 3,20 por dólar (valor médio entre Janeiro/2014 a Dezembro/2018). Além desses equipamentos há os custos dos setores de cogeração e de biodiesel. Esses valores foram separados por não serem fixos, mas sim depender da vazão que está sendo trabalhada. Esses valores são ajustados para a vazão de interesse por meio da regra dos seis décimos e podem ser vistos na Tabela 37.

Tabela 37 – Custos das plantas de cogeração e de biodiesel em função da vazão de operação.

<b>Equipamento</b>	<b>Valor (milhões de US\$)</b>	<b>Capacidade</b>
<b>Caldeira 65 bar</b> <sup>a</sup>	24,9679	200 t/h de vapor
<b>Turbinas de cogeração</b> <sup>a</sup>	18,7259	35 MWh de eletricidade
<b>Planta de Biodiesel</b> <sup>a</sup>	3,9012	88 t/d de biodiesel

<sup>a</sup> Comunicação pessoal

Numa planta industrial há outros custos além dos preços dos equipamentos. Os custos diretos da planta consideram, além dos preços dos equipamentos, o custo de tubulações e periféricos, instalações elétricas, estruturas, isolamento, pintura, montagem, testes e start-up. Esses custos e multiplicadores foram levantados nas principais indústrias que fornecem e constroem equipamentos para a indústria de extração de óleo de soja. Os valores fornecidos pelo software Aspen já fornecem o valor dos equipamentos com os

periféricos e a instalação, não sendo necessário a correção da parte de custos diretos da planta (CDP) para as seções 6:2, 6:3 e 6:4.

Os demais custos como engenharia, construção, taxa do contratante, contingência e capital de giro foram baseados nos valores médios de uma indústria química segundo Heinzle *et al.* (2006). A engenharia cobre uma série de custos de planejamento, design e projeto. A construção contabiliza locais temporários para os construtores e para as ferramentas, aluguel de ferramentas e outras estruturas, folhas de pagamento e outras despesas gerais de construção. A taxa do contratante engloba os custos gerais, como seguro, administração e segurança, além do lucro do contratante após todos os gastos. A contingência considera eventos inesperados no decorrer do projeto como também o fato de algum elemento chave ter sido negligenciado durante o desenvolvimento inicial do projeto. O capital de giro é o capital necessário para dar continuidade às operações da indústria como custos de matéria-prima, energia e mão-de-obra. A relação dos multiplicadores utilizados nos custos está na Tabela 38.

Tabela 38 – Multiplicadores estimados para custos diretos e indiretos de uma planta de extração e refino de óleo de soja.

<b>Custos</b>	<b>Categorias</b>	<b>Multiplicadores</b>	<b>% de custo (Peters <i>et al.</i>, 2011)</b>
<b>Custos Diretos da Planta (CDP)</b>	Preço dos Equipamentos (PE)	1 x PE	28,4 (15 – 40)
	Tubulações e acessórios	0,0536 x PE <sup>a</sup>	1,5 (4 – 17)
	Instalação elétrica	0,1989 x PE <sup>a</sup>	5,6 (2 – 10)
	Prédios e estruturas	0,3164 x PE <sup>a</sup>	9,0 (2 – 18)
	Isolamento	0,0154 x PE <sup>a</sup>	
	Pintura	0,0459 x PE <sup>a</sup>	
	Montagem, testes e start-up	0,2445 x PE <sup>a</sup>	6,9 (6 – 14)
	<b>Total</b>	1,8747 x PE	
<b>Custos Indiretos da Planta (CIP)</b>	Engenharia	0,30 x CDP <sup>b</sup>	8,5 (4 – 20)
	Construção	0,35 x CDP <sup>b</sup>	9,9 (4 – 17)
	<b>Total</b>	0,65 x CDP	
<b>Custo Total da Planta (CTP)</b>	CDP + CIP	3,0933 x PE	
<b>Taxa do Contratante e Contingência (TCC)</b>	Taxa do contratante	0,06 x CTP <sup>b</sup>	
	Contingência	0,08 x CTP <sup>b</sup>	
	<b>Total</b>	0,14 x CTP	
<b>Custos Fixos</b>	CTP + TCC	3,5263 x PE	

<b>Diretos (CFD)</b>	
<b>Capital de giro</b>	0,15 x CFD <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Comunicação pessoal

<sup>b</sup> Heinzle *et al.* (2006)

Além dos preços de equipamentos, o custo das matérias-primas e o valor de venda dos produtos são os que mais impactam no lucro ou prejuízo da indústria. As matérias-primas necessárias para a operação da indústria são: grão de soja, bagaço, solventes (hexano, etanol hidratado, etanol anidro, glicerol, MEG), NaOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Os produtos são: óleo de soja, farelo de soja, lecitina, casca de soja, eletricidade, biodiesel e glicerol. O glicerol pode ser matéria-prima ou produto, a depender se o processo contemplar ou não a produção de biodiesel. Todos esses dados foram levantados no mercado brasileiro nos últimos 5 anos, seus valores foram corrigidos pelo Índice de Preços ao Consumidor – IPCA (IBGE, 2019) e a média desses valores encontra-se na Tabela 39.

Tabela 39 – Valores das matérias-primas e dos produtos.

	<b>Descrição</b>	<b>Preço</b>
<b>Matérias Primas</b>	Grão de Soja	507,7252 US\$/t
	Bagaço de Cana de Açúcar	14,5800 US\$/t
	Hexano	1568,4320 US\$/t
	Etanol hidratado	704,4384 US\$/t
	Etanol anidro	778,8235 US\$/t
	Glicerol	657,2341 US\$/t
	MEG	1261,1825 US\$/t
	NaOH	232,1040 US\$/t
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1100,4260 US\$/t
	<b>Produtos</b>	Óleo de Soja
Farelo de Soja		538,3826 US\$/t
Lecitina		1635,4954 US\$/t
Casca de Soja		102,9925 US\$/t
Eletricidade		71,6921 US\$/MWh
Biodiesel		1763,9101 US\$/t
Glicerol		657,2341 US\$/t

Há outros custos variáveis como: combustíveis, salários dos funcionários, manutenção, utilidades e entre outros. Esses valores foram obtidos de uma indústria que processa 755.709 t/ano de soja referente ao ano de 2012. Contudo esses dados foram atualizados para o ano de 2017 por meio do Índice de Custo de Planta para a Engenharia Química (CEPCI) e encontram-se na Tabela 40.

Tabela 40 – Custos variáveis para os processos envolvendo soja.

	<b>Preparação, extração e recuperação de solvente</b>	<b>Degomagem e refino de óleo de soja</b>
<b>Combustível</b>	US\$ 0,5370/t de soja processada	US\$ 1,6010/t de óleo refinado
<b>Salários</b>	US\$ 2,2733/t de soja processada	US\$ 1,6947/t de óleo refinado
<b>Serviços e Manutenção</b>	US\$ 2,7147/t de soja processada	US\$ 2,2681/t de óleo refinado
<b>Utilidade Frias</b>	US\$ 0,0014/kWh	US\$ 0,0857/t de óleo refinado
<b>Outros Custos</b>	US\$ 0,3053/t de soja processada	US\$ 4,5591/t de óleo refinado

Não foram contabilizados os custos variáveis adicionais para a produção do biodiesel, já que esses custos extras seriam compensados pela economia nas etapas de refino.

### 3.6.1 Regra dos seis décimos

Se há o conhecimento do custo de um equipamento, mas numa configuração diferente do requerido, esse valor pode ser ajustado para a configuração desejada por meio da regra dos seis décimos. Essa regra heurística foi criada por Williams (1947) e se apresenta satisfatória quando uma precisão de cerca de 35% é requerida.

Conhecendo o custo ( $C_1$ ) de um determinado equipamento a uma determinada capacidade, é possível calcular o custo ( $C_2$ ) para qualquer outra configuração por meio da Equação 14.

$$C_2 = C_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{0,6} \quad (14)$$

A razão adimensional  $P_2/P_1$  é definida como um “fator de tamanho” e pode ser expresso em termos de área, potência, vazão, volume e entre outras configurações.

### 3.6.2 Valor Presente Líquido (VPL)

Para analisar o desempenho econômico das diferentes configurações da planta industrial, o Valor Presente Líquido (VPL) se mostra uma ferramenta eficaz. O VPL é

uma métrica financeira capaz de determinar o valor presente de pagamentos futuros descontados a uma taxa de juros apropriada, menos o custo do investimento inicial. Se o VPL exceder 0, o projeto cobrirá tanto o investimento inicial quanto a remuneração mínima exigida pelo investidor, a taxa mínima de atratividade (TMA), gerando um superávit financeiro (FURLAN *et al.*, 2016). As características adotadas para o VPL estão na Tabela 41.

Tabela 41 – Premissas econômicas para o Valor Presente Líquido.

<b>Características</b>	<b>Valores</b>
<b>Tempo da construção da planta</b>	2 anos
<b>Tempo de operação</b>	20 anos, 24 h por dia, com tempo de parada de 4%
<b>Taxa Mínima de Atratividade (TMA)</b>	11 %
<b>Impostos</b>	34 %
<b>Depreciação</b>	10% do custo fixo
<b>Tempo de depreciação</b>	10 anos

O VPL se baseia numa série de equações que estão descritas nas Equações 15 a 24:

$$NPV = \sum_{i=1}^{23} \frac{\text{Fluxo de caixa (Ano } i)}{(1+TMA)^{i-1}} \quad (15)$$

$$\text{Fluxo de caixa (Ano 1 e Ano 2)} = -\frac{\text{Custo fixo}}{2} \quad (16)$$

$$\text{Fluxo de caixa (Ano 3)} = -\text{Capital de giro} \quad (17)$$

$$\text{Fluxo de caixa (Ano 4 ao Ano 13)} = \text{Retorno} - \text{Taxa}(1) \quad (18)$$

$$\text{Fluxo de caixa (Ano 14 ao Ano 23)} = \text{Retorno} - \text{Taxa}(2) \quad (19)$$

$$\text{Fluxo de caixa (Ano 24)} = \text{Retorno} - \text{Taxa}(3) + \text{Capital de giro} \quad (20)$$

$$\text{Retorno} = \text{Dinheiro anual das vendas dos produtos} - \text{Custo variável anual} \quad (21)$$

$$\text{Taxa}(1) = \text{Imposto} * (\text{Retorno} - \text{Depreciação}) \quad (22)$$

$$\text{Taxa}(2) = \text{Imposto} * \text{Retorno} \quad (23)$$

$$\text{Taxa}(3) = \text{Imposto} * (\text{Retorno} + \text{Capital de giro}) \quad (24)$$

### 3.7 *Análise ambiental*

A análise ambiental desse trabalho foi baseada na análise de ciclo de vida (ACV) do processo industrial do berço ao portão. Conforme estabelece a ISO 14040 (2006), foi realizado um inventário de entradas e saídas do processo, utilizando-se como métrica da análise ambiental o indicador Potencial de Aquecimento Global (GWP) para um horizonte de 100 anos, ou seja, o GWP 100. Os índices do GWP foram consultados na base de dados Ecoinvent V.3.1 database (WERNET *et al.*, 2016) e no relatório do IPCC (EGGLESTON *et al.*, 2006), cujos índices são idênticos aos utilizados na planilha RenovaCalc (MATSUURA *et al.*, 2018).

O método de alocação utilizado leva em consideração os conteúdos energéticos das correntes de saída baseado nos seus valores de Poder Calorífico Inferior. A métrica GWP considerada foi gramas de dióxido de carbono por quantidade de energia, ou seja, gCO<sub>2eq</sub>/MJ. A ACV foi realizada para o etanol e para a soja na fase agrícola e na fase industrial.

Na fase agrícola foram considerados os fertilizantes, os agroquímicos, o combustível para o maquinário agrícola e para o transporte, além das emissões oriundas dos fertilizantes e da queima do combustível. Foram realizados dois estudos no maquinário agrícola e no transporte: um considerando-se o diesel e outro considerando o biodiesel (B100).

Para produção de cana de açúcar, o inventário baseou-se no artigo de Seabra e Macedo (2011) e no RenovaCalc (MATSUURA *et al.*, 2018). Para a produção agrícola da soja, o inventário foi baseado em Cavalett e Ortega (2010) e RenovaCalc (MATSUURA *et al.*, 2018).

Para a fase industrial do etanol, as entradas e saídas são baseadas em Cavalett *et al.* (2012), utilizando-se como caso base a produção de etanol com uma planta anexa de açúcar, já que esse caso corresponde a 62,13% das usinas no estado de São Paulo. Os dados de GWP 100 e o Poder Calorífico Inferior utilizados neste trabalho são mostrados na Tabela 42 e na Tabela 43, respectivamente.

Tabela 42 – Dados de GWP 100 usados nesse trabalho.

<b>Item</b>	<b>Unidade</b>	<b>g CO<sub>2eq</sub></b>	<b>Base de dados</b>	<b>Descrição</b>
<i>Fertilizantes</i>				
<b>Gesso<sup>1</sup></b>	kg	<b>2,8</b>	Ecoinvent V.3.1	Gesso mineral {RoW}   operação de pedreira de gesso   Alloc Rec, U
<b>Calcário (CaCO<sub>3</sub>)<sup>1</sup></b>	kg	<b>36,8</b>	Ecoinvent V.3.1	Lima {RoW}   produção moída solta   Alloc Rec, U
<i>Nitrogênio no fertilizante</i>				
<b>Amônia (nitrogênio)<sup>1</sup></b>	kg	<b>1.976,1</b>	Ecoinvent V.3.2	Amônia líquida {RoW}   produção de amoníaco, reforma a vapor, líquido   Alloc Def, U
<b>Nitrato de amônio (nitrogênio)<sup>1</sup></b>	kg	<b>8.226,6</b>	Ecoinvent V.3.1	Nitrato de amônio, como N {RoW}   produção de nitrato de amônio   Alloc Rec, U
<b>MAP (MonoAmmonium Phosphate) – fosfato monoamônico (nitrogênio)<sup>1</sup></b>	kg	<b>3.262,5</b>	Ecoinvent V.3.1	Fertilizante nitrogênio, como N {RER}   produção de fosfato monoamônico   Alloc Rec, U
<b>Ureia (nitrogênio)<sup>1</sup></b>	kg	<b>3.211,2</b>	Ecoinvent V.3.1	Ureia, como N {RoW}   produção   Alloc Rec, U
<i>Fósforo em Fertilizante</i>				
<b>Fosfatos acidulados<sup>1</sup></b>	kg	<b>2.367,7</b>	Ecoinvent V.3.1	Fertilizante fosfato, como P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> {RoW}   produção de superfosfato simples   Alloc Rec, U
<b>MAP (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>1</sup></b>	kg	<b>1.662,3</b>	Ecoinvent V.3.1	Fertilizante fosfato, como P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> {RER}   produção de fosfato monoamônico   Alloc Rec, U
<b>Potassa em fertilizante<sup>1</sup></b>	kg	<b>455,2</b>	Ecoinvent V.3.1	Cloreto de potássio, como K <sub>2</sub> O {RoW}   produção de cloreto de potássio   Alloc Rec, U
<i>Agroquímicos</i>				
<b>Herbicidas Glifosato<sup>1</sup></b>	kg	<b>11.505,7</b>	Ecoinvent V.3.1	Glifosato {RoW}   produção   Alloc Rec, U
<b>Herbicidas 2,4-D<sup>1</sup></b>	kg	<b>5.081,7</b>	Ecoinvent V.3.1	2,4-diclorofenol {RoW}   produção   Alloc Rec, U
<b>Inseticidas<sup>1</sup></b>	kg	<b>10.742,5</b>	Ecoinvent V.3.1	Pesticida, não especificado {RoW}   produção   Alloc Rec, U

<b>Item</b>	<b>Unidade</b>	<b>g CO<sub>2</sub>eq</b>	<b>Base de dados</b>	<b>Descrição</b>
<i>Combustível – Energia</i>				
<b>Diesel<sup>1</sup></b>	kg	<b>556,1</b>	Ecoinvent V.3.1. BEN 2016	Diesel, com baixo teor de enxofre {RoW}   para mercado   Alloc Def, U
<b>Biodiesel<sup>1</sup></b>	kg	<b>986,9</b>	RenovaCalc - Típico	BEN 2016 - Tabela VIII.9 – Densidades e Poderes Caloríficos p.226
<b>Eletricidade BR Mix<sup>1</sup></b>	kWh	<b>145,8</b>	Ecoinvent V.3.1	Eletricidade, alta tensão, produção BR, na rede/BR U
<i>Outros Produtos Químicos</i>				
<b>Antibiótico<sup>1</sup></b>	kg	<b>2.150,9</b>	Ecoinvent V.3.1.	Química inorgânica {GLO}   produção   Alloc Def, U
<b>Polímero Floculante<sup>1</sup></b>	kg	<b>2.150,9</b>	Ecoinvent V.3.1.	Química inorgânica {GLO}   produção   Alloc Def, U
<b>Glicerol</b>	kg	<b>3.337,3</b>	Ecoinvent V.3.3	Glicerina {GLO}   para mercado   Alloc Def, U
<b>Hexano<sup>1</sup></b>	kg	<b>308,7</b>	Ecoinvent	Hexane {RoW}   separação por peneira molecular da nafta   Alloc Def, U
<b>Óleo lubrificante<sup>1</sup></b>	kg	<b>1.131,4</b>	Ecoinvent V.3.1.	Óleo lubrificante {RER}   produção   Alloc Def, U
<b>Ácido Fosfórico<sup>1</sup></b>	kg	<b>1.512,9</b>	Ecoinvent V.3.1.	Ácido fosfórico de grau industrial, sem água, em estado de solução a 85% {RER}   purificação do ácido fosfórico de processo úmido para grau industrial, produto em estado de solução a 85%   Alloc Def, U
<b>Cal viva<sup>1</sup></b>	kg	<b>961,7</b>	Ecoinvent V.3.1.	Cal virgem, moído, solto {RoW}   produção   Alloc Rec, U
<b>Ácido Sulfúrico<sup>1</sup></b>	kg	<b>109,4</b>	Ecoinvent V.3.1.	Ácido Sulfúrico {RoW}   produção   Alloc Def, U
<b>Zeólita<sup>1</sup></b>	kg	<b>5.010,3</b>	Ecoinvent V.3.1.	Zeólita, pó {RER}   produção   Alloc Def, U
<b>Água<sup>1</sup></b>	kg	<b>2,480E-02</b>	Ecoinvent V.3.1.	Água completamente amolecida da água decarbonizada no utilizador {GLO}   para mercado   Alloc Def, U



<b>Item</b>	<b>Unidade</b>	<b>g CO<sub>2eq</sub></b>	<b>Base de dados</b>	<b>Descrição</b>
<b>Monoetileno Glicol</b>	kg	<b>2.020,0</b>	Ecoinvent V.3.3	Etileno glicol {GLO}  para mercado   Alloc Def, U
<i>Emissões</i>				
<b>Calcário e Gesso<sup>1</sup></b>	kg	<b>440,0</b>	IPCC (2006)	
<b>Ureia<sup>1</sup></b>	kg	<b>1.560,0</b>	IPCC (2006)	
<b>Diesel queimado<sup>1</sup></b>	kg	<b>3.155,7</b>		Ecoinvent (2007) apud CTBE
<b>Biodiesel queimado<sup>1</sup></b>	kg	<b>16,5</b>	GHG protocol	
<b>Bagasse queimado<sup>1</sup></b>	kg	<b>6,2</b>	IPCC (2006)	
<b>Palha de cana queimada<sup>1</sup></b>	kg	<b>6,2</b>	IPCC (2006)	
<b>Hexano<sup>2</sup></b>	kg	<b>3.064,2</b>	Esse trabalho	Baseado na estequiometria da combustão completa
<b>Etanol hidratado<sup>1,2</sup></b>	kg	<b>12,4</b>	GHG Protocol	
<b>Etanol anidro<sup>1,2</sup></b>	kg	<b>17,5</b>	GHG Protocol	
<i>Transporte</i>				
<b>Transporte, caminhão &gt; 32t (Combustível: Diesel)</b>	tkm	<b>86,8</b>	Ecoinvent V.3.3	Transportes, caminhão > 32 toneladas, EURO 5 {RER}   Alloc Def, U
<b>Transporte, caminhão &gt; 32t (Combustível: Biodiesel)</b>	tkm	<b>37,4</b>	Esse trabalho	Baseado na substituição de 0,01917 kg de diesel por 0,02151 kg de biodiesel em Transporte, caminhão > 32 toneladas, EURO 5 {RER}

<sup>1</sup>RenovaCalc (Matsuura *et al.*, 2018)

<sup>2</sup>Incineração.

Tabela 43 – Poder Calorífico Inferior (LCV - Lower Calorific Value).

<b>Item</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>	<b>Fonte</b>
<b>Óleo de soja</b>	MJ/kg	34,04	Resolução nº 758
<b>Farelo de soja</b>	MJ/kg	15,4	Resolução nº 758
<b>Lecitina</b>	MJ/kg	31,9	Mandalawi <i>et al.</i> (2015)
<b>Casca de soja</b>	MJ/kg	15,1	Mourad e Walter (2011)
<b>Etanol anidro</b>	MJ/kg	28,26	Resolução nº 758
<b>Etanol hidratado</b>	MJ/kg	26,38	Resolução nº 758
<b>Biodiesel (B100)</b>	MJ/kg	37,68	Resolução nº 758
<b>Diesel (B0)</b>	MJ/kg	42,29	Resolução nº 758
<b>Glicerina purificada</b>	MJ/kg	16,20	Resolução nº 758

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Extração do óleo de soja

Todas as simulações no EMSO foram feitas em modo texto (.mso), contudo a Figura 41 ilustra como seria a simulação em modo gráfico (.pfd) da parte de extração de óleo de soja por etanol.

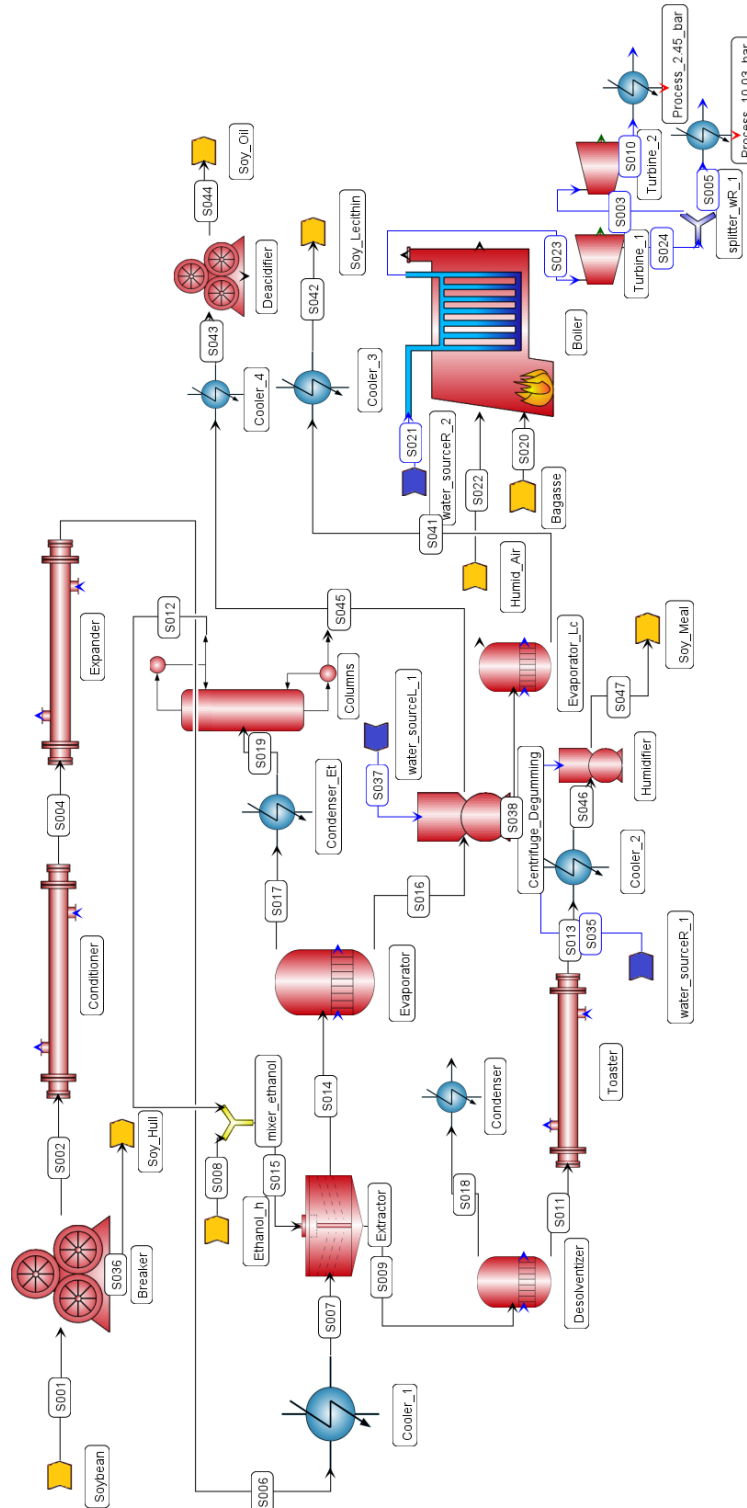


Figura 41 – Simulação da extração do óleo de soja por etanol no software EMSO.

Os principais valores obtidos na simulação dos balanços de massa e energia dos quatro cenários de extração de óleo sem produção de biodiesel estão na Tabela 44.

Tabela 44 - Valores obtidos na simulação das correntes mássicas e das trocas térmicas dos principais equipamentos.

<b>Equipamento</b>	<b>Entrada: Vazão mássica (t/h) Umidade % mássica Temperatura (°C)</b>	<b>Saída: Vazão mássica (t/h) Umidade % mássica Temperatura (°C)</b>	<b>Q (kW)</b>
<b>Quebrador</b>	Soja seca: 125,00 t/h 9,83 % 25 °C	Soja descascada: 116,67 t/h 9,62 % 25 °C  Casca: 8,33 t/h 12,71 % 25 °C	
<b>Condicionador horizontal rotativo</b>	Soja descascada: 116,67 t/h 9,62 % 25 °C	Soja descascada: 116,67 t/h 9,62 % 60 °C	1984,1 kW
<b>Expander</b>	Soja descascada: 116,67 t/h 9,62 % 60 °C	Soja descascada: 116,67 t/h 9,62 % 120 °C	3699,98 kW
<b>Extrator (hexano)</b>	Soja descascada: 116,67 t/h 9,62 % 55,67 °C  Hexano: 93,70 t/h 0 % 55,67 °C	Miscela: 75,76 t/h 0,07 % 55,67 °C  Lex: 134,61 t/h 8,30 % 55,67 °C	
<b>Extrator (etanol hidratado)</b>	Soja descascada: 116,67 t/h 9,62 % 90 °C  Etanol: 350,00 t/h 0,07 % 90 °C	Miscela: 341,06 t/h 7,97 % 90 °C  Lex: 125,61 t/h 3,94 % 90 °C	

<b>Equipamento</b>	<b>Entrada: Vazão mássica (t/h) Umidade % mássica Temperatura (°C)</b>	<b>Saída: Vazão mássica (t/h) Umidade % mássica Temperatura (°C)</b>	<b>Q (kW)</b>
<b>Extrator (etanol anidro)</b>	Soja descascada: 116,67 t/h 9,62 % 78,23 °C	Miscela: 329,85 t/h 2,71 % 78,23 °C	
	Etanol: 350,00 t/h 0,07 % 78,23 °C	Lex: 136,81 t/h 1,85 % 78,23 °C	
<b>DT (hexano)</b>	Lex: 134,61 t/h 8,30 % 55,67 °C	Farelo Hypro 91,67 t/h 12,19 % 103,67 °C	3533,67 kW
<b>DT (etanol hidratado)</b>	Lex: 125,61 t/h 3,94 % 90 °C	Farelo Hypro 91,67 t/h 12,19 % 103,67 °C	10762,12 kW
<b>DT (etanol anidro)</b>	Lex: 136,81 t/h 1,85 % 78,23 °C	Farelo Hypro 91,67 t/h 12,19 % 103,67 °C	13474,32 kW
<b>Evaporador 1 (hexano)</b>	Miscela: 75,76 t/h 67 % de hexano 55,67 °C	Miscela: 37,80 t/h 33,87 % de hexano 65 °C	3906,45 kW
<b>Evaporador 2 (hexano)</b>	Miscela: 37,80 t/h 33,87 % de hexano 65 °C	Miscela: 25,99 t/h 3,81 % de hexano 119 °C	2156,43 kW
<b>Stripper (hexano)</b>	Miscela: 25,99 t/h 3,81 % de hexano 119 °C	Miscela: 25,00 t/h 0% de hexano 113,58 °C	262,232 kW

<b>Equipamento</b>	<b>Entrada: Vazão mássica (t/h) Umidade % mássica Temperatura (°C)</b>	<b>Saída: Vazão mássica (t/h) Umidade % mássica Temperatura (°C)</b>	<b>Q (kW)</b>
<b>Evaporador (etanol hidratado)</b>	Miscela: 341,06 t/h 7,97 % 90 °C	Miscela: 25,00 t/h 0% de etanol 80 °C  Etanol: 316,06 t/h 8,60 % 80 °C	78528,4 kW
<b>Evaporador (etanol anidro)</b>	Miscela: 329,85 t/h 2,71 % 60 °C	Miscela: 25,00 t/h 0% de etanol 80 °C  Etanol: 304,85 t/h 2,93 % 80 °C	78255,3 kW
<b>Condensador (etanol hidratado)</b>	Etanol: 316,06 t/h 8,60 % 80 °C	Etanol: 316,06 t/h 8,60 % 20 °C	104140 kW
<b>Condensador (etanol anidro)</b>	Etanol: 304,85 t/h 2,93 % 80 °C	Etanol: 304,85 t/h 2,93 % 20 °C	92915,6 kW
<b>Centrífuga (hexano)</b>	Óleo Bruto: 25,00 t/h 0,02% 80 °C  Água: 0,344 t/h 100% 80 °C	Óleo Degomado: 24,55 t/h 0% 80 °C  Lecitina úmida: 0,788 t/h 50% 80 °C	

<b>Equipamento</b>	<b>Entrada: Vazão mássica (t/h) Umidade % mássica Temperatura (°C)</b>	<b>Saída: Vazão mássica (t/h) Umidade % mássica Temperatura (°C)</b>	<b>Q (kW)</b>
<b>Centrífuga (etanol)</b>	Óleo Bruto: 25,00 t/h 0,02% 80 °C	Óleo Degomado: 23,55 t/h 0% 80 °C	
	Água: 1,18 t/h 100% 80 °C	Lecitina úmida: 2,63 t/h 50% 80 °C	
<b>Deacidificador</b>	Óleo Degomado: 24,556 t/h 0% 80 °C	Óleo refinado: 24,273 t/h 0% 25 °C	
<b>Secador de lecitina (hexano)</b>	Lecitina úmida: 0,788 t/h 50% 80 °C	Lecitina: 0,397 t/h 0,9% 90 °C	133,59 kW
<b>Secador de lecitina (etanol)</b>	Lecitina úmida: 2,63 t/h 50% 80 °C	Lecitina: 1,328 t/h 0,9% 90 °C	519,36 kW
<b>Sistema de recuperação do etanol hidratado</b>	Etanol: 316,10 t/h 8,60 % 20 °C	Etanol: 307,29 t/h 5,98 % 20 °C	Evaporador: 223,178 MW Condensador: 222,078 MW
<b>Sistema de recuperação do etanol anidro - glicerol</b>	Etanol: 304,85 t/h 2,93 % 20 °C	Etanol: 296,05 t/h 0,07 % 20 °C	Evaporador: 130,866 MW Condensador: 91,034 MW
<b>Sistema de recuperação do etanol anidro - MEG</b>	Etanol: 304,85 t/h 2,93 % 20 °C	Etanol: 296,16 t/h 0,07 % 20 °C	Evaporador: 170,219 MW Condensador: 112,211 MW

Com base na Tabela 44 e demais valores requeridos pelo processo, chega-se nos valores totais requeridos pelas utilidades quentes e frias em cada uma das quatro configurações, podendo ser visto na Tabela 45.

Tabela 45 – Requerimentos energéticos para as utilidades quentes e frias para as diferentes configurações da planta industrial.

	<b>Requerimento da utilidade quente (MW)</b>	<b>Requerimento da utilidade fria (MW)</b>
<b>Hexano</b>	19,042	12,923
<b>Etanol hidratado</b>	318,343	320,827
<b>Etanol anidro – glicerol</b>	225,305	183,320
<b>Etanol anidro - MEG</b>	264,658	204,496

#### 4.1.1 Análise econômica

Assim, com base nos dados da Tabela 44 e da Tabela 45, como também nos dados econômicos levantados na Tabela 36 a Tabela 41, chega-se finalmente no valor presente líquido (VPL) das quatro plantas de extração de óleo de soja, ilustrada pela Tabela 46.

Tabela 46 – Valor presente obtido para os quatro cenários de extração de óleo de soja analisados.

<b>Solvente</b>	<b>CAPEX (milhões de US\$)</b>	<b>Faturamento (US\$/t de Soja processada)</b>	<b>OPEX (US\$/t de Soja processada)</b>	<b>Bagaço de cana de açúcar (t/h)</b>	<b>Vapor de 65 bar produzido (t/h)</b>	<b>Energia Gerada (MWh)</b>	<b>VPL (milhões de US\$)</b>
<b>Hexano (S1)</b>	112,125	649,1908	522,778	14,870	27,722	3,48	469,190
<b>Etanol hidratado (S2)</b>	251,852	698,473	553,98	258,010	481,084	73,46	421,326
<b>Etanol anidro– glicerol (S3)</b>	207,032	676,232	542,471	170,554	318,012	34,65	413,533
<b>Etanol anidro – MEG (S4)</b>	233,336	679,627	546,153	200,261	373,405	40,60	388,578

O custo fixo obtido para o óleo de soja usando hexano ( $\text{US\$ } 112 \times 10^6$ ) foi consistente com os dados de Erickson (1995) e de Cheng *et al.* (2017). Segundo Erickson (1995), uma planta norte-americana de 1995 com capacidade de 3.000 t/dia (a mesma capacidade desta simulação), produzindo óleo de soja refinado, teve um custo de capital de  $\text{US\$ } 87,3 \times 10^6$ . Utilizando o Índice de Custo da Planta de Engenharia Química (CEPCI), essa mesma planta teria atualmente um custo de capital em torno de  $\text{US\$ } 134,5 \times 10^6$ .



Segundo Cheng *et al.* (2017), uma planta com capacidade de processamento de 961,42 milhões de toneladas por ano custaria US\$ 127,707 milhões em 2015, sem considerar os custos de refino. Atualizando este valor para a capacidade utilizada neste trabalho, para o ano de 2017 e para o território brasileiro, o valor aumentaria para US\$ 144,7 milhões. Cheng *et al.* (2017) apresentou um custo mais elevado, principalmente devido ao uso de um multiplicador de custo direto da planta de 2,43, comparado ao valor de 1,87 considerado neste trabalho.

Pela Tabela 46, verifica-se que entre os solventes estudados o hexano possui maior VPL. Esse fato se deve principalmente ao custo de recuperação de solvente. A maior relação de solvente-soja processada para o solvente etanol acarreta em um maior custo de recuperação de solvente. O melhor VPL entre os estudos de caso de etanol foi para o etanol anidro, que apresentou um VPL 10,2% menor do que o VPL do hexano. O etanol hidratado se destacou devido a sua maior produção de energia elétrica, o que acabou aumentando seu VPL, mesmo apresentando maiores valores de OPEX e CAPEX. Uma análise mais detalhada do OPEX do faturamento está na Figura 42 .

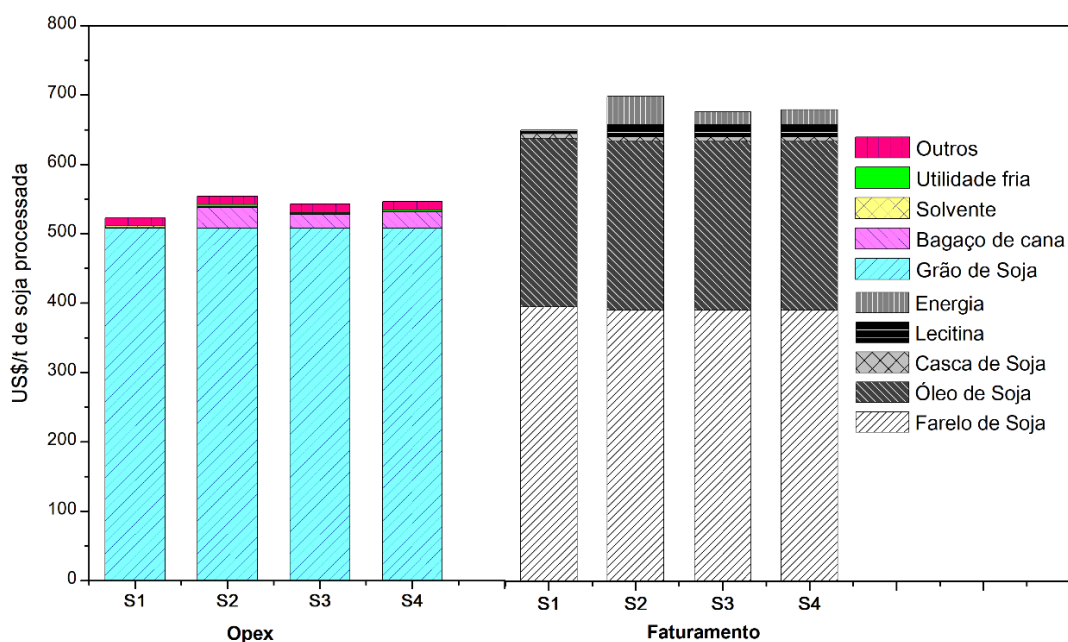


Figura 42 – OPEX e Faturamento Estimado para os quatro cenários analisados.

Pela Figura 42, observa-se o faturamento excede o custo operacional em todos os casos, sendo que o grão de soja é a matéria prima que possui maior impacto no OPEX. O custo do bagaço impacta principalmente os casos S2-S4, que demandam mais vapor para

a recuperação do etanol. Contudo, a venda da energia excedente ajuda a compensar o custo do bagaço.

Como alguns preços de matérias-primas e produtos são muito variáveis, uma análise de sensibilidade foi realizada para verificar a influência do preço do bagaço e da venda de energia no VPL, como pode ser visto na Figura 43.

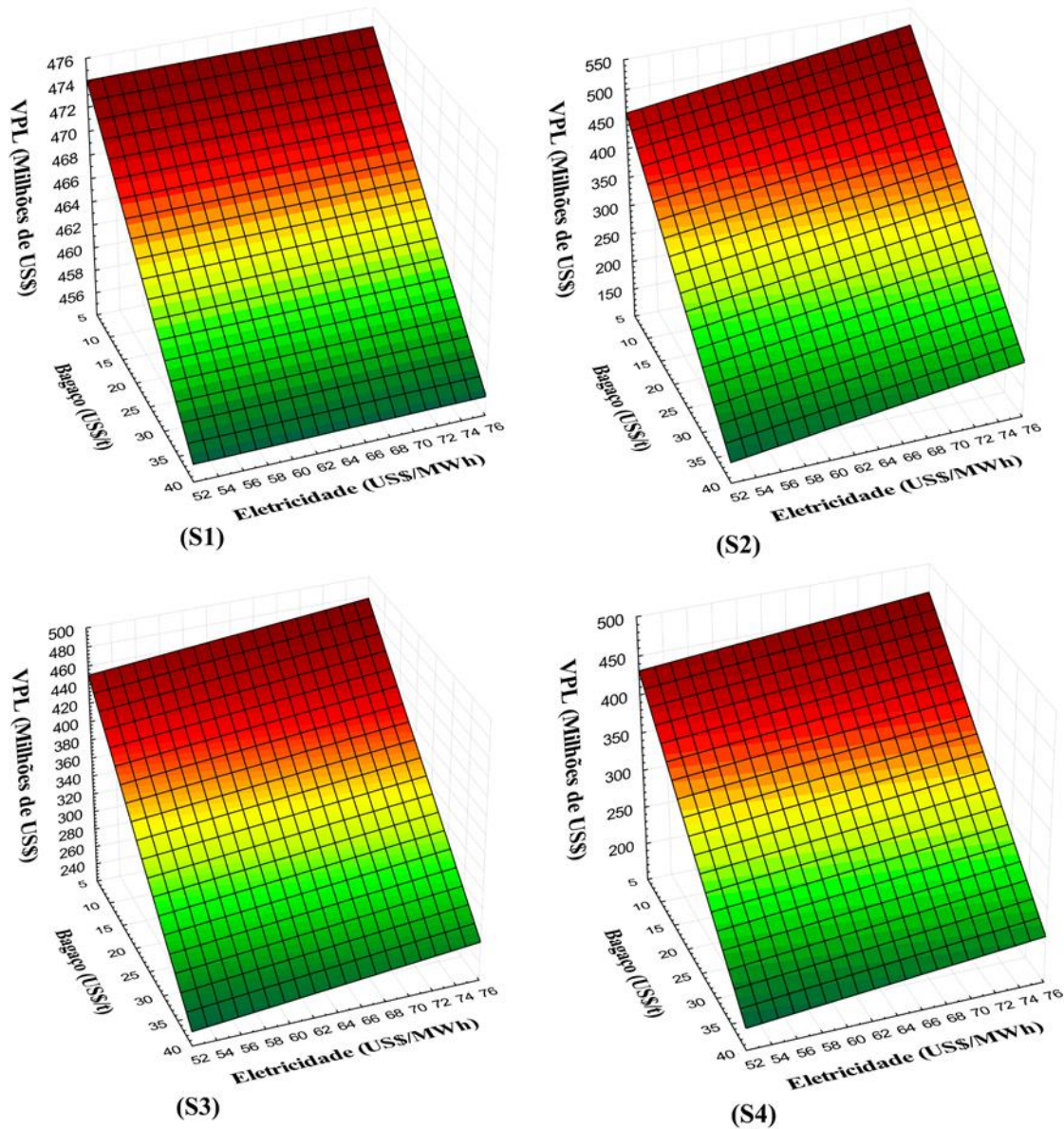


Figura 43 – Análise de sensibilidade para o NPV em função do custo de compra do bagaço e do valor de venda da eletricidade.

Os resultados apresentados na Figura 43 mostram uma dependência linear do VPL em relação a esses preços. Isso era esperado, uma vez que os derivativos da equação VPL com relação a esses preços são proporcionais ao insumo de bagaço e ao total de energia elétrica vendida, respectivamente. Deve-se notar que o NPV foi mais sensível em relação

ao preço do bagaço porque o fluxo de massa desse insumo é aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que a energia elétrica fornecida à rede.

#### 4.1.2 Análise ambiental

Como os resultados da Análise de Ciclo de vida envolvem os impactos ambientais desde o berço de todas as matérias primas utilizadas, os resultados estão apresentados de acordo com a etapa de produção: produção de cana-de-açúcar, produção de etanol, produção de soja e extração de óleo de soja.

Tabela 47 – Análise de Ciclo de Vida dos gases de efeito estufa para a produção de cana de açúcar (por tonelada de cana de açúcar).

Descrição	Unid	Cana de Açúcar com Diesel no maquinário agrícola		Cana de Açúcar com Biodiesel no maquinário agrícola	
		Qde.	gCO <sub>2</sub> eq.	Qde.	gCO <sub>2</sub> eq.
<b>Entradas</b>					
<b>-Fertilizantes</b>					
Calcário (CaCO <sub>3</sub> )	kg	5,183 <sup>a</sup>	190,919	5,183 <sup>a</sup>	190,919
Gesso	kg	2,790 <sup>b</sup>	7,893	2,790 <sup>b</sup>	7,893
<b>Nitrogênio no fertilizante</b>					
Amônia	kg	0,109 <sup>a</sup>	214,957	0,109 <sup>a</sup>	214,957
Ureia	kg	1,146 <sup>c</sup>	3.680,426	1,146 <sup>c</sup>	3.680,426
Nitrato de Amônia	kg	0,287 <sup>a</sup>	2.365,058	0,287 <sup>a</sup>	2.365,058
MAP	kg	0,008 <sup>a</sup>	25,350	0,008 <sup>a</sup>	25,350
<b>-Fósforo no fertilizante (P2O5)</b>					
Fosfatos acidulados	kg	0,227 <sup>a</sup>	536,487	0,227 <sup>a</sup>	536,487
MAP	kg	0,022 <sup>a</sup>	37,252	0,022 <sup>a</sup>	37,252
Potássio no fertilizante	kg	0,980 <sup>a</sup>	446.104	0,980 <sup>a</sup>	446.104
Vinhaça	l	570,00 <sup>a</sup>	0,000	570,00 <sup>a</sup>	0,000
Torta de Filtro	kg	31,00 <sup>a</sup>	0,000	31,00 <sup>a</sup>	0,000
Cinzas	kg	14,00 <sup>a</sup>	0,000	14,00 <sup>a</sup>	0,000
Palha não queimada	kg	70,00 <sup>d</sup>	0,000	70,00 <sup>d</sup>	0,000
<b>-Agro-Químicos</b>					
Herbicidas	kg	1,663E-02 <sup>b</sup>	177,328	1,663E-02 <sup>b</sup>	177,328
Inseticidas	kg	7,257E-04 <sup>b</sup>	7,796	7,257E-04 <sup>b</sup>	7,796
<b>-Consumo de Combustível</b>					
Diesel B0	kg	2,440 <sup>a</sup>	1.358,094		
Biodiesel (B100)	kg	0,220 <sup>a,e</sup>	217,116	2,959 <sup>f</sup>	2.919,739

Descrição	Unid.	Cana de Açúcar com Diesel no maquinário agrícola		Cana de Açúcar com Biodiesel no maquinário agrícola	
		Qde.	gCO <sub>2</sub> eq.	Qde.	gCO <sub>2</sub> eq.
<b>Emissão</b>					
N <sub>2</sub> O – Fertilizantes Sintéticos	kg	0,032	8.553,266	0,032	8.553,266
N <sub>2</sub> O – Fertilizantes Orgânicos Minerais	kg	0,020	5.361,288	0,020	5.361,288
N <sub>2</sub> O – Resíduos Agrícolas	kg	0,013	3.402,381	0,013	3.402,381
CO <sub>2</sub> eq – Calcário e Gesso	kg	2,471	2.470,563	2,471	2.470,563
CO <sub>2</sub> eq – Uréia	kg	1,788	1.788,267	1,788	1.788,267
CO <sub>2</sub> eq – Queima Diesel	kg	7,700	7.699,908	0,000	0,000
CO <sub>2</sub> eq – Queima Biodiesel	kg	0,004	3,630	0,049	48,816
<b>Total Fase Agrícola</b>	gCO <sub>2</sub> eq/ t		38.544,1		32.233,9
<b>Cana de Açúcar com a fase de transporte</b>					
<b>Distância</b>	km	32,3	2.803,64	207,32	1.208,02 <sup>f</sup>
<b>Cana de Açúcar Transportada</b>	kg	1,000	41.347,7	1,000	33.441,9

Fontes:

<sup>a</sup>Seabra e Macedo (2011)

<sup>b</sup>RenovaCalc (Matsuura, *et al.*, 2018)

<sup>c</sup>Cavalett *et al.* (2012a)

<sup>d</sup>50% da palha permanece no campo - 140kg palha/t de cana de açúcar (Hassuani *et al.*, 2005)

<sup>e</sup> calculado baseado em 8% de biodiesel no diesel

<sup>f</sup> calculado baseado no total de energia no diesel

Pela Tabela 47, verifica-se que o uso de diesel no maquinário agrícola emite 41,35 g CO<sub>2eq</sub>/kg de cana de açúcar, enquanto o biodiesel emite 33,44 g CO<sub>2eq</sub>/kg de cana de açúcar, o que representa 19,13% menos emissões de CO<sub>2</sub> equivalente.

A Tabela 48 apresenta a análise de ciclo de vida do etanol dos gases de efeito estufa para a produção de etanol, considerando-se uma planta anexa de açúcar.

Tabela 48 – Análise de ciclo de vida dos gases de efeito estufa para a produção de etanol (por tonelada de cana de açúcar).

Descrição	Unid.	Destilaria com planta anexa de açúcar e cogeração de energia (diesel na fase agrícola e no transporte)		Destilaria com planta anexa de açúcar e cogeração de energia (biodiesel na fase agrícola e no transporte)	
		Qde.	g CO <sub>2</sub> eq	Qde	g CO <sub>2</sub> eq
<i>Entradas</i>					
<b>Cana de Açúcar</b>	t	1,00	41.347,7	1,00	33.441,9
<b>Água</b>	t	1,50 <sup>b</sup>	13,20	1,50 <sup>b</sup>	13,20
<b>Ácido Fosfórico</b>	kg	0,18 <sup>b</sup>	267,03	0,18 <sup>b</sup>	267,03
<b>Floculantes</b>	kg	0,00 <sup>b</sup>	5,50	0,00 <sup>b</sup>	5,50
<b>Antibiótico</b>	kg	0,00 <sup>b</sup>	0,64	0,00 <sup>b</sup>	0,64
<b>Palha</b>	kg (base seca)	70,00 <sup>c</sup>	0,00	70,00 <sup>c</sup>	0,00
<b>Bagaço</b>	kg (base seca)	138,00 <sup>b</sup>	0,00	138,00 <sup>b</sup>	0,00
<b>Cal (CaO)</b>	kg	1,01 <sup>a</sup>	971,35	1,01 <sup>a</sup>	971,35
<b>Ácido Sulfúrico</b>	g	358,00 <sup>a</sup>	39,15	358,00 <sup>a</sup>	39,15
<b>Óleo Lubrificante</b>	kg	0,01 <sup>a</sup>	15,16	0,01 <sup>a</sup>	15,16
<b>Zeólitas</b>	g	16,40 <sup>a</sup>	82,17	16,40 <sup>a</sup>	82,17
<i>Emissions to air</i>					
<b>CO<sub>2</sub> eq da fermentação</b>	kg	41,40 <sup>b</sup>	0,00	41,40 <sup>b</sup>	0,00
<b>CO<sub>2</sub> eq da queima do bagaço</b>	kg	138,00 <sup>b</sup>	858,64	138,00 <sup>b</sup>	858,64
<b>CO<sub>2</sub> eq da queima da palha</b>	kg	70,00 <sup>b</sup>	435,54	70,00 <sup>b</sup>	435,54
<b>Total de emissões</b>	g CO <sub>2</sub> / t cana de açúcar		44.036,08		36.130,28

Fontes:

<sup>a</sup>Cavalett *et al.* (2012b)

<sup>b</sup>RenovaCalc (Matsuura, *et al.*, 2018)

<sup>c</sup>50% da palha permanece no campo - 140kg de palha / tonelada de cana (Hassuani *et al.*, 2005).

Depois do cálculo total do GWP para a produção de etanol, é necessário realizar a alocação energética dado que há produção de mais produtos e subprodutos. A Tabela 49 mostra o resultado dessa alocação energética.

Tabela 49 – Alocação energética dos produtos e co-produtos de destilarias com planta anexa de açúcar (por tonelada de cana de açúcar).

Descrição	Unidade	Destilaria com planta anexa de açúcar e cogeração de energia (diesel na fase agrícola e no transporte)		Destilaria com planta anexa de açúcar e cogeração de energia (biodiesel na fase agrícola e no transporte)	
		Qde.	g CO <sub>2</sub> eq	Qde.	g CO <sub>2</sub> eq
<b>Saídas – Alocação energética</b>					
<b>Etanol Anidro</b>	kg	40,40	19.182,58	40,40	15.738,73
<b>Açúcar</b>	kg	50,90	13.845,36	50,90	11.359,71
<b>Eletricidade</b>	kWh	182,00	11.008,13	182,00	9.031,84
<b>Vinhaça</b>	kg	558,00		558,00	
<b>Torta Filtro</b>	kg	10,30		10,30	
<b>Cinzas</b>	kg	8,90		8,90	
<b>Transporte</b>					
<b>Distância Rodoviária</b>	km	50,00 <sup>a</sup>	175,34	50,00	75,55 <sup>b</sup>
<b>Etanol com a fase de transporte</b>					
<b>Etanol anidro transportado</b>	kg	40,40	19.357,92	40,40	15.814,28

Fontes:

<sup>a</sup>Considerando planta de óleo de soja a 50 km da planta de etanol.

<sup>b</sup>Considerando a substituição do diesel pelo biodiesel em um carro tanque >32t para transporte rodoviário (1tkm de transporte utiliza 0,01917 kg de diesel, Ecoinvent v.3.3).

A Tabela 50 mostra os resultados do GWP calculado para a produção de etanol, considerando-se o caso de uma destilaria com planta anexa de açúcar.

Tabela 50 – Resultado da análise de ciclo de vida do etanol para uma destilaria com planta anexa de açúcar.

Descrição	Unid.	Destilaria com planta anexa de açúcar e cogeração de energia (diesel na fase agrícola e no transporte)	Destilaria com planta anexa de açúcar e cogeração de energia (biodiesel na fase agrícola e no transporte)
		<b>Etanol anidro transportado</b>	gCO <sub>2</sub> eq/kg
	gCO <sub>2</sub> eq/MJ	16,95	13,85

Conforme mostra a Tabela 50, a planta que produz açúcar, etanol e bioeletricidade emite cerca de 479, 16 gCO<sub>2eq</sub>/kg de etanol (ou 16,95 gCO<sub>2eq</sub>/MJ) utilizando-se diesel no

maquinário agrícola e 391,44 gCO<sub>2eq</sub>/kg de etanol (13.85 gCO<sub>2eq</sub>/MJ) utilizando-se biodiesel. Na Tabela 51 é apresentada a análise de ciclo de vida para o plantio da soja.

Tabela 51 – Análise de ciclo de vida dos gases do efeito estufa para o plantio de soja (por tonelada de grão de soja)

Descrição	Unid.	Soja (diesel no maquinário agrícola e no transporte)		Soja (biodiesel no maquinário agrícola e no transporte)	
		Qde	gCO <sub>2eq</sub>	Qde	gCO <sub>2eq</sub>
<b>Entradas</b>					
Sementes	kg	24,38 <sup>a</sup>	43.945,87	24,38 <sup>a</sup>	43.945,87
<b>-Fertilizantes e Agroquímicos</b>					
Calcários	kg	132,51 <sup>a</sup>	4.881,05	132,51 <sup>a</sup>	4.881,05
Inseticidas	kg	0,67 <sup>b</sup>	7.247,24	0,67 <sup>b</sup>	7.247,24
Herbicidas	kg	0,94 <sup>b</sup>	10.365,68	0,94 <sup>b</sup>	10.365,68
2,4-D	kg	0,07 <sup>b</sup>	355,72	0,07 <sup>b</sup>	355,72
Glifosato	kg	0,87 <sup>b</sup>	10.009,96	0,87 <sup>b</sup>	10.009,96
Nitrogênio no fertilizante	kg	0,00	0,00	0,00	0,00
Fósforo no fertilizante	kg	11,94 <sup>a</sup>	28.278,02	11,94 <sup>a</sup>	28.278,02
Potássio no fertilizante	kg	23,11 <sup>a</sup>	10.519,64	23,11 <sup>a</sup>	10.519,64
<b>- Combustível e Consumo de Eletricidade</b>					
Diesel	kg	19,29 <sup>a</sup>		21,46	
Diesel B0	kg	17,75	9.870,68	0,00	0,0
Biodiesel (B100)	kg	1,54	1.523,24	21,46	21.183,72
Eletricidade	kwh	11,97 <sup>a</sup>	1.745,94	11,97 <sup>a</sup>	1.745,94
<b>Emissão</b>					
N <sub>2</sub> O – Resíduos Agrícolas	kg	0,18 <sup>b</sup>	48.178,82	0,18 <sup>b</sup>	48.178,82
CO <sub>2</sub> – Calcário	kg	63,16 <sup>b</sup>	63.160,00	63,16	63.160,00
CO <sub>2</sub> eq - Diesel	kg	55,47 <sup>b</sup>	55.474,71		0,00
CO <sub>2</sub> eq - Biodiesel burn	kg	0,03 <sup>b</sup>	26,49	0,35	350,00
Transporte	km	255,23 <sup>c</sup>	22.153,96	255,23	9.545,60
<b>Produtos com a fase de Transporte</b>					
Soja transportada	kg	1.000,00	307.371,35	1.000,00	249.401,58

Fontes:

<sup>a</sup>Cavallet and Ortega (2010)

<sup>b</sup>RenovaCalc (2018)

<sup>c</sup>baseada na distância das regiões de produção de soja no estado de São Paulo e o centroide dos produtos de biodiesel do estado de São Paulo

A Tabela 51 mostra uma redução de 19% das emissões dos gases do efeito estufa em razão da substituição do diesel por biodiesel na produção de soja. Além disso, é evidente a participação das emissões dos agroquímicos e fertilizantes na produção de soja, correspondendo a 56,16% e 69,22% das emissões no caso com diesel e no caso com biodiesel, respectivamente.

A análise ambiental foi baseada na relação de kg de óleo de soja produzida, com isso, a Tabela 52 apresenta o inventário de entrada e saída das quatro configurações analisadas.

Tabela 52 – Inventário da extração de óleo de soja para cada cenário de recuperação de solvente (por kg de óleo de soja produzido).

<b>Descrição</b>	<b>Unid.</b>	<b>Hexano (S1)</b>	<b>Etanol hidratado (S2)</b>	<b>Etanol anidro com Glicerol (S3)</b>	<b>Etanol anidro com MEG (S4)</b>
<b><i>Entradas</i></b>					
Grão de Soja	kg	5,150	5,150	5,150	5,150
Etanol (reposição)	kg		0,0063	0,0071	0,0061
Hexano (reposição)	kg	0,0051			
MEG (reposição)	kg				5,291e-4
Glicerol (reposição)	kg			1,401e-5	
Bagaço de cana de açúcar	kg (base seca)	0,306	5,315	3,513	4,125
Água de resfriamento (reposição)	kg	1,39	29,450	16,654	18,682
<b><i>Saídas</i></b>					
Óleo de Soja	kg	1,000	1,000	1,000	1,000
Farelo	kg	3,776	3,737	3,737	3,737
Lecitina	kg	0,016	0,056	0,056	0,056
Casca de Soja	kg	0,343	0,343	0,343	0,343
Eletricidade a ser vendida	MJ	0,021	10,895	4,643	5,527
- Eletricidade produzida	MJ	0,516	10,400	5,138	6,022

Baseado nesse inventário, é apresentada na Tabela 53 a análise de ciclo de vida considerando-se os gases do efeito estufa para os cenários utilizando-se diesel (S1-S4) e biodiesel (S1B-S4B)



Tabela 53 – Análise de Ciclo de Vida dos gases do efeito estufa para a extração do óleo de soja (por kg de óleo de soja produzido)

Descrição	Unid.	Hexano (S1)	Hexano (S1-B) <sup>1</sup>	Etanol hidratado (S2)	Ethanol hidratado (S2-B) <sup>1</sup>	Etanol anidro glicerol (S3)	Etanol anidro glicerol (S3-B) <sup>1</sup>	Etanol anidro MEG (S4)	Etanol anidro MEG (S4-B) <sup>1</sup>
<b>Entradas</b>									
Grão de soja	gCO <sub>2</sub> eq	1.582,96	1.284,42	1.582,96	1.284,42	1.582,96	1.284,42	1.582,96	1.284,42
Etanol (reposição <sup>2</sup> )	gCO <sub>2</sub> eq			3,03	3,03	3,39	3,39	2,94	2,94
Hexano (reposição <sup>2</sup> )	gCO <sub>2</sub> eq	1,57	1,57						
MEG (reposição <sup>2</sup> )	gCO <sub>2</sub> eq							1,07	1,07
Glicerol (reposição <sup>2</sup> )	gCO <sub>2</sub> eq					0,00	0,00		
Bagaço	gCO <sub>2</sub> eq	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Água de resfriamento (reposição <sup>2</sup> )	gCO <sub>2</sub> eq	0,03	0,03	0,73	0,73	0,41	0,41	0,46	0,46
<b>Emissão</b>									
Hexano <sup>3,4</sup>	gCO <sub>2</sub> eq	15,63	15,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Etanol <sup>3</sup>	gCO <sub>2</sub> eq	0,00	0,00	0,11	0,11	0,09	0,09	0,08	0,08
CO <sub>2</sub> eq da queima do bagaço	gCO <sub>2</sub> eq	1,90	1,90	32,95	32,95	21,78	21,78	25,58	25,58
<b>Total</b>	gCO <sub>2</sub> eq	1.602,09	1.303,54	1.619,78	1.320,64	1.608,64	1.309,47	1.613,08	1.314,00
<b>Saídas</b>									
<b>Alocação Energética</b>									
Óleo de Soja	gCO <sub>2</sub> eq/kg	556,94	453,16	503,74	410,71	530,58	431,90	527,45	429,65
Farelo	gCO <sub>2</sub> eq/kg	251,97	205,01	227,90	185,81	240,04	195,40	238,62	194,38
Lecitina	gCO <sub>2</sub> eq/kg	521,93	424,67	472,07	384,89	497,22	404,75	494,29	402,4
Casca de soja	gCO <sub>2</sub> eq/kg	247,06	201,02	223,46	182,19	235,436	191,59	233,97	190,9
Energia a ser vendida	gCO <sub>2</sub> eq/MJ	16,36	13,31	14,80	12,07	15,59	12,69	15,49	12,62

<sup>1</sup>utilizando 100% biodiesel no maquinário agrícola e no transporte

<sup>2</sup>carga inicial de solvente na partida da planta não tem impacto significativo

<sup>3</sup>emissões são baseadas na incineração

<sup>4</sup>GWP calculado baseado nas relações estequiométricas convertendo-se para CO<sub>2</sub>

A Tabela 53 mostra que as emissões globais no processo de hexano são ligeiramente inferiores quando comparadas com os outros cenários. No entanto, a pegada de carbono do óleo de soja por hexano é a mais alta, porque menos eletricidade é disponibilizada para a rede quando o hexano é o solvente. O cenário que produz o óleo vegetal com a menor pegada de carbono é o caso do etanol hidratado utilizando biodiesel (S2-B), com 410,71 gCO<sub>2</sub>eq / kg de óleo de soja. É possível visualizar a contribuição de cada fator de impacto no índice de emissão de GWP do óleo de soja na Figura 44.

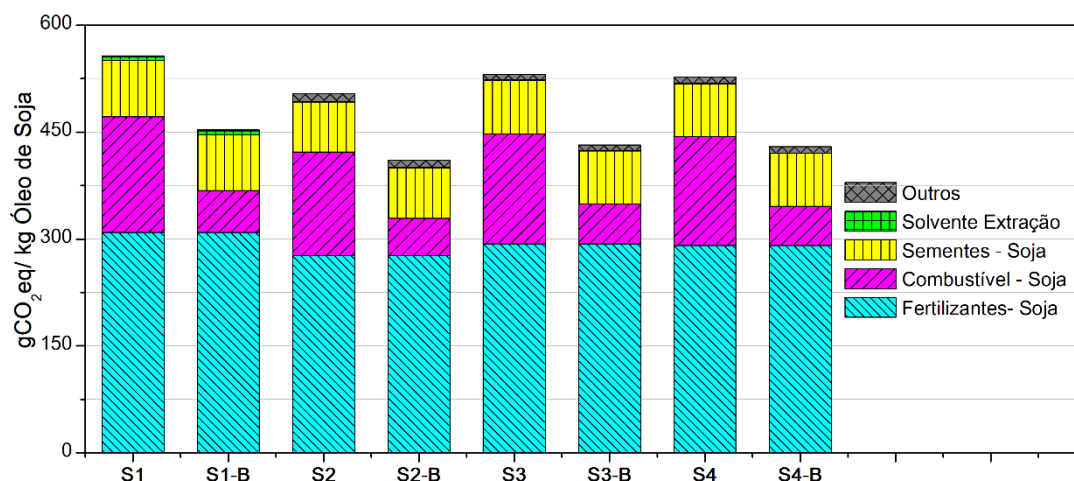


Figura 44 – Fatores de Impacto nas emissões de gases de efeito estufa para cada cenário estudado.

A Figura 44 indica que os fertilizantes, seguidos pelas sementes e o combustível para máquinas, têm as principais contribuições para as emissões de GWP - ou seja, o estágio agrícola é responsável pela maioria das emissões. A alocação das emissões para a produção de bioeletricidade explica por que a pegada de carbono do óleo de soja está entre 4,7% (S3) e 26,3% menor (S2-B) quando comparado a S1. Assim, é justo dizer que o óleo de soja produzido com etanol é mais ecológico do que o uso de hexano como solvente.

## 4.2 Biodiesel

### 4.2.1 Transesterificação por catálise básica

Foram analisados dois cenários, o primeiro cenário envolve a extração do óleo com hexano e sua transesterificação para a produção de biodiesel por metanol (Configuração 1), enquanto no segundo cenário a extração é feita por etanol anidro recuperado por glicerol e sua transesterificação para a produção de biodiesel por etanol anidro (Configuração 2). A Tabela 54 ilustra o custo fixo de cada setor da planta industrial e o VPL obtido.

Tabela 54 – Custos fixos e VPL (Milhões de US\$).

	<b>Configuração 1</b>	<b>Configuração 2</b>
<b>Planta de extração</b>	80,306	80,306
<b>Planta de recuperação do solvente</b>	8,648	29,811
<b>Planta de Biodiesel</b>	22,871	23,525
<b>Caldeira de alta pressão</b>	23,923	97,841
<b>VPL</b>	882,834	844,435

A Tabela 55 ilustra a demanda das matérias-primas requeridas, seus impactos no custo operacional e o OPEX final. Já a Tabela 56 ilustra os produtos produzidos, o peso no ganho e o ganho total por tonelada de soja processada.

Tabela 55 – Matérias primas requeridas, a % dessas no custo operacional e OPEX.

	<b>Configuração 1</b>	<b>Configuração 2</b>
<b>Soja (t/h)</b>	125 (93,97%)	125 (88,65%)
<b>Bagaço (t/h)</b>	15,73 (0,34%)	172,91 (3,52%)
<b>Resfriamento (MWh)</b>	14,28 (0,03%)	109,74 (0,23%)
<b>NaOH (t/h)</b>	0,24 (0,08%)	0,24 (0,08%)
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (t/h)</b>	0,59 (0,97%)	0,59 (0,91%)
<b>Hexano (t/h)</b>	0,12 (0,29%)	-
<b>Metanol (t/h)</b>	2,67 (1,98%)	-
<b>Etanol (t/h)</b>	-	4,02 (4,37%)
<b>OPEX (US\$/t de soja)</b>	540,31	572,71

Tabela 56 – Produtos produzidos, a % desses no ganho da indústria e o ganho da venda desses produtos.

	<b>Configuração 1</b>	<b>Configuração 2</b>
<b>Farelo (t/h)</b>	91,67 (51,65%)	90,70 (48,38%)
<b>Biodiesel (t/h)</b>	24,38 (45,01%)	25,56 (44,66%)
<b>Glicerol (t/h)</b>	2,56 (1,76%)	2,56 (1,67%)
<b>Casca (t/h)</b>	8,33 (0,90%)	8,33 (0,85%)
<b>Lecitina (t/h)</b>	0,40 (0,68%)	1,36 (2,21%)
<b>Eletricidade (MWh)</b>	0	31,43 (2,23%)
<b>Ganho Bruto (US\$/t de soja)</b>	764,42	807,47

Não houve venda de energia elétrica na configuração 1 pois toda a energia produzida foi consumida na própria planta. O valor do VPL da planta tradicional de produção de biodiesel (Configuração 1) apresentou um VPL apenas 4,35% superior a planta que utiliza um componente renovável em todas as suas etapas. Devido às imprecisões nas estimativas de custos, essa diferença pode ser considerada até nula. Com isso, uma planta de produção de biodiesel usando etanol na extração e na reação de transesterificação apresenta o mesmo potencial econômico que as plantas tradicionais de extração e produção de biodiesel. A Figura 45 ilustra a ACV desses dois cenários.

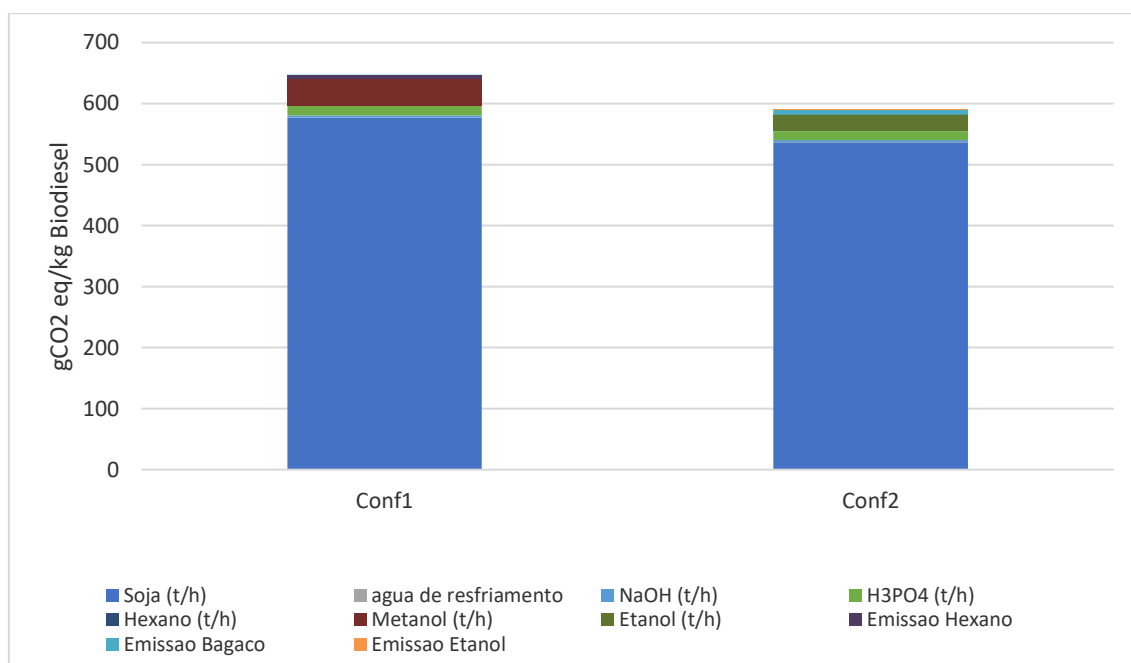


Figura 45 – Análise de ciclo de vida das duas configurações em função gCO2eq/kg de biodiesel.

Pode-se observar na Figura 45 que a configuração 2 apresenta uma emissão de GWP de 9,82% menor frente a configuração 1. Com esses dados é possível fazer uma estimativa da produção de CBIOs em cada um desses cenários. Sabendo que o combustível base é o diesel com uma intensidade de emissão de 86 gCO<sub>2eq</sub>/MJ, e que a capacidade calorífica inferior do biodiesel é de 37,68 MJ/kg, construiu-se a Tabela 57.

Tabela 57 – CBIOs produzido por hora em cada uma das configurações.

	<b>gCO<sub>2eq</sub>/kg de biodiesel</b>	<b>gCO<sub>2eq</sub>/MJ</b>	<b>Nota de Eficiência</b>	<b>Biodiesel produzido (MJ/h)</b>	<b>CBIOs/h</b>
<b>Configuração 1</b>	647,9874	17,1971	68,8029	918.638,4	63,205
<b>Configuração 2</b>	590,0492	15,6595	70,3405	963.100,8	67,745

Com os valores conhecidos de CBIOs gerados em cada uma das configurações, conforme a Tabela 57, pode-se fazer uma análise de quanto o preço do CBIO pode impactar no VPL e a sua porcentagem sobre o lucro obtido, como pode ser visto na Tabela 58.

Tabela 58 – Impacto do valor do CBIO no VPL de cada uma das configurações.

<b>Preço do CBIO (US\$)</b>	<b>VPL da Configuração 1 em Milhões de US\$ (% do CBIO sobre o lucro total)</b>	<b>VPL da Configuração 2 em Milhões de US\$ (% do CBIO sobre o lucro total)</b>
<b>0</b>	882,834 (0%)	844,435 (0%)
<b>5</b>	894,170 (0,330%)	856,586 (0,334%)
<b>10</b>	905,507 (0,657%)	868,737 (0,667%)
<b>15</b>	916,844 (0,984%)	880,888 (0,997%)
<b>20</b>	928,181 (1,306%)	893,039 (1,325%)
<b>25</b>	939,517 (1,627%)	905,190 (1,650%)
<b>30</b>	950,854 (1,947%)	917,341 (1,974%)
<b>35</b>	962,191 (2,263%)	929,493 (2,295%)
<b>40</b>	973,528 (2,579%)	941,644 (2,615%)
<b>45</b>	984,864 (2,892%)	953,795 (2,932%)
<b>50</b>	996,201 (3,201%)	965,946 (3,247%)
<b>100</b>	1109,57 (6,204%)	1087,46 (6,290%)
<b>150</b>	1222,94 (9,026%)	1208,97 (9,147%)
<b>200</b>	1336,30 (11,684%)	1330,48 (11,835%)
<b>250</b>	1449,67 (14,190%)	1451,99 (14,369%)

Pode-se ver na Tabela 58 que a partir do valor de US\$ 250 para o CBIO é possível obter um VPL maior na configuração 2 que na configuração 1. Contudo, mesmo para valores baixos de CBIO é possível ter um aumento substancial no valor do VPL.

#### 4.2.2 Rota supercrítica sem catalisador

A Tabela 59 ilustra os principais dados obtidos do processo simulado da rota supercrítica de transesterificação do biodiesel sem catalisador.

Tabela 59 – Valores das correntes dos principais equipamentos do processo simulado.

<b>Equipamento</b>	<b>Vazão (t/h)</b>	<b>Calor ou potência requerida (kW)</b>
<b>Misturador</b>	Óleo de soja - 25 Etanol - 3,9597 Etanol reciclo - 48,8361	
<b>Bomba</b>	77,7958	661,552
<b>Aquecedor</b>	77,7958	24.780,1
<b>Flash</b>	Vapor - 48,8361 Líquido - 28,9597	
<b>Condensador</b>	48,8361	-19.016,0
<b>Resfriador</b>	28,9597	-5.442,64
<b>Decantador</b>	Biodiesel - 26,0853 Glicerol – 2,8744	

No aquecedor foi necessário 30,0192 t/h de vapor superaquecido para atender a demanda de calor necessária. Considerando um vapor superaquecido que entra no aquecedor a 67 bar e 490 °C e, após a troca térmica, sai como líquido saturado a 1 atm. A área de troca térmica do aquecedor foi de 439,754 m<sup>2</sup>. Na saída do reator a solução ficou 3,92 °C mais quente que a solução de entrada, mostrando que a reação de transesterificação etanólica supercrítica é exotérmica.

Nessa simulação não houve análise econômica e nem ambiental, porque seria necessário custos totalmente diferentes da indústria de biodiesel tradicional, já que todos os seus equipamentos devem ser especiais para suportar uma alta pressão.

## **5 Conclusões**

Com vários tratados internacionais sendo aprovados para diminuir a emissão de gases de efeito estufa, já que o cenário previsto para 2100 não é muito animador, faz-se necessárias novas formas de produzir os produtos de consumo no dia-a-dia.

O óleo de soja, um produto que está na mesa de todo o brasileiro, poderia ser produzido por meio de uma extração envolvendo um solvente renovável, o etanol. Atualmente o óleo de soja é extraído por meio de um solvente derivado do petróleo, o hexano.

Esse trabalho simulou quatro diferentes cenários de extração do óleo de soja, fazendo sua análise técnico-econômica-ambiental. Todos os cenários simuladores apresentaram o Valor Presente Líquido (VPL) maior que zero, indicando que a extração de óleo por etanol é economicamente viável, principalmente o etanol hidratado devido a sua alta produção de energia elétrica.

As plantas com extração por etanol apresentaram um menor VPL comparado ao hexano devido à alta vazão de etanol necessária para extrair o óleo, usa-se a relação de 3:1 kg de solvente por óleo de soja no caso do etanol, enquanto para o hexano a relação é de 0,8:1. Além o processo de recuperação do etanol apresentar uma alta demanda energética.

A solução para que a extração por etanol apresente o mesmo valor do hexano seria a integração a produção de biodiesel, um produto de alto valor agregado. Nesse caso a diferença entre os VPLs ficaria inferior a 5%.

A análise ambiental comprovou realmente que a extração por etanol é mais ambientalmente correta, com destaque para o etanol hidratado. A emissão de CO<sub>2eq</sub> para cada um dos produtos ficou inferior ao do hexano.

### **5.1 Sugestões de trabalho futuros**

Sugere-se para trabalhos futuros analisar a possibilidade de extração de óleo de amendoim, uma oleaginosa que contém uma porcentagem de óleo em sua semente bem maior que a soja. Nessa extração seria gerada uma miscela de maior concentração de óleo, que demandaria um menor gasto energético para a sua concentração, diminuindo o

consumo de vapor no processo. Com isso, o VPL entre as plantas de extração por hexano e etanol talvez se aproximaria. O amendoim, além de vantagem de conter mais óleo, é utilizado para recuperar o solo após as sucessivas colheitas de cana-de-açúcar.

Além de estudar outras oleaginosas, estudar outras formas de produzir biodiesel integrado à extração. Um processo de produção de biodiesel que vem se destacando nas pesquisas científicas é por catálise enzimática, uma rota mais ambientalmente correta que a rota tradicional por metanol e que apresenta um alto rendimento.

Outra possibilidade é um melhor rendimento do processo, por meio de integrações energéticas usando-se o método Pinch. O método Pinch já está implementado no EMSO por meio de plugin, facilitando o uso desse método e sua análise para se determinar como o VPL seria afetado.

O VPL depende de uma infinidade de fatores e sua análise poderia ser aprofundada por meio da análise de variância e sensibilidade, desde de preço de matérias primas, produtos e equipamentos, e até de rendimento de equipamentos, como extratores e reatores.

A diferença da extração entre etanol hidratado anidro poderia ser mais aprofundada, analisando a qualidade da lecitina produzida em ambos os processos, além do nível proteico do farelo produzido. A possibilidade de caramelização dos açúcares da soja, a desnaturação do farelo e demais problemas processuais também poderiam ser analisados.



## ***Referências Bibliográficas***

ALVES, F.P.; OLIVEIRA, M.A.; MANDARINO, J.M.G.; BENASSI, V.T.; LEITE, R.S.; SEIBEL, N.F. Composição centesimal de grãos de soja de oito diferentes cultivares. Embrapa Soja, Documentos 328. 3 p, 2011.

ANTONIOSI FILHO, N.R., MENDES, O.L., LANÇAS, F.M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. *Chromatographia*, v. 40, n. 9-19, p. 557-562, 1995.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Produção e fornecimento de biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis>>. Acessado em: mar, 2019.

ARVELOS, S.; RADE, L. L.; WATENABE, C. E.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L., Evaluation of different contribution methods over the performance of Peng-Robinson and CPA equation of state in the correlation of VLE of triglycerides, fatty esters and glycerol + CO<sub>2</sub> and alcohol. *Fluid Phase Equilibria*, v. 362, p. 136-146, 2014.

BESSA, L.C.B.A., FERREIRA, M.C., RODRIGUES, C.E.C., BATISTA, E.A.C., MEIRELLES, A.J.A. Simulation and process design of continuous countercurrent ethanolic extraction of rice bran oil. *Journal of Food Engineering*, v. 202, p. 99-113, 2017

BS BIOS – Energia Renovável – A Energia que vem do campo. Linha de Produtos. Disponível em: <[http://www.bsbios.com/media/adminfiles/folder\\_linha\\_de\\_produtos\\_1.pdf](http://www.bsbios.com/media/adminfiles/folder_linha_de_produtos_1.pdf)>. Acessado em: mar, 2019.

CAPELLINI, M.C.; GIACOMINI, V.; CUEVAS, M.S.; RODRIGUES, C.E.C. Rice bran oil extraction using alcoholic solvents: Physicochemical characterization of oil and protein fraction functionality. *Industrial Crops & Products*, v. 104, p. 133-143, 2017.

CASSALES, A.; CRUZ, P. B. S.; RECH, R.; AYB, M. A. Z. Optimization of soybean hull acid hydrolysis and its characterization as a potential substrate for bioprocessing. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 11, p. 4675-4692, 2011.

CAT – Climate Action Tracker. Disponível em: <<https://climateactiontracker.org/global/temperatures/>>. Acessado em: mar, 2019.

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

CAVALETT, O.; CHAGAS, M.F.; ERGUY, N.R.; SUGAWARA, E.T.; CARDOSO, T.F.; BONOMI, A. Sugarcane Life Cycle Inventory CTBE - Laboratório Nacional Ciência e Tecnologia do Bioetanol. Disponível em: <<http://ctbe.cnpem.br/sugarcane-life-cycle-inventory/>>, 2012a.

CAVALETT, O.; JUNQUEIRA, T.L.; DIAS, M.O.; JESUS, C.D.; MANTELATTO, P.E.; CUNHA, M.P.; FRANCO, H.C.J.; CARDOSO, T.F.; MACIEL FILHO, R.; ROSSEL, C.E.V.; BONOMI, A. Environmental and economic assessment of sugarcane first generation biorefineries in Brazil. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 14, p. 399-410, 2012b.

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

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

CHENG, M.H., ROSENTRATER, K.A. Techno-Economic Modeling of Soybean Oil Extraction with Hexane from 1980 to 2014. *ASABE Annual International Meeting*, Paper No. 152188594, p. 1-16, 2015.

CHENG, M.H., ROSENTRATER, K.A. Economic feasibility analysis of soybean oil production by hexane extraction. *Industrial Crops & Products*, v. 108, p. 775-785, 2017.

CHIYODA, C.; PEIXOTO, E.C.D.; MEIRELLES, A.J.A.; RODRIGUES, C.E.C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 229 (1), p. 141-147, 2010.

CHURASIA, A.; SINGH, J.; KUMAR, A. Production of biodiesel from soybean oil biomass as renewable energy source. *Journal of Environmental Biology*, v. 37, p. 1303-1307, 2016.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Portal de Informações Agropecuárias. Observatório Agrícola. Disponível em: <<https://portaldeinformacoes.conab.gov.br/index.php/safras?view=default>>. Acessado em: abril, 2019.

CONSTANTINOU, L.; GANI, R., T. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *Thermodynamics*, Vol. 40, Pag. 1697-1720, 1994. Crown Iron – Venda e comércio de equipamentos industriais. Disponível em: <<http://www.crowniron.com.br/520/capa-institucional/>>. Acessado em: abril, 2019.

DE PRETTO, C. Soybean biorefinery with residues exploitation: Process assessment. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos – SP, Brasil, 161 p, 2016.

DE PRETTO, C.; TARDIOLI, P.W.; COSTA, C.B.B. Assessing energetic and available fuel demands from a soybean biorefinery producing refined oil, biodiesel, defatted meal and power. *Computer & Chemical Engineering*, v. 104, p. 259-270, 2017.

DEMIRBAS, A., Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and no-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, V. 31(5-6), p. 466-487, 2005.

DESHPANDE, S. D.; BAL, S. Specific Heat of Soybean. *Journal of Food Process Engineering*, v. 22, p. 469-477, 1999.

EGGLESTON, H.; BUENDIA, L.; MIWA, K.; NGARA, T.; TANABE, K. IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories v. 2 energy. Institute for Global Environmental Strategies, National Greenhouse Gas Inventories Programme, Kanagawa, JP, 2006.

ERICKSON, D.R. *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. 1st Edition. Academic Press and AOCS Press, 1995.

EQE038 – Simulação e otimização de processos químicos. Aula 1 – Simulação. Disponível em: <<http://www2.peq.coppe.ufrj.br/Pessoal/Professores/Arge/EQE038/>>. Acesso em: abril, 2019.

FAROBIE O.; MATSUMURA Y. A comparative study of biodiesel production using methanol, ethanol, and tert-butyl methyl ether (MTBE) under supercritical conditions. *Bioresource Technology*, v. 191, p. 306-311, 2015.

FERREIRA, A.B.H. *Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa*. 5ª Edição, Positivo Editora, 2272 p., 2010

FERREIRA, M.C. Avaliação do uso do etanol para a extração sólido-líquido de óleo de soja e para a produção de biodiesel etílico pela análise do equilíbrio líquido-líquido. 157 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas – SP, Brasil, 2016.

FERREIRA, M.C.; BESSA, L.C.B.A.; ABREU, C.R.A.; MEIRELLES, A.J.A.; BATISTA, E.A.C. Liquid-liquid equilibrium of systems containing triolein + (fatty acid/partial acylglycerols/ester) + etanol: Experimental data and UNIFAC modeling. *Fluid Phase Equilibria*, v. 476, p. 186-192, 2018.

FGV – Fundação Getúlio Vargas. Centro de Estudos em Sustentabilidade da EAESP. Ferramenta de estimativa de gases de efeito estufa para fontes intersetoriais (Ferramenta GHG Protocol v.2017.3). Disponível em: <<http://www.ghgprotocolbrasil.com.br/ferramenta-decalculo>>. Acessado em: abril, 2019.

FISHCER, M. Limiting factors for the enzymatic accessibility of soybean protein. Tese (Doutorado em Química dos alimentos) – Departamento de Agrotecnologia e Ciência dos alimentos, Universidade de Wageningen, Holanda, 2006.

FOLLEGATTI-ROMENO, L.A.; LANZA, M.; SILVA, C.A.S.; BATISTA, E.A.C.; MEIRELLES, A.J.A. Mutual Solubility of Pseudobinary Systems Containing Vegetable Oils and Anhydrous Ethanol from (298.15 to 333.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v 55(8), p. 2750-2756, 2010.

FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, v. 21 (6), p. 1086-1099.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92(5), p. 405-416, 2001.

FURLAN, F.F.; COSTA, C.B.B.; FONSECA, G.C.; SOARES, R.P.; SECCHI, A.R.; CRUZ, A.J.G.; GIORDANO, R.C. 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.; LINO, A.R.A.; MATUGI, K.; CRUZ, A.J.G.; SECCHI, A.R.; GIORDANO, R.C. A simple approach to improve the robustness of equation-oriented simulators: Multilinear look-up table interpolators. *Computers & Chemical Engineering*, v. 86, p. 1-4, 2015.

FURLAN, F.F.; COSTA, C.B.B.; SECCHI, A.R.; WOODLEY, J.M.; GIORDANO, R.C. Retro-Techno-Economic Analysis: Using (Bio)Process Systems Engineering Tools To Attain Process Target Values. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55(37), p. 9865-9872, 2016.

GAMBA, M. Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico. Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS, 68 p., 2009.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GIL, I.; GARCÍA, L.; RODRÍGUEZ, G. Simulation of ethanol extractive distillation with mixed glycols as separating agent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31(1), p. 259-270, 2014.

GUSTONE, F.D. Phospholipid technology and applications, Oil Press lipid library. Woodhead Publishing, Bridgewater, 2008.

HASSUANI, S.J.; LEAL, M.R.L.V.; MACEDO, I.C. Biomass Power Generation: Sugar Cane Bagasse and Trash. UNDP-UN/CTC, Piracicaba, 2005.

HEINZLE, E.; BIWER, A.P.; COONEY, C.L. Development of Sustainable Bioprocesses, Modeling and Assessment. John Wiley & Sons, Ltd, p. 83-88, 2006.

HOEKMAN, S K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAH, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renawable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 143-169, 2012.

HOU, A.; CHEN, P.; SHI, A.; ZHANG, B.; WANG, Y. J. Sugar Variation in Soybean Seed Assessed with a Rapid Extraction and Quantification Method. *International Journal of Agronomy*, v. 2009, p. 1 – 8, 2008.

HOU, A.; CHEN, P.; ALLOATTI, J.; LI, D.; MOZZONI, L.; ZHANG, B.; SHI, A. Genetic Variability of Seed Sugar Content in Worldwide Soybean Germplasm Collections. *Crop Science*, v. 49, p. 903-912, 2009.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Séries Históricas IPCA. Disponível em:  
<[ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/precos/inpc\\_ipca/defaultseriesHist.shtm](http://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/precos/inpc_ipca/defaultseriesHist.shtm)>. Acessado em: fev, 2019.

ISO 14040. Environmental management – life cycle assessment – principles and framework. International Standard Organization, 2006.

KUCEK, K. T. Otimização da transesterificação etílico do óleo de soja em meio alcalino. Dissertação do programa de pós-graduação em química da UFPR, 2004.

LI, G.; BAI, P. New operation strategy for separation of ethanol--water by extractive distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51(6), p. 2723-2729, 2012.

LUZ, G. R.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M.; PARAÍSO, P. R. Análise energética da secagem de farelo de soja em secador rotativo indireto. *Acta Scientiarum Technology*, v. 28, n.2, p. 173 – 180, 2006.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70(1), p. 1-15, 1999.

MACHADO, P.F.S.; PEDROSO, C.F.; GIORDANO, R.C.; TARDIOLI, P.W.; GIORDANO, R.L.C. Extraction of residual phospholipids from defatted soybean meal. *Journal of Engineering and Technology for Industrial Applications*, v. 5(17), p. 125-131, 2019.

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

MANDALAWI, H.A.; LÁZARO, R.; REDÓN, M.; HERRERA, J.; MENOYO, D.; MATEOS, G.G. Glycerin and lecithin inclusion in diets for brown egg-laying hens: Effects on egg production and nutrient digestibility. *Animal Feed Science Technology*, v. 209, p. 145-156, 2015.

MAPA – Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa 49/2006. Disponível em:  
<<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=643062246>>. Acesso em: jun, 2019.

MATSUURA, M.I.; SCACHETTI, M.T.; CHAGAS, M.F.; SEABRA, J.E.; MOREIRA, M.M.; BONOMI, A.M.; BAYMA, G.; PICOLI, J.F.; MORANDI, M.A.B.; RAMOS, N.P.; CAVALLET, O.; NOVAES, R.M.L. *RenovaCalc<sup>MD</sup>*: Método e ferramenta para a contabilidade da Intensidade de Carbono de Biocombustíveis no Programa RenovaBio. Nota Técnica, 2018.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248–268, 2006.

MEIRELLES, A. J. A.; RODRIGUES, C. E. C.; GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E. A. C.; KATEKAWA, M. E. Processo de desacidificação de óleos e gordura por extração líquido-líquido de processo de purificação de biodiesel e de tratamento do reagente alcoólico. Patente PI0900869-1 A2, 2011.

MIELLENZ, J. R.; BARDSLEY, J. S.; WYMAN, C. E. Fermentation of soybean hulls to ethanol while preserving protein value. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 3532 – 3539, 2009.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. Convenção das Nações Unidas. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas.html>>. Acesso em: abril, 2019.

MME – Ministério de Minas e Energia. Boletim mensal dos combustíveis renováveis. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/publicacoes/boletim-mensal-de-biocombustiveis>>. Acesso em: nov, 2018.

MME – Ministério de Minas e Energia. Nota Explicativa sobre a Proposta de Criação da Política Nacional de Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/10584/32426543/RenovaBio+Nota+Explicativa/52ef58fa-ae4d-43d0-b5a4-c658e3660825>>. Acesso em: maio, 2019.

MOURAD, A.L.; WALTER, A. The energy balance of soybean biodiesel in Brasil: a case study. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 2(5), p. 185-197, 2011.

NEMET, G.F.; HOLLOWAY, T.; MEIER, P. Implications of incorporating air-quality co-benefits into climate change policymaking. *Environmental Research Letters*, v. 5(1), p. 1-9, 2010.

NovaCana – Tudo sobre etanol, cana, açúcar, e cogeração em um só lugar. Disponível em: <<https://www.novacana.com/>>. Acesso em: jun, 2019.

O'BRIEN, R.D. Raw Materials. In: O'BRIEN, R.D. (Ed.). *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. 3ª ed. Florida CRC Press/Taylor & Francis Group, p. 25-28, 2009.

PAIVA, B.M.; ALVES, R.M.; HELENO, N.M. Aspectos socioeconômicos da soja. In: *Soja na alimentação humana. Informe Agropecuário*, Belo Horizonte: EPAMIG, v. 27, n. 230, p. 7-14, 2006.

PARAÍSO, P.R. Modelagem e análise do processo de obtenção do óleo de soja. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas – SP, Brasil, 200 p, 2001.

PETERS, M.S; TIMMERHAUS, K.D.; WEST, R.E. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 5th Edition. Mc Graw Hill Education., 2011.

PETTERSSON, D.; PONTOPPIDAN, K. Soybean meal and the potential for upgrading its feeding value by enzyme supplementation. In A. El-Shemy (Ed.), Soybean – Bio-active compounds, p. 288–307. London, UK: Intech, Open Access Publisher, 2013.

PRAMPARO, M., GREGORY, S., MATTEA, M. Immersion vs. percolation in the extraction of oil from oleaginous seeds. Journal of the American Oil Chemistry's Society, v. 79(10), p. 955-960, 2002.

RAMANUJAN, P. A. Process Simulation, Modeling & Design for Soybean Oil Extraction Using Liquid Propane. Dissertation of Faculty of Graduate College of the Oklahoma State University, p. 141, 2008.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. Revista Virtual de Química, V, 3 (5), p. 385-405, 2011.

Resolução nº 758, de 23 de novembro de 2018. Disponível em: <[http://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/52003440/do1-2018-11-27-resolucao-n-758-de-23-de-novembro-de-2018-52003305](http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/52003440/do1-2018-11-27-resolucao-n-758-de-23-de-novembro-de-2018-52003305)>. Acessado em: jan, 2019.

RODRIGUES, C.E.C; PEIXOTO, E.C.D.; MEIRELLES, A.J.A. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2 K. Fluid Phase Equilibria, v. 261 (1-2), p. 122-128, 2007.

ROJAS, M. J. Produção de etanol e hidrolisado proteico da casa de soja. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, p. 93, 2012.

SAMPAIO NETO, O.Z., BATISTA, E.A.C., MEIRELLES, A.J.A. The employment of ethanol as solvent to extract Brazil nut oil. Journal of Cleaner Production, v. 180, p. 866-875, 2018.

SANTANDER, C M. G.; RUEDA, S. M. G.; SILVA, N. L.; CAMARGO, C. L. KIECKBUSCH, T. G.; MACIEL, M. R. W., Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis, Fuel, Volume 92, Issue 1, Pages 158-161, 2012.

SAWADA, M.M., VENÂNCIO, L.L., TODA, T.A., RODRIGUES, C.E.C. Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. Food Research International, v. 62, p. 662-670, 2014.

SCHARLACK, N.K.; ARACAVAL, K.K.; RODRIGUES, C.E.C. Effect of the type and level of hydration of alcoholic solvents on the simultaneous extraction of oil and chlorogenic acids from sunflower seed press cake. Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 97(13), p.4612-4620, 2018.

SCHWARTZBERG, H.G. Continuous Counter-Current Extraction in the Food Industry. *Chemical Engineering Progress*, v. 76, p. 67-85, 1980.

SIMAS, R. C. Determinação de proteína bruta e aminoácidos em farelo de soja por espectroscopia no infravermelho próximo. *Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 2005.*

SINGH, R. P.; HELDMAN, D. R. *Introduction to Food Engineering. Food Science and Technology, International Series, Elsevier, 4<sup>th</sup> Edition, 2009.*

SOARES, R. P.; SECCHI, A.R. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimization. *Comput. Aided Chem. Eng.*, v. 14, p. 947-952, 2003.

SOARES, R. P. Desenvolvimento de um Simulador Genérico de Processos Dinâmicos. 2003. 104 p. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.*

SOUZA, P. T.; ANSOLIN, M.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A.; TUBINO, M. Identification of Extra Virgin Olive Oils Modified by the Addition of Soybean Oil, Using Ion Chromatography. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30(5), p. 1055-1062, 2019.

SOYBEAN HULLS – Composition and Feeding Value for Beef and Dairy Cattle. *Kansas State University.*

SOYSTATS 2018 – A reference guide to soybean facts and figures. A publication of the American Soybean Association. Disponível em: <<http://soystats.com/wp-content/uploads/SoyStats2018.pdf>>. Acessado em: nov, 2018.

TODA, T.A., SAWADA, M.M., RODRIGUES, C.E.C. Kinetics of soybean oil extraction using ethanol as solvent: Experimental data and modeling. *Food and Bioproducts Processing*, v. 98, p. 1-10, 2016.

Ubrario – União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene. Disponível em: <<https://ubrario.com.br/>>. Acessado em: maio, 2019.

UDOP – União dos Produtores de Bioenergia. Disponível em: <<http://www.udop.com.br/index.php?item=unidades>>. Acesso em: nov, 2018.

UNICA – União da Indústria de Cana-de-Açúcar. Disponível em: <[www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4](http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4)>. Acessado em: nov, 2018.

USDA – United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. World Agricultural Supply and Demand Estimates. Disponível em: <<http://www.usda.gov/oce/commodity/wasde/>> Acessado em: abril, 2019.

VAN HARMELLEN, T.; BAKKER, J.; VRIES, B.; VAN VUUREN, D.P.; DEN ELZEN, M.G.J.; MAYERHOFEN, P. An analysis of the costs and benefits of joint policies to



mitigate climate change and regional air pollution in Europe. *Environmental Science and Policy*, v. 5(4), p. 349-365, 2002.

VAN VUUREN, D.P.; MEINSHAUSEN, M.; PLATTNER, G.K.; JOOS, F.; STRASSMANN, K.M.; SMITH, S.J.; WIGLEY, T.M.L.; RAPER, S.C.B.; RIAHI, K.; CHESNAYE, F.; ELZEN, M.G.J.; FUJINO, J.; JIANG, K.; NAKICENOVIC, N.; PALTSEV, S.; REILLY, J.M. Temperature increase of 21st century mitigation scenarios. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 105(40), p. 15258-15262, 2008.

VAN VUUREN, D.P.; NAKICENOVIC, N.; RIAHI, K.; BREW-HAMMOND, A.; KAMMEN, D.; MODI, V.; NILSSON, M.; SMITH, K.R. An energy vision: the transformation towards sustainability — interconnected challenges and solutions. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, v. 4, p. 18-34, 2012.

VRTECH, VRTherm manual do usuário, 2005.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production processes. *Fuel*, v. 89, p. 1-9, 2010.

WEIDEMA, B. P.; EKVALL, T. Guidelines for applications of deepened and broadened LCA: consequential LCA. Chapter for CALCAS project. Deliverable D18, Project nº 037075, 2009.

WERNET, G.; BAUER, C.; STEUBING, B.; REINHARD, J.; MORENO-RUIZ, E.; WEIDEMA, B. The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 21(9), p. 1218-1230, 2016.

WILIANS, R. Six-tenths Factor Aids in Approximating Costs. *Chemical Engineering magazine*, 1947.

ZAMBOM, M. A.; SANTOS, G. T.; MODESTO, E. C.; ALCALDE, C. R.; GONÇALVES, G. D.; SILVA, D. C.; SILVA, K. T.; FAUSTINO, J. O. Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos. *Acta Scientiarum*, v. 23, n.4, p. 937-943, 2001.