

Síntese e análise técnico-econômica da produção de base biolubrificante em biorrefinarias

Christian de O. Martins^{a,*}, Paulo W. Tardioli^a, Felipe F. Furlan^a

^a*Programa de pós graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil, beneficiário de auxílio financeiro da CAPES – Brasil*

**christianom@estudante.ufscar.br*

Resumo

Lubrificantes tem mudado de produtos petrolíferos para baseados em biomassa. Algumas matérias-primas estudadas para este propósito são subprodutos de outros processos industriais, como o destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) e o óleo fúsel. Estes podem ser reagidos utilizando enzimas e este estudo visa a análise técnico-econômica deste processo. O processo é adaptado para o contexto do sudeste brasileiro e baseado na esterificação e transesterificação simultânea usando uma lipase de *Pseudomonas fluorescens* imobilizada e um processo de purificação de três etapas: reciclo de óleo fúsel, purificação do produto e separação de um subproduto graxo rico em tocoferol e purificação do glicerol. A simulação do processo foi realizada no Aspen Plus. O preço mínimo de venda foi de USD3,26/kg de produto, valor 46% menor que o preço médio encontrado na literatura e 82% menor que o lubrificante. O baixo preço indica que o processo pode ser uma boa alternativa.

Palavras-chave: biolubrificantes, análise técnico-econômica, simulação de processos

1. Motivação

Há uma evidente tendência global na substituição de recursos fósseis por alternativas renováveis. Seguindo esta direção, os lubrificantes tem mudado suas matérias primas derivadas de petróleo para as baseadas em biomassa, como óleos vegetais e gorduras animais, chamados de biolubrificantes (Resende et al., 2016). Apesar de ainda ser uma parcela pequena do mercado de lubrificantes, o mercado de biolubrificantes cresce em uma taxa mais rápida, 5,3% por ano contra 3,8% dos lubrificantes (GVR, 2023; GVR, 2022).

Uma vantagem dos biolubrificantes é que estes podem ser produzidos usando subprodutos de outras indústrias. Um exemplo é o destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS), rico em compostos graxos. Outro exemplo atrativo é o álcool isoamílico, principal componente do óleo fúsel, um sub-produto metabólico da fermentação alcoólica, formado principalmente por álcoois ramificados. Neste sentido, a produção de biolubrificantes pode ser uma forma de valorizar estes subprodutos, aumentando a viabilidade de ambas indústrias (Silva, 2022).

Os biolubrificantes baseados em ésteres, que são os principais biolubrificantes pesquisados, podem ser produzidos por duas rotas químicas: esterificação e transesterificação. Mesmo sendo duas rotas diferentes, elas compartilham dos mesmos catalisadores e podem ocorrer simultaneamente. Lipases são catalisadores notórios para este uso, sendo particularmente interessantes quando subprodutos de baixo valor agregado são considerados, pois conseguem alcançar altas conversões e seletividades, mesmo em condições ácidas ou na presença de umidade. Outros catalisadores, como bases, não são indicados para estas condições uma vez que estes levam a baixas

conversões devido a reações paralelas de saponificação (Bolina et al. 2021). Uma vez que enzimas são catalisadores caros, diversas técnicas de imobilização têm sido desenvolvidas a fim de permitir sua recuperação e reuso. Entre eles, o método de nanoflores híbridas tem chamado a atenção, uma vez que é um método mais simples e barato que os tradicionais (Silva, 2022).

Entretanto, ainda não foi realizada a análise técnico-econômica destes processos. Sendo assim, este trabalho visa a análise técnico-econômica da produção de biolubrificantes usando DDOS e óleo fúsel (representado pelo álcool isoamílico) como matérias primas e a lipase de *Pseudomona fluorescens* imobilizada por nanoflores híbridas (hNF-PFL) como catalisador.

2. Metodologia

2.1. Definindo as propriedades dos componentes

O DDOS foi definido como uma mistura dos pseudocomponentes TAG, DAG, MAG, FFA (tri, di e mono acilgliceróis e ácido graxo livre respectivamente), tocoferóis, esteróis, esqualeno e éster de esteróis. Os tocoferóis foram representados pelo gama-tocoferol, os esteróis pelo sitoesterol e os ésteres de esteróis pelas propriedades do estearato de colesterol. Além destes, também compõe o conjunto de componentes o óleo fúsel, representado pelo álcool isoamílico, a água, o glicerol e os ésteres graxos isoamílicos (chamados de EI).

Uma vez que muitos dos acilgliceróis não possuem a maior parte das suas propriedades físico-químicas bem caracterizadas, assim como os ésteres isoamílicos, uma mistura de dados experimentais e preditivos foram utilizados neste trabalho. As propriedades dos componentes puros dos pseudocomponentes de acilgliceróis e dos ácidos graxos livres foram estimados assumindo uma mistura líquida ideal baseada na sua composição. Assumindo a composição em ácidos graxos descrita por Augusto (1988), a distribuição de triacilgliceróis no TAG foi estimada considerando uma porcentagem de trissaturação de 0,1% (O'Brien, 2008) e uma hidrólise parcial não específica para estimas o di e monoacilglicerídeo. Cada propriedade de TAG, DAG, MAG, FFA e EI foi definida como uma média ponderada pela fração molar do componente puro que constitui o acilglicerídeo. A descrição de tais propriedades foi feita baseado em equações empíricas e métodos de contribuição de grupo.

Os modelos e dados empregados na contribuição de grupos estão distribuídos em alguns bancos de dados livres e trabalhos como Pinto (2011) para capacidade calorífica de ácidos graxos livres, Valeri e Meirelles (1997) para viscosidades de ácidos graxos livres e Wilson e Chickos (2013) para pressões de vapor de ácidos graxos livres como modelos empíricos. Também foram utilizados os trabalhos de Tsibanogiannis et al. (1994) para densidades líquidas, Ceriani et al. (2009) para capacidades caloríficas de líquido, Joback e Reid (1987) para capacidades caloríficas de gás ideal, Ceriani et al. (2011) para viscosidades, Alsheri et al. (2022) para valores de ponto crítico, entalpia e energia livre de Gibbs de formação e Ceriani et al. (2013) para pressões de vapor como métodos preditivos. Por fim, o equilíbrio líquido-líquido foi descrito utilizando o método UNIFAC com modificações propostas por Bessa et al. (2016).

2.2. Síntese do fluxograma e análise técnico-econômica

O reator gerado foi baseado nos dados de Silva (2022), o qual utilizou hNF-PFL como catalisador e uma razão molar de 1:3,5 de DDOS saponificável para álcool isoamílico para produzir a base de biolubrificante por esterificação e transesterificação simultâneas. A reação ocorreu a 40 °C e pressão ambiente. As reações envolvidas são descritas nas reações 1 a 3 para transesterificação e 4 para esterificação.



Onde $C_5H_{12}O$ é a fórmula química do álcool isoamílico e $C_3H_8O_3$ do glicerol.

A análise de viabilidade foi realizada utilizando uma união dos métodos de Seider et al. (2017) e Turton et al. (2012). Uma vez que o mercado de biolubrificantes ainda não está estabelecido, este produto ainda não possui um preço de mercado. Portanto, foi estimado um preço mínimo de venda e comparado ao preço médio de biolubrificantes de USD 18/kg descrito por Parente Jr. et al (2023). As premissas econômicas usadas neste trabalho podem ser encontradas genericamente na Tabela 1.

Tabela 1. Principais considerações exigidas para a análise econômica.

Parâmetro	Valor	Referência
Preço do DDOS (USD/kg)	0,61	Bouriakova et al. (2020) adaptado
Preço do óleo fúsel (USD/kg)	0,19	Brandão (2011); CEPEA (2024) adaptado
Preço da hNF-PFL (USD/kg)	30,65	Estimativa do autor
Preço do glicerol USP (USD/kg)	1,52	Alibaba website
Preço do glicerol bruto (USD/kg)	0,217	ComexStat (2023)
Preço do DDOS não reagido (USD/kg)	1,03	Bouriakova et al. (2020) adaptado
Tempo de operação (dias/ano)	329	Estimativa do autor
Tempo de vida do projeto (anos)	25	Longati et al. (2018)
Período de construção (anos)	2	Furlan et al. (2013)
Imposto (sobre receita) (%)	32	Estimativa do autor
Imposto (sobre lucro) (%)	~34	Estimativa do autor
Fator de localização	1,91	Towler (2013)
Taxa de mínima atratividade (%)	16	BNDES (2024)
Depreciação (%/ano)	10	Longati et al. (2018)

A síntese do fluxograma seguiu heurísticas descritas por Turton et al. (2012) e Seider (2017). O principal produto foi a base de biolubrificante e os subprodutos são glicerol bruto, glicerol grau USP e um DDOS não reagido concentrado em tocoferóis. O Aspen Plus foi usado para simulação e o Aspen Process Economic Analyzer para mapeamento e dimensionamento de colunas, bombas e compressores e custo das duas primeiras, além do cálculo de custos das utilidades com exceção da eletricidade. Os outros equipamentos foram estimados baseados em Turton et al. (2012), Perry et al. (2008) e Davis et al. (2018).

O CAPEX foi estimado baseado na planilha de análise econômica disponibilizada por Seider et al. (2017). Os custos dos equipamentos foram atualizados pelo CEPCI para o ano de 2022. O fator de localização aplicado foi aplicado baseado no Aspen Richardson's International Construction Cost Factor Location Manual (2003) e atualizado para 2022 pelo método indicado por Towler e Sinott (2013).

3. Resultados

O processo foi projetado para operar de forma anexa a uma destilaria autônoma de etanol com capacidade de moagem horária de 500 toneladas de cana-de-açúcar. A produção de óleo fúsel dessa destilaria foi estimada em 1537,5 kg/h, considerada a alimentação fresca do processo, juntamente com 6806,8 kg/h de DDOS (2), alcançando uma produção de 5692,3 kg/h de éster base de biolubrificante (32). O produto final alcançou uma pureza de 99,8%, com restrições de fração mássica de glicerol de 0,02% e de álcool isoamílico de 0,2%. Estes limites de fração mássica são baseados nos limites atuais para biodiesel (ANP, 2023). O processo desenvolvido é mostrado na Figura 1.

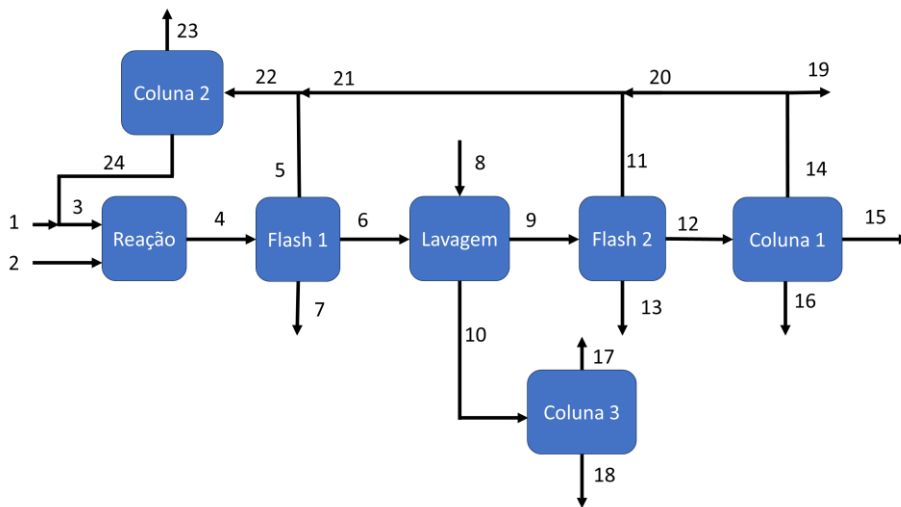


Figura 1. Diagrama de blocos que representa o desenvolvido neste trabalho.

A reação ocorre via esterificação/transesterificação simultânea em um sistema de 6 reatores em batelada, com um rendimento de reação de cerca de 57%. Um filtro para separar e reciclar a hNF-PFL foi utilizado. A saída líquida do filtro é armazenada em um tanque pulmão projetado para armazenar até duas bateladas completas, estes processos estão englobados no bloco “Reação”. Posteriormente o produto passa pela operação representada pelo bloco “Flash 1”, um flash opera a 101 kPa e 150 °C, este gera três correntes, uma fase líquida polar rica em glicerol na corrente 7. Uma corrente de topo 5 com vapor rico em álcool isoamílico e a corrente 6 líquida, apolar, rica no éster produzido.

A corrente 6 é resfriada até 30 °C e posteriormente passa por um processo de lavagem em dois estágios para eliminação do glicerol remanescente. A corrente 10 rica em água e glicerol é destilada na coluna do bloco “Coluna 3” a 26,2 °C e 0,04 atm no topo e 165°C e 0,07 atm no fundo para geração de glicerol grau USP na corrente 18.

A corrente 9, que representa a fase apolar lavada, é seca em um processo no bloco Flash 2 a 1 atm e 209 °C que libera vapor rico em água e álcool isoamílico no topo e um concentrado de ésteres na fase líquida, a corrente de vapor é parcialmente condensada a 1 atm e 161 °C. Tanto o concentrado de ésteres quanto a fase condensada são alimentadas na coluna do bloco “Coluna 1” para purificação do produto final.

O bloco “Coluna 1” trabalha com um condensador parcial no topo a 0,003 atm e 90 °C, gerando a corrente 14, rica em álcool isoamílico e de gases incondensáveis, estes gases são separados pela condensação do álcool. A corrente 15 contém o produto final purificado, sendo resfriada e comprimida para venda, possuindo uma vazão de 5692 kg/h

de produto. O processo construído apresenta uma perda de produto de apenas 0,987%. A principal fonte de perdas é a corrente 16, o fundo da coluna. Esta sai a 0,04 atm e 282 °C, passando também por um recondicionamento para venda.

As correntes 5, 11 e 20 se unem e são alimentadas no bloco “Coluna 2” para purificação e reciclo do álcool isoamílico. Essa coluna possui condensador total e decantador, pois há a formação de um azeótropo heterogêneo no topo da coluna. A fase polar, rica em água, é descartada, enquanto a fase apolar, rica em álcool isoamílico compõe o refluxo. A corrente 24 de fundo contém álcool isoamílico com pureza de 98,9%, sendo enviada para reciclo se misturando a corrente 1 e formando a alimentação do reator.

Uma vez que este é um novo processo com um novo produto, o preço mínimo de venda foi o principal indicador econômico para estimativa de viabilidade. Este dependerá do CAPEX, do OPEX e do horizonte de investimento. A Tabela 2 mostra os principais custos divididos entre CAPEX, OPEX, preço mínimo de venda (PMV) e valor presente líquido (VPL) considerando um valor de venda de USD 18/kg.

Tabela 2. Principais resultados de análise econômica.

Parâmetros econômicos	Valor (USD)
OPEX	46,10 milhões
CAPEX	88,46 milhões
PMV	USD 3,26/kg
VPL (preço de venda de USD 18.00/kg)	998,44 milhões

4. Conclusão

O processo proposto foi capaz de obter uma base biolubrificante purificada com uma perda de produto de 0,987%. Adicionalmente, foram produzidos e vendidos glicerol de alta pureza, glicerol bruto e um produto graxo rico em DDOS. A análise técnico-econômica deste novo produto obteve um preço mínimo de venda de USD 3,26/kg, o que é 46% menor que dos lubrificantes tradicionais e 82% mais barata que os biolubrificantes. Mesmo que este produto seja apenas uma base lubrificante e não um produto de aplicação final, o preço é consistentemente menor que o de outros lubrificantes. Portanto, o processo aparenta ser uma boa alternativa para adicionar valor a alguns subprodutos das indústrias de óleo de soja e etanol.

Agradecimentos: O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos.

Referências

- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2023, RESOLUÇÃO ANP Nº 920, DE 4 DE ABRIL DE 2023 – DOU DE 05-04-2023.
- A. S. Alsheri, A. K. Tula, F. You, R. Gani, 2022, Next generation pure component property estimation models: With and without machine learning techniques, AIChE Journal, 68, 6.
- M. M. M. Augusto, 1988, Obtenção e caracterização de um concentrado de tocoferóis (vitamina E) a partir do destilado da desodorização do óleo de soja, Campinas, Brazil.
- L. C. B. A. Bessa, M. C. Ferreira, C. R. A. Abreu, E. A. C. Batista, A. J. A. Meirelles, 2016, A new UNIFAC parameterization for the prediction of liquid-liquid equilibrium of biodiesel systems, 425, 98-107.
- BNDES – Banco Nacional do Desenvolvimento. Histórico da parcela fixa da TLP. 2024

- I. C. A. Bolina, R. A. B. Gomes, A. A. Mendes, 2021, Biolubricant Production from Several Oleaginous Feedstocks Using Lipase as Catalysts: Current Scenario and Future Perspectives, *Bioenergy Research*, 14, 1039-1057.
- A. Bouriakova, P. S. F. Mendes, K. Elst, J. de Clerca, J. W. Thybaut, 2020, Techno-economic evaluation of squalene recovery from oil deodorizer distillates, *Chemical Engineering Research and Design*, 154, 122-134.
- R. Ceriani, R. Gani, Y. A. Liu, 2013, Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution, 337, 53-59.
- R. Ceriani, R. Gani, A. J. A. Meirelles, 2009, Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods, *Fluid Phase Equilibria*, 183, 1, 49-55.
- R. Ceriani, C. B. Gonçalves, J. A. P. Coutinho, 2011, Prediction of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution, 25, 8, 3712-3717.
- ComexStat, 2022, Comex Stat - Exportação e Importação Geral, <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>.
- R. Davis, N. Grundl, L. Tao, M. J. Bidy, E. C. D. Tan, G. Beckhan, D. Humbird, D. N. Thompson, N. S. Roni, 2018 Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels and Coproducts: 2018 Biochemical Design Case Update: Biochemical Deconstruction and Conversion of Biomass to Fuels and Products via Integrated Biorefinery Pathways. National Renewable Energy Laboratory.
- GVR – Grand View Research. 2022, Biolubricants Market Size | Global Industry Report, 2024, Biolubricants Industry, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/biolubricants-industry>.
- GVR – Grand View Research. 2023, GVR Report cover Lubricants Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Automotive, Marine, Aerospace, Industrial), By Region (Asia Pacific, North America, Europe, MEA, CSA), And Segment Forecasts, 2022 – 2030, Lubricant Market, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lubricants-market>.
- K. G. Joback, R. C. Reid, ESTIMATION OF PURE-COMPONENT PROPERTIES FROM GROUP-CONTRIBUTIONS, *Chemical Engineering Communications*, 57, 1-6, 233-243.
- E. J. S. Parente Jr., L. B. de Oliveira, F. M. T. de Luna, C. L. Cavalcante Jr., 2023, Integrated production of biolubricants and biodiesel: process simulation and technical-economic analysis, *Biomass Conversion and Biorefinery*.
- R. R. Pinto, 2011, Determinação da capacidade calorífica a pressão constante de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial, Campinas, Brazil.
- R. H. Perry, D. W. Green, 2008, PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK, 8, McGraw-Hill.
- R. R. Resende, C. R. Soccol, L. R. de França, 2017, Biotecnologia aplicada à agro&indústria: fundamentos e aplicações, 4, 1, São Paulo, Brazil.
- W. D. Seider, Daniel, R. Lewin, J. D. Seader, S. Widagdo, R. Gani, K. M. Ng, 2017, PRODUCT AND PROCESS DESIGN PRINCIPLES, Synthesis, Analysis, and Evaluation, 4, Hoboken, USA.
- R. de A. Silva, 2022, SYNTHESIS OF ISOAMYL ESTERS FROM SOYBEAN OIL DEODORIZER DISTILLATE BY ENZYMATIC CATALYSIS FOR BIOLUBRICANT, São Carlos, Brazil.
- G. Towler, R. Sinnott, 2013, Chemical Engineering Design Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design, Oxford, UK.
- I. N. Tsibanogiannis, N. S. Kalospiros, D. P. Tassios, 1994, Extension of the GCVOL Method and Application to Some Complex Compounds, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 6, 1641-1643.
- R. Turton, J. Shaeiwitz, D. Bhattacharyya, W. Whiting, 2012, Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes (International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences), 4, New Jersey, USA.
- Richardson Engineering Services, 2003, Richardson's international construction factors: location cost manual, Chichester, UK.
- D. Valeri, A. J. A. Meirelles, 1997, Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures, *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, 10, 1221-1226.
- J. A. Wilson, J. S. Chickos, 2013, Vapor Pressures and Vaporization, Sublimation, and Fusion Enthalpies of Some Fatty Acids, 58, 2, 322-333.