

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

N° 221

P

P

E

Q



PROCESSO ALTERNATIVO DE  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR  
DE MATÉRIAS-PRIMAS COM ALTO  
TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

*Allan de Almeida Albuquerque*

*Orientadores: Prof. Dr. Luiz Stragevitch  
Prof. Dr. Leandro Danielski*

PPEQ - Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química  
Cidade Universitária- Recife – PE  
CEP. 50640-901  
Telefax: (81) 21267289

Recife/PE

Fevereiro/2015

ALLAN DE ALMEIDA ALBUQUERQUE

**PROCESSO ALTERNATIVO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL  
A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS COM ALTO  
TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos Químicos Industriais

Orientadores: Prof. Dr. Luiz Stragevitch  
Prof. Dr. Leandro Danielski

RECIFE/PE

2015

Catalogação na fonte  
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

A345p Albuquerque, Allan de Almeida.

Processo alternativo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres / Allan de Almeida Albuquerque. – Recife: O Autor, 2015.

154f., il., figs., gráfs., tabs.

Orientadores: Prof. Dr. Luiz Stragevitch.

Prof. Dr. Leandro Danielski.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Ácidos Graxos Livres (AGLs). 3. Biodiesel. 4. Óleos e Gorduras Residuais (OGRs). 5. Simulação de Processos. I. Stragevitch, Luiz; Danielski, Leandro (Orientadores).  
II. Título.



Ministério da  
Ciência, Tecnologia  
e Inovação



## PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH28-ANP/MCT

**Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**

**Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:  
*Desenvolvimento de Processos Químicos do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis***



**Processo alternativo de produção de biodiesel  
a partir de matérias-primas com alto  
teor de ácidos graxos livres**

**Allan de Almeida Albuquerque**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Orientadores**

**Prof. Dr. Luiz Stragevitch**

**Prof. Dr. Leandro Danielski**

**FEVEREIRO, 2015**

**ALLAN DE ALMEIDA ALBUQUERQUE**

**PROCESSO ALTERNATIVO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A  
PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS COM ALTO TEOR DE ÁCIDOS  
GRAXOS LIVRES**

**Linha de Pesquisa:** Processos Químicos Industriais

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 25 de Fevereiro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Profº. Dr. Luiz Stragevitch/DEQ-UFPE

---

Profº. Dr. Leandro Danielski/DEQ-UFPE

---

Profº. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE

---

Profº. Dr. Romildo Pereira Brito/DEQ-UFCG

Dedico este trabalho aos meus pais;  
Aos meus familiares e irmã;  
aos meus amigos;  
e a minha noiva.

## AGRADECIMENTOS

Foram muitos, os que me ajudaram a concluir este trabalho, a todos os meus sinceros agradecimentos, entre eles:

- ✓ A Deus e a Jesus pela incessante proteção em todos os momentos da minha vida;
- ✓ Aos meus maravilhosos pais e família, pelo apoio, confiança, pelas palavras de incentivo, atenção e carinho;
- ✓ Aos meus amigos, pelo companheirismo nos momentos felizes que permearam o processo de realização desta dissertação de mestrado;
- ✓ A minha noiva Jéssica Altino pelos momentos de alegria vividos, pelo carinho e cuidados no ano mais difícil da minha vida;
- ✓ Aos meus médicos e familiares Dra. Cláudia Ângela, Marlus Buril e Cristina Vilela;
- ✓ Aos meus médicos Msc. Felipe Marinho e Fábio Vilar;
- ✓ A todos que contribuíram diretamente e indiretamente para minha melhora de saúde possibilitando a execução deste trabalho.
- ✓ Ao prof. Dr. Luiz Stragevitch e prof. Dr. Leandro Danielski, por aceitarem a orientação deste estudo e conduzir seu desenvolvimento, com muita sabedoria e paciência;
- ✓ Aos Professores do curso, por apresentarem a chance de adquirir bastante conhecimento por meio de aulas bem planejadas e efetuadas com comprometimento;
- ✓ A todos os alunos do curso pelos conhecimentos e ensinamentos repassados;
- ✓ Aos colaboradores do Laboratório de Combustíveis (LAC);
- ✓ A professora Celmy Barbosa, coordenadora do PRH-28;
- ✓ A Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo suporte financeiro;
- ✓ Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro;
- ✓ Ao Programa de pós-graduação em engenharia química (PPEQ);
- ✓ A ANP.

Allan de Almeida Albuquerque

*“Quando você conseguir superar problemas graves  
não se detenha na lembrança dos momentos difíceis,  
mas na alegria de haver atravessado mais essa prova em sua vida.  
Quando sair de um longo tratamento de saúde,  
não pense no sofrimento que foi necessário enfrentar,  
mas na benção de Deus que permitiu a cura.  
Leve na sua memória, para o resto da vida,  
as coisas boas que surgiram nas dificuldades.  
Elas serão uma prova de sua capacidade e lhe darão  
confiança diante de qualquer obstáculo.  
Uns queriam o supérfluo; outros, apenas o necessário.  
Há dois tipos de sabedoria: a inferior e a superior.  
A sabedoria inferior é dada pelo quanto uma pessoa sabe e  
a superior é dada pelo quanto ela tem consciência de que não sabe.  
Tenha a sabedoria superior. Seja um eterno aprendiz na escola da vida.  
A sabedoria superior tolera, a inferior julga;  
a superior alivia, a inferior culpa;  
a superior perdoa, a inferior condena.  
Tem coisas que o coração só fala para quem sabe escutar!”*

*Francisco de Paula Cândido Xavier*

## RESUMO

Devido a preocupações ambientais, o possível esgotamento das reservas de petróleo e o crescimento da demanda por combustíveis em todos os aspectos da vida dos seres humanos, têm-se incentivado as pesquisas em novas alternativas de fontes energéticas. Dentre essas, o biodiesel se enquadra como fonte promissora e sustentável. Sua produção é, normalmente, realizada pela reação de transesterificação, em que se necessita de um óleo vegetal, gordura animal ou óleo e gordura residual (OGR) para reagir com um álcool de cadeia curta em presença de catalisador. No entanto, os OGRs são mais eficientemente transformados em biodiesel através de uma etapa inicial de pré-tratamento com catalisador ácido na chamada reação de esterificação, para posteriormente ser empregada a transesterificação da carga tratada. Isso ocorre porque os OGRs, tais como alguns óleos de fritura usados, apresentam altos teores de ácidos graxos livres (AGLs). A presença destes dificulta a busca por altos rendimentos em biodiesel pelo método usual, devido à ocorrência das reações competitivas de saponificação dos AGLs e de hidrólise dos triacilgliceróis (TAGs). Porém, o emprego do processo convencional aplicado a esses compostos graxos pode encarecer a ideia, visto que apesar de usar uma matéria-prima mais barata, esse apresenta em compensação necessidade de incorporar mais equipamentos à planta de produção. Assim, visando superar esses desafios foi proposto um processo alternativo baseado na aplicação do processo de desacidificação via extração líquido-líquido a essas matérias-primas graxas. Logo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade do processo alternativo de produção de biodiesel a partir de OGRs frente ao método convencional com auxílio do *software Aspen®*. Para a simulação dos processos propriamente dita foi necessário, inicialmente, definir os componentes, avaliar e estimar suas propriedades termofísicas, definir os modelos cinéticos e termodinâmicos. Duas cinéticas de esterificação foram consideradas, sendo uma relativa à reação em presença de TAGs e a outra em ausência, pertencentes aos processos convencional e alternativo, respectivamente. Para a transesterificação a mesma cinética foi empregada para ambos os processos. O modelo termodinâmico *Non-Random Two-Liquid* (NRTL) foi empregado devido à existência de componentes polares. A simulação do processo convencional apresentou pequenas diferenças estruturais em comparação aos existentes na literatura. Nesse processo dois casos foram considerados, sendo válidos para razões molares (RMs) metanol/AGLs de 60:1 e 19:8, conforme a cinética apresentada e a recomendação da literatura para o teor de AGLs entre 15 e 25% (em massa), respectivamente. No processo alternativo foi realizada a separação dos AGLs do óleo com emprego do metanol como solvente para, posteriormente, as cargas sofrerem as reações de esterificação e transesterificação. Além dessa etapa adicional, diferentemente do processo convencional não foi necessário realizar a lavagem com glicerol, de modo que o número dos principais equipamentos foi equalizado entre os processos. Ambos se apresentaram viáveis tecnicamente mediante a especificação de projeto definida (99,65% em massa) e economicamente a partir do segundo ano de operação. Todavia, o processo alternativo mostrou ser mais viável economicamente baseado na análise econômica utilizada.

---

**Palavras-chave:** Ácidos graxos livres (AGLs). Biodiesel. Óleos e gorduras residuais (OGRs). Simulação de processos.

## ABSTRACT

Due to environmental concerns, the possible depletion of oil reserves and the growing demand for fuels in all aspects of the life of mankind, it has been encouraged research into new alternative energy sources. Among these, biodiesel fits as a promising and sustainable source. Its production is normally carried out by transesterification, where it is required a vegetable oil, animal fat or residual oil and fat (ROF) to react with a short-chain alcohol in the presence of a catalyst. However, ROF are more efficiently processed into biodiesel through an initial step of pre-treatment with an acid catalyst in the so called esterification reaction followed by transesterification reaction of treated feed. This occurs because ROF, such as some used waste frying oils (WFO) have high levels of free fatty acids (FFA). The presence of these complicates the search for high yields of biodiesel in the usual way due to the occurrence of competing reactions of FFA saponification and triacylglycerols (TAG) hydrolysis. However, the use of conventional process applied to these fatty compounds can endear the idea, since despite using a cheaper raw material, this presents in return need to incorporate more equipment to the production plant. Thus, aiming to overcome these challenges, it was proposed an alternative process based on the application of desacidification process via liquid-liquid extraction of these raw materials greases. Therefore, the main aim of this study was to evaluate the feasibility of the alternative process of biodiesel production from ROF compared to the conventional method using the Aspen® software. For the simulation of the processes it was first necessary to define the components, evaluate and estimate their thermophysical properties, define the kinetic and thermodynamic models. Two esterification kinetics were considered, where one occurs in TAGs presence and another in absence belonging to conventional and alternative processes, respectively. For transesterification reaction it was considered the same kinetic for both processes. The Non-Random Two-Liquid (NRTL) thermodynamic model was employed due the existence of polar components. The simulation of the conventional process showed few structural differences compared to others existents in the literature. In this process, two cases were considered, which are valid for molar ratios (MR) methanol/FFA of 60:1 and 19,8:1, according to the kinetic applied and literature recommendation for the FFA range of 15-25% (weight), respectively. In the alternative process was carried out the FFA separation from the oil using methanol as the solvent, where later, the feeds followed for the esterification and transesterification reactions. In this additional equipment, unlike the conventional process, it was not necessary to perform glycerol washing, so that the number of main equipment was equal between the processes. Moreover, both processes were technically feasible considering a product specification of 99.65 wt%. In addition, they are also economically feasible from the second year of operation. However, the alternative process showed to be more economically feasible compared to the conventional one based on the applied economic analysis.

---

**Keywords:** Free fatty acids (FFA). Biodiesel. Residual oil and fat (ROF). Process simulation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção de biodiesel acumulada no Brasil entre os anos de 2013 e 2014 .....	30
Figura 2 – Participação das matérias primas usadas na produção do biodiesel no Brasil .....	31
Figura 3 – Reação de transesterificação ou alcoólise de óleos vegetais, em que R e R <sub>1</sub> são grupamentos alquila dos TAGs e do álcool utilizado como agente da reação, respectivamente .....	33
Figura 4 – Produção de íons alcóxidos .....	34
Figura 5 – Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais.....	34
Figura 6 – Reação de esterificação dos ácidos graxos para os grupos alquila R e R <sub>1</sub> .....	40
Figura 7 – Formação de sabão mediante reação de AGL com catalisador básico (KOH) .....	40
Figura 8 – Mecanismo de esterificação de ácidos graxos, onde R <sub>1</sub> e R são, respectivamente, as cadeias carbônicas hidrofóbicas dos AGLs e do álcool. ....	41
Figura 9 – Composição do custo do processo de produção de biodiesel .....	48
Figura 10 – Etapas do dimensionamento de um determinado processo químico.....	63
Figura 11 – Esquema do processo convencional de produção de biodiesel (B) e glicerol (G) a partir de OGRs e metanol (M).....	72
Figura 12 – Esquema do processo alternativo de produção de biodiesel (B) e glicerol (G) a partir de OGRs e metanol (M).....	72
Figura 13 – Pressão de vapor do metanol em função da temperatura .....	80
Figura 14 – Perfil de X <sub>A</sub> a T = 373K, %Cc = 0,5% (m/m) e RM = 2,914 .....	82
Figura 15 – Perfil de X <sub>A</sub> a T = 383K, %Cc = 1,0% (m/m) e RM = 4,915 .....	82
Figura 16 – Variação da taxa de reação com RM metanol/AO .....	83
Figura 17 – Fluxograma do processo convencional de produção de biodiesel a partir de OGRs .....	88
Figura 18 – Fluxograma do processo alternativo de produção de biodiesel a partir de OGRs .....	105
Figura 19 – Diagrama que compara as contribuições dos tipos de ISBL para o caso 1 do processo convencional.....	120
Figura 20 – Diagrama que compara as contribuições dos tipos de ISBL para o caso 2 do processo convencional.....	121
Figura 21 – Diagrama que compara as contribuições dos tipos de ISBL do processo alternativo .....	121
Figura 22 – Comparação entre os tipos de ISBL dos processos.....	122

Figura 23 – Diagrama que compara as contribuições dos tipos de ISBL de operação para o caso 1 do processo convencional.....	122
Figura 24 – Diagrama que compara as contribuições dos tipos de ISBL de operação para o caso 2 do processo convencional.....	123
Figura 25 – Diagrama que compara as contribuições dos tipos de ISBL de operação para o processo alternativo .....	123
Figura 26 – Contribuições dos diferentes componentes para o custo de MPs do caso 1 .....	124
Figura 27 – Contribuições dos diferentes componentes para o custo de MPs do caso 2 .....	124
Figura 28 – Contribuições dos diferentes componentes para o custo de MPs do processo alternativo .....	125
Figura B1 – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/glicerol (G) a 313K: (■) experimental (Andreatta <i>et al.</i> , 2008); (-●-) NRTL.....	144
Figura B2 – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/glicerol (G) a 333K: (■) experimental (Andreatta <i>et al.</i> , 2008); (-●-) NRTL .....	144
Figura B3 – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/glicerol (G) a 353K: (■) experimental (Andreatta <i>et al.</i> , 2008); (-●-) NRTL .....	145
Figura B4 – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/glicerol (G) a 373K: (■) experimental (Andreatta <i>et al.</i> , 2008); (-●-) NRTL .....	145
Figura B5 – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/glicerol (G) a 393K: (■) experimental (Andreatta <i>et al.</i> , 2008); (-●-) NRTL .....	146
Figura B6 – Diagrama de fases para o sistema metil linoleato (ML)/metanol (M)/glicerol (G) a 308,2K: (■) experimental (Lee, Lo e Lin, 2010); (-●-) NRTL.....	146
Figura B7 – Diagrama de fases para o sistema metil linoleato (ML)/metanol (M)/glicerol (G) a 318,2K: (■) experimental (Lee, Lo e Lin, 2010); (-●-) NRTL.....	147
Figura B8 – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/água (A) a 298,2K: (■) experimental (Lee, Lo e Lin, 2010); (-●-) NRTL .....	147
Figura B9 – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/água (A) a 308,2K: (■) experimental (Lee, Lo e Lin, 2010); (-●-) NRTL .....	148
Figura B10 – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/água (A) a 318,2K: (■) experimental (Lee, Lo e Lin, 2010); (-●-) NRTL .....	148
Figura B11 – Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (OS)/metanol (M)/glicerol (G) a 300,15K: (■) experimental (Casas <i>et al.</i> , 2014); (-●-) NRTL .....	149
Figura B12 – Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (OS)/metanol (M)/glicerol (G) a 319,35K: (■) experimental (Casas <i>et al.</i> , 2014); (-●-) NRTL .....	149

Figura B13 – Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (OS)/metanol (M)/glicerol (G) a 341,85K: (■) experimental (Casas <i>et al.</i> , 2014); (-●-) NRTL.....	150
Figura B14 – Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (OS)/biodiesel de soja (BS)/glicerol (G) a 299,15K: (■) experimental (Casas <i>et al.</i> , 2014); (-●-) NRTL.....	150
Figura B15 – Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (OS)/biodiesel de soja (BS)/glicerol (G) a 319,35K: (■) experimental (Casas <i>et al.</i> , 2014); (-●-) NRTL.....	151
Figura B16 – Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (OS)/biodiesel de soja (B)/glicerol (G) a 341,85K: (■) experimental (Casas <i>et al.</i> , 2014); (-●-) NRTL.....	151
Figura B17 – Diagrama de fases para o sistema óleo de girassol (OG)/ácido oleico (AO)/metanol (M) a 303,15K: (■) experimental (Mohsen-Nia e Khodayari, 2008); (-●-) NRTL.....	152
Figura B18 – Diagrama de fases para o sistema óleo de girassol (OG)/ácido oleico (AO)/metanol (M) a 313,15K: (■) experimental (Mohsen-Nia e Khodayari, 2008); (-●-) NRTL.....	152

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens do biodiesel em relação ao petrodiesel .....	32
Tabela 2 – Características e limitações do emprego dos métodos de separação de AGLs de óleos.....	51
Tabela 3 – Características e limitações do emprego dos métodos alternativos na desacidificação de óleos .....	52
Tabela 4 – Alguns fatores $f_i$ relativos aplicados a $f_A$ .....	65
Tabela 5 – Alguns fatores $f_j$ relativos aplicados a $f_B$ .....	65
Tabela 6 – Composição em ácidos graxos do OG que resultam em metil ésteres .....	74
Tabela 7 – Provável composição de TAGs do OG de Mohsen-Nia e Khodayari (2008).....	74
Tabela 8 – Componentes disponíveis no <i>software</i> considerados nas simulações com seus respectivos estados físicos e massas molares nas condições ambientes.....	75
Tabela 9 – Propriedades termofísicas estimadas do OG .....	77
Tabela 10 – Propriedades termofísicas estimadas do DGLLL .....	78
Tabela 11 – Propriedades termofísicas estimadas do MGLLL .....	78
Tabela 12 – Propriedades termofísicas estimadas do ML .....	78
Tabela 13 – Condições otimizadas da reação de transesterificação do OG .....	79
Tabela 14 – Dados cinéticos da reação de transesterificação do OG .....	80
Tabela 15 – Condições otimizadas da reação de esterificação do AO (AGL) presente no OG.....	81
Tabela 16 – Dados cinéticos da reação de esterificação do AO (AGL) presente no OG .....	81
Tabela 17 – Dados cinéticos e conversões do equilíbrio para esterificação metílica do AO com catalisador $H_2SO_4$ .....	83
Tabela 18 – Condições das correntes envolvidas na reação de esterificação (R-C1) para o caso 1 .....	87
Tabela 19 – Condições das correntes envolvidas na reação de esterificação (R-C1) para o caso 2 .....	89
Tabela 20 – Condições das correntes envolvidas na lavagem com glicerol (E-C1) para o caso 1 .....	90
Tabela 21 – Condições das correntes envolvidas na lavagem com glicerol (E-C1) para o caso 2 .....	90
Tabela 22 – Condições das correntes envolvidas na recuperação do metanol (D-C1) após a esterificação para o caso 1 .....	92

Tabela 23 – Condições das correntes envolvidas na recuperação do metanol (D-C1) após a esterificação para o caso 2 .....	92
Tabela 24 – Condições das correntes envolvidas na neutralização do $H_2SO_4$ (R-C2) para o caso 1 .....	93
Tabela 25 – Condições das correntes envolvidas na neutralização do $H_2SO_4$ (R-C2) para o caso 2 .....	93
Tabela 26 – Condições das correntes envolvidas na reação de transesterificação (R-C3) para o caso 1 .....	95
Tabela 27 – Condições das correntes envolvidas na reação de transesterificação para o caso 2 .....	95
Tabela 28 – Condições das correntes envolvidas na recuperação do metanol (F-C1) após a transesterificação para o caso 1 .....	96
Tabela 29 – Condições das correntes envolvidas na recuperação do metanol (F-C1) após a transesterificação para o caso 2 .....	97
Tabela 30 – Condições das correntes envolvidas na lavagem com água (E-C2) para o caso 1 .....	98
Tabela 31 – Condições das correntes envolvidas na lavagem com água (E-C2) para o caso 2 .....	99
Tabela 32 – Condições das correntes envolvidas na neutralização do $NaOH$ (R-C4) para o caso 1 .....	100
Tabela 33 – Condições das correntes envolvidas na neutralização do $NaOH$ (R-C4) para o caso 2 .....	100
Tabela 34 – Condições das correntes envolvidas na purificação do glicerol (D-C2) para o caso 1 .....	101
Tabela 35 – Condições das correntes envolvidas na purificação do glicerol (D-C2) para o caso 2 .....	102
Tabela 36 – Condições das correntes envolvidas na extração dos AGLs (E-A1) do processo alternativo .....	106
Tabela 37 – Condições das correntes envolvidas na reação de esterificação (R-A1) do processo alternativo .....	107
Tabela 38 – Condições das correntes envolvidas na recuperação do metanol (D-A1) após a esterificação do processo alternativo .....	108
Tabela 39 – Condições das correntes envolvidas na neutralização do $H_2SO_4$ (R-A2) do processo alternativo .....	109
Tabela 40 – Condições das correntes envolvidas na reação de transesterificação (R-A3) do processo alternativo .....	110

Tabela 41 – Condições das correntes envolvidas na recuperação do metanol (F-A1) após a transesterificação do processo alternativo .....	111
Tabela 42 – Condições das correntes envolvidas na lavagem com água (E-A2) do processo alternativo .....	112
Tabela 43 – Condições das correntes envolvidas na neutralização do NaOH (R-A4) do processo alternativo .....	113
Tabela 44 – Condições das correntes envolvidas na purificação do glicerol (F-A2) do processo alternativo .....	114
Tabela 45 – Variáveis, materiais e dimensões dos principais equipamentos empregados na unidade de pré-tratamento dos processos convencional e alternativo .....	116
Tabela 46 – Variáveis, materiais e dimensões dos principais equipamentos empregados na unidade de pós-tratamento dos processos convencional e alternativo .....	117
Tabela 47 – Custo de matérias-primas e produtos empregados nas simulações .....	119
Tabela 48 – Custo de utilidades empregadas nas simulações .....	119
Tabela 49 – Resultados dos custos de produção de biodiesel a partir de OGRs dos processos convencional e alternativo .....	119
Tabela 50 – Porcentagem relativa dos custos pertencentes ao $ISBL_{oper}$ e $ISBL_{equip}$ .....	123
Tabela C1 – Desvios médios quadráticos das composições das fases.....	153

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Água

AGL – Ácido graxo livre

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AO – Ácido oleico

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

BS – Biodiesel de soja

CATU – Custo anualizado total unitário

CE – *The Chemical Engineering*

CF – *Constituent Fragments*

CSTR – Reator de mistura perfeita

DAG – Diacilglicerol

DGLLL – Dilinoleína

ECF – *Extended Constituent Fragments*

ELL – Equilíbrio líquido-líquido

ELV – Equilíbrio líquido-vapor

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ETE – Estação de tratamento de efluentes

ExLL – Extração líquido-líquido

G – Glicerol

HETP – Altura equivalente ao prato teórico

ICMS – Imposto sobre Operações relativas à Circulação de Mercadorias e sobre Prestações de Serviços de Transporte Interestadual e Intermunicipal e de Comunicação

ISBL – *Inside Battery Limits*

LLL – Trilinoleína

M – Metanol

M&S – *Marshall & Swift*

MAG – Monoacilglicerol

MGLLL – Monolinoleína

ML – Metil linoleato

MO – Metil oleato

MP – Matéria-prima

NREL – *National Renewable Energy Laboratory*

NRTL – *Non-Random Two-Liquid*

OG – Óleo de girassol

OGR – Óleo e gordura residual

OS – Óleo de soja

P – Pressão

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

RDC – *Rotating disk contactor* (Coluna de extração de discos rotativos)

RM – Razão molar

RR – Razão de refluxo

SEP – Separador

T – Temperatura

TAG – Triglicerídeo ou triacilglicerol

TM – Transferência de massa

UNIFAC – *Universal Quasi Chemical Functional-Group Activity Coefficient*

UNIFAC-DMD – UNIFAC-Dortmund

UNIF-LL – UNIFAC ELL

UNIQUAC – Universal QuasiChemical

USDA – *The United States Department of Agriculture*

Viab – Viabilidade econômica

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Latinas

$[A], C_A$	Concentração de um componente A em mol/m <sup>3</sup>
$A$	Área em m <sup>2</sup>
$a_{ij}, a_{ji}$	Parâmetros de interação binária em K
$a_{mn}, b_{mn}$	Parâmetro de interação energética entre os grupos m e n em K
$C$	Custo em US\$
$Cp$	Capacidade calorífica em J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$D$	Diâmetro em m ou número de conjuntos de dados
$E_a$	Energia de ativação em J/mol
$F$	Fator
$f_i$	Fugacidade do componente i
$H$	Altura ou Pump head em m
$I_{Ei}$	Investimento em determinado equipamento em US\$
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio da reação
$k_i$	Constante cinética em (mol.m <sup>-3</sup> ) <sup>1-n</sup> .s
$k_o$	Fator pré-exponencial em (mol.m <sup>-3</sup> ) <sup>1-n</sup> .s
$M$	Razão molar AGLs/metanol em mol de AGLs/mol de metanol
$N$	Números de linhas de amarração
$NC, C$	Número de componentes na mistura
$NG$	Número de grupos do tipo k na mistura
$n$	Ordem de reação
$P_i^{sat}$	Pressão de saturação do componente i em bar
$q_i$	Parâmetro de área superficial para a espécie i
$Qr, Qc$	Carga térmica do refervedor, condensador em W
$R$	Constante universal dos gases em J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$-r_A$	Taxa de reação ou de consumo do reagente A em mol.m <sup>-3</sup> .s
$r_i$	Parâmetro de volume para a espécie i
$T$	Temperatura em K
$t$	Tempo de residência em s
$u_{ij}, u_{ji}$	Médias da energia de interação entre as espécies i e j

$V$	Volume em $\text{m}^3$
$V_i^l$	Volume do componente i puro líquido saturado em $\text{m}^3$
$v_{ki}$	Número de grupos do tipo k na molécula i
$V_L$	Volume molar em $\text{m}^3$
$w$	Fração mássica ou molar
$X_A$	Conversão do componente A
$X_{Aeq}$	Conversão do componente A no equilíbrio
$x_i$	Fração molar do componente i na fase líquida
$X_k$	Fração molar do grupo k
$y_i$	Fração molar do componente i na fase vapor
$z$	Número de coordenação

## Gregas

$\alpha_{ij}$	Parâmetro relacionado com a não aleatoriedade na mistura
$\gamma$	Coeficiente de atividade
$\Gamma_k$	Coeficiente de atividade do grupo k na composição da mistura
	Coeficiente de atividade do grupo k numa mistura de grupos do componente puro
$\Gamma_{ki}$	i
$\Delta g_{ij}, \Delta g_{ji}$	Parâmetros característicos de diferenças de energia das interações
$\Delta H_{\theta,f}$	Entalpia de formação em J/mol
$\Delta H_{\theta,vap}$	Entalpia de vaporização em J/mol
$\eta$	Viscosidade em Pa.s
$\theta_i$	Fração de área da espécie i
$\mu$	Potencial químico
$\rho$	Densidade em $\text{kg}/\text{m}^3$
$\tau$	Tempo de residência em s
$\varphi_i$	Coeficiente de fugacidade
$\Phi_i$	Fração de volume da espécie i
$\Theta_k$	Fração de área do grupo k
$\sigma$	Incerteza observada

## Sobrescrito

$^$	Relativo à solução
<i>cal</i>	Calculado
<i>exp</i>	Experimental
<i>I, II</i>	Fases 1 e 2 no ELL
<i>l</i>	Fase líquida
<i>sat</i>	Estado de saturação
<i>v</i>	Fase vapor

## Subscritos

<i>0, o</i>	Inicial
<i>A</i>	Componente em uma reação
<i>b</i>	Ebulição
<i>B</i>	Bomba ou base
<i>BAL</i>	Bomba de anel líquido
<i>BM</i>	<i>Bare-module</i>
<i>C</i>	Fase Contínua
<i>cat</i>	Catalisador
<i>cond</i>	Condensador
<i>CP</i>	Compressor parafuso
<i>D</i>	Tipo de trocador de calor
<i>DR</i>	Distribuidores e redistribuidores
<i>E, equip</i>	Equipamento
<i>flash</i>	Tanque flash
<i>i, j</i>	Componente
<i>L</i>	Lang
<i>m, M</i>	Tipo de material
<i>oper</i>	Operação
<i>P</i>	Pressão ou <i>purchase</i> relativo a custo
<i>pb</i>	Pilha de bandejas de pratos
<i>PK</i>	Packing (recheio)

<i>RDC</i>	Extrator de discos rotativos
<i>reator</i>	Reator
<i>ref</i>	Refervedor
<i>S</i>	<i>Size fator</i> relativo a dimensionamento
<i>T</i>	Torre ou vários parâmetros da bomba
<i>t</i>	Total
<i>TC</i>	Tanque de armazenamento tipo telhado cone
<i>TF</i>	Tanque de armazenamento tipo telhado flutuante

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	24
1.1	OBJETIVOS.....	28
1.1.1	<b>Objetivo geral.....</b>	28
1.1.2	<b>Objetivos específicos.....</b>	28
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	29
2.1	BIODIESEL .....	29
2.1.1	<b>Conceituação.....</b>	29
2.1.2	<b>Situação atual.....</b>	29
2.1.3	<b>Emprego de óleos vegetais .....</b>	31
2.1.4	<b>Características do biodiesel: vantagens.....</b>	32
2.1.5	<b>Principal método de produção: transesterificação .....</b>	33
2.1.5.1	<i>Parâmetros que influenciam a reação de transesterificação .....</i>	35
2.1.5.2	<i>Modelos cinéticos de transesterificação.....</i>	37
2.1.6	<b>Esterificação: uma alternativa para pré-tratamento e produção de biodiesel .....</b>	40
2.1.6.1	<i>Parâmetros que influenciam a reação de esterificação .....</i>	41
2.1.6.2	<i>Modelos cinéticos de esterificação.....</i>	44
2.1.7	<b>Matérias-primas com alto teor de AGLs: óleos e gorduras residuais .....</b>	48
2.1.8	<b>Separação de AGLs do óleo bruto: desacidificação .....</b>	50
2.2	SIMULADORES DE PROCESSOS INDUSTRIAS: ASPEN PLUS/HYSYS .....	53
2.3	MODELOS TERMODINÂMICOS .....	53
2.3.1	<b>NRTL .....</b>	54
2.3.2	<b>UNIFAC.....</b>	55
2.3.3	<b>UNIFAC Dortmund.....</b>	57
2.4	EQUILÍBRIO DE FASES .....	58
2.4.1	<b>Equilíbrio líquido-vapor (ELV) .....</b>	58
2.4.2	<b>Equilíbrio líquido-líquido (ELL).....</b>	60
2.5	DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS .....	61
2.6	VIABILIDADE ECONÔMICA DE PROCESSOS QUÍMICOS .....	62
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	67
3.1	DEFINIÇÃO DOS COMPONENTES .....	67

3.2	AVALIAÇÃO E ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS .....	67
3.3	DEFINIÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS .....	68
3.4	DEFINIÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO PARA O EQUILÍBRIO DE FASES	68
3.5	SIMULAÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	69
3.6	SIMULAÇÃO DO PROCESSO ALTERNATIVO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL ..	70
3.7	COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS PRODUTIVOS QUANTO À VIABILIDADE ....	71
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>73</b>
4.1	DEFINIÇÃO DOS COMPONENTES .....	73
4.2	AVALIAÇÃO E ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS .....	76
4.3	DEFINIÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS .....	79
<b>4.3.1</b>	<b>Transesterificação.....</b>	<b>79</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Esterificação.....</b>	<b>80</b>
4.3.2.1	<i>Em presença de óleo.....</i>	80
4.3.2.2	<i>Em ausência de óleo .....</i>	81
4.4	DEFINIÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO E EQUILÍBRIO DE FASES .....	84
4.5	SIMULAÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	86
<b>4.5.1</b>	<b>Pré-tratamento.....</b>	<b>87</b>
4.5.1.1	<i>Reator de esterificação .....</i>	87
4.5.1.2	<i>Lavagem com glicerol .....</i>	89
4.5.1.3	<i>Recuperação e reciclo do metanol após a esterificação .....</i>	90
4.5.1.4	<i>Reator de neutralização do catalisador ácido .....</i>	92
<b>4.5.2</b>	<b>Pós-tratamento.....</b>	<b>94</b>
4.5.2.1	<i>Reator de transesterificação.....</i>	94
4.5.2.2	<i>Recuperação e reciclo do metanol após a transesterificação .....</i>	95
4.5.2.3	<i>Lavagem com água .....</i>	97
4.5.2.4	<i>Reator de neutralização do catalisador básico .....</i>	99
4.5.2.5	<i>Purificação do glicerol .....</i>	101
4.6	SIMULAÇÃO DO PROCESSO ALTERNATIVO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	103
<b>4.6.1</b>	<b>Pré-tratamento.....</b>	<b>103</b>
4.6.1.1	<i>Extração dos ácidos graxos livres.....</i>	103
4.6.1.2	<i>Reator de esterificação .....</i>	106

4.6.1.3 Recuperação e reciclo do metanol após a esterificação .....	107
4.6.1.4 Reator de neutralização do catalisador ácido .....	109
<b>4.6.2 Pós-tratamento.....</b>	<b>110</b>
4.6.2.1 Reator de transesterificação.....	110
4.6.2.2 Recuperação e reciclo do metanol após a transesterificação .....	111
4.6.2.3 Lavagem com água.....	111
4.6.2.4 Reator de neutralização do catalisador básico .....	112
4.6.2.5 Purificação do glicerol .....	113
<b>4.7 COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS PRODUTIVOS QUANTO À VIABILIDADE ..</b>	<b>114</b>
<b>4.7.1 Viabilidade técnica dos processos estudados .....</b>	<b>114</b>
<b>4.7.2 Dimensionamento e viabilidade econômica dos processos estudados.....</b>	<b>115</b>
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>126</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>128</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	

## 1 INTRODUÇÃO

A busca por novas alternativas de fontes energéticas têm sido crescente, principalmente, devido a preocupações ambientais como o aquecimento global causado pelo aumento dos gases de efeito estufa na atmosfera. Além disso, o possível esgotamento das reservas de petróleo e o crescimento de sua demanda, em todos os aspectos da vida dos seres humanos, têm contribuído para o aumento dessa procura (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013).

Contudo, um dos problemas encontrados e que precisam ser solucionados, pelas diversas áreas da ciência e tecnologia, é a necessidade da busca contínua de novas técnicas e métodos para produzir energia. Soma-se a isso, a escassa existência de materiais não renováveis possíveis de serem empregados com essa finalidade. Por conseguinte, os recursos naturais renováveis, antes esquecidos, passam a ser motivo de atenção da indústria, quanto ao seu uso no campo energético. Ademais, também são incentivados estudos de aproveitamento da imensa riqueza vegetal encontrada no mundo, motivados não apenas por questões econômicas, mas também por questões ambientais (MA; HANNA, 1999).

Os estudos dos processos químicos de produção demonstram que para aperfeiçoá-los é necessário, sobretudo, o emprego de materiais que melhorem o seu desempenho e/ou torne viável novas rotas produtivas. Logo, para cada região do planeta é importante estudar o processamento da biomassa. Isso visa aumentar as opções de aproveitamento energético disponível dos diversos recursos naturais para cada localização analisada. Portanto, o interesse por empregar matérias-primas alternativas, como os óleos vegetais, tem sido abordado desde os tempos do desenvolvimento de motores a combustão interna. Porém, nessa época o petróleo foi favorecido, principalmente, devido ao seu baixo custo e à alta oferta disponível (REZENDE, 2009).

É de conhecimento pelos diversos meios de comunicação que novas reservas de petróleo são encontradas a cada dia, principalmente, com a descoberta do Pré-Sal. Ademais, sabe-se que essa fonte de energia oferece diversas aplicações à sociedade, tais como produção de combustíveis, lubrificantes, nafta (matéria-prima básica da indústria petroquímica), além de derivados utilizados em indústrias farmacêutica, têxtil, entre outras.

Portanto, embora a dependência do petróleo esteja longe de chegar ao fim, percebe-se que é necessária a busca de formas alternativas de energia para suprir a alta demanda mundial. Isso ocorre, pois o aumento da população é crescente e cada região é propensa a produzir determinado combustível com maior facilidade. Em face disso, o governo brasileiro incentiva a produção de biocombustíveis a fim de evitar a total dependência das fontes energéticas fósseis, além de gerar emprego e renda para trabalhadores rurais, ajudando assim a diminuir o êxodo rural.

Dos países da América Latina, o Brasil é considerado pioneiro com relação ao emprego de biocombustíveis e desde 1938 apresenta a obrigatoriedade de adição de etanol à gasolina. Com respeito ao biodiesel, as primeiras tentativas de empregá-lo aconteceram na década de 1970, motivadas pela busca de autossuficiência energética ou estrategicamente para superar crises econômicas. No entanto, após outros acontecimentos, a utilização do biodiesel só se consolidou após o lançamento oficial do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 06 de dezembro de 2004. Pouco antes, em 24 de novembro de 2004, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (2004) divulgou a Resolução nº 42, que especificava que o biodiesel poderia ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 2% em volume (B2) em todo território nacional (RAMOS *et al.*, 2011).

A Resolução nº 42 culminou na Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, estabelecendo que todo o diesel de petróleo comercializado no Brasil, a partir de janeiro de 2008, deveria conter 2% de biodiesel e que, em 2013, a mesma mistura mudaria para B5. Mas, essa última foi antecipada para o início de 2010 pelo Governo Federal motivado por razões macroeconômicas (RAMOS *et al.*, 2011). Em 2014 dois aumentos ocorreram, entre eles a mistura B6 imposta em julho e a atual mistura B7 aplicada em novembro (BIODIESELBR.COM, 2014).

A produção de biodiesel é, normalmente, realizada pela reação de transesterificação, considerada por muitos pesquisadores como o melhor método para a produção desse biocombustível (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006). Nessa reação, necessita-se de um óleo vegetal, gordura animal ou óleo e gordura residual (OGR) para reagir com um álcool de cadeia curta, em presença de catalisador, para formar biodiesel e glicerina (GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013).

Não obstante, os OGRs são mais eficientemente transformados no biocombustível através de uma etapa inicial de pré-tratamento com catalisador ácido. Nesta ocorre a reação de esterificação para, posteriormente, ser empregada a transesterificação da carga tratada. Isso

ocorre, pois os OGRs, tais como alguns óleos de fritura usados, apresentam altos teores de ácidos graxos livres (AGLs). A presença destes dificulta a busca por altos rendimentos em biodiesel pelo método usual, devido à ocorrência das reações competitivas de saponificação dos AGLs e de hidrólise dos triacilgliceróis (TAGs) (GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013).

Com o intuito de reduzir os custos de produção de biodiesel, têm-se dado maior atenção à aplicação de óleos com alto teor de AGLs nesse processo, já que os custos com matérias-primas mais nobres normalmente são altos. Além disso, outros motivos relacionados aos impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado dos OGRs têm sido levados em consideração, visto que a reciclagem desse material poluente causa grande pressão nos aterros sanitários e redes de esgotos. Como resultado, altos custos são obtidos no seu processo de tratamento e de manutenção (MIRANDA, 2007). Dentre os OGRs, particularmente, os óleos de fritura são originados das mais variadas fontes de oleaginosas, tais como girassol, milho e, principalmente, soja (JORGE *et al.*, 2005).

No entanto, o emprego do processo convencional aplicado a esses compostos graxos pode encarecer a ideia, pois apesar de usar matéria-prima mais barata, apresenta em compensação necessidade de incorporar mais equipamentos à planta de produção (unidade de pré-tratamento ácido) (ZHANG *et al.*, 2003). Por consequência, muitos trabalhos na área foram e têm sidos realizados por meio de simulação computacional, principalmente, com emprego do *software* *Aspen*<sup>®</sup> (WEST; POSARAC; ELLIS, 2008; ZHANG *et al.*, 2003). Nessas pesquisas, foi observado ser de suma importância para o sucesso da simulação a escolha dos componentes representativos, além dos modelos termodinâmicos e cinéticos a serem utilizados.

Na literatura são encontrados trabalhos, em que pequenas mudanças no processo de produção de biodiesel a partir de OGRs são realizadas, aplicadas à reação de transesterificação. Entre essas se encontram a alteração dos catalisadores convencionais básicos homogêneos por outros, tais como os catalisadores heterogêneos básicos, heterogêneos ácidos, homogêneos ácidos e enzimas como a lipase, além de algumas vezes não utilizá-los mediante a aplicação de condições supercríticas (DING; HE; LI, 2011; GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013; TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013; WEST; POSARAC; ELLIS, 2008; ZHANG *et al.*, 2003).

Apesar da vantagem de fácil separação do catalisador heterogêneo básico do produto, que evita a formação de sabão, esse precisa de uma alta razão molar (RM) álcool/óleo para alcançar a

mais alta conversão possível. Já o catalisador heterogêneo ácido, apresenta menor corrosão, toxicidade e problemas ambientais, assim como o anterior, mas apresenta baixa concentração de ácido, alto custo e possui limitação da difusão. O catalisador homogêneo ácido é adequado para matérias-primas de alto teor de AGLs e apresenta alto rendimento, porém a reação de transesterificação é lenta, necessita de condições extremas de temperatura e pressão, é difícil de separar e mais corrosivo que os outros.

Já a enzima possibilita completa conversão para metil ésteres, regeneração e reuso da mesma imobilizada, além de seu coproduto ser facilmente removido. Todavia, o tempo de reação requerido é alto, apresenta perda de atividade e há possibilidade de formação de aglomeração (GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013). O emprego de condições supercríticas tem ótimo rendimento e rapidez, mas a operação ocorre a altas pressões e temperaturas que impossibilitam por enquanto ter utilização razoável na indústria.

Portanto, observa-se que ainda a opção mais viável é o emprego do método convencional com os catalisadores clássicos, ácidos e básicos, nas reações de esterificação e de transesterificação, respectivamente. Porém, pode-se realizar mudanças utilizando os mesmos catalisadores a fim de otimizar o processo de produção. Tendo em vista esse melhoramento, uma possível modificação consiste em separar os AGLs do óleo, o que é bastante aplicado na indústria de alimentos com fins de produzir óleos comestíveis. Dentre as opções desse processo, a princípio a que parece melhor se aplicar é a extração por solvente ou extração líquido-líquido (ExLL) com a adição de um álcool de cadeia curta. Este sendo polar solubiliza grande parte dos AGLs, facilitando a separação entre as fases ricas no solvente e no óleo (RODRIGUES *et al.*, 2006).

Após essa separação, pode-se realizar em reatores separados a reação de transesterificação sobre os TAGs e a reação de esterificação sobre os AGLs. Assim, é possível comparar esse método alternativo com o aplicado convencionalmente a partir de OGRs. Para isso é de vital importância o entendimento do processo de desacidificação, que faz parte deste novo método de produção. Adicionalmente ao aplicá-lo, deve-se ter atenção em manter o nível de AGLs inferior a 0,5% (em massa), antes da carga de TAGs sofrer a reação de transesterificação, visto que não é recomendado o uso catalisador básico homogêneo fora dessas condições (CANAKCI; SANLI 2008). Além disso, dominar ferramentas computacionais tal como o *Aspen*®, possibilitam a

realização de testes para encontrar as melhores condições operacionais e configurações de processo. Logo, pode-se chegar a uma decisão sobre qual dos dois processos é mais viável tecnicamente e/ou economicamente.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a viabilidade do processo alternativo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de AGLs em comparação ao método convencional.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- ✓ Realizar a modelagem e a simulação com *Aspen*® de uma planta de produção biodiesel, baseada no processo convencional, empregando matérias-primas com alto teor de AGLs;
- ✓ Realizar a modelagem e a simulação com *Aspen*® de uma planta de produção biodiesel empregando OGRs, baseado no processo alternativo que incorpora a desacidificação (ExLL) na separação dos AGLs;
- ✓ Comparar a viabilidade técnica e econômica entre os processos estudados.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIODIESEL

#### 2.1.1 Conceituação

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2012) define, conforme a resolução nº 14 de 11 de maio de 2012, que biodiesel é um combustível empregado em motores a combustão interna com ignição por compressão, derivado de biomassa renovável, de modo que possa substituir parcialmente ou totalmente o diesel de petróleo.

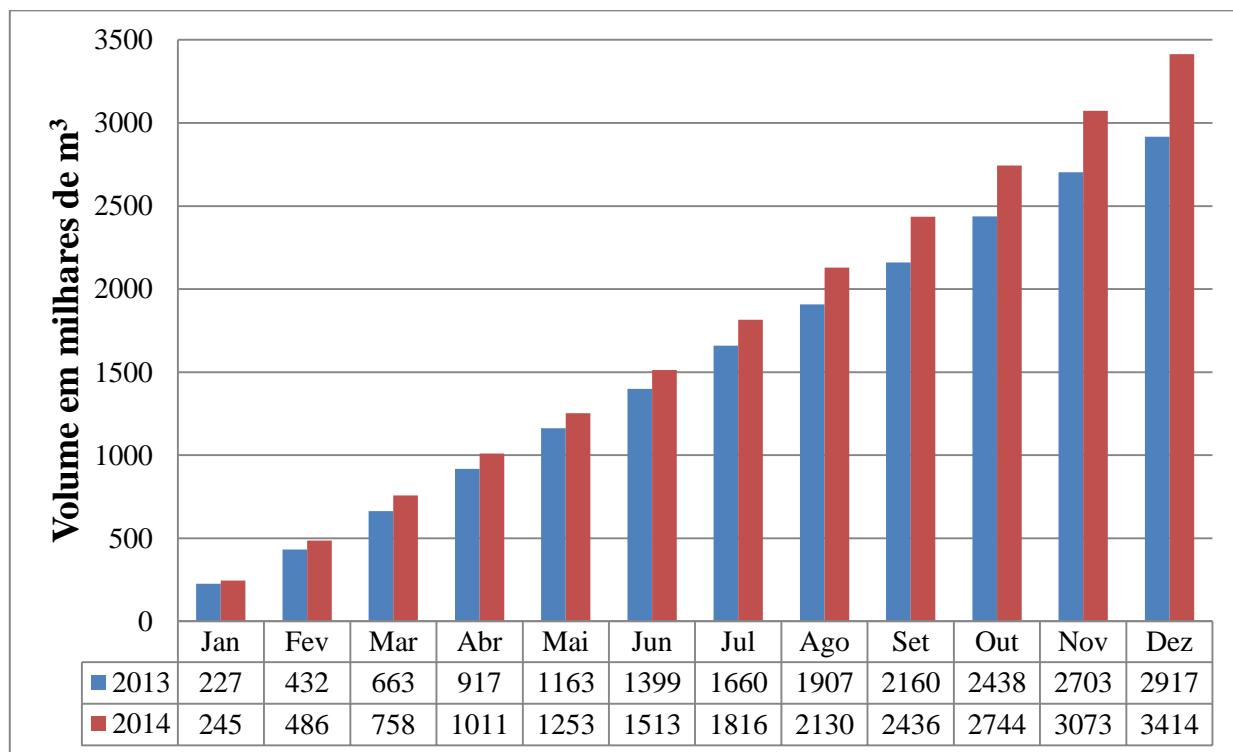
Segundo Ramos *et al.* (2003), o biodiesel é um combustível renovável obtido de óleos vegetais, gorduras animais e óleo de fritura. Esse combustível é produzido mais facilmente com emprego de um catalisador em presença de um álcool. Há diversas espécies de oleaginosas no Brasil que podem ser aplicadas na produção de biodiesel; dentre elas destacam-se: a mamona, dendê, canola, girassol, amendoim, soja e algodão. Matérias-primas de origem animal, como o sebo bovino e gordura suína, também podem ser utilizadas na fabricação do biodiesel.

Gnanaprakasam *et al.* (2013) comentam que os biocombustíveis são na maioria derivados de óleos comestíveis, óleos não comestíveis, gorduras, algas e óleos de fritura residuais. Dentre esses, os óleos vegetais virgens (comestíveis) são vantajosos na produção de biodiesel por apresentarem baixos teores de AGLs, diferentemente dos residuais que possuem altas porcentagens desses ácidos.

#### 2.1.2 Situação atual

Conforme o boletim oficial do Ministério de Minas e Energia (2015) publicado no mês de janeiro de 2015 (Figura 1), houve aumento na produção de biodiesel no país em 2014 comparado a outros anos. A Figura 1 também demonstra que ao final do mês de dezembro de 2014, um aumento do acumulado de 17% foi observado em relação ao mesmo período em 2013. Isso se

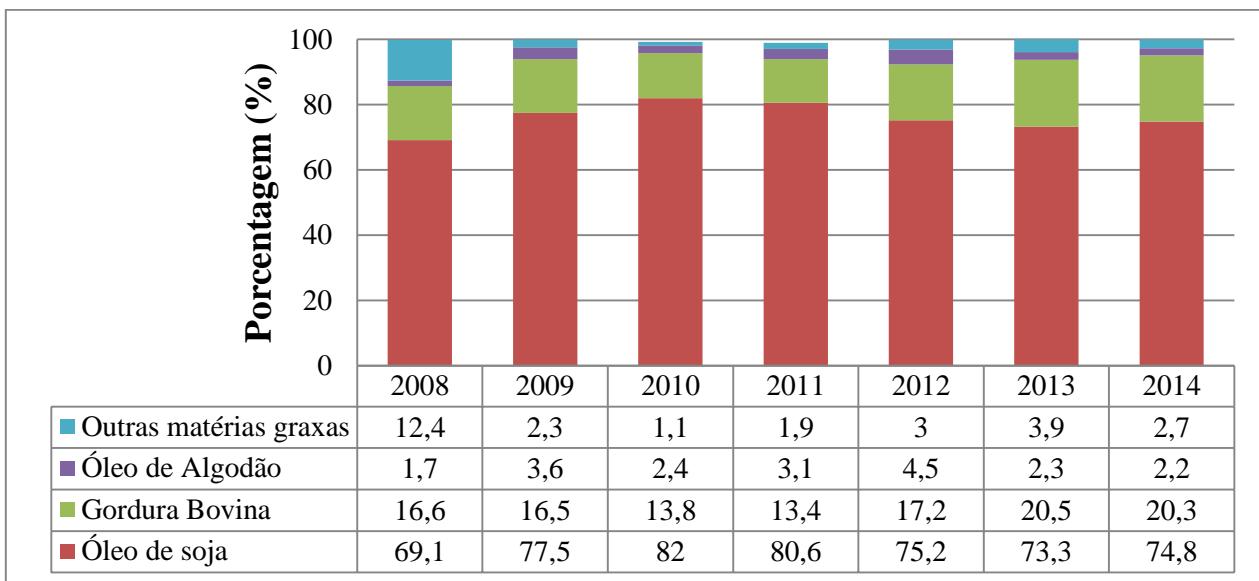
deve à adesão ao uso da mistura B6 em julho de 2014 e a atual B7 sancionada em novembro do mesmo ano.



**Figura 1** – Produção de biodiesel acumulada no Brasil entre os anos de 2013 e 2014

Fonte: Adaptado do boletim oficial do Ministério de Minas e Energia (2015)

O boletim também mostra (Figura 2) que o emprego do óleo de soja como principal matéria-prima se mantém no topo por vários anos, visto que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais dessa oleaginosa. Isso é demonstrado por estimativas do relatório apresentado no mês de dezembro de 2014 pelo *The United States Department of Agriculture* (USDA). Nesse é apontado que a safra de 2014/2015 consolidará o país como o segundo maior produtor mundial do grão atrás apenas dos Estados Unidos (USDA, 2014).



**Figura 2** – Participação das matérias primas usadas na produção do biodiesel no Brasil  
Fonte: Adaptado do boletim oficial do Ministério de Minas e Energia (2015)

### 2.1.3 Emprego de óleos vegetais

Segundo Knothe *et al.* (2006), Rudolf Diesel (1858-1913) teve interesse nos óleos vegetais com fins energéticos, e na verdade o utilizou na sua invenção, o motor Diesel, devido ao interesse do Governo Francês, que possuía alta quantidade dessas matérias-primas em colônias situadas na África. Tal máquina formulada para trabalhar com diesel de petróleo surgiu do sonho de Diesel, que era obter um invento que aproximasse a etapa isotérmica reversível do ciclo de Carnot, ou seja, atingir a completa conversão de calor em trabalho (RAMOS *et al.*, 2011).

Logo, o motor diesel foi desenvolvido por razões termodinâmicas e para utilizar tal combustível, porém mostrou ser capaz de funcionar com óleos vegetais. Isso demonstrou que estes têm algumas características semelhantes com relação ao diesel de origem fóssil. No entanto, o emprego desses óleos *in natura* não é recomendado devido aos seguintes problemas ocasionados pela sua alta viscosidade (RAMOS *et al.*, 2011):

- ✓ Parcial diluição do combustível no lubrificante;
- ✓ Risco ao motor quanto à durabilidade e aumento em seus custos de manutenção;
- ✓ Obstrução dos filtros de óleo e bicos injetores;

- ✓ A combustão forma acroleína que é uma substância altamente tóxica e cancerígena, produzida mediante a decomposição térmica do glicerol;
- ✓ Aparecimento de gomas durante a estocagem dos óleos e diminuição da eficiência de lubrificação, devido às reações de oxidação e polimerização desses, principalmente, no caso de óleos insaturados.

#### 2.1.4 Características do biodiesel: vantagens

A Tabela 1 resume as características vantajosas do emprego do biodiesel com relação ao diesel derivado de petróleo.

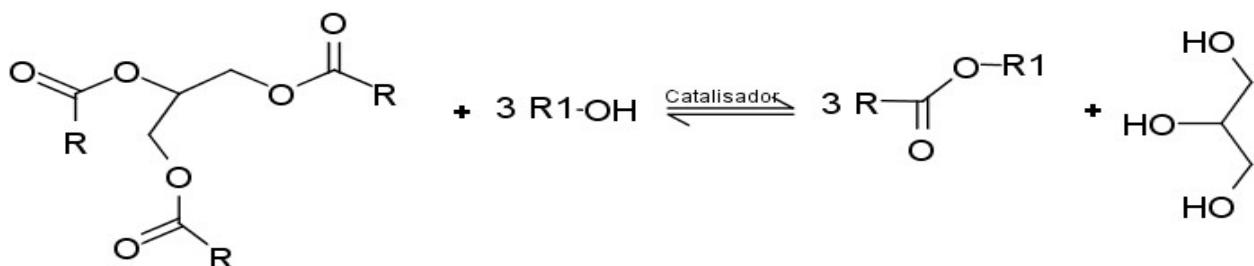
**Tabela 1 – Vantagens do biodiesel em relação ao petrodiesel**

<i>Características</i>	<i>Propriedades Complementares</i>
Características químicas apropriadas	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetano, ponto de combustão apropriado, excelente lubricidade, não tóxico e biodegradável.
Ambientalmente benéfico	Nível de toxicidade compatível ao sal ordinário, com diluição tão rápida quanto a do açúcar (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos).
Menos poluente	Reduz sensivelmente as emissões de (a) partículas de carbono (fumaça), (b) monóxido de carbono, (c) óxidos sulfúricos e (d) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
Economicamente competitivo	Complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infraestrutura ou política de treinamento.
Reduz o aquecimento global	O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera.
Economicamente atraente	Permite a valorização de subprodutos de atividades agroindustriais, aumento na arrecadação regional de ICMS, aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais.
Regionalização	Pequenas e médias plantas para produção de biodiesel podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria prima disponível em cada local.

Fonte: Adaptado de Costa Neto *et al.* (2000)

### 2.1.5 Principal método de produção: transesterificação

Segundo Raimundo (2012), é necessário aumentar a viabilidade do uso dos óleos vegetais como combustível através de manipulações para transformá-lo em biodiesel. Entre estas, podem ser aplicadas: a pirólise, as microemulsões, a diluição ou a transesterificação. Esta última, conforme Ma e Hanna (1999), é a reação entre um óleo ou uma gordura com um álcool para formar os ésteres (biodiesel) e o glicerol, como mostrado na Figura 3. Nessa, em geral, é utilizado um catalisador para melhoramento da taxa e do rendimento da reação, além de um excesso de álcool. Isso se deve a reação ser reversível, logo, o equilíbrio é deslocado para a formação de mais produtos (princípio de *Le Châtelier*).



**Figura 3** – Reação de transesterificação ou alcoólise de óleos vegetais, em que R e R<sub>1</sub> são grupamentos alquila dos TAGs e do álcool utilizado como agente da reação, respectivamente  
Fonte: Adaptado de Ramos *et al.* (2011)

Santander (2010) comenta que o emprego dessa reação reduz consideravelmente a viscosidade dos óleos vegetais sem afetar seu poder calorífico. Assim, é obtido como produto principal o biodiesel, que possui melhores características como combustão, atomização, viscosidade e emissões com respeito aos óleos *in natura*, mais o coproducto glicerol. Além disso, tal transformação ocorre sob uma pressão ligeiramente maior à atmosférica, próximo ao ponto de ebulição do álcool e com catalisador, a fim de garantir que aconteça em fase líquida.

Segundo Camús e Laborda (2008), os catalisadores empregados nesta reação podem ser:

- ✓ Ácidos homogêneos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>);
- ✓ Ácidos heterogêneos (resinas);
- ✓ Básicos heterogêneos (MgO, CaO);

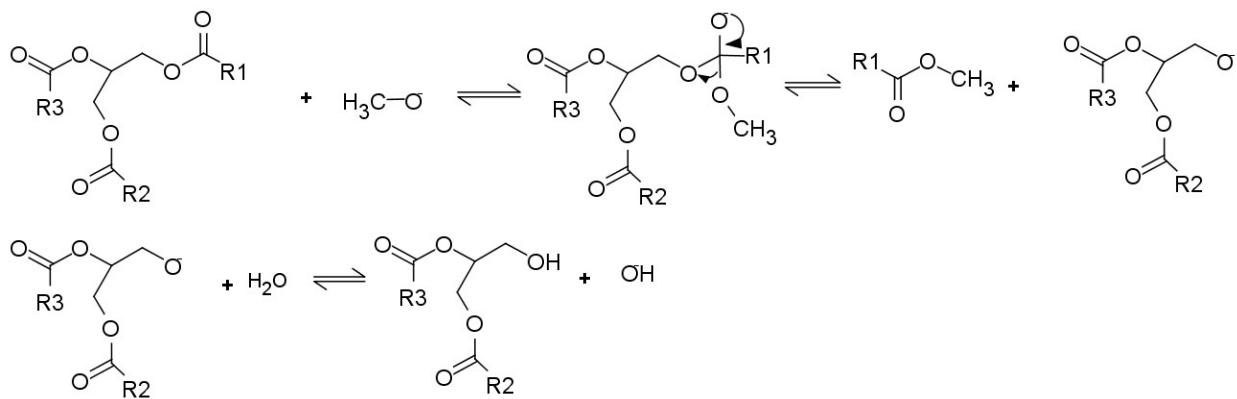
- ✓ Básicos homogêneos (KOH, NaOH);
- ✓ Enzimáticos (enzimas lipases: de candida, de pseudomonas).

Camús e Laborda (2008) também afirmam que entre os catalisadores empregados em escala industrial, normalmente, os catalisadores básicos homogêneos são os escolhidos, visto que possibilitam a operação em condições moderadas e possuem atuação mais rápida em relação aos demais. Freedman, Pryde e Mounts (1984) também comentaram que o catalisador básico homogêneo apresenta uma atividade catalítica nessa reação de até 4.000 vezes maior a dos ácidos minerais. Outros autores como Çetinkaya e Karaosmanoğlu (2004), Souza (2011), entre outros, também confirmam este apontamento.

Conforme a Figura 4 e a Figura 5, Ramos *et al.* (2011) apresentam a formação de alcóxidos quando do contato entre a hidroxila do catalisador básico e o metanol (álcool), além do possível mecanismo da transesterificação alcalina de óleos vegetais. Neste é observado o ataque nucleofílico no carbono da carbonila do TAG, formando um intermediário tetraédrico que em seguida elimina uma molécula de éster metílico e produz outro íon alcóxido. Por fim é gerado um diacilglicerol e um metil éster. Após mais duas repetições desse ciclo, ocorre a formação de mais duas moléculas de ésteres metílicos e uma molécula de glicerol.



**Figura 4** – Produção de íons alcóxidos  
Fonte: Adaptado de Ramos *et al.* (2011)



**Figura 5** – Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais  
Fonte: Adaptado de Ramos *et al.* (2011)

### 2.1.5.1 Parâmetros que influenciam a reação de transesterificação

Entre os principais parâmetros que influenciam a reação de transesterificação, têm-se:

- 1) Conteúdo de água - Em geral é preferível que o óleo seja anidro, no entanto concentrações de água abaixo de 0,06% são aceitáveis antes de se realizar a reação de transesterificação. Isso se deve a possível ocorrência de hidrólise dos TAGs em AGLs e, posterior, consumo de catalisador básico por estes ácidos para a formação de sabão (ATADASHI *et al.*, 2012; MA; CLEMENTS; HANNA, 1998);
- 2) Conteúdo de AGLs – O limite destes componentes é fixado em 0,5%, apesar de outros autores considerarem 1% e até 3%. Isso vai depender da matéria-prima utilizada, entre outros fatores. Todavia, por questões de segurança sugere-se o uso do valor mais conservativo a fim de evitar formações de sabões que possam prejudicar o rendimento do processo de produção de biodiesel (GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013; MA; HANNA, 1999);
- 3) Tipo de álcool – Metanol é o álcool mais frequentemente empregado segundo Ma e Hanna (1999), devido ao seu baixo custo e suas vantagens físico-químicas. No entanto, outros álcoois de cadeia curtas (C2-C8) podem ser utilizados, tal como etanol e isopropanol. Esses apresentam a desvantagem de formarem um azeotrópo com água, de modo que torna mais difícil a recuperação do álcool por destilação convencional (GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013). Além disso, por possuírem cadeias carbônicas maiores que o metanol, esses possuem maior solubilidade na fase éster, o que se traduz em maior dificuldade para atingir a pureza necessária em ésteres de biodiesel (FOLLEGATTI-ROMERO *et al.*, 2012);
- 4) Razão álcool/óleo – A RM álcool/óleo é fator importante para alcance de elevados rendimentos em biodiesel. A razão estequiométrica álcool/óleo é 3/1; todavia, em geral utiliza-se para o metanol uma RM de 6/1 álcool/óleo a fim de deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos. Aumentos adicionais podem não aumentar significadamente o rendimento, ou até mesmo reduzi-lo devido ao excesso de álcool auxiliar a solubilização do glicerol na fase éster. Todavia, ressalta-se que cada matéria-prima pode apresentar um RM ótima, que pode ser menor, igual ou maior ao valor utilizado convencionalmente (GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013; PHAN; PHAN, 2008);
- 5) Tipo do catalisador – Em geral, o emprego de catalisadores básicos homogêneos é preferível por seu baixo custo, alto rendimento e rápida conversão de óleo em biodiesel. Porém, há

problemas no momento de recuperar o catalisador e em tratar os resíduos gerados a partir da transesterificação alcalina. Soma-se a isso, a sensibilidade desses com relação à presença de água e AGLs que podem causar a formação de sabão. Entre eles, NaOH e KOH são as escolhas mais comuns. Para suprir essas limitações, há a tendência de se buscar novas alternativas como os catalisadores básicos heterogêneos, que apresentam vantagens de fácil reuso e menor geração de resíduos. Todavia, desvantagens como envenenamento do catalisador exposto ao ar, sensibilidade aos AGLs, lixiviação dos sítios ativos do catalisador, entre outras, limitam a sua aplicabilidade. Outra opção é o uso de enzimas e catalisadores ácidos; no entanto, ambos apresentam taxa de reação muito lenta e aquelas também possuem alto custo. Já os catalisadores ácidos heterogêneos possuem limitações como necessidade de altas temperaturas, elevadas relações álcool/óleo e longos tempos de reação, além do seu complicado procedimento de síntese, que é de alto custo (LAM; LEE; MOHAMED, 2010). Adicionalmente, ainda existe a possibilidade de não se empregar catalisador mediante aplicação de altas pressões e temperaturas (estado de fluido supercrítico). Apesar da rápida conversão, este processo ainda possui resistências de aplicabilidade, devido seu alto custo de investimento em equipamentos e energético (VYAS; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2010);

6) Concentração do catalisador – Ao analisar-se apenas o catalisador básico homogêneo, por ser mais utilizado, é observado que ao aumentar a sua concentração há tendência de maior rendimento em produtos. No entanto, um aumento excessivo pode ocasionar queda no rendimento, possivelmente, devido ao crescimento da viscosidade da mistura reacional (GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013);

7) Velocidade de agitação – Em reações catalisadas por bases alcalinas homogêneas, verifica-se que existe uma velocidade de agitação ótima de tal modo que estando abaixo dessa, ao aumentá-la é obtido uma redução no tempo de reação e aumento na conversão. Isso se deve à maior colisão entre as partículas e à redução da resistência a transferência de massa por difusão, visto que o início da reação é bifásica. Após esse ponto ótimo, não há aumento significativo no rendimento (GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013). Um exemplo desse fato é apresentado no trabalho de Vicente *et al.* (2005), que após 600 rpm praticamente não se nota aumento de rendimento em biodiesel.

- 8) Temperatura – A elevação da temperatura, em geral, diminui o tempo de reação e aumenta o rendimento em biodiesel ao ser empregado catalisadores básicos homogêneos. No entanto, a mesma não pode estar acima da temperatura de bolha do álcool a fim de evitar a sua vaporização. Além disso, aumento adicional após a temperatura ótima pode ocasionar redução na conversão, tal como visto por Phan e Phan (2008). Estes autores perceberam que, ao realizar a transesterificação do óleo de fritura em presença de 0,75% KOH e RM metanol/óleo de 8:1, houve uma pequena queda na conversão ao elevar a temperatura de 60°C para 70°C. Isso pode ter acontecido devido ao favorecimento não somente da reação de transesterificação, mas também da reação de saponificação, além da possível evaporação parcial do metanol a 70°C;
- 9) Tempo de reação – O tempo de reação é parâmetro importante e precisa ser otimizado, principalmente, com fins de redução do custo de produção (GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013). O emprego de catalisadores básicos homogêneos implica, em geral, em um tempo de reação em torno de uma hora nas condições ótimas de operação.

#### *2.1.5.2 Modelos cinéticos de transesterificação*

Modelos cinéticos da reação de transesterificação foram bastante estudados em trabalhos existentes na literatura. Dentre esses, os mais clássicos são os modelos propostos por Freedman, Butterfield e Pryde (1986) e Noureddini e Zhu (1997). Os primeiros autores estudaram a cinética de transesterificação alcalina e ácida do óleo de soja em presença de butanol e de metanol. Dentre os álcoois empregados na catálise básica, foi observado que apenas o butanol correlacionou bem a existência de uma reação de segunda ordem. Já o metanol apresentou melhor correlação ao se considerar uma reação paralela ou de derivação com ataques simultâneos as moléculas de TAGs a partir de três íons metóxidos.

Noureddini e Zhu (1997) estudaram a metanolise alcalina do mesmo óleo e, diferentemente dos autores anteriores, obtiveram melhores ajustes através de um modelo de segunda ordem para ambas as reações direta e reversa. Assim como considerado por Freedman, Butterfield e Pryde (1986), as cinéticas foram válidas também para as formações dos intermediários diacilgliceróis (DAGs) e monoacilgliceróis (MAGs), no entanto sem a existência da reação paralela ou de derivação. Além disso, Noureddini e Zhu (1997) demonstraram que a

curva de conversão da reação possui uma característica sigmoidal, onde três regimes diferentes são encontrados.

Devido a essa característica, no início da reação, há predominância da resistência a transferência de massa, de modo que mais agitação é necessária ao sistema a fim de solubilizar a mistura reacional. Noureddini e Zhu (1997) observaram que a partir de certa agitação, a influência dessa etapa lenta pode ser desprezível. Já o segundo segmento correspondeu à etapa cinética (rápida), pois após a primeira etapa parte dos ésteres formados auxiliam na solubilização do óleo na fase álcool (fase reativa), de modo que a reação ocorre rapidamente. No fim da reação também foi observada a característica de atingimento do equilíbrio, visto que uma mais baixa taxa de reação foi encontrada.

Cinéticas também foram desenvolvidas empregando outros óleos, tais como óleo de palma, de girassol, de colza, entre outros. Darnoko e Cheryan (2000) estudaram a cinética de transesterificação do óleo de palma com metanol na presença de KOH. Os autores encontraram um modelo de pseudo-segunda ordem tal como Noureddini e Zhu (1997), todavia desconsideraram as reações reversas do equilíbrio existente.

Outra cinética bem conhecida é a do óleo de girassol (OG). Essa foi estudada por Vicente *et al.* (2005) e por Stamenković *et al.* (2008) em baixas temperaturas (10-30°C). Os primeiros autores encontraram um mecanismo cinético de segunda ordem com relação às reações diretas e reversas, considerando o sistema reacional pseudo-homogêneo, dado por:

$$\frac{dT}{dt} = -(k'_1)[T][A] + (k'_2)[E][D] \quad (1)$$

$$\frac{dD}{dt} = (k'_1)[T][A] - (k'_2)[E][D] - (k'_3)[D][A] + (k'_4)[E][M] \quad (2)$$

$$\frac{dM}{dt} = (k'_3)[D][A] - (k'_4)[E][M] - (k'_5)[M][A] + (k'_6)[E][G] \quad (3)$$

$$\frac{dG}{dt} = (k'_5)[M][A] - (k'_6)[E][G] \quad (4)$$

$$\frac{dE}{dt} = (k'_1)[T][A] - (k'_2)[E][D] + (k'_3)[D][A] - (k'_4)[E][M] + (k'_5)[M][A] - (k'_6)[E][G] \quad (5)$$

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{dE}{dt} \quad (6)$$

$$k'_i = k_i C, \text{ onde } i = 1, 2, \dots, 6. \quad (7)$$

Nessas T, D, M, G, E e A são relativos ao óleo (TAGs), DAG, MAG, glicerol, éster e álcool (metanol), respectivamente, e os colchetes referem-se a concentração. Já  $k_1'$ ,  $k_3'$  e  $k_5'$  são as constantes cinéticas das reações diretas e  $k_2'$ ,  $k_4'$  e  $k_6'$  das reações reversas, sendo todas considerando o catalisador. Já as constantes cinéticas sem a aspa simples são relativas à ausência de catalisador e C é a concentração de catalisador. Além disso, a constante cinética ( $k_i$ ) é influenciada pela temperatura conforme a lei de Arrhenius,

$$k_i = k_o e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

sendo  $k_o$  o fator pré-exponencial,  $E_a$  a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura (FOGLER, 2009).

Vicente *et al.* (2005) utilizaram o catalisador KOH e estudaram a variação de sua quantidade aplicado ao OG, além do efeito da variação da temperatura e da velocidade de agitação. A partir dos seus estudos chegaram à conclusão que a condição ótima de transesterificação seria com RM metanol/óleo de 6:1, temperatura de 65°C, concentração de KOH de 1% m/m (em relação ao óleo) e velocidade de agitação de 600 rpm. Esta agitação foi necessária para, praticamente, eliminar a influência da resistência à transferência de massa (TM) no início da reação, visto que a cinética de transesterificação do OG é controlada pela TM inicialmente e depois controlada cineticamente.

Stamenković *et al.* (2008) também estudaram a cinética da metanolise do OG em temperaturas mais brandas e chegaram num modelo semelhante ao de Vicente *et al.* (2005). No entanto, consideraram o modelo composto de duas fases, a fase 1 sendo uma reação de segunda

ordem irreversível controlada pela transferência de massa e a fase 2 sendo uma reação de segunda ordem reversível controlada pelo regime cinético.

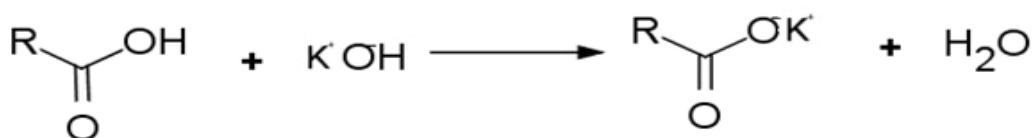
### 2.1.6 Esterificação: uma alternativa para pré-tratamento e produção de biodiesel

Segundo Canakci e Van Gerpen (2001a), Mathiyazhagan *et al.* (2011) e Jalama (2012), quando as matérias-primas possuem alto teor de AGLs é preferível realizar um pré-tratamento da carga com catalisador ácido. Este visa formar ésteres de ácidos graxos (biodiesel), e posteriormente enviar os produtos formados com baixa concentração de AGLs para o outro reator. Neste ocorre a transesterificação para aumento do rendimento de produção do biocombustível. No entanto, Ma e Hanna (1999) comentaram a importância de manter esse nível de AGLs abaixo de 0,5% em massa. Além disso Freedman, Pryde e Mounts (1984) destacaram que o desrespeito a esse limite pode reduzir consideravelmente os rendimentos em ésteres.

Essa reação de pré-tratamento inicial é chamada de esterificação (Figura 6) e ajuda a reduzir a reação de saponificação, que gera sabão quando os AGLs reagem com catalisador básico homogêneo (Figura 7). Essa reação paralela causa aumento nos custos de purificação e queda do rendimento em biodiesel devido a perda de metil ésteres para a fase glicerol (ZADRA, 2006).



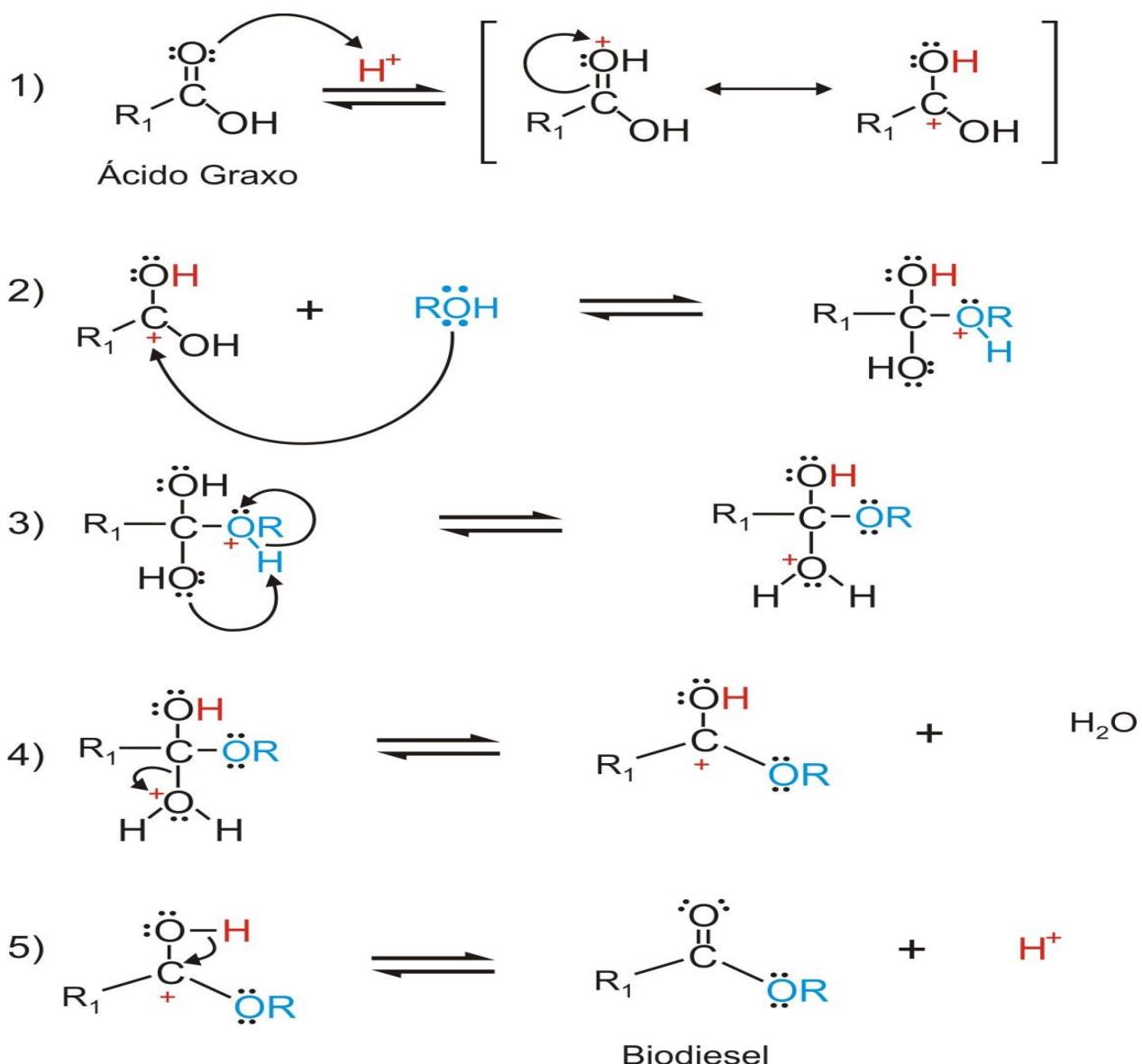
**Figura 6** – Reação de esterificação dos ácidos graxos para os grupos alquila R e R<sub>1</sub>  
Fonte: Adaptado de Ramos *et al.* (2011)



**Figura 7** – Formação de sabão mediante reação de AGL com catalisador básico (KOH)  
Fonte: Adaptado de Van Gerpen (2005)

Ramos *et al.* (2011) também apresentaram o mecanismo de reação da esterificação com catalisador ácido homogêneo, conforme apresentado na Figura 8. Nesse é observado o ataque do

oxigênio ao protônio, que leva à formação de um carbocátion. Em seguida, este sofre um ataque nucleofílico do álcool gerando um intermediário tetraédrico. Por fim é obtido um éster, além de ocorrer a eliminação de água e regeneração do catalisador  $H^+$ .



**Figura 8** – Mecanismo de esterificação de ácidos graxos, onde  $\text{R}_1$  e  $\text{R}$  são, respectivamente, as cadeias carbônicas hidrofóbicas dos AGLs e do álcool.

Fonte: Adaptado de Ramos *et al.* (2011)

#### 2.1.6.1 Parâmetros que influenciam a reação de esterificação

Entre os principais parâmetros que influenciam a reação de esterificação, têm-se:

- 1) Presença de óleo e conteúdo de AGLs – A presença ou ausência de óleo afeta a reação de esterificação, de modo que quando esse está presente, em geral, necessita-se de RMs álcool/AGLs maiores a depender da acidez do óleo. Para óleos variando a concentração de AGLs entre 15-25% é sugerido o emprego de uma RM metanol/AGLs de 19,8:1, conforme recomenda o *National Renewable Energy Laboratory* (NREL). Para concentrações abaixo de 15% mais estudos de otimização são necessários; no entanto, sugere-se, em geral, uma RM álcool/AGLs de 40:1 para esses casos, podendo o valor ser maior ou menor que esse a depender da concentração de AGLs e do tipo de óleo (CHAI *et al.*, 2014). Esses altos valores se devem a formação de duas fases no ínicio da reação, sendo uma polar (metanol, catalisador e AGLs) e outra apolar (óleo e AGLs). Ao adicionar excesso de metanol mais AGLs são transportados para a fase álcool rica em catalisador, onde ocorre a reação (fase reativa) e, posterior, migração dos ésteres de volta para a fase óleo. Logo, o metanol nesse caso se comporta como agente esterificante e solvente ao mesmo tempo (DIAZ-FELIX *et al.*, 2009). Canakci e Van Gerpen (2001b) demonstraram esta última capacidade do metanol mediante um diagrama que mostra a solubilidade de óleo de soja, banha, metil éster de graxas amarelas, graxas amarelas e marrons. Nesse estudo conforme esperado, os ésteres foram os mais soluvéis obtendo-se uma fase única em temperaturas acima de 40°C. Além disso graxas marrons apresentaram mais metanol na fase álcool, devido a maior quantidade de AGLs (33%), seguido das graxas amarelas (9%), óleo de soja e banha, sendo que as duas últimas praticamente apresentaram distribuição semelhantes do álcool em suas fases. Por outro lado, em ausência de óleo os AGLs são facilmente esterificados com RMs metanol/AGLs mais suaves variando entre 3:1 e 7:1 (ARANDA *et al.*, 2007; UNNITHAN; TIWARI, 1987);
- 2) Conteúdo de água - Em geral, é preferível que a matéria-prima a ser esterificada seja anidra; no entanto, concentrações de água abaixo de 5% são aceitáveis antes de se realizar a reação de esterificação com  $H_2SO_4$  e RMs metanol/AGLs acima de 6:1. Isso se deve ao excesso de metanol em presença de  $H_2SO_4$  contrabalancear a reação reversa, de modo que diminui a inibição da água na esterificação. Já em presença de um catalisador heterogêneo como a Ambelyst-15, é observada maior sensibilidade a hidratação mesmo em excesso de metanol devido os sítios ativos dessa serem envenenados pela água (PARK *et al.*, 2010);
- 3) Tipo de álcool – Assim como na transesterificação, o metanol é o álcool mais frequentemente empregado, apesar de outros álcoois de cadeias curtas poderem ser utilizados, tal como etanol. Este apresenta a desvantagem de formar um azeotrópo com água. Além disso, menor redução na

acidez dos óleos é obtida com esse álcool, mesmo com sua taxa de reação sendo mais rápida que em presença de metanol. Isto ocorre devido as maiores temperaturas que podem ser empregadas (temperatura de ebulição maior que a do metanol) e a maior solubilidade na fase apolar composta de óleo e éster (CANAKCI; VAN GERPEN, 2001b);

4) RM álcool/óleo – Esta também é fator importante para alcance de elevados rendimentos em biodiesel. Ao aumentar a RM álcool/óleo, há a tendência de melhoramento na conversão em ésteres, principalmente, da metade para o fim da reação, tal como demonstrado por Hassan e Vinjamur (2014). Os autores perceberam por meio de uma abordagem Taguchi que após 75 min de reação até alcançar 180 min, há maior influência da RM álcool/óleo em comparação a outros fatores tal como temperatura, quantidade de catalisador e tempo de reação (variável independente do estudo). Isso pode ser ocasionado pela proximidade do equilíbrio da reação e pela formação de água, sendo necessário excesso de álcool para compensar o efeito de inibição desse coproduto. Além disso, em geral, maiores valores de RM são necessárias em presença de óleo tal como visto anteriormente;

5) Tipo do catalisador – Em geral o emprego de catalisadores ácidos homogêneos é preferível. O  $H_2SO_4$  é o mais empregado devido à obtenção de alto rendimento em ésteres, baixo tempo de reação e baixo custo. Esse se comparado ao  $HCl$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_2 \cdot H_2O$  e  $FeSO_4$ , apresenta maior atividade e maior rendimento em ésteres (FARAG; EL-MAGHRABY; TAHA, 2010).

6) Concentração do catalisador – Ao aumentar-se a concentração de catalisador ácido homogêneo, há tendência de maior conversão em produtos (FARAG; EL-MAGHRABY; TAHA, 2010). Hassan e Vinjamur (2014) analisaram a influência dessa variável através de uma abordagem Taguchi, sendo que essa apresentou maior influência nos primeiros 10 min de reação. Já entre 10 a 75 min e 75 min a 180 min sua influência foi reduzida, mas ainda considerada significante.

7) Velocidade de agitação – Farag, El-Maghraby e Taha (2010) estudaram o efeito da velocidade de agitação na esterificação em óleo com alto teor de AGLs. Os autores observaram que após 60 min nenhum adicional efeito na taxa de reação é observado, todavia maiores conversões foram obtidas para 40 min em 300 e 600 rpm.

8) Temperatura – A elevação da temperatura, em geral, diminui o tempo de reação, aumenta o rendimento e a conversão em biodiesel. Essa, normalmente, não é empregada acima da

temperatura de bolha do álcool a fim de evitar a vaporização deste (FARAG; EL-MAGHRABY; TAHA, 2010). Apesar disso, alguns casos de temperaturas acima são registrados como no trabalho de Hassan e Vinjamur (2014). Estes analisaram a influência dessa variável através de uma abordagem Taguchi e observaram que a mesma influencia bastante a reação até 75 min. Após este tempo a maior influência passa a ser da RM metanol/AGLs. Assim, nesse estudo a ordem de influência para os períodos de 20 a 75 min e de 75 a 180 min ficou temperatura > RM > quantidade de catalisador > tempo de reação e RM > temperatura > tempo de reação > quantidade de catalisador, respectivamente.

#### *2.1.6.2 Modelos cinéticos de esterificação*

Assim como para a transesterificação, modelos cinéticos da reação de esterificação foram bastante estudados e são abordados na literatura. Alguns foram desenvolvidos em presença de óleo e outros em ausência. Em presença de óleo são mais comuns de serem encontrados. Dentre eles ressaltam-se os trabalhos de Sendzikiene *et al.* (2004), Berrios *et al.* (2007), Thiruvengadaravi *et al.* (2009), Jansri *et al.* (2011) e Chai *et al.* (2014) aplicados aos óleos de colza, de girassol, de *Pongamia pinnata*, de palma e de cozinha, respectivamente.

Sendzikiene *et al.* (2004) estudaram a cinética de esterificação empregando ácido oleico em presença de óleo de colza. A acidez do óleo variou entre 10-31% e as condições experimentais foram temperatura entre 20-60°C, velocidade de agitação de 850 min<sup>-1</sup> e 1% de catalisador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nesse estudo chegaram à conclusão que a taxa de reação depende da quantidade de catalisador e da acidez do óleo. Também obtiveram os parâmetros cinéticos da reação, como o fator pré-exponecial de Arhenius (k<sub>0</sub>) e a energia de ativação (E<sub>a</sub>), além de definir a reação como uma reação de pseudo-primeira ordem.

Berrios *et al.* (2007) estudaram a cinética de esterificação empregando ácido oleico em presença de óleo de girassol. A acidez do óleo variou entre 5-7 mg KOH/g de óleo e as condições experimentais foram temperatura entre 30-60°C, velocidade de agitação entre 200-600 rpm, RM metanol/AGLs de 10:1-80:1 em intervalos de 10 e também RM 114,6:1. A porcentagem de catalisador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> empregado variou entre 5% e 10% m/m (em relação aos AGLs).

As condições ótimas encontradas foram RM metanol/AGLs 60:1, concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 5%, velocidade de agitação de 600 rpm e temperatura de 60 °C. Portanto, foi atingido o limite mais conservativo de 0,5% m/m de AGLs no óleo em 120 min, que aumenta a eficiência de separação das fases biodiesel e glicerol resultantes da reação de esterificação.

Berrios *et al.* (2007) obtiveram para esse óleo uma cinética de primeira e segunda ordem com relação as reações direta e reversa, respectivamente, visto que o metanol se encontra em excesso. As Equações (9) a (12) mostram os resultados após a integração,

$$2k_2\alpha t = \ln \left\{ \left[ [A_0] + E(\beta - \frac{1}{2}) \right] / \left[ [A_0] - E(\beta + \frac{1}{2}) \right] \right\} \quad (9)$$

$$\alpha = \sqrt{\left( K_{eq}^2 / 4 \right) + K_{eq} A_0} \quad (10)$$

$$\beta = \alpha / K_{eq} \quad (11)$$

$$K_{eq} = k_1 / k_2 \quad (12)$$

sendo [A<sub>0</sub>] a concentração inicial de AGLs em mg KOH/g óleo (valor de acidez), E a acidez removida, K<sub>eq</sub> a constante de equilíbrio da reação, k<sub>1</sub> e k<sub>2</sub> as constantes de reação direta e reversa, respectivamente.

Thiruvengadaravi *et al.* (2009) estudaram a cinética de esterificação dos AGLs presentes no óleo *Pongamia pinnata*. Nas condições estudadas, a acidez foi reduzida de 15,96 para 2,42 mg/g óleo. Além disso, as condições otimizadas escolhidas foram RM metanol/álcool de 9:1 e 60°C. Já a concentração do catalisador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5-2%) não afetou significadamente a conversão segundo os autores. Para estudar a cinética foi empregado o modelo sugerido por Berrios *et al.* (2007) considerando os seguintes pressupostos propostos por estes autores:

1. A reação de esterificação é reversível e heterogênea, além da taxa de reação nas condições de operação ser controlada pela reação química (regime químico);
2. A quantidade de metanol é considerada constante durante a reação devido ao fato de estar em excesso;

3. Em ausência de catalisador a reação não ocorre;
4. A reação ocorre na fase óleo.

Jansri *et al.* (2011) estudaram a cinética de esterificação dos AGLs presentes no óleo de palma bruto, além da transesterificação desse óleo. A porcentagem inicial de AGLs variou entre 8-12% m/m no óleo e decaiu para em torno de 1%. Para isso as condições otimizadas encontradas foram RM metanol/AGLs de 10:1 e emprego de 10% m/m de  $H_2SO_4$  em AGLs. Já a cinética encontrada foi de segunda ordem em relação a ambas reações direta e reversa, sendo que as taxas de reação das primeiras foram maiores comparadas as segundas para o intervalo de temperatura estudado (55-65°C).

Chai *et al.* (2014) realizaram um estudo minucioso comparando práticas de esterificação na indústria e em laboratório. Além disso, os autores estudaram a reação aplicada ao óleo de cozinha contendo 5% de AGLs em presença de catalisador  $H_2SO_4$ . Como resultados, esses constataram que a razão proposta pela NREL não satisfaz o conteúdo de AGLs da matéria-prima estudada. Logo, a condição otimizada escolhida foi RM metanol/AGLs de 40:1 a fim de atingir 0,5% de AGLs no óleo, diferentemente da proposta pelo órgão, ou seja, 19,8:1.

Por conseguinte, Chai *et al.* (2014) sugeriram a realização de novos estudos sobre condições otimizadas da reação, sendo esses aplicados a matérias-primas com teores inferiores a 15% (graxas amarelas). Todavia, os autores concluíram que o valor aplicado industrialmente (RM metanol/óleo de 19,8:1) é adequado apenas para conteúdos de AGLs variando entre 15-25% (graxas marrons). Adicionalmente, a concentração de catalisador de 5% m/m de  $H_2SO_4$  é válida na faixa de 15 a 35% de AGLs no óleo.

Assim como Berrios *et al.* (2007), Chai *et al.* (2014) também propuseram uma cinética de primeira ordem com relação a reação direta; no entanto, desconsideraram a reação reversa devido ao excesso de metanol aplicado (RM metanol/óleo de 40:1).

Trabalhos que apresentam dados cinéticos contendo AGLs de cadeias longas (a partir de 15 carbonos) para reações de esterificação metílicas com  $H_2SO_4$  em ausência de óleo são escassos. Entre os poucos estudos têm-se os apresentados por Unnithan e Tiwari (1987) e Aranda *et al.* (2007). A cinética de esterificação desenvolvida pelo primeiro grupo de autores com catalisador  $H_2SO_4$  foi considerada de segunda ordem com relação às reações direta e reversa, tal como mostram as Equações (13) e (14).

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \left( C_A C_B - \frac{1}{K_{eq}} C_E C_W \right) \quad (13)$$

$$K_{eq} = [C_E C_W / C_A C_B]_{eq} = X_{Aeq}^2 / [(1 - X_{Aeq})(M - X_{Aeq})] \quad (14)$$

Ao integrar-se a Equação (13) obtém-se a Equação (15),

$$\ln[(X_A - A^*)/(X_A - B^*)] = \ln(A^*/B^*) + k_1 C_{A0} (A^* - B^*) t \quad (15)$$

em que  $A^*$  e  $B^*$  são dados pelas Equações (16) e (17), respectivamente.

$$A^* = \left[ (1 + M) + \sqrt{(M - 1)^2 + 4k_2 M} \right] / [2(1 - k_2)] \quad (16)$$

$$B^* = \left[ (1 + M) - \sqrt{(M - 1)^2 + 4k_2 M} \right] / [2(1 - k_2)] \quad (17)$$

Nessas equações  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_E$  e  $C_W$  são as concentrações de AGLs, metanol, éster e água, respectivamente,  $M$  é a RM metanol/AGLs e  $X_{Aeq}$  é a conversão de AGLs no equilíbrio.

No estudo de Unnithan e Tiwari (1987) foi variada a temperatura entre 373,15 e 403,15K, a carga de catalisador entre 0,5 e 1% (m/m) baseado nos AGLs e a RM metanol/AGLs entre 3 e 7. Além disso, foram utilizadas em separado como matérias-primas na esterificação metílica o ácido oleico e uma mistura de AGLs composta, principalmente, por ácido linoleico e oleico. Assim como observado no trabalho de Aranda *et al.* (2007), ao aumentar-se a temperatura e a quantidade de catalisador houve uma maior conversão em biodiesel. Um aumento na conversão também foi encontrado ao elevar-se a RM.

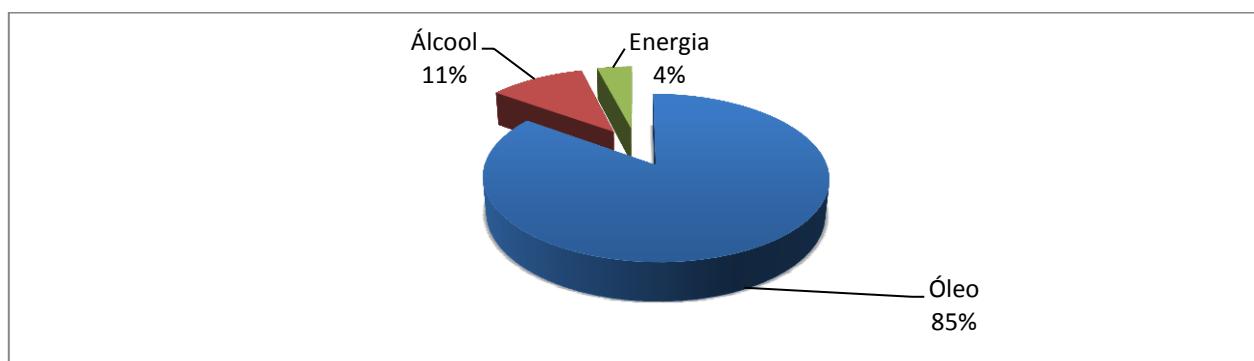
Aranda *et al.* (2007) estudaram a cinética de esterificação empregando como matéria-prima uma mistura de AGLs advinda do resíduo de extração do óleo de palma. Este era formado, principalmente, de ácido palmítico e oleico. Nesse estudo os autores utilizaram quatro catalisadores ácidos e os dois melhores foram os ácidos metanosulfônico e sulfúrico, além disso, o emprego de metanol em detrimento ao etanol demonstrou um maior rendimento em biodiesel. Isso ocorreu, pois o etanol apresenta cadeia mais longa e menos polar que o metanol, logo

apresenta uma menor atividade comparada ao metil-álcool. Adicionalmente, o etanol apresenta impedimento estérico na reação e uma maior inibição de água, devido a maior miscibilidade de fase e a formação de emulsão.

A cinética desenvolvida por Aranda *et al.* (2007) apresentou ordem de reação de 1 e de 0 com relação a mistura de AGLs e metanol, respectivamente, considerando uma RM 3:1, temperatura entre 130 e 160°C e concentração de catalisador variando entre 0 a 1% (m/m). No entanto, não consideraram a reação reversa o que pode limitar o uso dessa cinética, visto que a esterificação é uma reação reversível, principalmente, para uma quantidade de metanol em pouco excesso.

### 2.1.7 Matérias-primas com alto teor de AGLs: óleos e gorduras residuais

Conforme Souza (2011), produzir biodiesel em larga escala é um grande desafio, visto que os custos de produção são altos comparados à viabilidade existente na produção de diesel de petróleo. Dentre esses se encontram os custos de insumos (matérias-primas e energia elétrica), que correspondem à maior parte do referido de produção. Assim, o autor comparou as parcelas dos insumos e chegou à conclusão já existente em outros trabalhos na literatura, ou seja, o custo de matéria-prima, mais especificamente, o de óleo vegetal é o mais representativo (Figura 9).



**Figura 9** – Composição do custo do processo de produção de biodiesel  
Fonte: Adaptado de Souza (2011)

Santana (2008) também constatou no seu trabalho a importância do preço da matéria-prima, visto que representou mais de 70% do custo de biodiesel de soja e mais de 80% do custo

de biodiesel de dendê e de mamona. Barbosa (2012) foi mais além e realizou uma análise de sensibilidade. Nesta foi comprovada que o preço do biodiesel e do óleo são determinantes para a viabilidade econômica da produção, sendo que a aquisição deste representou mais de 95% do custo total.

Ramos *et al.* (2011) comentaram sobre a busca de novas matérias-primas e tecnologias:

Muitos autores consideram que o ciclo do biodiesel de primeira geração, derivado de matérias-primas nobres como óleos e gorduras neutras, está chegando ao fim. Independentemente da legitimidade ou não desta hipótese, seu principal argumento reside na disponibilidade e alto custo da matéria-prima e suas implicações em relação à segurança alimentar. Neste sentido, tecnologias de segunda e terceira gerações vêm emergindo para a produção de ésteres graxos a partir de fontes lipídicas não alimentícias como óleos de descarte e materiais graxos residuais, muitas vezes baseando-se em processos alternativos aliados à catálise heterogênea, à destilação reativa e à hidroesterificação (RAMOS *et al.* 2011, p. 403).

Van Gerpen (2005) comenta que, para matérias-primas com mais de 5% de AGLs, é recomendável o uso de um catalisador ácido a fim de esterificar esses ácidos. Isso evita o excesso de formação de sabão na transesterificação, que poderia dificultar a separação do biodiesel do glicerol e facilitar a formação de emulsões durante a lavagem com água, além da possível perda de matéria-prima. Baseado nesse princípio, trabalhos com aplicação de óleos com alto teor de AGLs para diminuir o custo de produção do biodiesel existem largamente na literatura. Esses normalmente se utilizam de um processo que emprega inicialmente a reação de esterificação como forma de pré-tratamento e, posteriormente, a transesterificação. Entre eles citam-se os trabalhos de Zhang *et al.* (2003), Wang *et al.* (2006), West, Posarac e Ellis (2008), Gnanaprakasam *et al.* (2013), entre outros.

Segundo Supple *et al.* (2002), o emprego de óleo de fritura residual ao invés de óleo virgem para a produção de biodiesel é um modo eficiente de reduzir o custo de matéria-prima, porque calcula-se que a primeira é metade do preço da segunda. Além disso, Wiltsee (1998) enfatiza que o uso de óleo de fritura residual pode ajudar a resolver o problema de disposição inadequada dos resíduos desse no meio ambiente.

Outro problema ao se empregar OGRs é a formação de água na reação de esterificação, que precisa ser separada juntamente com o catalisador ácido para o óleo seguir para a unidade de transesterificação. A sua presença na carga de óleo, antes da entrada no reator de

transesterificação, pode ocasionar hidrólise dos metil ésteres formados em AGLs e posterior formação de sabão (GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013). Isto dificulta a separação entre as fases éster e glicerol e a execução da etapa de lavagem com água. Consequentemente, prejudica o rendimento em biodiesel, pois ocorre maior consumo de catalisador reduzindo assim a sua eficiência (MA e HANNA, 1999). Portanto, para atingir alta conversão do óleo em biodiesel é sugerido manter-se uma concentração de água abaixo de 0,06% (ATADASHI *et al.*, 2012; MA; CLEMENTS; HANNA, 1998).

### **2.1.8 Separação de AGLs do óleo bruto: desacidificação**

Refino de óleos vegetais são métodos bastante aplicados na indústria de alimentos, principalmente, sobre os óleos comestíveis. No entanto, para a produção de biodiesel com uso de matérias-primas ricas em AGLs, o emprego de tal processo ainda não foi proposto. Isso ocorre, pois a maioria dos métodos de produção emprega o pré-tratamento ácido (esterificação) seguido pela reação de transesterificação. Porém, essa refinação pode ser aplicada aos OGRs a fim de reduzir o teor de acidez e, por conseguinte aumentar o rendimento da reação de transesterificação.

O refino visa remover impurezas, tais como AGLs, fosfatídeos, pigmentos e traços de metais, sendo que a desacidificação (remoção dos AGLs do óleo) é uma das principais etapas do processo, visto que afeta consideravelmente o seu custo (HAMM, 1983; TRUJILLO-QUIJANO, 1997). Rodrigues *et al.* (2006) ressaltam que a desacidificação ocorre, convencionalmente, na indústria por meio dos seguintes métodos: químico, físico e *miscella*. No entanto, conforme Antoniassi, Esteves e Meirelles (1998), o método químico é também conhecido como método cáustico, e quando aplicado a óleos com alta acidez causa perdas elevadas de óleo neutro, devido à saponificação e à emulsificação.

O método físico de desacidificação, que envolve destilação, é viável para matérias-primas com alto teor de AGLs, porém mais energia é consumida. Além disso, alterações indesejáveis na cor e redução da estabilidade à oxidação podem ocorrer em alguns casos. Por fim o refino *miscella* é empregado na extração do óleo da planta antes do *stripping* do solvente. Todavia, devido a diversas desvantagens sua aplicabilidade industrial é limitada, conforme mostra a Tabela

2, que apresenta as características e limitações do emprego desses métodos (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005).

Rodrigues *et al.* (2006) citam que outros métodos são sugeridos na literatura, tais como extração supercrítica, separação por membranas e extração com solvente. Neste a diferença de solubilidade dos AGLs e do óleo neutro nos solventes propostos (álcoois de cadeia curta) norteia a viabilidade técnica da separação. Ademais, essa não gera produtos residuais e pode preservar compostos nutracêuticos no óleo refinado.

**Tabela 2 – Características e limitações do emprego dos métodos de separação de AGLs de óleos**

Método	Características	Limitações
Químico (Caústico)	<p>Versátil - produção aceitável.</p> <p>Óleo de qualidade para todos os tipos de óleo bruto.</p> <p>Vários efeitos - purificação, degomagem, neutralização e obtenção de óleos parcialmente descorantes.</p>	<p>Perda excessiva de óleo neutro aplicado a óleos brutos com alta teor de AGLs (occlusão).</p> <p>Formação de borra que possui baixo valor comercial.</p> <p>Perda de óleo neutro devido à hidrólise.</p>
Físico	<p>Adequado para óleos com alta acidez.</p> <p>Baixos custos de capital e de operação (menor consumo de vapor e energia).</p> <p>Maior rendimento em óleo.</p> <p>Eliminação da formação de borra, bem como reduzida quantidade de efluentes gerados.</p>	<p>Os pré-tratamentos são muito rigorosos.</p> <p>Não é adequado a óleos temosensíveis.</p> <p>Ex: óleo de algodão.</p> <p>Possibilidade de polimerização térmica.</p> <p>Velocidade controlada de remoção de AGLs.</p>
<i>Miscella</i>	<p>Uso de solução cáustica diluída.</p> <p>Aumento da eficiência de separação.</p> <p>Mínima oclusão do óleo em borra.</p> <p>Cor superior do produto final.</p> <p>Eliminação do processo de lavagem com água.</p>	<p>Alto investimento (equipamento totalmente fechado e a prova de explosão).</p> <p>Perda de solvente (requer operação cuidadosa e mais manutenção).</p> <p>Mais adequado para extração e refino integrados da planta.</p> <p>Custo intensivo (homogeneização necessária para neutralização e descoloração eficazes).</p> <p>Para uma operação eficiente a concentração do óleo na <i>miscella</i> deve ser próximo de 50% (remoção do solvente em duas fases).</p>

Fonte: Bhosle e Subramanian (2005)

Bhosle e Subramanian (2005) também citam a existência das desacidificações biológicas e por re-esterificação. Os autores também apresentaram as características e limitações do emprego dos métodos alternativos, conforme a Tabela 3.

**Tabela 3** – Características e limitações do emprego dos métodos alternativos na desacidificação de óleos

Método	Características	Limitações
Biológico com microorganismo	Emprega microorganismo de célula completa que assimila seletivamente os AGLs.	Não usa AGLs de cadeia curta (número de carbonos < 12) e linoleico, pois inibem o crescimento microbiano. Utilização dos AGLs depende da sua solubilidade em água.
Biológico com enzima	Re-esterificação com enzima. Aumento do rendimento em óleo Baixo consumo de energia. Condições de operação suaves.	Alto custo da enzima.
Re-esterificação (modificação química)	Com ou sem auxílio de catalisador. Adequado para óleos com alta acidez. Aumento do rendimento em óleo.	Re-esterificação aleatória. Possibilidade de polimerização térmica. Processo caro.
Extração com solvente	Extração a temperatura ambiente e a pressão atmosférica. Fácil separação (grande diferença de pontos de ebulição entre os compostos graxos e solventes).	Custo de capital mais elevado. Operação intensiva de energia.
Extração com fluido supercrítico (EFSC)	Adequado para uma ampla gama de óleos com alto teor de AGLs. Operação livre de poluição. Elevada seletividade. Perdas mínimas de óleo.	Desacidificação incompleta (solubilidade dos TAGs aumentam com os AGLs na alimentação). Processo caro.
Membranas	Baixo consumo de energia. Operação a temperatura ambiente. Sem adição de produtos químicos. Retenção de nutrientes e outros componentes desejáveis.	Pequena diferença de massas moleculares entre TAGs e AGLs para a separação. Indisponibilidade de uma membrana adequada com alta seletividade. Baixo fluxo de permeado.

Fonte: Bhosle e Subramanian (2005)

## 2.2 SIMULADORES DE PROCESSOS INDUSTRIAIS: *ASPEN PLUS/HYSYS*

O uso de simuladores de processos industriais tem possibilitado aos engenheiros projetar unidades de processamento sem a necessidade de custo adicional com plantas pilotos ou testes em laboratórios. Porém, o uso dos simuladores de processos não garante 100% do trabalho de projeto. Por isso, esses são usados como ferramentas para auxiliar na decisão final de construção de um projeto fazendo sempre um paralelo com os estudos práticos. Além disso, seu uso tem um peso tão importante na elaboração de um projeto que, nos dias de hoje, virtualmente nenhum projeto tem sucesso sem antes passar pela etapa de simulação. Por isso *softwares* como *Aspen Plus* e *Hysys* têm sido bastante utilizados, visto que simular processos faz parte da espinha dorsal do engenheiro químico que deseja buscar inovações e otimizações dos processos químicos (SOUZA, 2011).

## 2.3 MODELOS TERMODINÂMICOS

Os modelos termodinâmicos de coeficientes de atividade se dividem em moleculares e contribuição de grupos. Os primeiros se baseiam na hipótese de que no interior de uma solução líquida, ao invés da composição global da mistura, há composições locais. Estas são supostamente responsabilizadas pelas interações de curto alcance e orientações não aleatórias, causadas por diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). O segundo tipo de modelo se baseia na ideia da molécula ser considerada como uma coleção de grupos funcionais, assim através de um número relativamente pequeno destes, pode-se representar as propriedades de diversas moléculas diferentes (SANDLER, 1999).

Os modelos moleculares e de contribuição de grupos têm seus parâmetros ajustáveis e suas interações referenciados, respectivamente, às moléculas das espécies na mistura e aos grupos funcionais com os quais as moléculas são construídas (SANTOS, 1999). A seguir são apresentados um modelo da primeira abordagem e outros dois da segunda.

### 2.3.1 NRTL

O modelo *Non-Random Two-Liquid* (*NRTL*) é uma equação que representa bem os equilíbrios líquido-vapor (ELV) e líquido-líquido (ELL) de misturas de não eletrólitos, através do ajuste de seus três parâmetros  $\Delta g_{ij}$ ,  $\Delta g_{ji}$  e  $\alpha_{ij}$ , conforme mostram as Equações (18) a (22).

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (18)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \frac{(a_{ij} - a_{ji})}{RT} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (19)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (20)$$

$$\tau_{ij} = \tau_{0ij} + \tau_{1ij} \cdot T \quad (21)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{0ij} + \alpha_{1ij} \cdot T \quad (22)$$

Os parâmetros  $\Delta g_{ij}$  e  $\Delta g_{ji}$  representam parâmetros característicos de diferenças de energia das interações entre os componentes puros i e j, e o parâmetro  $\alpha_{ij}$  está relacionado com a não aleatoriedade na mistura, sendo que seu valor na prática varia entre 0,20 e 0,47. Aqueles também podem ser representados, respectivamente, pelos parâmetros de interação binária  $a_{ij}$  e  $a_{ji}$ . Assim é obtido o coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ) para uma mistura multicomponente, onde  $x_i$  é a fração em mol do componente i. Logo, esse modelo apresenta três parâmetros ajustáveis para cada par binário ( $a_{ij}$ ,  $a_{ji}$  e  $\alpha_{ij}$ ) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998; RENON; PRAUSNITZ, 1968).

O modelo *NRTL* apresenta vantagens ao se trabalhar com sistemas fortemente não ideais em comparação aos modelos van Laar e Wilson, principalmente, para aqueles com miscibilidade

limitada. Esse se aplica tanto a misturas binárias como multicomponentes (RENON; PRAUSNITZ, 1968).

### 2.3.2 UNIFAC

O *Universal Functional-Group Activity Coefficient (UNIFAC)* é um modelo preditivo dado pela parte combinatorial do *Universal Quasi Chemical (UNIQUAC)*, com uma correção do tipo Staverman-Guggenheim empregada à forma de Flory-Huggins, conforme a Equação (23).

$$\ln \gamma_i^C = \ln(\Phi_i/x_i) + 1 - (\Phi_i/x_i) - (z/2)[\ln(\Phi_i/\Theta_i) + 1 - (\Phi_i/\Theta_i)] \quad (23)$$

Nessa equação  $z$  é o número de coordenação que é igual a 10. Os parâmetros  $r_i$  e  $q_i$  são calculados por

$$r_i = \sum_k^{NG} v_{ki} R_k \quad (24)$$

$$q_i = \sum_k^{NG} v_{ki} Q_k \quad (25)$$

aplicando os parâmetros de grupos de volume e de área dados por Hansen et al. (1991) ou Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981), em que  $v_{ki}$  e  $NG$  são o número de grupos do tipo  $k$  na molécula  $i$  e na mistura, respectivamente.

As frações de área superficial ( $\Theta_i$ ) e de volume molecular ( $\Phi_i$ ) são dadas por:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (26)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (27)$$

A parte residual é dada pelo conceito de solução por grupos,

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k^{NG} v_{ki} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i] \quad (28)$$

em que  $\Gamma_k$  e  $\Gamma_k^i$  são os coeficientes de atividade de um grupo k na composição da mistura e em uma mistura de grupos correspondentes ao componente puro i, respectivamente, dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln \sum_m^{NG} \theta_m \tau_{mk} - \sum_m^{NG} (\theta_m \tau_{km} / \sum_n^{NG} \theta_n \tau_{mn})] \quad (29)$$

Já  $X_k$  e  $\theta_k$  são as frações em mol e de área do grupo k, respectivamente, dadas por

$$X_k = (\sum_j^{NC} v_{kj} x_j) / (\sum_j^{NC} \sum_m^{NG} v_{mj} x_j) \quad (30)$$

$$\theta_k = \left( X_k \frac{z}{2} Q_k \right) / \left( \sum_m^{NG} X_m \frac{z}{2} Q_m \right) \quad (31)$$

considerando NC e NG como o número de componentes e grupos na mistura. Enquanto  $\tau_{mn}$  é o parâmetro de interação energética entre os grupos m e n calculado por

$$\tau_{mn} = e^{-b_{mn}/T} \quad (32)$$

que depende de  $b_{mn}$ , parâmetro de interação de grupo entre os grupos m e n, e da temperatura (T) (SANDLER, 1999; SANTOS, 2005).

Assim como para UNIQUAC ao somarem-se essas contribuições é obtido o  $\gamma_i$  do componente i na mistura.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (33)$$

Apesar de largamente empregado, o modelo *UNIFAC* apresenta algumas limitações que são citadas (SÉ, 2001):

- ✓ Incapacidade de distinguir alguns tipos de isômeros por ser um método de contribuição de grupos;
- ✓ Restrições quanto aos valores da pressão (abaixo da faixa de 10-15 atm) e da temperatura (na faixa aproximada de 290-420 K);
- ✓ Componentes supercríticos e gases não condensáveis não são descritos;
- ✓ Não são levados em conta os efeitos de proximidade;
- ✓ Os parâmetros para o ELL são diferentes dos parâmetros para o ELV;
- ✓ Polímeros e eletrólitos não são descritos.

### 2.3.3 UNIFAC Dortmund

A fim de superar algumas dessas limitações, diversos autores propuseram modificações tanto na parte entrópica quanto residual do método *UNIFAC* original. Uma das modificações foi mostrada no trabalho de Gmehling e Weidlich (1986), sendo o modelo conhecido como *UNIFAC-Dortmund* (*UNIFAC-DMD*). Esse difere do *UNIFAC* original na parte combinatória,

$$\ln \gamma_i^C = \ln(\Phi'_i/x_i) + 1 - (\Phi'_i/x_i) - (z/2)q_i[\ln(\Phi_i/\Theta_i) + 1 - (\Phi_i/\Theta_i)] \quad (34)$$

em que  $\Phi_i$  do método original é substituído por  $\Phi'_i$  dado por:

$$\Phi'_i/x_i = r_i^{3/4}/\sum_j x_j r_j^{3/4} \quad (35)$$

Os parâmetros  $b_{mn}$  também são substituídos, sendo os novos dependentes da temperatura e representados por  $a_{mn}$ , conforme a Equação (36). As outras quantidades são dadas pelo método original.

$$a_{mn} = a_{mn,1} + a_{mn,2}T + a_{mn,3}T^2 \quad (36)$$

## 2.4 EQUILÍBRIO DE FASES

Em geral, processos industriais são projetados com base nas condições de equilíbrio. Entre os principais processos químicos existentes têm-se a mistura, a conversão e a separação envolvendo gases, líquidos e sólidos. Para a representação robusta destas operações é necessário um entendimento rigoroso do equilíbrio de fases envolvido nestes processos, sejam eles equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido, sólido-líquido, entre outros (WALAS, 1985).

Portanto, o estudo desses equilíbrios é importante para uma boa representação e obtenção de resultados mais confiáveis a partir de simulações de processos químicos. Para isso é necessário a definição do modelo termodinâmico empregado para representar o equilíbrio de fases considerado. A seguir é apresentado um pouco sobre ELV e ELL, que são os mais comuns tipos de equilíbrios de fases existentes nas operações da engenharia química.

### 2.4.1 Equilíbrio líquido-vapor (ELV)

O ELV está relacionado ao equilíbrio da quantidade por unidade de tempo das moléculas que atravessam a interface em ambos os sentidos, líquido-vapor e vapor-líquido. Logo, um sistema nessas condições não mais apresenta variações das propriedades macroscópicas com o tempo.

Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), para um sistema fechado a temperatura ( $T$ ) e a pressão ( $P$ ) constantes com  $N$  componentes, o ELV é representado por

$$P^v = P^l \quad (37)$$

$$T^v = T^l \quad (38)$$

$$\mu_i^v = \mu_i^l \quad (39)$$

em que  $i=1, 2, \dots, N$  e  $\mu_i^v$  e  $\mu_i^l$  é o potencial químico do componente  $i$  nas fases vapor e líquida, respectivamente. No entanto, devido à dificuldade de medição dos potenciais químicos, visto que são definidos em relação à energia interna e entropia, é preferível a aplicação do conceito de fugacidade ( $f_i$ ). Esta visa expressar o potencial químico para qualquer mistura fluida e é representada pela condição de equilíbrio dada por

$$f_i^v = f_i^l \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (40)$$

em que os sobrescritos  $v$  e  $l$  referem-se as fases vapor e líquido, respectivamente.

As fugacidades ainda sugerem a definição de um fator de correção entre o fluido considerado padrão (gás ideal ou solução ideal), sendo expresso pelo coeficiente de fugacidade ( $\hat{\phi}_i$ ) em relação à fase vapor. Para pressões baixas a moderadas, em geral, representam-se os desvios das idealidades de um componente  $i$  na fase líquida com relação à solução ideal mediante o coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ). Assim, pode-se definir a Equação (41),

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \hat{\phi}_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (41)$$

conhecida como abordagem *gamma-phi*. Nessa  $y_i$  e  $x_i$  são as frações molares do componente  $i$  na fase vapor e líquida, respectivamente. Além disso,  $P_i^{sat}$  é a pressão de saturação do componente  $i$ ,  $R$  é a constante universal dos gases e  $V_i^l$  o volume do componente  $i$  puro líquido saturado. Os sobrescritos  $v$  e  $sat$  representam algo relativo a solução e ao estado de saturação, respectivamente (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Outra forma simplificada é dada por

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (42)$$

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp \left[ -\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (43)$$

em que  $\Phi_i$  define o fator de correção de *Poynting* (termo exponencial), que expressa os desvios da fase líquida relativo ao efeito da pressão.

Para pressões baixas a moderadas, o fator de *Poynting* é próximo da unidade, de modo que pode ser considerado igual a um. Além disso, para baixas pressões  $\Phi_i$  também é próximo da unidade e a equação se reduz a lei de Raoult modificada, conforme a Equação (44) (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (44)$$

Os resultados do ELV, em geral, podem ser gerados para melhor visualização em diagramas de fases P-T, P-x<sub>1</sub>-y<sub>1</sub> e/ou T-x<sub>1</sub>-y<sub>1</sub>, em que o subscrito 1 é relativo ao componente mais volátil. Esses facilitam a análise da possibilidade de separação via contato líquido-vapor mediante, principalmente, a busca da existência ou ausência de azeotrópos em uma determinada mistura binária (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

#### 2.4.2 Equilíbrio líquido-líquido (ELL)

Para o caso do ELL entre duas fases líquidas, os mesmos critérios de equilíbrio apresentados anteriormente conforme as Equações (37) a (40) se aplicam. Contudo, ao invés de uma fase *v* vapor e uma *l* líquida, são considerados duas fases líquidas *I* e *II*. Assim, a Equação (42) se aplica para o caso do ELL, com a exclusão do  $\Phi_i$  em detrimento do  $\gamma_i^I$  e substituição de  $P_{sat}$  pela fugacidade do componente puro *i* na fase líquida ( $f_i$ ), conforme mostra a Equação (45) (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$\gamma_i^I x_i^I f_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} f_i^{II} \quad (45)$$

Se na temperatura do sistema cada espécie pura puder existir no estado líquido,  $f_i^I = f_i^{II} = f_i$ , logo a Equação (45) se torna,

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (46)$$

em que adicionada às restrições  $\sum_i x_i^I = 1$  e  $\sum_i x_i^{II} = 1$ , constituem o sistema básico de equações para o cálculo do ELL (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Assim como para o ELV, a análise dos dados do ELL é facilitada mediante o uso de diagramas de fases. O mais comumente empregado é o diagrama ternário que pode ser do tipo 1, 2 ou 3 dependendo da quantidade de pares parcialmente miscíveis. Todavia, em geral, é preferível realizar as separações quando o diagrama do sistema de componentes considerados é do tipo 1. Nesse caso o solvente apresenta grande afinidade com o soluto e é parcialmente miscível ou até praticamente imiscível na matriz. Além disso, devem ser considerados os valores dos coeficientes de distribuição e da seletividade a fim de determinar a capacidade do solvente em extrair o soluto da matriz (HENLEY; SEADER, 2000).

## 2.5 DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS

Segundo Perlingeiro (2011), o dimensionamento de um processo químico é realizado mediante o cálculo das principais dimensões dos equipamentos existentes e as vazões das correntes auxiliares, a fim de atingir as metas ou especificações de projeto. Diferentemente do dimensionamento, a simulação é empregada quando o processo já foi projetado e é suposto que se encontra instalado e em operação. Logo, fixado as dimensões em seu valor de projeto, obtém-se resultados baseados em mudanças nas condições de entrada.

O dimensionamento de um processo químico é de grande importância para estudar a viabilidade econômica desse relativamente a outro já existente ou em fase de projeto. Para isso é necessário um bom entendimento sobre a engenharia de equipamentos, que faz parte do leque da engenharia de processos, juntamente com as ciências básicas e os fundamentos da engenharia química (PERLINGEIRO, 2011). Portanto, é observada a necessidade de um bom entendimento

desse conjunto, a fim de obter as dimensões dos equipamentos presentes em determinado processo que auxiliam na estimativa do cálculo de investimento em equipamentos.

Dentre os principais processos existentes em plantas industriais têm-se os sistemas reativos, de separação, de mudança de pressão e de temperatura. Esses são largamente estudados e apresentam equações de dimensionamento facilmente encontradas em livros de engenharia química. Entre os principais autores destacam-se os trabalhos de Levenspiel (1999) e Fogler (2009), relativo aos sistemas reativos; McCabe, Smith e Harriott (1993), Henley e Seader (2000) e Seader, Henley e Roper (2011), relativo aos sistemas de separação; Kern (1983), Bergman *et al.* (2011) e Fox, McDonald e Pritchard (2011), relativo aos sistemas de mudança de temperatura e pressão. Além disso, existem outros que englobam todos esses processos, entre eles destacam-se os apresentados por Sinnott (2003) e Seider *et al.* (2009).

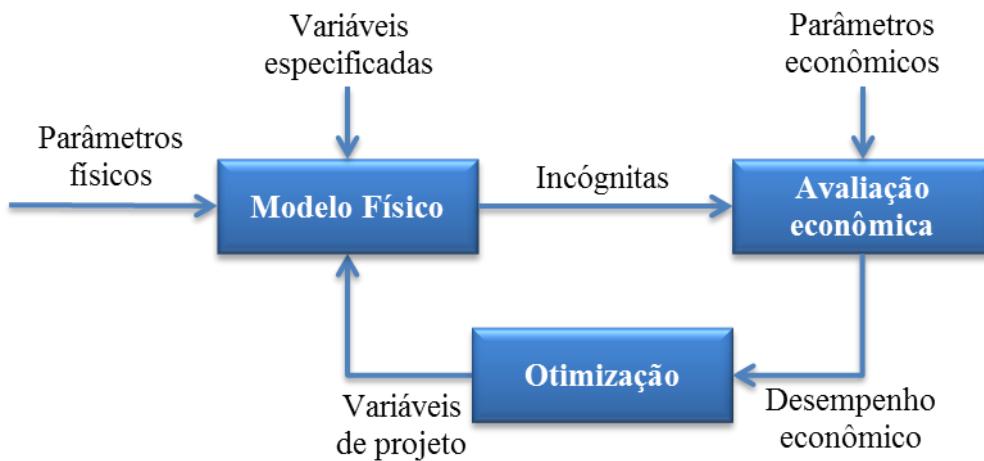
## 2.6 VIABILIDADE ECONÔMICA DE PROCESSOS QUÍMICOS

A etapa de dimensionamento é de vital importância na fase de projeto de um processo, visto que serve de base para o cálculo do custo de investimento em equipamentos. Este último reflete fortemente na decisão da construção do processo projetado, pois um alto capital empregado em equipamentos envolve um risco maior aos *stakeholders*, que desejam investir em um dado processo para recuperar, posteriormente, o retorno do investimento aplicado.

Com relação aos custos operacionais de um dado processo, esses devem ser os mínimos possíveis, uma vez que um processo com alto custo de investimento em equipamentos, provavelmente, é preferível ao de outro com custos de operação mais altos. Isso ocorre, pois o custo de investimento é dado no primeiro ano de funcionamento do processo assim como o de operação, considerando que o processo começa a funcionar no mesmo ano da construção. Todavia, a partir do segundo ano, apenas as despesas operacionais contabilizam os custos do processo.

Conforme Perlingeiro (2011), após a etapa de dimensionamento do processo, a partir das variáveis especificadas que são mantidas fixas assim como os parâmetros físicos, obtêm-se as incógnitas (dimensões dos equipamentos e correntes auxiliares). A partir disso, segue-se para a

etapa de avaliação econômica. Esta é realizada mediante o emprego de parâmetros econômicos, com fins de obter o desempenho econômico aplicando alguma função do tipo lucro ou custo. Posteriormente, esses resultados são enviados para a etapa de otimização, em que as variáveis de projeto encontradas alimentam o modelo físico para novo dimensionamento. Isso gera um ciclo como mostrado na Figura 10, que visa a busca do melhor desempenho econômico possível.



**Figura 10** – Etapas do dimensionamento de um determinado processo químico  
Fonte: Adaptado de Perlingeiro (2011)

Neste tópico apenas é levado em consideração o módulo de avaliação econômica a fim de obter o desempenho econômico do processo dimensionado. Para isso devem-se escolher os parâmetros econômicos para obter o desempenho econômico do processo. Dentre os vários parâmetros econômicos possíveis de serem utilizados, Perlingeiro (2011) avaliou o uso do cálculo do custo relativo a matéria-prima (MP) e utilidades. Também estimou o custo relativo ao investimento em equipamentos, representado pelo conhecido conceito *Inside Battery Limits* (ISBL), para obter o desempenho econômico do processo através do lucro do empreendimento. Este demonstra a vantagem de investir em um determinado processo com risco comercial em detrimento de outro processo que apresenta taxa de retorno garantida.

Contudo, com emprego desses mesmos parâmetros econômicos, podem-se usar outras variáveis para representar o desempenho econômico de um determinado processo. Particularmente, se é desejado avaliar a viabilidade de um determinado processo, já existente, em relação a outro a ser dimensionado, pode-se aplicar o conceito do custo anualizado total unitário

(CATU). Por conseguinte obter a viabilidade econômica do processo (Viab), conforme mostram as Equações (47) e (48) (DOUGLAS, 1988; HAPPEL; JORDAN, 1958; SANTANA *et al.*, 2010; SOUZA, 2011; SILVA, 2013).

$$CATU (\text{US\$/ano}) = (ISBL_{equip} + ISBL_{oper}) / \text{Receita em produtos} \quad (47)$$

$$Viab(\%) = (1 - CATU)100 \quad (48)$$

Nestas equações  $ISBL_{equip}$  e  $ISBL_{oper}$  são relativos aos custos de investimentos totais em equipamentos e operacionais anuais, respectivamente. O  $ISBL_{oper}$  pode conter diversas parcelas incluídas, todavia custos anuais com matérias-primas, utilidades e mão-de-obra, em geral, são os mais representativos. Portanto, para fins de simplicidade e de praticidade, ao se comparar processos, pode-se considerar a soma dessas parcelas como a estimativa do  $ISBL_{oper}$  (SILVA, 2013).

Com relação ao  $ISBL_{equip}$ , sem a adição do capital trabalhado, esse pode ser calculado por

$$ISBL_{equip} = 1,05f_L \sum I_{Ei} \quad (49)$$

em que o fator 1,05 é empregado para levar em conta o transporte do equipamento para o lugar da planta de produção. Já  $I_{Ei}$  é o investimento necessário para o equipamento  $i$  e  $f_L$  é um fator experimental relacionado a aquisição de outros itens necessários à instalação dos equipamentos (fator de *Lang*) (PERLINGEIRO, 2011; SEIDER *et al.*, 2009). Este pode ser calculado por

$$f_L = (1 + f_A)(1 + f_B) \quad (50)$$

$$f_A = \sum_{i=1}^9 f_i \quad (51)$$

$$f_B = \sum_{j=10}^{12} f_j \quad (52)$$

em que  $f_i$  e  $f_j$  são fatores individuais que acrescentam percentuais referentes, respectivamente, a itens de natureza física e a despesas adicionais relativas à instalação dos equipamentos. Já  $f_A$  e  $f_B$  representam o somatório das respectivas contribuições individuais (PERLINGEIRO, 2011; SEIDER *et al.*, 2009). Alguns fatores  $f_i$  e  $f_j$  são apresentados na Tabela 4 e na Tabela 5, respectivamente.

**Tabela 4** – Alguns fatores  $f_i$  relativos aplicados a  $f_A$

Fator	Tipo	Valor
$f_1$	Instalação	0,15
$f_2$	Isolamento	0,15
$f_3$	Tubulação	0,75
$f_4$	Fundações	0,10
$f_5$	Edificações	0,07
$f_6$	Estruturas	0,06
$f_7$	Prevenção de incêndios	0,06
$f_8$	Instalações elétricas	0,10
$f_9$	Pintura e limpeza	0,06

Fonte: Silva (2013) adaptado de Perlingeiro (2011)

**Tabela 5** – Alguns fatores  $f_j$  relativos aplicados a  $f_B$

Fator	Tipo	Valor
$f_{10}$	“Overhead” e custo de montagem	0,30
$f_{11}$	Serviços de engenharia	0,13
$f_{12}$	Eventuais	0,13

Fonte: Silva (2013) adaptado de Perlingeiro (2011)

Equações para o cálculo de  $I_{Ei}$  de diversos equipamentos existentes em plantas industriais são encontrados em trabalhos existentes na literatura. Entre eles destacam-se os trabalhos de Douglas (1988), Seider *et al.* (2009) e Perlingeiro (2011). O Apêndice A apresenta as equações empregadas nesses cálculos para alguns dos equipamentos existentes nesses trabalhos, além de apresentar equações para o cálculo do *bare-module cost* relativo à estação de tratamento de efluentes (ETE). Este tipo de custo não contém somente os equipamentos ou máquinas

necessários, mas todos os materiais adicionais incluídos na instalação. Logo, pode ser incluído no  $ISBL_{equip}$  levando em consideração apenas o fator relativo ao transporte para o local da planta.

Para o cálculo do custo de investimento em equipamentos é importante incluir também um fator de atualização de preço para o ano vigente. Logo, o emprego de índices tais como o *Marshall & Swift (M&S)* e o *The Chemical Engineering (CE)* podem ser incluídos nas equações de cálculo. Valores para o índice *M&S* no primeiro trimestre de 2014 foram estimados por Silva *et al.* (2014), de modo que  $M&S=1843,8$ . Conforme Seider *et al.* (2009), o valor de *CE* para o ano de 2014 pode ser estimado, visto que entre 1980 e 2006 este teve taxa de aumento por ano de 2,53%. Portanto, considerando esta taxa ainda válida é obtido  $CE=610$ .

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia do trabalho foi dividida nas etapas como descritas e apresentadas a seguir.

#### 3.1 DEFINIÇÃO DOS COMPONENTES

Nesta etapa foram definidos os componentes empregados na simulação dos processos convencional e alternativo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de AGLs. Para isso, critérios como existência de cinéticas de esterificação e transesterificação, composição em AGLs e TAGs, além de dados de ELL de sistemas de óleo vegetais/AGLs/álcool foram levados em consideração na escolha do TAG e AGL representativo dos OGRs empregados. Além disso, outros critérios como obtenção de maior rendimento, simplicidade, formação de produtos secundários com maior valor agregado, entre outros, foram levados em consideração.

#### 3.2 AVALIAÇÃO E ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS

Nesta etapa foram avaliadas as propriedades dos componentes escolhidos para a simulação dos processos no *software* utilizado, de modo a confrontá-los com aqueles presentes na literatura e corrigi-los caso fosse necessário.

Para os componentes não existentes no banco de dados do *software*, tais pesquisas também foram realizadas e as propriedades ausentes foram adicionadas. Todavia, algumas propriedades termofísicas referentes ao óleo empregado, DAGs e MAGs foram preditas pelas abordagens *Constituent Fragments* (CF) e *Extended Constituent Fragments* (ECF) propostas por Zong, Ramanathan e Chen (2010a, 2010b) e Cruz-Forero, González-Ruiz e López-Giraldo (2012), respectivamente. Já as propriedades termofísicas do metil éster ausentes no *Aspen* foram estimadas pela metodologia proposta por An *et al.* (2013).

### 3.3 DEFINIÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS

Nesta etapa foram definidos os modelos cinéticos de esterificação e de transesterificação a serem aplicados ao processo convencional e alternativo. O modelo de transesterificação foi aplicado para ambos os processos. Contudo, modelos diferentes em presença e ausência de óleo foram empregados à reação de esterificação para os processos convencional e alternativo, respectivamente. Nessa reação foram definidos dois casos de estudos para o processo convencional baseado na razão molar álcool/AGLs.

Para ambas as reações foram escolhidas as condições de operação baseadas nos pontos ótimos encontrados pelos autores. Os tempos de reação foram aproximados aos tempos de residências considerando os reatores do tipo CSTR. Apesar disso, algumas considerações precisaram ser feitas para a aplicação das cinéticas escolhidas. Essas foram descritas detalhadamente nos itens 2.1.5.2 e 2.1.6.2 com suas respectivas considerações, a fim de justificar as suas escolhas como representativas para os processos. Para o caso da cinética de esterificação em ausência de óleo, os dados dos autores escolhidos foram analisados mediante o software *Matlab* a fim de definir as condições aplicadas à reação.

### 3.4 DEFINIÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO PARA O EQUILÍBRIO DE FASES

Nesta etapa foi definido o modelo termodinâmico a ser aplicado às simulações baseado em critérios descritos posteriormente. Dois pacotes de parâmetros de interação binária foram considerados, sendo um representativo do ELV e outro do ELL. Para ambos foram empregados modelos termodinâmicos de contribuição de grupos UNIFAC, a fim de estimar os parâmetros indisponíveis. No entanto, visando melhor representar os sistemas existentes na fase líquida, foi realizada uma modelagem termodinâmica rigorosa do ELL baseado em dados experimentais, existentes na literatura, envolvidos em sistemas de biodiesel.

Para realizar a comparação entre os valores experimentais e calculados pela modelagem foi empregado o desvio médio quadrático ( $\Delta w$ ), de acordo com a Equação (53).

$$\Delta w = 100 \sqrt{\sum_{j=1}^N \left[ \sum_{i=1}^C \left( w_{ij}^{I,exp} - w_{ij}^{I,cal} \right)^2 + \left( w_{ij}^{II,exp} - w_{ij}^{II,cal} \right)^2 \right] / 2NC} \quad (53)$$

Nesta equação os sobrescritos *I* e *II* representam as fases, enquanto *cal* e *exp* são os valores calculados e experimentais, respectivamente. *N* e *C* são os números de linhas de amarração e de componentes, respectivamente, e *w* é a fração mássica ou em mol.

Os parâmetros dos modelos foram obtidos seguindo a metodologia proposta por Stragevitch e d'Ávila (1997). Nessa é empregado o método simplex modificado (não linear) para minimizar a função objetivo dada por

$$F = \sum_k^D \sum_j^N \sum_i^{C-1} \left\{ \left[ (w_{ijk}^{I,calc} - w_{ijk}^{I,exp}) / \sigma_{w_{ijk}^I} \right]^2 + \left[ (w_{ijk}^{II,calc} - w_{ijk}^{II,exp}) / \sigma_{w_{ijk}^{II}} \right]^2 \right\} \quad (54)$$

em que *D* representa o número de conjuntos de dados, enquanto  $\sigma_{w_{ijk}^I}$  e  $\sigma_{w_{ijk}^{II}}$  são as incertezas observadas em *w* para ambas as fases líquidas. O restante dos subscritos e sobrescritos são os mesmos da Equação (53).

Portanto, também foram analisados os diagramas de fases de temperatura-composição (T-x<sub>i</sub>-y<sub>i</sub>) e de composição ternária presente nos ELV e ELL, respectivamente, dos componentes envolvidos nos principais processos de separação existentes nas simulações. Estes serviram de base para guiar as etapas de separação presentes nos processos convencional e alternativo. Além disso, este apresentou como diferencial a presença de um extrator para a separação dos AGLs presentes no óleo, a fim de realizar as reações de esterificação e de transesterificação em paralelo. Logo, fez-se a escolha pela extração líquido-líquido (ExLL), em detrimento de outros processos de separação, para aplicação desse processo novo.

### 3.5 SIMULAÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A simulação do processo convencional de produção de biodiesel a partir de OGRs foi realizada no *Aspen* com base nos trabalhos de Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008). Esse é basicamente composto por uma etapa de pré-tratamento com catalisador ácido e de pós-

tratamento com catalisador básico. Nessas ocorrem as reações de esterificação e transesterificação, respectivamente, conforme apresentado na Figura 11 (GNANAPRAKASAM *et al.* 2013).

O processo foi descrito considerando componentes, modelos cinéticos e termodinâmicos escolhidos, de modo que fosse produzido biodiesel com teor em ésteres atendendo aos requisitos da antiga norma *American Society for Testing and Materials* (ASTM), tal como as especificações de projeto seguidas por Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008).

Quando necessário foram propostas algumas mudanças ao processo a fim de melhorar seu rendimento e sua receita em produtos, sendo que além do biodiesel, os coprodutos glicerol e sais, produzidos a partir dos catalisadores, foram considerados produtos e incluídos à receita. Além disso, dois casos para o processo convencional foram estudados, ou seja, empregando RM álcool/AGLs descrita na cinética de esterificação e baseada em recomendações da NREL.

No decorrer das descrições dos diferentes equipamentos de reação e separação, os resultados obtidos foram confrontados com os existentes na literatura, tais como os trabalhos de Zhang *et al.* (2003), West, Posarac e Ellis (2008), Santana (2008) e Barbosa (2012).

### 3.6 SIMULAÇÃO DO PROCESSO ALTERNATIVO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A simulação do processo alternativo de produção de biodiesel a partir de OGRs foi realizada com base, em maior parte, no processo convencional (Figura 11). Todavia, foi considerada uma nova rota tecnológica, em que os AGLs são separados dos TAGs presentes nos OGRs, conforme mostra a Figura 12.

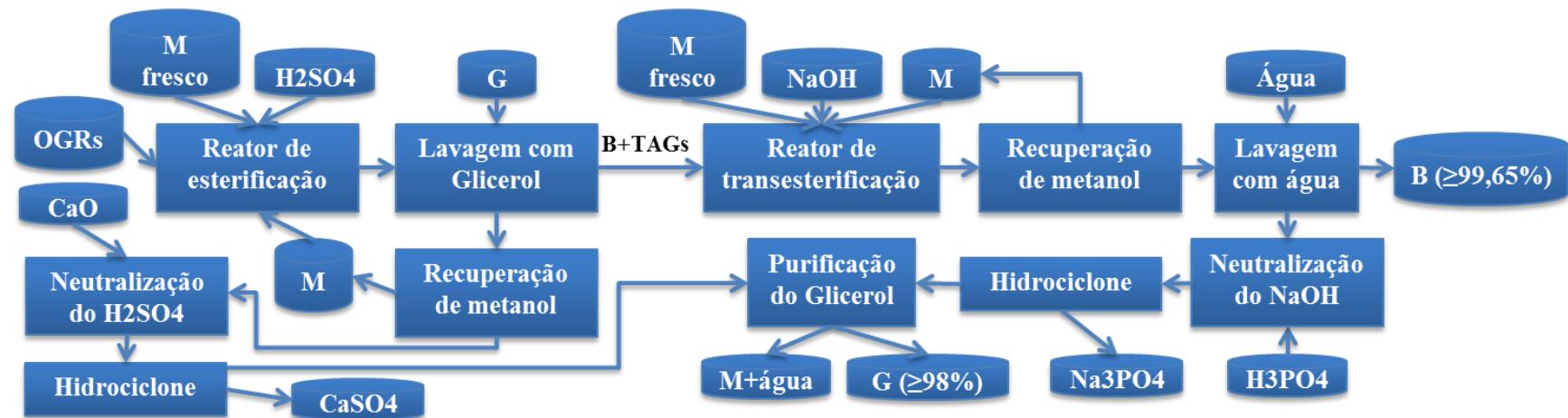
Dentre os processos de separação possíveis, foi aplicada a ExLL devido a vantagens como: operação a pressão ambiente e a temperaturas amenas, possibilidade de emprego do próprio álcool como agente esterificante, transesterificante e de separação, entre outros. Portanto, a representação rigorosa do extrator de separação de AGLs foi etapa importante para o desenvolvimento do restante da simulação. Além disso, a configuração proposta desse novo processo apresentou apenas algumas pequenas mudanças comparadas ao processo convencional, relativo aos equipamentos de separação necessários.

Assim como para o processo convencional, foi tomado como especificação de projeto o teor em ésteres no biodiesel formado conforme requisitos da ASTM (99,65% em massa). Os resultados obtidos foram confrontados com os apresentados pelos dois casos do processo convencional, a fim de notar as possíveis diferenças significativas entre esse e o novo processo.

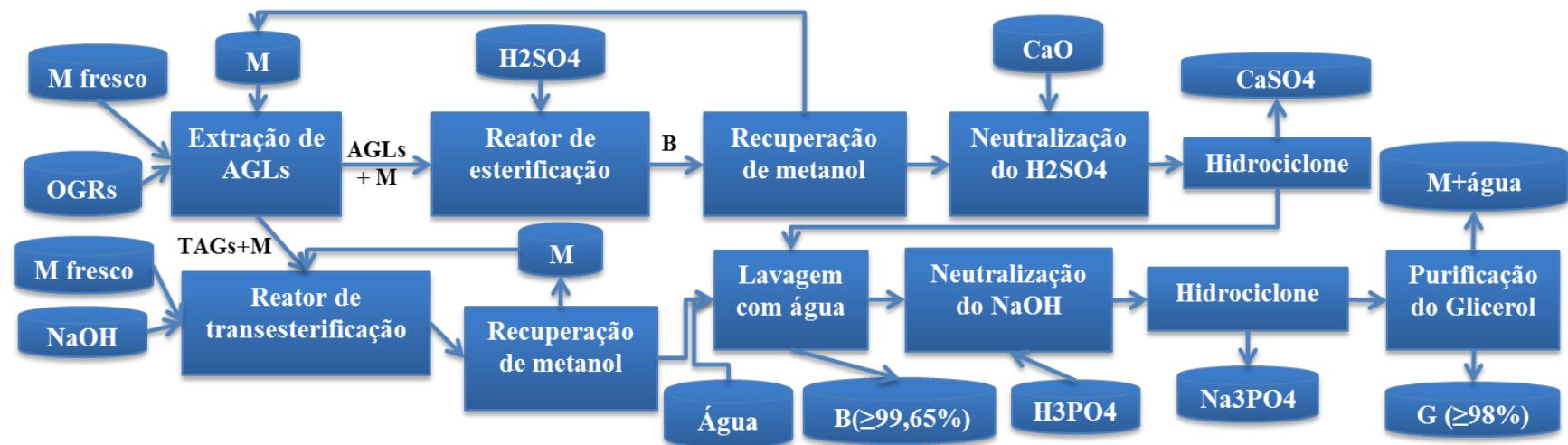
### 3.7 COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS PRODUTIVOS QUANTO À VIABILIDADE

Nesta etapa foi realizada a comparação entre os dois processos produtivos mediante avaliação técnica e econômica. A primeira determinou se o processo foi considerado viável tecnicamente, caso atingisse a especificação definida em teor de ésteres (99,65%), enquanto que a segunda foi analisada por meio do CATU e da Viab. Esses indicadores econômicos foram calculados relativos aos primeiro e segundo anos da possível operação de cada planta (SANTANA *et al.*, 2010; SOUZA, 2011; SILVA, 2013). Para isso foram necessários os cálculos dos custos com equipamentos, matérias-primas, mão-de-obra e utilidades, além da receita em produtos que representa o lado positivo do processo.

Vale ressaltar que foram aplicadas algumas simplificações à descrição econômica dos processos estudados. Assim, foram levadas em consideração as principais parcelas dos custos (matérias-primas, utilidades, equipamentos e mão-de-obra) não incluindo outras relativas à depreciação, à manutenção, entre outras. Isso ocorreu, pois o objetivo do trabalho foi comparar a viabilidade entre os processos convencional e alternativo. Logo, diferenças entre os processos com relação a essas parcelas foram desconsideradas.



**Figura 11** – Esquema do processo convencional de produção de biodiesel (B) e glicerol (G) a partir de OGRs e metanol (M)  
Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008)



**Figura 12** – Esquema do processo alternativo de produção de biodiesel (B) e glicerol (G) a partir de OGRs e metanol (M)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DEFINIÇÃO DOS COMPONENTES

A etapa de definição de componentes é a base para a formulação de toda simulação da planta de produção de biodiesel. Para isso é necessário escolher os TAGs que poderiam representar as matérias-primas com alto teor de AGLs ou OGRs. Como cinéticas de transesterificação para OGRs não foram encontradas, foi admitida a escolha de alguma aplicada a óleos nobres. Isso ocorreu, pois para ambos os processos convencional e alternativo tal etapa ocorreria com teor de AGLs abaixo de 0,5% m/m.

Para essa definição foram levados em conta dois requisitos. O primeiro foi a possibilidade da existência da cinética de esterificação dos AGLs em presença do mesmo óleo para representação mais fidedigna do processo real. Já o segundo requisito foi aplicado ao processo alternativo, visto que este possui a unidade de extração de AGLs a partir de metanol. Logo, os dados de ELL da mistura óleo/AGLs/metanol envolvidos deveriam, preferencialmente, serem relativos ao mesmo óleo. Assim, o OG em presença de AGLs foi escolhido como representativo dos OGRs, porque as suas cinéticas de esterificação e transesterificação estão disponíveis, conforme os trabalhos de Berrios *et al.* (2007), Vicente *et al.* (2005) e Stamenković *et al.* (2008).

Outro fator levado em consideração no segundo requisito foi a existência de dados de ELL de sistemas de OG/ácido oleico (AO)/metanol (M), apresentados por Mohsen-Nia e Khodayari (2008). Os autores que elaboraram as reações de transesterificação não apresentaram a composição de AGLs do OG empregado; no entanto, Berrios *et al.* (2007) e Mohsen-Nia e Khodayari (2008) determinaram essas composições, conforme mostra a Tabela 6.

A Tabela 6 mostra que ambos os óleos empregados possuem 89% de AGLs compostos de ácido linoleico e AO. Logo, é esperado obter-se na corrente de biodiesel maior quantidade de metil linoleato (ML) e oleato (MO). Assim, estes dois componentes foram adotados como os representantes do biodiesel neste trabalho. Ademais, a partir dos sistemas de ELL estudados por Mohsen-Nia e Khodayari (2008), foi considerado apenas o AO como representante dos AGLs.

**Tabela 6** – Composição em ácidos graxos do OG que resultam em metil ésteres

AGL	Cx:y <sup>a</sup>	Fração em massa (%) <sup>b</sup>	Fração em massa (%) <sup>c</sup>
Palmítico	C16:0 <sup>a</sup>	6,0	7,2
Esteárico	C18:0	3,0	3,0
Oleico	C18:1	17,0	23,0
Linoleico	C18:2	72,0	66,0
Linolênico	C18:3	-	0,5
Araquidônico	C20:4	-	0,3
Demais	-	2,0	-

<sup>a</sup> Em x:y, x = número de carbonos e y = número de ligações duplas.Fonte: Adaptado de Berrios *et al.* (2007)<sup>b</sup> e Mohsen-Nia e Khodayari (2008)<sup>c</sup>

Como a maior parte de biodiesel é composto por ML, decidiu-se empregar a trilinoleína (LLL) para representar o OG, visto que é um dos TAGs principais representantes do OG de Mohsen-Nia e Khodayari (2008). Isso é mostrado na Tabela 7 a partir da predição da provável composição de TAGs do OG aplicando a metodologia de Antoniosi Filho *et al.* (1995).

**Tabela 7** – Provável composição de TAGs do OG de Mohsen-Nia e Khodayari (2008)

Grupo	TAG principal	Massa molar (g.mol <sup>-1</sup> )	Fração em massa (%) de OG
50:2 <sup>a</sup>	PLP	831,35	1,05
52:2	POO	859,40	2,03
52:3	PLO	857,39	6,68
52:4	PLL	857,39	9,63
54:2	SOO	855,38	0,75
54:3	SLO	885,44	4,02
54:4	OLO	883,43	14,68
54:5	OLL	881,41	30,75
54:6	LLL	879,40	29,74
54:7	LLnL	877,38	0,67
Total			100

<sup>a</sup> x:y, x = número de carbonos (exceto carbonos do glicerol) e y = número de ligações duplas.

Fonte: Adaptado de Mohsen-Nia e Khodayari (2008)

A escolha foi baseada em dois critérios. O primeiro foi devido ao AO ser o AGL representativo e ao escolher-se a LLL como TAG haveria produção nas reações de esterificação e de transesterificação do metil oleato e linoleato, respectivamente. Assim, estes estariam em concentrações próximas às apresentadas pelos autores da Tabela 6, visto que foi utilizado 20% m/m de AO (AGLs) e 80% m/m de LLL como carga de entrada de óleo. O segundo princípio foi devido à reação de transesterificação incluir em sua cinética a produção de DAGs e MAGs, de modo que, se fosse empregado mais de um TAG ou apenas OLL, haveria vários possíveis DAGs e MAGs diferentes. Logo, a fim de facilitar a simulação, foi considerado a LLL como representativo do OG.

A Tabela 8 apresenta os componentes considerados na simulação com suas respectivas massas molares e estado físico nas condições ambientes.

**Tabela 8** – Componentes disponíveis no *software* considerados nas simulações com seus respectivos estados físicos e massas molares nas condições ambientes

Componentes	Estado físico a 25°C e 1 bar	Massa molar (g/mol)
LLL (OG)	Líquido	879,38
Dilinoleína (DGLLL)	Líquido	616,95
Monolinoleína (MGLLL)	Líquido	354,52
Ácido oleico (AO)	Líquido	282,47
Metanol (M)	Líquido	32,04
Metil oleato (MO)	Líquido	296,49
Metil linoleato (ML)	Líquido	294,47
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Líquido	98,08
NaOH	Sólido	40,00
CaO	Sólido	56,08
$\text{H}_3\text{PO}_4$	Líquido	98,00
CaSO <sub>4</sub>	Sólido	136,14
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Sólido	163,94
Água (H <sub>2</sub> O)	Líquido	18,02
Glicerol	Líquido	92,09

Nas cinéticas de esterificação e transesterificação, Berrios *et al.* (2007) e Vicente *et al.* (2005) empregaram  $H_2SO_4$  e KOH, respectivamente. No entanto, tal como realizaram Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008), partiu-se do princípio de se tentar produzir algum produto com valor agregado razoável com esses catalisadores, visto que o desenvolvimento de processos de separação para reutilizá-los encareceria bastante o processo. Todavia, nas simulações foi empregado o catalisador NaOH, pois o sal formado a partir da sua neutralização com  $H_3PO_4$  forma o sal  $Na_3PO_4$ , resultando nos mesmos compostos utilizados pelos autores anteriores. Apesar disso, pequenas diferenças existem na atividade desses catalisadores e até mesmo melhores atividades são encontradas para a soda caustica, tal como maior rapidez na conversão em ésteres (VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004).

Portanto, duas reações adicionais, que visam a produção de  $CaSO_4$  e  $Na_3PO_4$ , foram consideradas nos processos convencional e alternativo a fim de neutralizar os catalisadores. Segundo Zhang *et al.* (2003) o primeiro sal é produto importante para fabricação de giz e possui absorção lenta de água, de modo que esse foi considerado anidro nas simulações. No entanto, o  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  que pode ser formado é importante para a indústria de gesso. Já o  $Na_3PO_4$  é um produto valioso ao ser usado como fertilizante.

#### 4.2 AVALIAÇÃO E ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS

O banco de dados do *Aspen* possui a grande maioria das propriedades dos compostos empregados. Apesar disso, alguns autores tal como Zhang *et al.* (2003) e Barbosa (2012), reportaram a necessidade de rever as propriedades do banco de dados do *software*. Tais ações foram realizadas a fim de verificar a existência de possíveis inconsistências nas propriedades que poderiam comprometer os resultados das simulações. Assim, as propriedades dos componentes puros foram comparadas com os apresentados pelos principais *sites* de componentes químicos existentes.

No entanto, para a versão *Aspen plus* 7.3 utilizada, não existia no banco de dados os componentes LLL, DGLLL, MGLLL e ML. Portanto, estes componentes foram manipulados mediante a ferramenta *User Defined* existente no *software*. Consequentemente, a grande maioria das propriedades necessárias foi adicionada ao invés de estimadas pelo *Aspen*, devido a maioria

dos métodos de propriedades existentes no *Properties estimation* não serem adequados para esses compostos (CRUZ-FORERO; GONZÁLEZ-RUIZ; LÓPEZ-GIRALDO, 2012). Logo, algumas propriedades termofísicas precisaram ser estimadas mediante a abordagem CF proposta por Zong, Ramanathan e Chen (2010a, 2010b), assim como pela abordagem ECF proposta por Cruz-Forero, González-Ruiz e López-Giraldo (2012).

A Tabela 9 mostra as propriedades termofísicas estimadas para o OG que foram aplicadas ao TAG LLL a fim de melhor representar esse óleo no *software*.

**Tabela 9** – Propriedades termofísicas estimadas do OG

Propriedade do OG	Símbolo	Valor ou expressão de cálculo
Temperatura de ebulação (K)	$T_b$	658
Pressão de vapor (Pa)	$P_{sat}$	$\log(P_{sat}) = 15,693 - 8697,3/T$
Capacidade calorífica ( $\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$C_p^L$	$C_p^L = 1822,2T + 10^6$
Volume molar ( $\text{m}^3/\text{kmol}$ )	$V_L$	$V_L = 0,0009T + 0,7174$
Viscosidade ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )	$\eta$	$\eta = -38,035 + 4477,021/T + 3,595\ln(T)$
Entalpia de formação (kJ/mol)	$\Delta H_{\theta,f}$	-1956
Entalpia de vaporização (kJ/mol)	$\Delta H_{\theta,vap}$	167

Cruz-Forero, González-Ruiz e López-Giraldo (2012) compararam valores experimentais com os calculados pelos métodos contidos no *Hysys* e pelas metodologias ECF e CF aplicados ao óleo de soja. De longe os métodos CF e ECF foram mais acurados em representar os dados experimentais do óleo em comparação aos métodos de estimativas do *software*. Isso se deve a alguns desses métodos se basearem em contribuição de grupos e/ou serem aplicados a compostos mais simples (indústria de hidrocarbonetos).

As propriedades termofísicas do DGLLL e do MGLLL foram estimadas pela abordagem CF aplicada a DAGs e MAGs proposta por Zong, Ramanathan e Chen (2010b). Os resultados são mostrados na Tabela 10 e na Tabela 11 para esses componentes. Todavia, segundo os autores as suas viscosidades não puderam ser estimadas por essa abordagem devido à ausência de dados experimentais dessa variável.

**Tabela 10** – Propriedades termofísicas estimadas do DGLLL

Propriedade do DGLLL	Símbolo	Valor ou expressão de cálculo
Pressão de vapor (Pa)	$P_{sat}$	$\log(P_{sat}) = 14,804 - 7263,9/T$
Capacidade calorífica ( $\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$C_p^L$	$C_p^L = 1238,3T + 10^6$
Volume molar ( $\text{m}^3/\text{kmol}$ )	$V_L$	$V_L = 0,0004T + 0,5237$
Entalpia de formação (kJ/mol)	$\Delta H_{\theta,f}$	-1845
Entalpia de vaporização (kJ/mol)	$\Delta H_{\theta,vap}$	139

**Tabela 11** – Propriedades termofísicas estimadas do MGLLL

Propriedade do MGLLL	Símbolo	Valor ou expressão de cálculo
Pressão de vapor (Pa)	$P_{sat}$	$\log(P_{sat}) = 13,774 - 5711,6/T$
Capacidade calorífica ( $\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$C_p^L$	$C_p^L = 696,55T + 759743$
Volume molar ( $\text{m}^3/\text{kmol}$ )	$V_L$	$V_L = 0,0002T + 0,2908$
Entalpia de formação (kJ/mol)	$\Delta H_{\theta,f}$	-1263
Entalpia de vaporização (kJ/mol)	$\Delta H_{\theta,vap}$	109

As propriedades termofísicas do ML foram estimadas baseado na metodologia proposta por An *et al.* (2013) (Tabela 12). Os coeficientes da equação da pressão de vapor e densidade molar foram dados pelos autores. Já a entalpia de vaporização foi calculada mediante as suas recomendações em usar o método de Chen, presente em Poling, Prausnitz e O'Connell (2001).

**Tabela 12** – Propriedades termofísicas estimadas do ML

Propriedade do ML	Símbolo	Valor ou expressão de cálculo
Pressão de vapor (Pa)	$P_{sat}$	$\ln(P_{sat}) = 176,5 - \frac{19100}{T} - 21,13\ln(T)$ $+ 5,628 \times 10^{-6}T^2$
Densidade molar ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )	$\rho_L$	$\rho_L = 1,5 \times 10^{-4} / 0,2026 \left(1 + \left(1 - \frac{T}{795}\right)^{0,29}\right)$
Entalpia de vaporização (kJ/mol)	$\Delta H_{\theta,vap}$	52,9

An *et al.* (2013) também recomendaram o uso do método de contribuição de grupos de Orrick e Erbar para a estimativa da viscosidade dos ésteres. Por este método estar contido no

*Aspen*, a predição foi realizada internamente. Além disso, foram considerados os mesmos parâmetros dessa variável para o MGLLL, devido à sua semelhança com ML. Já a viscosidade do DGLLL foi estimada com o mesmo método aplicado ao ML.

#### 4.3 DEFINIÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS

##### 4.3.1 Transesterificação

O modelo escolhido para representar a reação de transesterificação da LLL (OG) foi o apresentado por Vicente *et al.* (2005), pois estes empregaram temperaturas mais altas que as apresentadas por Stamenković *et al.* (2008). Como comentado no item 2.1.5.2, o aumento da temperatura proporciona que a conversão da reação seja mais rápida. Isso ocorre, pois a constante cinética ( $k$ ) é dependente da temperatura e o aumento desta eleva aquela, além de reduzir o tempo de reação. Assim, foram empregados as condições otimizadas e os dados cinéticos apresentados por Vicente *et al.* (2005), conforme mostra a Tabela 13 e a Tabela 14, respectivamente.

De acordo com a Tabela 13, foi necessário aplicar uma pressão acima de 1 bar para garantir que o metanol se encontrasse completamente na fase líquida durante a reação. A Figura 13 mostra o comportamento da pressão de saturação do metanol em relação à temperatura, sendo que a 1,05 bar é garantido a não formação de vapor. Além disso, foram desconsiderados os dados cinéticos da reação reversa a partir de glicerol produzindo MGLLL, visto que o valor de  $k_o$  apresentado pelos autores é de ordem muito menor que os outros apresentados na Tabela 14. Os autores também recomendaram a não necessidade de incluí-lo na cinética. Portanto, esse valor foi desconsiderado, de modo que a última reação reversa foi desprezada.

**Tabela 13** – Condições otimizadas da reação de transesterificação do OG

Condições otimizadas	RM <sup>a</sup>	Temperatura	Pressão	C <sub>cat</sub> <sup>b</sup>
	6:1	65°C	1,05 bar	1% kg NaOH/kg OG

<sup>a</sup> RM é razão molar metanol/OG empregada.

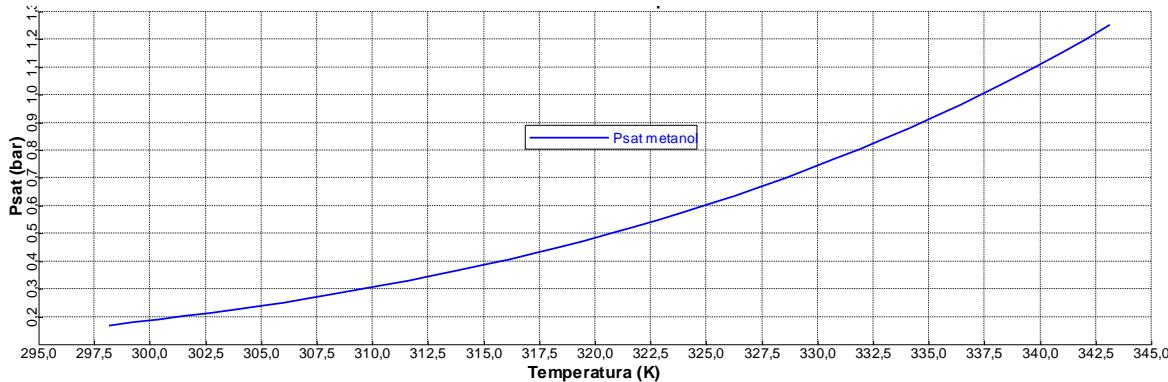
<sup>b</sup> C<sub>cat</sub> é a concentração de catalisador empregada em relação ao OG.

Fonte: Adaptado de Vicente *et al.* (2005)

**Tabela 14** – Dados cinéticos da reação de transesterificação do OG

Parâmetros	OG→DG	DG→OG	DG→MG	MG→DG	MG→G
$E_a$ (kJ/mol)	31,66	31,01	41,56	41,11	5,96
$k_0$ (L/mol.min)	$3,4 \times 10^{12}$	$9,8 \times 10^{12}$	$2,1 \times 10^{17}$	$1,2 \times 10^{17}$	537,9
$R^2$	0,9889	0,9817	0,9556	0,9053	0,9608

Fonte: Adaptado de Vicente *et al.* (2005)

**Figura 13** – Pressão de vapor do metanol em função da temperatura

### 4.3.2 Esterificação

#### 4.3.2.1 Em presença de óleo

Para o processo convencional, a reação de esterificação do AO procede em presença de OG; logo, a cinética de Berrios *et al.* (2007) foi aplicada. No entanto, esta foi desenvolvida para conteúdos de AO na faixa de 2,5 a 3,5% no OG. Logo, conforme o estudo de Chai *et al.* (2014), para concentrações entre 15-25% de AGLs em óleo seria necessário empregar uma RM metanol/AGLs próxima de 20, que é bem abaixo da proposta otimizada da cinética original. Assim, foi decidido aplicar a mesma cinética às duas condições, ou seja, uma com a RM 60:1 proposta originalmente e outra com RM 19,8 de acordo com a NREL. Tais condições otimizadas e dados cinéticos são apresentados na Tabela 15 e na Tabela 16, respectivamente.

**Tabela 15** – Condições otimizadas da reação de esterificação do AO (AGL) presente no OG

Condição otimizada	RM <sup>a</sup>	Temperatura	Pressão	C <sub>cat</sub> <sup>b</sup>
1	60:1	60°C	1 bar	5% kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /kg AO
2	19,8:1	60°C	1 bar	5% kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /kg AO

<sup>a</sup> RM é razão molar metanol/AO empregada.

<sup>b</sup> C<sub>cat</sub> é a concentração de catalisador empregada em relação ao AO.

Fonte: Adaptado de Berrios *et al.* (2007)

**Tabela 16** – Dados cinéticos da reação de esterificação do AO (AGL) presente no OG

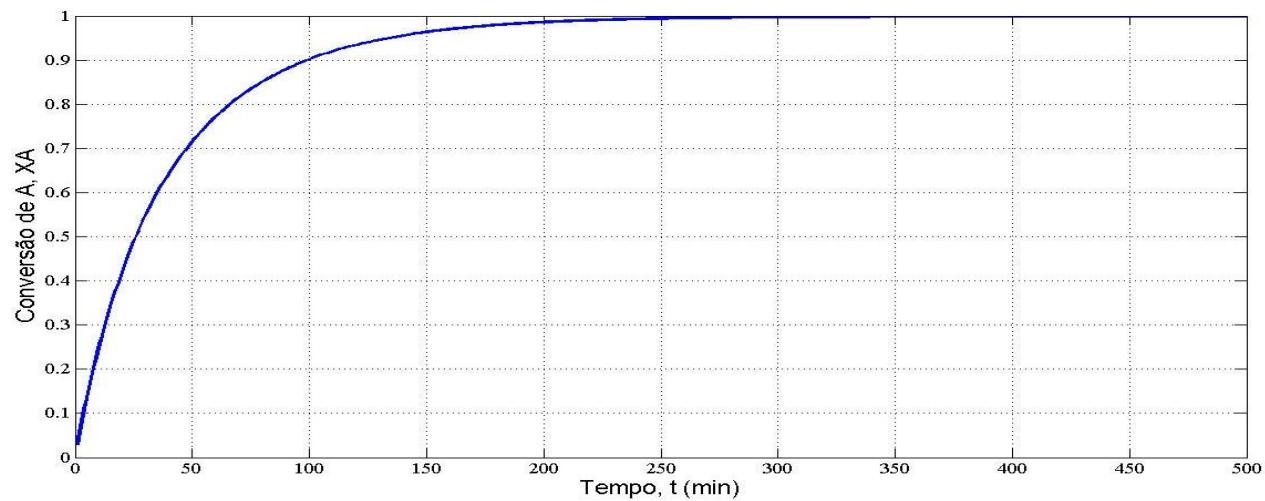
Reação	k <sub>o</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
Direta	2,87x10 <sup>6</sup>	50,75	0,999
Reversa	37	31,01	0,932

Fonte: Adaptado de Berrios *et al.* (2007)

#### 4.3.2.2 Em ausência de óleo

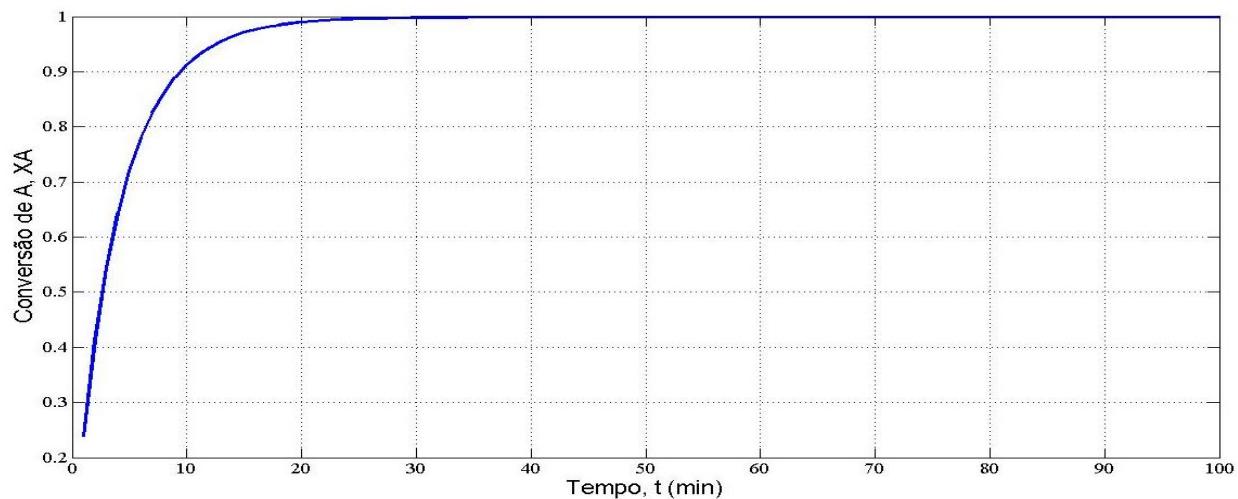
Para a esterificação em ausência de óleo foram considerados os dados cinéticos apresentados por Unnithan e Tiwari (1987), visto que apenas o AGL AO foi considerado nas simulações. Além disso, os autores consideraram no trabalho também a reação reversa existente, diferentemente da cinética de Aranda *et al.* (2007) aplicada aos AGLs compostos majoritariamente de ácido palmítico e de AO extraídos do óleo de palma.

No estudo de Unnithan e Tiwari (1987) variou-se a RM apenas até 7, sendo necessária uma simplificação para aplicar ao caso de RM > 7. Isso se deve ao excesso de álcool necessário no extrator de separação de AGLs que resultou em RMs altas na entrada do reator de esterificação. Para isso, foi desenvolvida uma rotina em *Matlab* empregando a cinética dos autores para determinar o perfil da conversão (X<sub>A</sub>) com o tempo. Foi observado que os valores de X<sub>A</sub> no equilíbrio (X<sub>Aeq</sub>) não eram reais, visto que no equilíbrio a reação tende a atingir X<sub>Aeq</sub> próximo de 100%, conforme mostra a Figura 14 e a Figura 15. Logo é provável que os autores pararam a reação antes de atingir o tempo de equilíbrio, de modo que X<sub>Aeq</sub> menores foram reportadas.



**Figura 14** – Perfil de  $X_A$  a  $T = 373K$ ,  $\%Cc = 0,5\%$  (m/m) e  $RM = 2,914$

Fonte: Adaptado de Unnithan e Tiwari (1987)



**Figura 15** – Perfil de  $X_A$  a  $T = 383K$ ,  $\%Cc = 1,0\%$  (m/m) e  $RM = 4,915$

Fonte: Adaptado de Unnithan e Tiwari (1987)

Os perfis de  $X_A$  foram obtidos para os seguintes casos apresentados na Tabela 17, já que apenas esses tiveram ambos os dados de  $k$  e  $X_{Aeq}$  simultaneamente reportados.

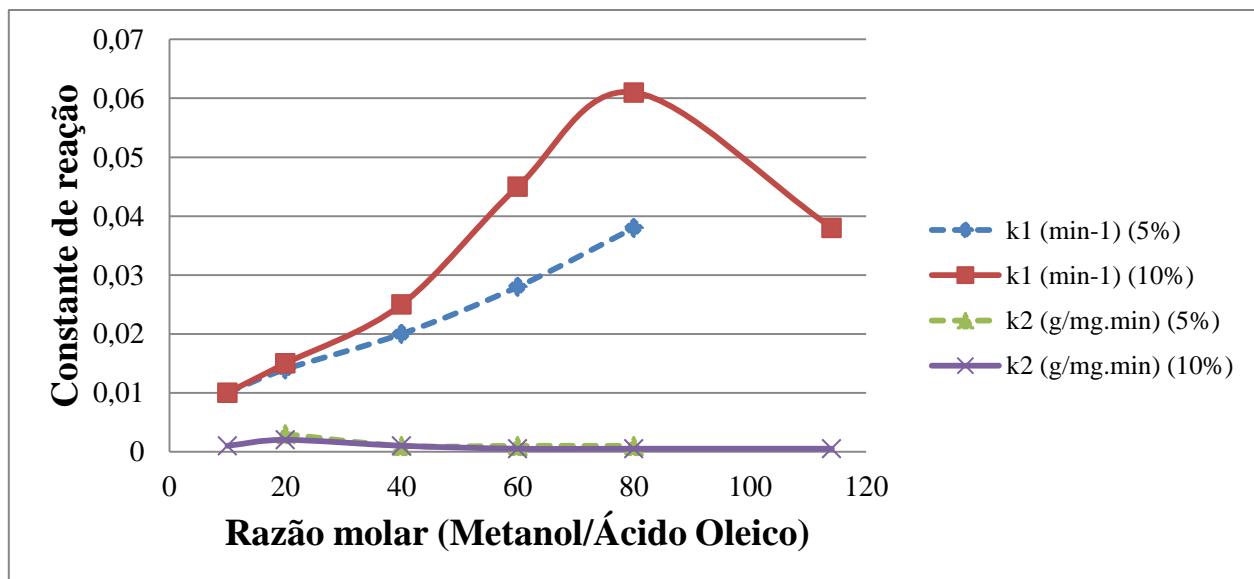
**Tabela 17** – Dados cinéticos e conversões do equilíbrio para esterificação metílica do AO com catalisador  $\text{H}_2\text{SO}_4$

T (K)	RM	$C_{\text{cat}} \times 10^2$ (mol/L) <sup>a</sup>	$C_{\text{cat}}$ (% m/m)	$k$ ( $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$X_{\text{Aeq}}$
373	2,916	1,86	0,5	0,4234	0,90
383	4,915	3,12	1,0	0,839	0,96

<sup>a</sup>  $C_{\text{cat}}$  é a concentração de catalisador  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Fonte: Adaptado de Unnithan e Tiwari (1987)

Para o caso do processo alternativo empregando o extrator é necessário uma RM muito alta, de modo que os parâmetros cinéticos não podem ser extrapolados para esse caso. Isso ocorreu por não haver o conhecimento se o seu perfil segue um comportamento linear. Todavia, como a reação tende a obter  $X_{\text{Aeq}}$  próximo a 1, como mostrado na Figura 14 e na Figura 15, esse valor é atingido para valores menores de tempo de reação ao aumentar a T, a porcentagem de  $C_{\text{cat}}$  e a RM. Logo, pode-se utilizar um reator de conversão considerando  $X_{\text{Aeq}}$  próximo de 1, T = 383K,  $C_{\text{cat}} = 1\%$  (m/m) e RM > 7, visto que para valores mais altos de RM é esperado que  $X_{\text{Aeq}}$  seja alcançado mais rapidamente. Isso é confirmado mediante análise do perfil de variação das constantes de velocidade com a RM, conforme a Figura 16 do trabalho de Berrios *et al.* (2007).



**Figura 16** – Variação da taxa de reação com RM metanol/AO

Fonte: Adaptado de Berrios *et al.* (2007)

Nesse perfil observa-se que ao empregar-se 10% de  $H_2SO_4$ , a constante de velocidade da reação direta aumenta até um valor de  $RM = 80$  e só após este valor começa a diminuir. Logo, para  $5 < RM < 80$  é garantido que a velocidade da reação é mais alta que com  $RM = 4,915$  nas mesmas condições. Para a reação reversa, o perfil mostra que a constante de velocidade praticamente não se altera com o aumento de  $RM$ .

Outra simplificação considerada foi que o tempo de reação para o reator CSTR é, aproximadamente, igual ao tempo de residência ( $\tau$ ) para todas as cinéticas consideradas nas simulações. Ademais, para a cinética de esterificação em ausência de óleo, o  $\tau$  do segundo caso da Tabela 17, ou seja, em torno de 30 min, foi considerado o mesmo  $\tau$  para o caso estudado. Essa aproximação foi necessária a fim de encontrar o  $\tau$  para o caso do processo alternativo, já que este auxilia no cálculo do volume do reator e, por conseguinte no cálculo do custo. Além disso, a não existência de dados para traçar o perfil de  $X_A$  com o tempo para esse caso dificulta encontrar o valor de  $\tau$  real.

#### 4.4 DEFINIÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO E EQUILÍBRIO DE FASES

O modelo termodinâmico escolhido para as simulações foi o NRTL devido à existência de componentes polares tais como metanol, glicerol e água e ao processo ser realizado a baixas pressões. Portanto, foram utilizados dois pacotes de parâmetros de interação binária, um para o ELV e outro para o ELL. Para o primeiro conjunto de parâmetros, apenas as interações metanol-água, metanol-glicerol e água-glicerol estavam disponíveis, de modo que o restante precisou ser estimado com o modelo UNIFAC Dortmund (UNIF-DMD) presente no *software* (*Properties Estimation*). Já o segundo conjunto de parâmetros foi em parte adicionado mediante regressão de dados de ELL e o restante estimado com o método UNIFAC ELL (UNIF-LL).

Ao se analisarem os diagramas de fases do ELV no *software*, foram confirmados a existência de azeotrópos apenas nas separações por ELV entre glicerol/MO e glicerol/ML. Logo, isso justifica a usual separação das fases biodiesel e glicerol via ExLL com água, conforme mostrado nos diagramas de fases do ELL apresentados no Apêndice B.

Os diagramas do Apêndice B foram construídos mediante a modelagem dos dados de ELL envolvendo sistemas de metil oleato (MO)/metanol (M)/glicerol (G), MO/M/água (A), metil linoleato (ML)/M/G, óleo de soja (OS)/M/G, biodiesel de soja (BS)/OS/G e OG/AO/M reportados na literatura por Andreatta *et al.* (2008), Lee, Lo e Lin (2010), Casas *et al.* (2014) e Mohsen-Nia e Khodayari (2008). Além disso, foi necessário fazer algumas simplificações, como considerar os parâmetros de interação entre OS com outros componentes como os mesmos relativos ao OG, visto que a composição de AGLs do OS empregado por Casas *et al.* (2014) é semelhante à do OG apresentada na Tabela 6. Ademais, o BS foi considerado como composto, preferencialmente, de ML e de MO, assim o sistema pseudoternário BS/OS/G foi aproximado pelo quaternário ML/MO/OS/G.

Ao se analisarem as Figuras B1 a B5 e as Figuras B6 e B7 do Apêndice B é observado que o metanol tende a se distribuir preferencialmente na fase glicerol, visto que ambos são polares. Também nota-se para o sistema contendo MO que para temperaturas mais baixas (333 K), essa distribuição foi ainda mais favorecida. Para o sistema contendo ML não foi observado essa mesma tendência explicitamente, pois a variação da temperatura foi pequena entre os diagramas apresentados.

As Figuras B8 a B10 mostram o comportamento do sistema MO/M/A, onde o M tende a se distribuir mais na fase aquosa por ser polar. O outro sistema (ML/M/A) estudado por Lee, Lo e Lin (2010) não se adequou à modelagem, de modo que seus parâmetros foram estimados pelo método UNIF-LL. Após análise desses sistemas, percebeu-se a importância das unidades de extração existentes nos processos convencional e alternativo, isto é, a lavagem com glicerol e com água.

Nas Figuras B11 a B13 é observado, apesar das poucas linhas de amarração usadas, que o metanol se distribui preferencialmente na fase glicerol devido às características polares desses componentes. Já as Figuras B14 a B16 mostram que o biodiesel composto de ML e de MO tende a distribuir-se quase que praticamente na fase OS, visto que ambos possuem cadeias apolares extensas. Esses sistemas são de grande importância, principalmente, na lavagem com glicerol devido à presença do OG (TAGs) que ainda não foi convertido no reator de transesterificação.

Nas Figuras B17 e B18 é observado que o AO se distribui quase semelhantemente em ambas as fases. Logo, para o extrator presente no processo alternativo é necessário um quantidade de metanol em excesso para a separação do AO do OG.

Por fim, os desvios médios quadráticos da comparação entre os valores experimentais e calculados pelo modelo NRTL são apresentados na Tabela C1 do Apêndice C.

#### 4.5 SIMULAÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A simulação do processo convencional de produção de biodiesel a partir de OGRs foi realizada com base nos trabalhos de Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008). O fluxograma proposto é apresentado na Figura 17. Nesse as iniciais A, B, C, CS, D, E, F, H, M, R e S representam aquecedor, bomba, resfriador (*cooler*), condensador, coluna de destilação, extrator, tanque *flash*, hidrociclone, misturador, reator e separador, respectivamente. Além disso, esse fluxograma já demonstra, visualmente, algumas mudanças comparadas aos trabalhos dos autores anteriores, tais como:

- ✓ Emprego de um tanque *flash* (F-C1) ao invés de uma coluna de destilação após o reator de transesterificação (R-C3);
- ✓ Adição da corrente rica em glicerol (UHC1-MC7) advinda do resíduo do pré-tratamento à purificação do glicerol (D-C2) a fim de recuperar o máximo possível do glicerol a 98%;
- ✓ Emprego de um reator de neutralização (R-C2) a fim de neutralizar o catalisador  $H_2SO_4$ , tal como no fluxograma proposto por Zhang *et al.* (2003) aplicado a produção de biodiesel por catálise ácida e com extração por hexano;
- ✓ Não emprego de trocadores de integração, ou seja, apenas foram utilizados aquecedores e resfriadores;
- ✓ Outras pequenas mudanças estruturais como bombas e misturadores adicionais, além da presença de um condensador (CS-C1) não interligado a uma coluna de destilação.

Outras mudanças não perceptíveis são mostradas no decorrer do texto, tais como diferentes pressões e temperaturas dos equipamentos, além da inclusão de dois casos do processo

convencional empregando RM metanol/AO de 60:1 e de 19,8:1. Assim, os valores descritos de outras variáveis podem aparecer duas vezes, sendo relacionados ao caso 1 e 2, respectivamente.

#### 4.5.1 Pré-tratamento

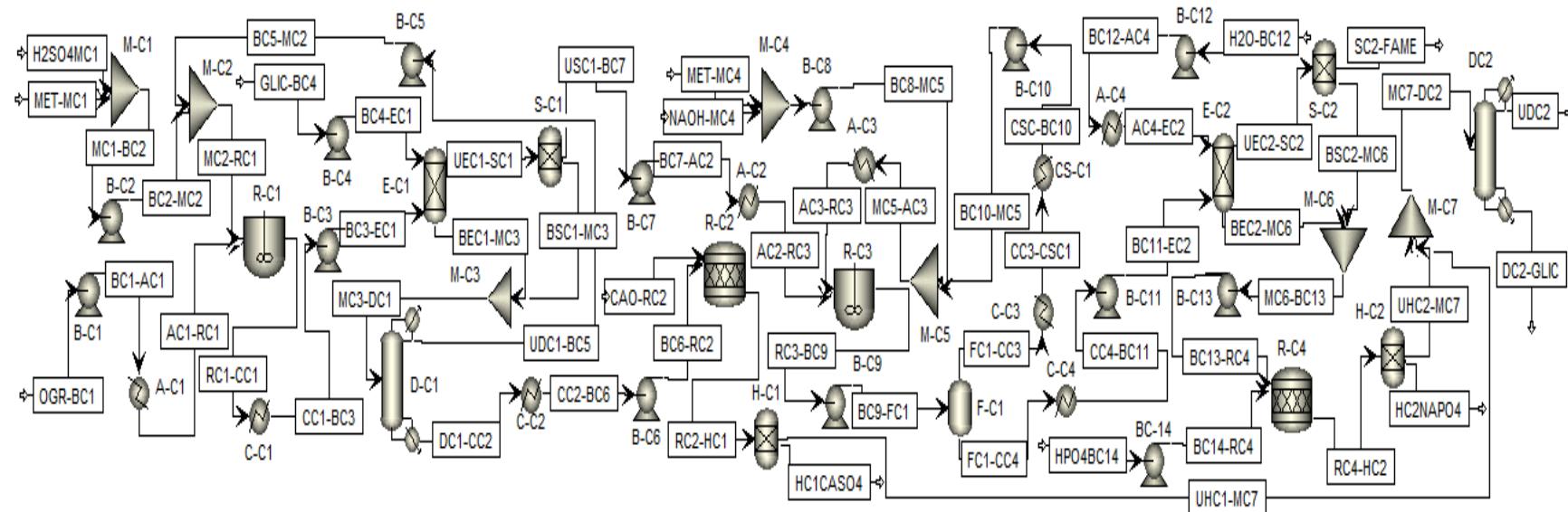
##### 4.5.1.1 Reator de esterificação

Inicialmente a carga de OGRs (OGR-BC1) de 1050 kg/h, a mesma empregada por Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008), composta de 80% de LLL e 20% de AO foi bombeada e aquecida a 60°C antes de entrar no reator de esterificação (R-C1). Tal corrente sofre a reação conforme a cinética de Berrios *et al.* (2007) em contato com o catalisador ácido (10,5 kg/h), o metanol fresco (37,63 e 36,01 kg/h) e reciclado (1391,68 e 435,66 kg/h). A reação ocorre a 1 bar, 333,15K e com RM 60:1 e 19,8, para os casos 1 e 2, respectivamente. As condições das correntes são mostradas para ambos os casos na Tabela 18 e na Tabela 19.

O tempo de residência ( $\tau$ ) do reator foi aproximado pelo tempo de reação que é 2 horas. A conversão obtida no reator foi alta sendo próxima de 99%. Após a reação o produto formado segue para a torre de lavagem com glicerol.

**Tabela 18** – Condições das correntes envolvidas na reação de esterificação (R-C1) para o caso 1

Variáveis das correntes	OGR-BC1	MET-MC1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MC1	BC5-MC2	RC1-CC1
Vazão molar (kmol/h)	1,7	1,17	0,11	43,89	46,87
Vazão mássica (kg/h)	1050	37,63	10,5	1400	2498,13
Temperatura (K)	298,15	298,15	298,15	341,17	333,15
Pressão (bar)	1	1	1	2	1
Fração em massa					
Ácido oleico	0,2	0	0	0	0,0008
Metanol	0	1	0	0,9941	0,5627
Água	0	0	0	0,0059	0,0086
Metil oleato	0	0	0	0	0,0874
LLL	0,8	0	0	0	0,3363
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	1	0	0,0042



**Figura 17** – Fluxograma do processo convencional de produção de biodiesel a partir de OGRs

Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008)

**Tabela 19** – Condições das correntes envolvidas na reação de esterificação (R-C1) para o caso 2

Variáveis das correntes	OGR-BC1	MET-MC1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MC1	BC5-MC2	RC1-CC1
Vazão molar (kmol/h)	1,7	1,12	0,11	13,84	16,77
Vazão mássica (kg/h)	1050	36,01	10,5	440	1536,51
Temperatura (K)	298,15	298,15	298,15	343,19	333,15
Pressão (bar)	1	1	1	2	1
Fração em massa					
Ácido oleico	0,2	0	0	0	0,0015
Metanol	0	1	0	0,9901	0,2916
Água	0	0	0	0,0099	0,0114
Metil oleato	0	0	0	0	0,1419
LLL	0,8	0	0	0	0,5467
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	1	0	0,0068

#### 4.5.1.2 Lavagem com glicerol

Nesta etapa é adicionado glicerol (430 e 170 kg/h) para extraír o metanol, catalisador e água existentes na corrente de produto. O extrator (E-C1) opera a 298,15K, 1 bar e com 3 estágios de equilíbrio. Esse tem papel importante para evitar que uma quantidade de água acima do permitido (0,06% no óleo) seja enviada para a unidade de transesterificação, assim como auxiliar para que haja a maior quantidade de MO possível saindo pela corrente de topo (UEC1-SC1) (ATADASHI *et al.*, 2012).

Para os casos 1 e 2 foram realizadas análises de sensibilidade a fim de obter pureza de ésteres acima de 99,65% e 99% calculados em base livre de LLL, pois esta posteriormente se transforma em éster na transesterificação. Esta escolha se baseou nos requisitos da ASTM em obter teor de éster acima de 99,65%. No entanto, para o caso 2 haveria maior dificuldade para a purificação do glicerol, logo se optou por um valor acima de 99%. As condições das correntes são mostradas para ambos os casos na Tabela 20 e na Tabela 21.

Vale ressaltar que foi necessária a adição de um separador do tipo SEP (S-C1) para conduzir o restante do catalisador para a corrente de base. Operação semelhante foi realizada por Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008), porque o modelo NRTL empregado não contabiliza as interações com eletrólitos. No entanto, é de conhecimento que o catalisador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é quase que completamente arrastado pela adição de glicerol, de modo que foi considerada a

corrente rica em MO e LLL (USC1-BC7) isenta desse. A corrente (MC3-DC1) advinda da base da torre segue para a coluna de destilação (D-C1) para recuperação e reciclo do metanol.

**Tabela 20** – Condições das correntes envolvidas na lavagem com glicerol (E-C1) para o caso 1

Variáveis das correntes	BC3-EC1	GLIC-BC4	USC1-BC7	MC3-DC1
Vazão molar (kmol/h)	46,87	4,67	1,62	49,92
Vazão mássica (kg/h)	2498,13	430	1035,05	1893,07
Temperatura (K)	298,24	298,15	299,75	298,51
Pressão (bar)	2	1	1	1
Fração em massa				
Ácido oleico	0,0008	0	0,0006	0,0007
Metanol	0,5627	0	0	0,7425
Água	0,0086	0	0	0,0114
Metil oleato	0,0874	0	0,1916	0,0106
LLL	0,3363	0	0,8077	0,0021
Glicerol	0	1	0	0,2271
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,0042	0	0	0,0055

**Tabela 21** – Condições das correntes envolvidas na lavagem com glicerol (E-C1) para o caso 2

Variáveis das correntes	BC3-EC1	GLIC-BC4	USC1-BC7	MC3-DC1
Vazão molar (kmol/h)	16,77	1,85	1,68	16,93
Vazão mássica (kg/h)	1536,51	170	1052,13	654,38
Temperatura (K)	298,23	298,15	303,34	301,9
Pressão (bar)	2	1	1	1
Fração em massa				
Ácido oleico	0,0015	0	0,0017	0,0006
Metanol	0,2916	0	0,0002	0,6844
Água	0,0114	0	0	0,0269
Metil oleato	0,1419	0	0,2017	0,0089
LLL	0,5467	0	0,7963	0,0034
Glicerol	0	1	0	0,2597
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,0068	0	0	0,016

#### 4.5.1.3 Recuperação e reciclo do metanol após a esterificação

Nesta etapa, a corrente rica em glicerol, metanol, água e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (MC3-DC1) passa por uma coluna de destilação por estágios (D-C1) para recuperação do álcool a ser retornado para o reator de esterificação. Diferentemente dos trabalhos de Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008), não foi necessário aplicar pressões abaixo de 1 bar. Dois motivos podem ter

contribuído, entre os quais a RM metanol/AO que foi aproximadamente 10 e 6 vezes maior para os casos 1 e 2, comparado ao aplicado por Zhang *et al.* (2003). Além disso, o emprego da modelagem termodinâmica rigorosa para representar algumas interações do ELL que resultou em menor quantidade de glicerol no extrator (E-C1).

A coluna D-C1 necessitou de 5 estágios de equilíbrio para recuperar, aproximadamente, 99% e 97% do metanol para os casos 1 e 2, respectivamente. Foi aplicada para ambos os casos uma análise de sensibilidade, no qual se variou a pressão na coluna, o número de estágios, o estágio de alimentação e razão de refluxo (RR) molar. A partir dessa obteve-se além dos estágios citados, que a condição ótima da coluna possui pressão de 1 bar, corrente de alimentação entrando acima do estágio 2 e RR = 2. Os critérios para essa escolha foram, principalmente, devido à preferência de operação a pressão ambiente, maior recuperação de metanol e quantidade de água na corrente de reciclo menor que 5% (kg água/kg AO) antes de seguir para o reator R-C1. Além disso, menor carga térmica no revedor e temperatura na corrente de base (DC1-CC2), a fim de que esta não ultrapasse a temperatura de degradação do glicerol que é acima de 423,15 K (DOU *et al.*, 2009; PARK *et al.*, 2009).

Para o caso 1, a coluna D-C1 foi de pratos e a queda de pressão entre esses foi considerada 0,01 bar. Esta foi escolhida um pouco acima da considerada por Luyben (2013) (0,01 psi) a fim de ser mais conservativo. Para o caso 2 foi usado recheio aleatório *pall ring* de metal de 1 polegada, o que resultou em uma queda de pressão calculada no módulo *Pack Sizing* de aproximadamente 0,003 bar por estágio. A escolha entre pratos e recheios foi baseada nas heurísticas apresentadas no trabalho de Sinnott (2003). Logo, para diâmetros calculados menores que 0,6 m consideram-se recheios, caso contrário pratos. Além disso, para operações a vácuo é preferível o uso de recheios.

Após a separação, a corrente de topo da D-C1 rica em metanol (1391,69 e 435,66 kg/h) foi reciclada para ser misturada ao H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e metanol fresco. Essa foi limitada a apresentar uma concentração abaixo de 5% (kg água/kg) AO antes de seguir para o reator R-C1, tal como mostrado por Park *et al.* (2009) que foi cuidadosamente seguido na corrente MC2-RC1 (3,96 e 2,06% kg água/kg AO) conforme a quantidade de AO advinda da BC2-MC2. A corrente de base (DC1-CC2) rica em glicerol e catalisador segue para o reator de neutralização (R-C2). As condições das correntes são mostradas para ambos os casos na Tabela 22 e na Tabela 23.

**Tabela 22** – Condições das correntes envolvidas na recuperação do metanol (D-C1) após a esterificação para o caso 1

Variáveis das correntes	MC3-DC1	UDC1-BC5	DC1-CC2	MC2-RC1
Vazão molar (kmol/h)	49,92	43,89	6,03	45,18
Vazão mássica (kg/h)	1893,07	1400	493,07	1448,13
Temperatura (K)	298,51	337,51	404	340,07
Pressão (bar)	1	1	1,04	2
Fração em massa				
Ácido oleico	0,0007	0	0,0026	0
Metanol	0,7425	0,9941	0,0284	0,9870
Água	0,0114	0,0059	0,0269	0,0057
Metil oleato	0,0106	0	0,0406	0
LLL	0,0021	0	0,0082	0
Glicerol	0,2271	0	0,8720	0
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,0055	0	0,0213	0,0073

**Tabela 23** – Condições das correntes envolvidas na recuperação do metanol (D-C1) após a esterificação para o caso 2

Variáveis das correntes	MC3-DC1	UDC1-BC5	DC1-CC2	MC2-RC1
Vazão molar (kmol/h)	16,93	13,84	3,09	15,07
Vazão mássica (kg/h)	654,38	440	214,38	486,51
Temperatura (K)	301,9	337,62	381,03	339,94
Pressão (bar)	1	1	1,01	2
Fração em massa				
Ácido oleico	0,0006	0	0,0019	0
Metanol	0,6844	0,9901	0,0569	0,9695
Água	0,0269	0,0099	0,0618	0,0089
Metil oleato	0,0089	0	0,0271	0
LLL	0,0034	0	0,0104	0
Glicerol	0,2597	0	0,7928	0
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,0160	0	0,0490	0,0216

#### 4.5.1.4 Reator de neutralização do catalisador ácido

Após a recuperação do metanol na coluna D-C1, a corrente de base rica em glicerol (DC1-CC2) foi colocada em contato com CaO (CAO-RC2) a fim de neutralizar o catalisador  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A neutralização resultou na formação de água e  $\text{CaSO}_4$ , que conforme Zhang *et al.* (2002) este absorve lentamente a água e logo pode ser separado como um sólido. Para isso é aplicado o hidrociclone H-C1 que separa mais rapidamente o sal (HC1CASO4), o que levaria mais tempo

para decantar com uso de um separador por gravidade. A corrente líquida resultante (UHC1-MC7) rica em glicerol (429,98 e 169,97 kg/h) e isenta de  $H_2SO_4$  seguiu para a purificação do glicerol a fim de obtê-lo com pureza acima de 98%. As condições das correntes são mostradas para ambos os casos na Tabela 24 e na Tabela 25.

**Tabela 24** – Condições das correntes envolvidas na neutralização do  $H_2SO_4$  (R-C2) para o caso 1

Variáveis das correntes	BC6-RC2	CAO-RC2	RC2-HC1	UHC1-MC7	HC1CASO4
Vazão molar (kmol/h)	6,03	0,11	6,13	6,03	0,11
Vazão mássica (kg/h)	493,07	6	499,08	484,5	14,57
Temperatura (K)	318,27	298,15	318,15	318,15	318,15
Pressão (bar)	2	1	1	1	1
Fração em massa					
Ácido oleico	0,0026	0	0,0026	0,0026	0
Metanol	0,0284	0	0,0280	0,0289	0
Água	0,0269	0	0,0305	0,0314	0
Metil oleato	0,0406	0	0,0401	0,0413	0
LLL	0,0082	0	0,0081	0,0083	0
Glicerol	0,8720	0	0,8616	0,8875	0
$H_2SO_4$	0,0213	0	0	0	0
CaO	0	1	0	0	0
CaSO <sub>4</sub>	0	0	0,0292	0	1

**Tabela 25** – Condições das correntes envolvidas na neutralização do  $H_2SO_4$  (R-C2) para o caso 2

Variáveis das correntes	BC6-RC2	CAO-RC2	RC2-HC1	UHC1-MC7	HC1CASO4
Vazão molar (kmol/h)	3,09	0,11	3,2	3,09	0,11
Vazão mássica (kg/h)	214,38	6	220,38	205,81	14,57
Temperatura (K)	318,26	298,15	318,15	318,15	318,15
Pressão (bar)	2	1	1	1	1
Fração em massa					
Ácido oleico	0,0019	0	0,0019	0,0020	0
Metanol	0,0569	0	0,0554	0,0593	0
Água	0,0618	0	0,0689	0,0737	0
Metil oleato	0,0271	0	0,0264	0,0283	0
LLL	0,0104	0	0,0101	0,0109	0
Glicerol	0,7928	0	0,7712	0,8259	0
$H_2SO_4$	0,0490	0	0	0	0
CaO	0	1	0	0	0
CaSO <sub>4</sub>	0	0	0,0661	0	1

## 4.5.2 Pós-tratamento

### 4.5.2.1 Reator de transesterificação

A corrente de topo (USC1-BC7) rica em LLL e MO advinda da lavagem com glicerol (E-C1), posteriormente, seguiu para o reator de transesterificação (R-C3) após aquecimento no aquecedor (A-C2). A reação ocorreu a 65°C e com RM metanol/LLL de 6:1, conforme a cinética proposta por Vicente *et al.* (2005). Como dito anteriormente, foi utilizado catalisador NaOH ao invés de KOH.

O catalisador na porcentagem em massa de 1% em relação ao LLL (8,36 e 8,38 kg/h) é misturado ao metanol fresco (100,69 e 100,83), seguido por uma nova mistura com o metanol reciclado (82,07 e 82,32 kg/h) advindo da recuperação realizada no tanque flash (F-C1) após o reator R-C3. Assim, essa mistura é adicionada ao reator CSTR e posta em contato com a corrente rica em LLL aquecida (AC2-RC3). A reação é realizada a uma pressão de 1,05 bar a fim de evitar a perda de metanol por evaporação, o que poderia comprometer a conversão obtida, conforme mostrado na Figura 13.

Após a reação, a LLL é transformada em ML que se soma ao MO para formar o biodiesel. O tempo de residência do reator é aproximado pelo tempo de reação que é 1 hora e a conversão obtida no reator é praticamente completa em ambos os casos. No entanto, também é formado glicerol que precisa ser separado juntamente com o metanol não reagido e o catalisador. As condições das correntes são mostradas para ambos os casos na Tabela 26 e na Tabela 27.

**Tabela 26** – Condições das correntes envolvidas na reação de transesterificação (R-C3) para o caso 1

Variáveis das correntes	AC2-RC3	MET-MC4	NAOH-MC4	BC10-MC5	RC3-BC9
Vazão molar (kmol/h)	1,62	3,14	0,21	2,58	7,56
Vazão mássica (kg/h)	1035,05	100,69	8,36	84,69	1228,79
Temperatura (K)	338,15	298,15	298,15	337,25	338,15
Pressão (bar)	2	1	1	2	1,05
Fração em massa					
Ácido oleico	0,0006	0	0	0	0,0005
Metanol	0	1	0	0,9691	0,0744
Metil oleato	0,1916	0	0	0,0012	0,1615
LLL	0,8077	0	0	0	0
Glicerol	0	0	0	0,0187	0,0726
Metil linoleato	0	0	0	0,0110	0,6842
DGLLL	0	0	0	0	0
MGLLL	0	0	0	0	0
NaOH	0	0	1	0	0,0068

**Tabela 27** – Condições das correntes envolvidas na reação de transesterificação para o caso 2

Variáveis das correntes	AC2-RC3	MET-MC4	NAOH-MC4	BC10-MC5	RC3-BC9
Vazão molar (kmol/h)	1,68	3,15	0,21	2,59	7,63
Vazão mássica (kg/h)	1052,13	100,83	8,38	84,94	1246,28
Temperatura (K)	338,15	298,15	298,15	337,24	338,15
Pressão (bar)	2	1	1	2	1,05
Fração em massa					
Ácido oleico	0,0017	0	0	0	0,0015
Metanol	0,0002	1	0	0,9692	0,0737
Metil oleato	0,2017	0	0	0,0013	0,1704
LLL	0,7963	0	0	0	0
Glicerol	0	0	0	0,0187	0,0717
Metil linoleato	0	0	0	0,0108	0,6760
DGLLL	0	0	0	0	0
MGLLL	0	0	0	0	0
NaOH	0	0	1	0	0,0067

#### 4.5.2.2 Recuperação e reciclo do metanol após a transesterificação

Após a reação, a corrente de produto RC3-BC9 seguiu para o tanque *flash* (F-C1), para recuperação e reciclo do metanol a ser empregado no reator R-C3. Esta separação ocorreu a 1 bar e 421,15 K a fim de reciclar o máximo de metanol possível e não ultrapassar a temperatura de

degradação do glicerol (DOU *et al.*, 2009). Diferentemente dos trabalhos de Zhang *et al.* (2003) e de West, Posarac e Ellis (2008), não foi necessário uma destilação por estágios, visto que a recuperação de metanol foi considerada alta, sendo em torno de 89,77 e 89,66% para os casos 1 e 2, respectivamente. Todavia, ao ser comparado com as unidades de transesterificação propostas por Santana (2008) e Barbosa (2012), nota-se a concordância com esses trabalhos sobre a não necessidade de aplicação de destilação por estágios.

Ao ser empregado um tanque *flash*, é esperado que a corrente de topo (FC1-CC3) da unidade F-C1 saia no estado vapor. Logo, foi necessário adição de um resfriador (C-C3) seguido de um condensador (CS-C1) e uma bomba (B-C10) para posterior reciclo da corrente rica em metanol (BC9-MC5). Isso ocorreu, pois é preferível resfriar, condensar e bombear um líquido em detrimento ao uso de um compressor, visto que o custo de aplicação deste é mais alto que o conjunto anterior (SEIDER *et al.*, 2009). As condições das correntes são mostradas para ambos os casos na Tabela 28 e na Tabela 29.

**Tabela 28** – Condições das correntes envolvidas na recuperação do metanol (F-C1) após a transesterificação para o caso 1

Variáveis das correntes	BC9-FC1	FC1-CC4	FC1-CC3	BC10-MC5
Vazão molar (kmol/h)	7,56	4,97	2,58	2,58
Vazão mássica (kg/h)	1228,79	1144,1	84,69	84,69
Temperatura (K)	338,33	421,15	421,15	337,25
Pressão (bar)	2,05	1	1	2
Fração em massa				
Ácido oleico	0,0005	0,0006	0	0
Metanol	0,0744	0,0082	0,9691	0,9691
Metil oleato	0,1615	0,1734	0,0012	0,0012
Glicerol	0,0726	0,0765	0,0187	0,0187
Metil linoleato	0,6842	0,7340	0,0110	0,0110
NaOH	0,0068	0,0073	0	0

**Tabela 29** – Condições das correntes envolvidas na recuperação do metanol (F-C1) após a transesterificação para o caso 2

Variáveis das correntes	BC9-FC1	FC1-CC4	FC1-CC3	BC10-MC5
Vazão molar (kmol/h)	7,63	5,04	2,59	2,59
Vazão mássica (kg/h)	1246,28	1161,33	84,94	84,94
Temperatura (K)	338,33	421,15	421,15	337,24
Pressão (bar)	2,05	1	1	2
Fração em massa				
Ácido oleico	0,0015	0,0016	0	0
Metanol	0,0737	0,0082	0,9692	0,9692
Metil oleato	0,1704	0,1828	0,0013	0,0013
Glicerol	0,0717	0,0756	0,0187	0,0187
Metil linoleato	0,6760	0,7247	0,0108	0,0108
NaOH	0,0067	0,0072	0	0

#### 4.5.2.3 Lavagem com água

Assim como observado por Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008), o emprego de um decantador ou de um conjunto misturador-decantador, aplicado à separação de fases biodiesel e glicerol, não foi satisfatório. Logo, foi necessário o uso de uma coluna de extração, tal como a empregada pelos autores anteriores. Todavia, diferentemente dos 4 estágios empregados por Zhang *et al.* (2003), foram necessários apenas 2 estágios, provavelmente, devido à modelagem rigorosa do ELL utilizada para representar alguns parâmetros de interação.

A água (H<sub>2</sub>O-BC11) foi injetada no processo a 30°C com vazões mássicas de 60 e 130 kg/h, respectivamente, para os casos 1 e 2. Essa corrente arrasta grande parte do glicerol e metanol por serem polares, além do catalisador NaOH, o que resulta na corrente BEC2-MC6 rica nesses componentes. O maior valor necessário para o caso 2 foi devido à menor quantidade de MO ter seguido para unidade de transesterificação a fim de evitar pressões mais baixas que o caso 1 na purificação do glicerol.

Assim como para o caso da lavagem com glicerol, foi necessária a adição de um separador após o extrator para direcionar o restante de catalisador da corrente de topo (UEC2-SC2) de volta para a corrente de base, visto que o modelo utilizado não é de eletrólito, mas pela prática é conhecido que a maior parte do NaOH segue com a fase extrato.

Após a lavagem com água foi obtido biodiesel atendendo as especificações da ASTM (99,65% m/m) sem a necessidade de posterior purificação. Esse resultado foi diferente dos apresentados por Zhang *et al.* (2003), West, Posarac e Ellis (2008), Santana (2008) e Barbosa (2012), que necessitaram de uma posterior purificação do biodiesel empregando um tanque *flash* ou coluna de destilação a baixa pressão. Como citado anteriormente, a modelagem proposta pode ter contribuído para essa melhor separação na lavagem com água, visto que foram empregados dados experimentais de sistemas metil oleato (MO)/metanol (M)/água (A) propostos por Lee, Lo e Lin (2010). Já o restante dos parâmetros envolvidos com a água foram estimados com o modelo UNIFAC, tal como fizeram os autores anteriores, o que demonstra que a diferença principal pode ter ocorrido nesses parâmetros de interação modelados.

A corrente resultante da base do extrator (BEC2-MC6) se mistura à corrente BSC2-MC6, sendo que na prática estas duas são apenas uma corrente (MC6-BC12), como explicado anteriormente. Esta contém, principalmente, glicerol, água, metanol e catalisador e segue então para a neutralização do NaOH. As condições das correntes são mostradas para ambos os casos na Tabela 30 e na Tabela 31.

**Tabela 30** – Condições das correntes envolvidas na lavagem com água (E-C2) para o caso 1

Variáveis das correntes	BC11-EC2	H2O-BC12	SC2-FAME	MC6-BC13
Vazão molar (kmol/h)	4,97	3,33	3,66	4,65
Vazão mássica (kg/h)	1144,1	60	1041,29	162,81
Temperatura (K)	318,33	303,15	318,79	318,68
Pressão (bar)	2	1	1	1
Fração em massa				
Ácido oleico	0,0006	0	0,0005	0,0006
Metanol	0,0082	0	0,0013	0,0494
Água	0	1	0,0016	0,3582
Metil oleato	0,1734	0	0,1905	0
Glicerol	0,0765	0	0	0,5378
Metil linoleato	0,7340	0	0,8061	0,0026
NaOH	0,0073	0	0	0,0513

**Tabela 31** – Condições das correntes envolvidas na lavagem com água (E-C2) para o caso 2

Variáveis das correntes	BC11-EC2	H2O-BC12	SC2-FAME	MC6-BC13
Vazão molar (kmol/h)	5,04	7,22	3,68	8,57
Vazão mássica (kg/h)	1161,33	130	1056,87	234,46
Temperatura (K)	318,33	303,15	318,83	318,82
Pressão (bar)	2	1	1	1
Fração em massa	0	0	0	0
Ácido oleico	0,0016	0	0,0014	0,0013
Metanol	0,0082	0	0,0004	0,0385
água	0	1	0,0016	0,5473
Metil oleato	0,1828	0	0,2008	0
Glicerol	0,0756	0	0	0,3743
Metil linoleato	0,7247	0	0,7957	0,0028
NaOH	0,0072	0	0	0,0357

#### 4.5.2.4 Reator de neutralização do catalisador básico

Após a lavagem com água na coluna de extração E-C2, a corrente de base (MC6-BC13) rica em água, metanol, glicerol e catalisador seguiu para a neutralização do NaOH. Essa corrente foi colocada em contato com  $H_3PO_4$  (HPO4BC14) a fim de neutralizar o catalisador básico. A neutralização resulta na formação de água e  $Na_3PO_4$  que conforme Zhang *et al.* (2002) pode ser separado como um sólido e comercializado como fertilizante. Para isso é aplicado o hidrociclone H-C2 que separa mais rapidamente o sal (HC2NAPO4), o que levaria mais tempo para decantar com uso de um separador por gravidade.

A corrente líquida resultante do H-C2 (UHC2-MC7) rica em glicerol (87,56 e 87,77 kg/h), água e metanol e isenta de NaOH seguiu para a purificação do glicerol a fim de obtê-lo com pureza acima de 98%. Essa corrente se somou a UHC1-MC7 advinda do pré-tratamento que também é rica em glicerol e resultou na MC7-DC2. A corrente MC7-DC2 seguiu para a coluna D-C2, onde ocorreu a purificação do glicerol a baixa pressão. As condições das correntes são mostradas para ambos os casos na Tabela 32 e na Tabela 33.

**Tabela 32** – Condições das correntes envolvidas na neutralização do NaOH (R-C4) para o caso 1

Variáveis das correntes	BC13-RC4	HPO4BC14	UHC2-MC7	HC2NAPO4	MC7-DC2
Vazão molar (kmol/h)	4,65	0,14	4,72	0,07	10,74
Vazão mássica (kg/h)	162,81	8,03	159,42	11,42	643,92
Temperatura (K)	318,77	298,15	318,15	318,15	319,9
Pressão (bar)	2	1	1	1	1
Fração em massa					
Ácido oleico	0,0006	0	0,0007	0	0,0021
Metanol	0,0494	0	0,0504	0	0,0342
Água	0,3582	0,15	0,3970	0	0,1219
Metil oleato	0	0	0	0	0,0311
Glicerol	0,5378	0	0,5493	0	0,8037
LLL	0	0	0	0	0,0063
Metil linoleato	0,0026	0	0,0027	0	0,0007
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0	0,85	0	0	0
NaOH	0,0513	0	0	0	0
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	0	0	0	1	0

**Tabela 33** – Condições das correntes envolvidas na neutralização do NaOH (R-C4) para o caso 2

Variáveis das correntes	BC13-RC4	HPO4BC14	UHC2-MC7	HC2NAPO4	MC7-DC2
Vazão molar (kmol/h)	8,57	0,14	8,64	0,07	11,73
Vazão mássica (kg/h)	234,46	8,05	231,06	11,45	436,87
Temperatura (K)	318,91	298,15	318,15	318,15	319,64
Pressão (bar)	2	1	1	1	1
Fração em massa					
Ácido oleico	0,0013	0	0,0014	0	0,0017
Metanol	0,0385	0	0,0391	0	0,0486
Água	0,5473	0,15	0,5769	0	0,3399
Metil oleato	0	0	0	0	0,0133
LLL	0	0	0	0	0,0051
Glicerol	0,3743	0	0,3798	0	0,5900
Metil linoleato	0,0028	0	0,0028	0	0,0015
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0	0,85	0	0	0
NaOH	0,0357	0	0	0	0
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	0	0	0	1	0

#### 4.5.2.5 Purificação do glicerol

A corrente MC7-DC2 rica em glicerol seguiu para a sua purificação na coluna D-C2. Assim como os trabalhos de Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008), a separação foi realizada a baixa pressão a fim de obter glicerol com 98% de pureza. No entanto, as pressões aplicadas para os casos 1 e 2 foram 0,005 e 0,006 bar, respectivamente, que estão bem abaixo da faixa de valores 0,4-0,5 e 0,2-0,3 bar empregados por Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008), respectivamente. Contudo, Zhang *et al.* (2003) produziram glicerina bruta a 85%, logo apenas pode-se comparar ao glicerol produzido por West, Posarac e Ellis (2008).

A possível explicação para essa brusca queda de pressão foi devido à inclusão da corrente rica em glicerol advinda do pré-tratamento (UHC1-MC7). Essa possui quase 5 vezes mais glicerol do que a corrente MC6-BC13 para o caso 1 e quase 2 vezes mais para o caso 2 comparada a empregada por West, Posarac e Ellis (2008). Com esse adicional de glicerol, poder-se-ia esperar uma separação mais fácil e com pressões mais próximas da ambiente. Todavia, ao se analisar a Tabela 34 e a Tabela 35, que mostram as condições das correntes para ambos os casos comparados aos da corrente de entrada (305) da purificação do glicerol do trabalho de West, Posarac e Ellis (2008), pode-se perceber o motivo de tais baixas pressões.

**Tabela 34** – Condições das correntes envolvidas na purificação do glicerol (D-C2) para o caso 1

Variáveis das correntes	305	MC7-DC2	DC2-GLIC	UDC2
Vazão molar (kmol/h)	N <sup>a</sup>	10,74	5,5	5,25
Vazão mássica (kg/h)	118,91	643,92	510	133,92
Temperatura (K)	N	319,9	421,26	260,8
Pressão (bar)	N	1	0,00885	0,005
Fração em massa				
Ácido oleico	0	0,0021	0,0021	0,0021
Metanol	0,0399	0,0342	0	0,1644
Água	0,0867	0,1219	0,0004	0,5845
Metil oleato	0,0002	0,0311	0,0007	0,1467
LLL	0	0,0063	0,0079	0
Glicerol	0,8721	0,8037	0,9888	0,0990
Metil linoleato	0	0,0007	0	0,0032
NaOH	0,0012	0	0	0

<sup>a</sup> N significa não encontrado, visto que os autores West, Posarac e Ellis (2008) não apresentaram as condições da corrente 305 e esta foi calculada mediante balanço de massa com as correntes de saída.

**Tabela 35** – Condições das correntes envolvidas na purificação do glicerol (D-C2) para o caso 2

Variáveis das correntes	305	MC7-DC2	DC2-GLIC	UDC2
Vazão molar (kmol/h)	N <sup>a</sup>	11,73	2,69	9,04
Vazão mássica (kg/h)	118,91	436,87	250	186,87
Temperatura (K)	N	319,64	421,27	266,75
Pressão (bar)	N	1	0,00973	0,006
Fração em massa				
Ácido oleico	0	0,0017	0,0019	0,0014
Metanol	0,0399	0,0486	0	0,1136
Água	0,0867	0,3399	0,0005	0,7939
Metil oleato	0,0002	0,0133	0,0002	0,0309
LLL	0	0,0051	0,0089	0
Glicerol	0,8721	0,5900	0,9885	0,0568
Metil linoleato	0	0,0015	0	0,0034
NaOH	0,0012	0	0	0

<sup>a</sup> N significa não encontrado, visto que os autores West, Posarac e Ellis (2008) não apresentaram as condições da corrente 305 e esta foi calculada mediante balanço de massa com as correntes de saída.

Para os casos 1 e 2 foram usados recheios na coluna D-C2 e a queda de pressão entre esses foi estimada no módulo *Pack sizing* do módulo RADFRAC. A escolha por recheios foi norteada pelas heurísticas apresentadas por Sinnott (2003).

É observado que ambos os casos estudados apresentam corrente de alimentação com menor fração em massa de glicerol (80% e 59%) comparado à corrente 305 (87%). Além disso, a carga a ser tratada nos casos estudados apresentaram maiores vazões mássicas com a inclusão da corrente UHC1-MC7. Logo, é esperado que menor pressão fosse necessária para os casos estudados em comparação ao apresentado pelos autores para obter glicerol com pureza acima de 98%; todavia, sem atingir a temperatura de degradação do glicerol (DOU *et al.*, 2009).

Para o caso 1 percebe-se maior presença de glicerol em fração mássica na alimentação comparado ao caso 2, o que poderia resultar em uma menor pressão para este. Porém, na corrente de topo da coluna D-C2 (UDC2) do caso 1 observa-se a presença de uma quantidade razoável de MO. Como este apresenta ponto ebulição próximo ao glicerol, isso pode ter dificultado a separação com a necessidade de reduzir ainda mais a pressão comparada à aplicada ao caso 2.

As outras condições ótimas escolhidas de operação foram 3 estágios de equilíbrio, entrada da alimentação acima do estágio 3 e RR = 2. Os motivos dessas escolhas foram encontrados mediante uma análise de sensibilidade, tal como a realizada para a coluna D-C1 do item 4.5.1.3

considerando os mesmos critérios, com exceção da máxima recuperação de metanol e inclusão da pureza de glicerol acima de 98%.

#### 4.6 SIMULAÇÃO DO PROCESSO ALTERNATIVO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A simulação do processo alternativo de produção de biodiesel a partir de OGRs também foi realizada com base nos trabalhos de Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008), conforme mostra a Figura 18. A sua obtenção visa a comparação com o processo convencional mostrado anteriormente no item 4.5 (Figura 17). Com relação ao fluxograma apresentado na Figura 17, podem-se citar as seguintes diferenças:

- ✓ Emprego de uma coluna de extração (E-A1) para separação dos AGLs dos OGRs;
- ✓ Não necessidade de emprego da coluna de extração para lavagem com glicerol após o reator de esterificação (R-A1);
- ✓ Necessidade de mais resfriadores e condensadores, além de apresentar um misturador e um separador (SEP) a menos;

Outras mudanças não perceptíveis são mostradas no decorrer do texto, tais como diferentes pressões e temperaturas dos equipamentos. Também vale ressaltar que as mesmas iniciais apresentadas no item 4.5 foram utilizadas para representar o fluxograma da Figura 18.

##### 4.6.1 Pré-tratamento

###### 4.6.1.1 Extração dos ácidos graxos livres

Inicialmente a carga de OGRs (OGR-BA1) de 1050 kg/h composta de 80% de LLL e 20% de AO foi bombeada e aquecida a 30°C antes de entrar no extrator (E-A1). Essa sofreu a ação do metanol para a separação dos AGLs (AO) presente. Assim, foi obtida uma corrente de topo (UEA1-BA3) rica em metanol e AO e uma corrente de base rica em metanol e LLL. Isso ocorreu, pois esse álcool é parcialmente solúvel em ambos componentes e apresenta distribuição quase semelhante entre fases. O metanol fresco a 298,15 K (114,14 kg/h) e reciclado a 342,13 K

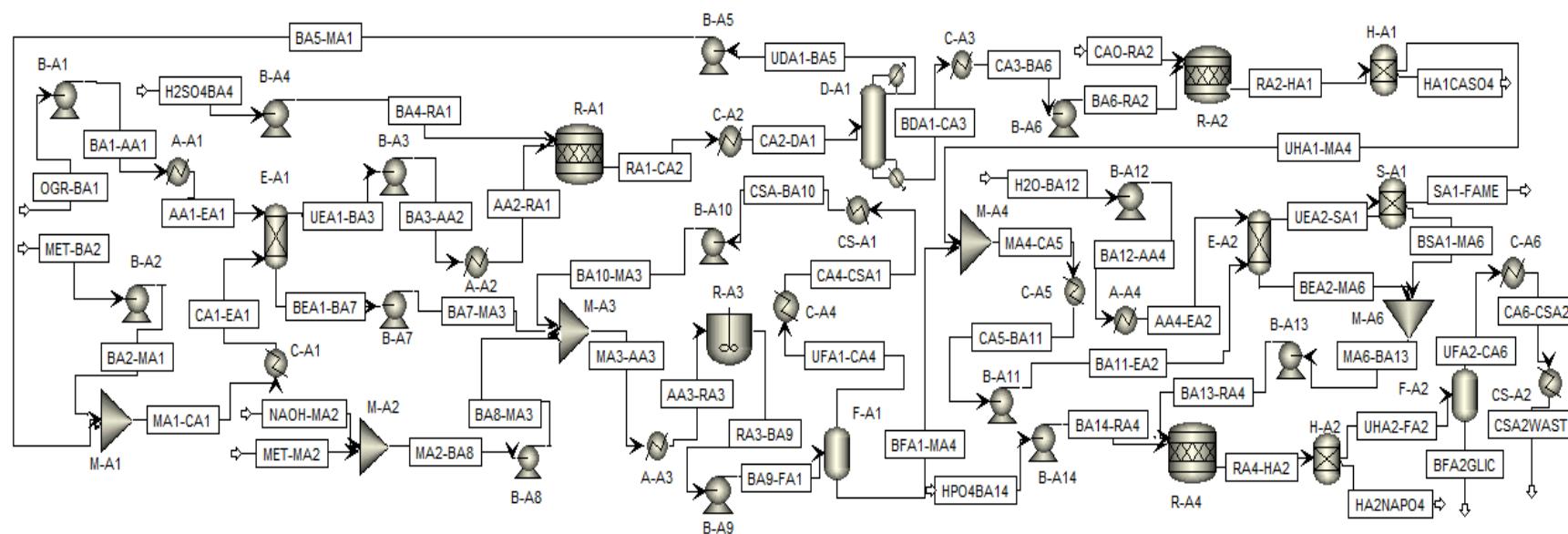
(1220,50 kg/h) foram misturados e resfriados a 303,15 K, antes de entrar pela base da coluna E-A1, visto que esse é menos denso que o OG.

A extração ocorreu com 5 estágios de equilíbrios, RM metanol/AGLs de 51,23, a 1 bar e a 303,15K. Ademais, foi observado que a RM é bem próxima a apresentada para o caso 1 do processo convencional, ou seja, RM de 60:1. As condições ótimas foram baseadas em uma análise de sensibilidade variando a vazão mássica de entrada de metanol, a fim de atingir a recomendação de 0,5% de fração em massa de AGLs no óleo (GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013; MA; HANNA, 1999). Todavia, foi observada a necessidade de manter-se bem abaixo desse valor para atender mais facilmente os requisitos da ASTM (99,65%), sendo a fração em massa de AO com relação ao LLL igual a 0,2034% na corrente de base (BEA1-BA7).

Outras preocupações na aplicação da unidade E-A1 surgiram com relação à quantidade de água a entrar no extrator e a possível perda de LLL pela corrente de topo (UEA1-BA3). O surgimento daquela ocorreu devido ao reciclo realizado do metanol advindo da coluna de destilação (D-A1), após o reator de esterificação (R-A1).

Com relação a esse primeiro problema, Gonçalves, Batista e Meirelles (2002), Gonçalves e Meirelles (2004), Rodrigues *et al.* (2005) e Rodrigues, Filipini e Meirelles (2005) estudaram sistemas do tipo óleos vegetais/AGLs/etanol+água. Todos esses chegaram à conclusão que a adição de água em certas proporções ao etanol seria apropriado para a aplicação da ExLL na desacidificação. Isso ocorreu, pois tal adição resulta em coeficientes de distribuição ( $K_i$ ) próximos da unidade, maiores valores da seletividade comparados ao emprego do etanol anidro e menor perda de óleo neutro.

Gonçalves, Batista e Meirelles (2002) estimaram que a água entre 4 a 6% (em massa) no etanol poderia ocasionar essas vantagens. Todavia, o caso estudado envolve metanol, que não foi relatado na literatura em presença de água, provavelmente, devido à sua toxicidade e o menor valor de  $K_i$  serem limitações para sua aplicação na indústria de alimentos. Apesar disso, foi considerado que o mesmo efeito se aplica ao metanol e para ser mais conservativo foi adotado o limite de 2,4% de água, conforme apresentado no trabalho de Rodrigues, Antoniassi e Meirelles (2003). Assim, a quantidade de água presente (metanol com teor relativo a 99,29%) foi pequena e considerada não ter tanta influência para atrapalhar a separação dos AGLs, já que o metanol estava em bastante excesso.



**Figura 18** – Fluxograma do processo alternativo de produção de biodiesel a partir de OGRs

Com relação à perda de óleo, esta apresentou valor muito baixo, sendo em torno de 0,06% (em massa). Este resultado foi considerado muito bom, já que no estudo de Pina e Meirelles (2000) aplicado à desacidificação do óleo de milho com etanol 96% em uma coluna de discos rotativos (RDC), foi obtida uma perda de óleo máxima de 5%. Além disso, nesse estudo um mínimo de AGLs no óleo de 2% (em massa) foi obtido para alimentações com não mais de 3,5% de AGLs. O que pode ter contribuído para isso, foi a alta seletividade ( $S_i$ ) do metanol em extrair AO em relação a mesma do etanol, tal como mostrado por Moshen-Nia e Khodayari (2008) para os sistemas estudados de OG/AO/M e OG/AO/etanol.

Moshen-Nia e Khodayari (2008) também mostraram que o AO possui maior  $K_i$  em presença de etanol do que de metanol. Consequentemente, para a obtenção de um valor mais alto de  $S_i$  por parte do metanol é necessário que o valor do  $K_i$  do OG seja muito pequeno, de modo que durante a extração este tenha maior preferência em permanecer na fase óleo, sendo esse resultado ainda mais considerável para o caso do álcool metílico. Logo, as condições de operação do extrator foram consideradas ótimas e as respectivas correntes de produtos seguiram para realizar as reações de esterificação e transesterificação em unidades paralelas. As condições das correntes são apresentadas na Tabela 36.

**Tabela 36** – Condições das correntes envolvidas na extração dos AGLs (E-A1) do processo alternativo

Variáveis das correntes	OGR-BA1	MET-BA2	MA1-CA1	UEA1-BA3	BEA1-MA2
Vazão molar (kmol/h)	1,7	3,56	42,18	41,12	2,76
Vazão mássica (kg/h)	1050	114,14	1344,14	1495,21	898,93
Temperatura (K)	298,15	298,15	338,77	302,01	303,33
Pressão (bar)	1	1	2	1	1
Fração em massa	0	0	0	0	0
Ácido oleico	0,2	0	0	0,1393	0,0019
Metanol	0	1	0,9929	0,8540	0,0642
Água	0	0	0,0071	0,0063	0
LLL	0,8	0	0	0,0003	0,9339

#### 4.6.1.2 Reator de esterificação

Após a extração dos AGLs, a corrente de topo (UEA1-BA3) foi bombeada e aquecida a 383 K antes de entrar no reator de esterificação (R-A1). Essa carga sofreu a reação em um reator

de conversão (R-A1), conforme a conclusão obtida no item 4.3.2.2 sobre a cinética proposta por Unnithan e Tiwari (1987) para o AO em presença de  $H_2SO_4$ . Portanto, foi considerada completa a conversão do AO no reator em contato com o catalisador ácido (2,07 kg/h) advindo da corrente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>BA4. Devido ao excesso de metanol, foi considerado que no reator de conversão (na prática um CSTR) ocorreu uma mistura rápida com o  $H_2SO_4$ ; logo, este pode ser considerado como se tivesse sido misturado com o metanol antes de entrar no reator.

A reação ocorreu a 4,8 bar, com RM metanol/AGLs de 54,04 e a 383 K. Além disso, foi necessário ter atenção relativo a quantidade de água antes da corrente AA2-RA1 alimentar o reator R-A1. Isso ocorreu, pois esta precisa apresentar concentração abaixo de 5% kg água/kg AO antes da reação ocorrer, tal como mostrado por Park *et al.* (2009), a fim de evitar queda na conversão em ésteres. As condições das correntes são mostradas na Tabela 37.

**Tabela 37** – Condições das correntes envolvidas na reação de esterificação (R-A1) do processo alternativo

Variáveis das correntes	AA2-RA1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> BA4	RA1-CA2
Vazão molar (kmol/h)	41,12	0,02	41,14
Vazão mássica (kg/h)	1495,21	2,07	1497,28
Temperatura (K)	383	298,15	383
Pressão (bar)	5,8	1	4,8
Fração em massa			
Ácido oleico	0,1393	0	0
Metanol	0,8540	0	0,8371
Água	0,0063	0	0,0152
Metil oleato	0	0	0,1460
LLL	0,0003	0	0,0003
$H_2SO_4$	0	1	0,0014

#### 4.6.1.3 Recuperação e reciclo do metanol após a esterificação

Nesta etapa, a corrente rica em metanol, água e  $H_2SO_4$  (MC3-DC1) passou por uma coluna de destilação por estágios (D-A1) para recuperação do álcool a ser retornado para o extrator E-A1. Assim como no caso do processo convencional (D-C1) não foi necessário aplicar pressões abaixo de 1 bar. Logo, os mesmos motivos apresentados para a coluna D-C1 no item 4.5.1.3 se aplicam para o emprego da pressão 1 bar.

A coluna D-A1 necessitou de 5 estágios de equilíbrio para recuperar aproximadamente 97,38% do metanol. Nessa foi aplicada uma análise de sensibilidade semelhante à aplicada a a coluna D-C1. A partir dessa obteve-se, além dos números de estágios citados, que a condição ótima da coluna possui pressão de 1 bar, corrente de alimentação entrando acima do estágio 2 e RR=2 (iguais ao da coluna D-C1 da Figura 17). Os critérios para essa escolha foram os mesmos aplicados a coluna D-C1 com exceção da temperatura na corrente de base, visto que não foi necessária a adição de glicerol por meio da torre de lavagem. Além disso, a quantidade de água presente na corrente de reciclo (UDA1-BA5) precisou ser mais restrita, de modo que a corrente MA1-CA1 apresentou valor menor que 2,4% dessa no metanol (RODRIGUES; ANTONIASSI; MEIRELLES, 2003).

A coluna D-A1 foi dimensionada com pratos e a queda de pressão entre estes foi considerada 0,01 bar, como para o caso da D-C1 do caso 1. Após a separação, a corrente de topo da D-A1 (UDA1-BA5) rica em metanol (1220,50 kg/h) foi reciclada para ser misturada ao metanol fresco (MET-BA2). A corrente misturada MA1-CA1 apresentou metanol a 99,29%, ou seja, 0,71% de água (em massa) conforme dito anteriormente. A corrente de base (BDA1-CA3) rica em MO e com um pouco de metanol, água e catalisador seguiu para o reator de neutralização (R-A2). As condições das correntes são mostradas na Tabela 38.

**Tabela 38** – Condições das correntes envolvidas na recuperação do metanol (D-A1) após a esterificação do processo alternativo

Variáveis das correntes	CA2-DA1	UDA1-BA5	MA1-CA1	BDA1-CA3
Vazão molar (kmol/h)	41,14	38,62	42,18	2,52
Vazão mássica (kg/h)	1497,28	1230	1344,14	267,28
Temperatura (K)	337,15	337,56	338,77	344,26
Pressão (bar)	2	1	2	1,04
Fração em massa				
Metanol	0,8371	0,9923	0,9929	0,1228
Água	0,0152	0,0077	0,0071	0,0497
Metil oleato	0,1460	0	0	0,8180
LLL	0,0003	0	0	0,0018
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0014	0	0	0,0078

Vale ressaltar que após esses resultados não houve necessidade da torre de lavagem com glicerol, já que a água presente na corrente rica em MO (BDA1-CA3) seria um componente

limitante apenas se seguisse para o reator de transesterificação (R-A3). Porém, na verdade essa passa pelo reator de neutralização do catalisador ácido (R-A2), para depois se juntar a corrente advinda do tanque *flash* (BFA1-MA5), posterior, ao reator R-A3. Logo, a adição do extrator E-A1 foi contrabalanceado pela não necessidade da torre de lavagem com glicerol, o que implicou na igualdade de equipamentos destinados a separação nos processos convencional e alternativo.

#### 4.6.1.4 Reator de neutralização do catalisador ácido

Após a recuperação do metanol na coluna D-A1, a corrente de base rica em MO (BDA1-CA3) foi colocada em contato com CaO (CAO-RA2) a fim de neutralizar o catalisador  $H_2SO_4$ . A neutralização resultou na formação de água e  $CaSO_4$ , sendo que o sal pode ser separado mais rapidamente como um sólido mediante o hidrociclone (H-A1). A corrente líquida resultante (UHA1-MA5) rica em MO (218,64 kg/h) e isenta de  $H_2SO_4$  seguiu para a torre de lavagem com água (E-A2) juntamente com a corrente BFA1-MA5 da unidade de transesterificação. As condições das correntes são mostradas na Tabela 39.

**Tabela 39** – Condições das correntes envolvidas na neutralização do  $H_2SO_4$  (R-A2) do processo alternativo

Variáveis das correntes	BA6-RA2	CAO-RA2	RA2-HA1	HA1CASO4	UHA1-MA5
Vazão molar (kmol/h)	2,52	0,02	2,54	0,02	2,52
Vazão mássica (kg/h)	267,28	1,18	268,47	2,88	265,59
Temperatura (K)	318,33	298,15	318,15	318,15	318,15
Pressão (bar)	2	1	1	1	1
Fração em massa					
Metanol	0,1228	0	0,1222	0	0,1235
Água	0,0497	0	0,0509	0	0,0514
Metil oleato	0,8180	0	0,8144	0	0,8232
LLL	0,0018	0	0,0018	0	0,0018
$H_2SO_4$	0,0078	0	0	0	0
CaO	0	1	0	0	0
$CaSO_4$	0	0	0,0107	1	0

## 4.6.2 Pós-tratamento

### 4.6.2.1 Reator de transesterificação

A corrente de base do extrator E-A1 (BEA1-BA7) rica em LLL e metanol, posteriormente, seguiu para o reator de transesterificação (R-A3). O catalisador na porcentagem em massa de 1% em relação ao LLL (8,34 kg/h) foi misturado ao metanol fresco (42,11 kg/h). Em seguida, uma nova mistura foi realizada com o metanol reciclado (83,69 kg/h), advindo da recuperação no tanque flash (F-A1) após o R-A3, e com a corrente contendo a LLL (BA7-MA3).

Posteriormente, a corrente passou pelo aquecedor (A-A3) e a reação ocorreu a 65°C e com RM metanol/LLL de 6:1, conforme a cinética proposta por Vicente *et al.* (2005), tal como aplicado ao R-C3 do item 4.5.2.1 para as mesmas condições de reação. Após a reação, a LLL foi transformada em ML e resultados semelhantes ao do processo convencional foram encontrados. Finalmente, a corrente de produto (RA3-BA9) seguiu para o tanque flash (F-A1) para recuperação e reciclo do metanol. As condições das correntes são mostradas na Tabela 40.

**Tabela 40** – Condições das correntes envolvidas na reação de transesterificação (R-A3) do processo alternativo

Variáveis das correntes	NAOH-MA3	MET-MA3	MA4-BA10	AA3-RA3	RA3-BA9
Vazão molar (kmol/h)	0,21	1,31	2,63	6,92	6,92
Vazão mássica (kg/h)	8,34	42,11	86,44	1035,82	1035,82
Temperatura (K)	298,15	298,15	337,37	338,15	338,15
Pressão (bar)	1	1	2	2	1,05
Fração em massa					
Ácido oleico	0	0	0	0,0016	0,0016
Metanol	0	1	0,9682	0,1772	0,0886
Água	0	0	0,0001	0	0
LLL	0	0	0	0,8105	0
Glicerol	0	0	0,0181	0,0015	0,0864
Metil linoleato	0	0	0,0136	0,0011	0,8153
NaOH	1	0	0	0,0081	0,0081

#### 4.6.2.2 Recuperação e reciclo do metanol após a transesterificação

Após a reação, a corrente de produto RA3-BA9 seguiu para o tanque *flash* (F-A1), para recuperação e reciclo do metanol a ser empregado no R-A3. A separação ocorreu nas mesmas condições do processo convencional e resultados semelhantes foram encontrados ao do *flash* F-C1 do item 4.5.2.2. Isso se deve às pequenas diferenças nas vazões das correntes, para as mesmas condições operacionais no reator de transesterificação e tanque *flash* (F-C1 e F-A1), dos processos convencional e alternativo. As condições das correntes são mostradas na Tabela 41.

**Tabela 41** – Condições das correntes envolvidas na recuperação do metanol (F-A1) após a transesterificação do processo alternativo

Variáveis das correntes	BA9-FA1	UFA1-CA4	BFA1-MA5	BA10- MA4
Vazão molar (kmol/h)	6,92	2,63	4,28	2,63
Vazão mássica (kg/h)	1035,82	86,44	949,38	86,44
Temperatura (K)	338,33	421,15	421,15	337,37
Pressão (bar)	2,05	1	1	2
Fração em massa				
Ácido oleico	0,0016	0	0,0018	0
Metanol	0,0886	0,9682	0,0085	0,9682
Água	0	0,0001	0	0,0001
Glicerol	0,0864	0,0181	0,0926	0,0181
Metil linoleato	0,8153	0,0136	0,8883	0,0136
NaOH	0,0081	0	0,0088	0

#### 4.6.2.3 Lavagem com água

Assim como para o processo convencional, o emprego de um decantador ou de um conjunto misturador-decantador, aplicado a separação das fases biodiesel e glicerol, não foi satisfatório, sendo necessário uma coluna de extração (E-A2) com 3 estágios e mesmas condições da E-C2. A água (H<sub>2</sub>O-BA12) foi injetada no processo a 30°C com vazão mássica de 100 kg/h.

Percebeu-se que um estágio a mais foi necessário comparado ao processo convencional, além de maior adição de água com relação ao caso 1 (60 kg/h) desse. Uma possível explicação para isso é a maior quantidade de metanol presente na corrente BA11-EA2 (40,85 kg/h) comparada a BC11-EC2 (9,35 kg/h) do caso 1, já que a corrente UHA1-MA5 advinda da unidade

de esterificação se soma a BFA1-MA5 do pós-tratamento. O aparecimento dessa maior quantidade de álcool pode ser explicado ao analisar-se a recuperação do metanol na coluna D-C1 do caso 1 que foi próxima de 99%, enquanto que a coluna D-A1 apresentou 97,38% de recuperação.

Assim como para o caso da E-C2 foi necessário a adição de um separador após o extrator, a fim de direcionar o restante de catalisador da corrente de topo (UEA2-SA1) de volta para a corrente de base. Após a lavagem com água foi obtido biodiesel com 99,65% m/m de ésteres sem a necessidade de posterior purificação, tal como o processo convencional.

A corrente resultante da base do extrator E-A2 (BEA2-MA6) se misturou a corrente BSA1-MA6 que na prática representam apenas uma corrente (MA6-BA13), tal como o processo convencional. As condições das correntes são mostradas na Tabela 42.

**Tabela 42** – Condições das correntes envolvidas na lavagem com água (E-A2) do processo alternativo

Variáveis das correntes	BA11-EA2	H2O-BA12	SA1-FAME	MA6-BA13
Vazão molar (kmol/h)	6,8	5,55	3,72	8,63
Vazão mássica (kg/h)	1214,97	100	1065,16	249,82
Temperatura (K)	318,32	303,15	320,5	320,43
Pressão (bar)	2	1	1	1
Fração em massa				
Ácido oleico	0,0014	0	0,0006	0,0043
Metanol	0,0336	0	0,0008	0,1602
Água	0,0112	1	0,0016	0,4481
Metil oleato	0,1800	0	0,2053	0
LLL	0,0004	0	0,0005	0
Glicerol	0,0724	0	0	0,3519
Metil linoleato	0,6941	0	0,7913	0,0020
NaOH	0,0069	0	0	0,0334

#### 4.6.2.4 Reator de neutralização do catalisador básico

Após a lavagem com água na coluna de extração E-A2, a corrente de base (MA6-BA13) rica em água, metanol, glicerol e catalisador seguiu para a neutralização do NaOH. Essa corrente foi colocada em contato com  $H_3PO_4$  (HPO4BA14) a fim de neutralizar o catalisador básico. A neutralização resultou na formação de água e  $Na_3PO_4$ , sendo este último separado com auxílio do

hidrociclone H-A2. A corrente líquida resultante (UHA2-FA2) rica em água, glicerol (87,92 kg/h) e metanol e isenta de NaOH seguiu para a purificação do glicerol, a fim de obtê-lo com pureza de 98%. Posteriormente, essa corrente seguiu para o tanque flash F-A2, no qual ocorreu a purificação do glicerol a baixa pressão. As condições das correntes são mostradas na Tabela 43.

**Tabela 43** – Condições das correntes envolvidas na neutralização do NaOH (R-A4) do processo alternativo

Variáveis das correntes	BA13-RA4	HPO4BA14	UHA2-FA2	HA2NAPO4
Vazão molar (kmol/h)	8,63	0,14	8,7	0,07
Vazão mássica (kg/h)	249,82	8,02	246,43	11,4
Temperatura (K)	320,51	298,15	318,15	318,15
Pressão (bar)	2	1	1	1
Fração em massa				
Ácido oleico	0,0043	0	0,0044	0
Metanol	0,1602	0	0,1624	0
Água	0,4481	0,15	0,4744	0
Glicerol	0,3519	0	0,3568	0
Metil linoleato	0,0020	0	0,0021	0
$H_3PO_4$	0	0,85	0	0
NaOH	0,0334	0	0	0
$Na_3PO_4$	0	0	0	1

#### 4.6.2.5 Purificação do glicerol

A corrente UHA2-FA2 rica em água, metanol e glicerol seguiu para a purificação deste no tanque flash F-A2. Diferentemente do processo convencional, não foi necessário o emprego de destilação por estágios. Isso pode ser explicado devido a vazão de glicerol da corrente UHA2-FA2 (87,92 kg/h) ser bem menor que a presente na MC6-DC2 (517,54 e 257,73 kg/h) do processo convencional, assim como a apresentada por West, Posarac e Ellis (2008) (103,70 kg/h).

A separação ocorreu a 0,115 bar e 421,15 K, a fim de não ultrapassar a temperatura de degradação do glicerol (DOU *et al.*, 2009). Logo, foi observado que além da não necessidade de estágios, a pressão empregada foi mais branda comparada ao processo convencional (0,005 e 0,006 bar). Essa é justificada pelo mesmo motivo do parágrafo anterior.

Com relação a faixa entre 0,2 a 0,3 bar empregada por West, Posarac e Ellis (2008) é provável que, se os autores optassem por reduzir mais a pressão aplicando um tanque *flash*, esses

poderiam obter resultados semelhantes aos apresentados no processo alternativo na busca de obter glicerol a 98%. A Tabela 44 mostra as condições das correntes envolvidas.

**Tabela 44** – Condições das correntes envolvidas na purificação do glicerol (F-A2) do processo alternativo

Variáveis das correntes	MC7-DC2 <sup>a</sup>	MC7-DC2 <sup>b</sup>	UHA2-FA2	UFA2	BFA2GLIC
Vazão molar (kmol/h)	10,74	11,73	8,7	8,04	0,65
Vazão mássica (kg/h)	643,92	436,87	246,43	188,49	57,94
Temperatura (K)	319,9	319,64	318,15	421,15	421,15
Pressão (bar)	1	1	1	0,115	0,115
Fração em massa					
Ácido oleico	0,0021	0,0017	0,0044	0,0031	0,0085
Metanol	0,0342	0,0486	0,1624	0,2122	0,0004
Água	0,1219	0,3399	0,4744	0,6170	0,0105
Metil oleato	0,0311	0,0133	0	0	0
LLL	0,0063	0,0051	0	0	0,0001
Glicerol	0,8037	0,5900	0,3568	0,1650	0,9805
Metil linoleato	0,0007	0,0015	0,0021	0,0027	0

<sup>a</sup> Relativo ao caso 1 do processo convencional.

<sup>b</sup> Relativo ao caso 2 do processo convencional.

## 4.7 COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS PRODUTIVOS QUANTO À VIABILIDADE

### 4.7.1 Viabilidade técnica dos processos estudados

Para determinar se um processo de produção é viável segundo uma rota tecnológica, é necessário a análise sobre o alcance de certos requisitos especificados anteriormente à fase de projeto. O processo convencional de produção de biodiesel a partir de OGRs já havia sido demonstrado por Zhang *et al.* (2003) ser viável tecnicamente, visto que o parâmetro principal analisado foi atingido, ou seja, a pureza em ésteres de 99,65%. Logo, tomando o mesmo parâmetro como base conclui-se que ambos os processos são viáveis tecnicamente, dado que tanto o processo convencional quanto o alternativo cumpriram esse requisito.

#### 4.7.2 Dimensionamento e viabilidade econômica dos processos estudados

Após a etapa de simulação dos processos convencional e alternativo foi realizado o dimensionamento dos equipamentos, a fim de obter os seus custos de investimento, ou seja, o ISBL<sub>equip</sub>. Além disso, os custos de operação, ISBL<sub>oper</sub>, e a receita em produtos também foram calculados e, por conseguinte, o CATU e a Viab dos processos, conforme as Equações (47) e (48) presentes no item 2.6 (DOUGLAS, 1988; HAPPEL; JORDAN, 1958; SANTANA *et al.*, 2010; SOUZA, 2011; SILVA, 2013).

Com auxílio do *Microsoft Excel* e do *Matlab* foram calculados as dimensões e os custos dos processos convencional e alternativo. A Tabela 45 e a Tabela 46 mostram algumas variáveis, materiais e dimensões dos principais equipamentos empregados em ambos os processos.

É observado que aço carbono foi utilizado na maioria dos equipamentos devido ao seu menor custo. No entanto, para operações com presença de correntes com maior acidez o aço inoxidável foi empregado. Segundo Norden (1973), para sistemas catalisados por ácido em concentrações abaixo de 5% (em massa) e acima de 85%, é recomendado o uso de aço inoxidável. No caso do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado empregado, Davis (2000) afirma que para temperaturas entre 323,15 e 373,15 K e concentrações menores que 60% (em massa) e maiores que 80%, o aço inoxidável apresenta boa resistência à corrosão.

Com relação ao uso de NaOH, Davis (2000) constatou que o aço inoxidável pode ser usado para concentrações menores que 50% (em massa) entre a temperatura ambiente e 368,15 K. Todavia, para esse catalisador (puro) o material foi considerado aço carbono, visto que esse está presente em baixa concentração (0,01% em relação aos TAGs) e a presença de água durante a reação não é perceptível para quatro casas decimais na fração em massa. Zhang *et al.* (2003) empregou aço inoxidável no reator de transesterificação, porém fez uma ressalva que poder-se-ia usar aço carbono. Logo, aço carbono foi preferido para os equipamentos do pós-tratamento.

Ao se analisar as dimensões dos equipamentos e comparando-as com os resultados de Zhang *et al.* (2003) e West, Posarac e Ellis (2008), são observadas algumas diferenças significativas nos reatores, destiladores e extractores, para a mesma base de óleo empregada pelos autores (1050 kg/h). Para o pré-tratamento dos casos estudados do processo convencional já era

esperado maiores diâmetros dos equipamentos. Isso se deve as maiores RM<sub>s</sub> metanol/AGL<sub>s</sub> empregadas para ambos os casos.

**Tabela 45** – Variáveis, materiais e dimensões dos principais equipamentos empregados na unidade de pré-tratamento dos processos convencional e alternativo

Equipamento	Variável	Caso 1	Caso 2	Alternativo
E-A1	T(K)	N	N	303,15
	P (bar)	N	N	1
	DxH (m)	N	N	0,66x3,83
	Tipo de aço	N	N	Inoxidável
R-C1/R-A1	T(K)	333,15	333,15	383,15
	P (bar)	1	1	4,8
	DxH (m)	1,5x4,49	1,27x3,81	0,82x2,46
	τ (min)	120	120	30
E-C1	Tipo de aço	Inoxidável	Inoxidável	Inoxidável
	w (kg/h)	430	170	N
	T(K)	298,15	298,15	N
	P (bar)	1	1	N
D-C1/D-A1	DxH (m)	0,76x3,03	0,59x3,03	N
	Tipo de aço	Inoxidável	Inoxidável	N
	T(K)	337,51/381,03	337,62/404	337,56/344,26
	P (bar)	1/1,04	1/1,01	1/1,04
R-C2/R-A2	Q <sub>r</sub>	1386,73	441,04	1140,91
	Q <sub>c</sub>	1291,8	407,92	1136,36
	DxH (m)	0,83x4,39	0,5x3,6	0,76x4,39
	Tipo de aço	Inoxidável	Inoxidável	Inoxidável
	T(K)	318,15	318,15	318,15
	P (bar)	1	1	1
	DxH (m)	0,28x0,83	0,23x0,68	0,24x0,73
	τ (min)	5	5	5
	Tipo de aço	Inoxidável	Inoxidável	Inoxidável

Para o reator R-C1 foram encontrados dimensões com valores próximos ao dobro dos apresentados por West, Posarac e Ellis (2008). Contudo, a maior carga de metanol pode ter contribuído, assim como o τ empregado pelos autores que foi de uma hora comparada as duas horas aplicadas neste estudo. Já o reator R-C2 apresentou dimensões mais próximas ao desses autores devido às pequenas diferenças de vazões e tempos de residência considerados. Diferentemente do RC1, as dimensões dos reatores R-C3 foram bem menores que os respectivos autores. Isso pode ter ocorrido devido a menor vazão de TAGs (80%) comparado aos dos autores.

(95%), além do menor tempo de residência. O R-C4 não foi aplicado pelos autores nas suas plantas de produção de biodiesel convencional.

Ao compararem-se os casos do processo convencional com o alternativo é observado que todos os reatores apresentam dimensões próximas com exceção do R-A1 devido, principalmente, ao menor tempo de residência.

**Tabela 46** – Variáveis, materiais e dimensões dos principais equipamentos empregados na unidade de pós-tratamento dos processos convencional e alternativo

Equipamento	Variável	Caso 1	Caso 2	Alternativo
R-C3/R-A3	T(K)	338,15	338,15	338,15
	P (bar)	1,05	1,05	1,05
	DxH (m)	0,93x2,78	0,93x2,8	0,95x2,85
	$\tau$ (min)	60	60	60
F-C1/F-A1	Tipo de aço	Carbono	Carbono	Carbono
	T(K)	421,15	421,15	421,15
	P (bar)	1	1	1
	DxH (m)	1,07x2,44	1,07x2,44	1,07x2,44
E-C2/E-A2	Tipo de aço	Carbono	Carbono	Carbono
	w (kg/h)	60	130	100
	T(K)	318,15	318,15	318,15
	P (bar)	1	1	1
R-C4/R-A4	DxH (m)	0,42x2,63	0,43x2,63	0,45x3,03
	Tipo de aço	Carbono	Carbono	Carbono
	T(K)	318,15	318,15	318,15
	P (bar)	1	1	1
D-C2/F-A2	DxH (m)	0,19x0,56	0,21x0,64	0,22x0,66
	$\tau$ (min)	5	5	5
	Tipo de aço	Carbono	Carbono	Carbono
	T(K)	266,75/421,27	260,8/421,26	421,15
	P (mbar)	5/8,86	6/9,73	115
	Q <sub>r</sub>	252,49	375,97	N
	Q <sub>c</sub>	225,02	368,34	N
	DxH (m)	0,62x1,2	0,77x1,2	1,07x2,44
	Tipo de aço	Carbono	Carbono	Carbono

Para os extratores E-C1 e E-C2 percebeu-se que as dimensões foram bem menores em comparação as apresentadas por West, Posarac e Ellis (2008). Isso se deve, provavelmente, por estes terem empregado uma correlação para destilação, além de considerar extratores de pratos

perfurados, que apresentam maiores diâmetros e alturas devido aos seus maiores valores de HETP (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011; SINNOTT, 2003). Diferentemente desse trabalho, os extratores foram considerados do tipo RDC, visto que apenas foi encontrada uma correlação para o custo de investimento desses em detrimento dos outros tipos. Além disso, o extrator RDC apresenta maiores valores de eficiência e HETP, logo resulta em diâmetros e alturas menores comparados ao de pratos perfurados (SEIDER *et al.*, 2009).

As colunas de destilação foram consideradas do tipo pratos se o diâmetro fosse maior que 0,6 m, caso contrário os internos da coluna seriam do tipo recheio. No entanto, uma exceção a essa regra foi aplicada quando a pressão de operação fosse muito baixa, de modo que recheio estruturado foi preferido (SINNOTT, 2003). O prato do tipo válvula livre flutuante foi o escolhido para a simulação no módulo *tray sizing* devido, principalmente, ao seu menor diâmetro, moderada perda de carga e custo comparado aos pratos campânulas e perfurados (SILVA, 2013).

Para as colunas de recheio foi considerado *sheet pack* (estruturado) para operações a vácuo e *pall rings* 1 in de metal a pressão ambiente, sendo que ambos estão presentes no módulo *Pack sizing*. Além disso, tanto para prato quanto para recheio foi considerado aço inoxidável. Isso se deve as colunas de destilação do pré-tratamento possuírem correntes com acidez considerável (AO e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e no pós-tratamento, que opera a baixa pressão, apenas ter sido encontrado na literatura o custo de *sheet pack* composto daquele material (SEIDER *et al.*, 2009). Logo, essas considerações justificam as menores dimensões encontradas nas colunas de destilação comparadas as dos autores anteriores.

Após o dimensionamento, foi realizado o cálculo dos custos de investimentos conforme as equações descritas no Apêndice A. Também foram calculados os custos relativos à operação incluindo mão-de obra, matérias-primas e utilidades. Para isso os preços das matérias-primas e das utilidades considerados se encontram na Tabela 47 e na Tabela 48. Na Tabela 49 são apresentados os resultados desses cálculos, além do *CATU* e da *Viab* no primeiro e segundo anos. No primeiro ano é incluído *ISBL<sub>equip</sub>* e a partir do segundo esse não mais é incluído.

**Tabela 47** – Custo de matérias-primas e produtos empregados nas simulações

Matéria-prima	Preço (US\$/kg)	Matéria-prima	Preço (US\$/kg)	Produto	Preço (US\$/kg)
Óleo de fritura	0,31 <sup>a</sup>	CaO	0,14 <sup>d</sup>	Biodiesel	0,96 <sup>c</sup>
Metanol	0,92 <sup>b</sup>	NaOH	0,51 <sup>c</sup>	Glicerol	0,79 <sup>c</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,20 <sup>c</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,83 <sup>e</sup>	CaSO <sub>4</sub>	0,95 <sup>d</sup>
Glicerol	0,79 <sup>c</sup>	Água	5x10 <sup>-5</sup> <sup>f</sup>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,77 <sup>e</sup>

Fonte: Lisboa *et al.* (2014)<sup>a</sup>, Aboissa Óleos Vegetais (2014)<sup>b</sup>, Young (2015)<sup>c</sup>, Alibaba (2014)<sup>d</sup>, Icis (2014)<sup>e</sup> e Perlingeiro (2011)<sup>f</sup>

**Tabela 48** – Custo de utilidades empregadas nas simulações

Utilidade	Preço (US\$/kg)	Utilidade	Preço (US\$/kg)	Utilidade	Preço (US\$/kg)
Água	5,0x10 <sup>-5</sup> <sup>a</sup>	Energia (US\$/kWh)	1,4x10 <sup>-1</sup> <sup>b</sup>	NH <sub>3</sub> a 17°F	9,0x10 <sup>-4</sup> <sup>a</sup>
Vapor	1,5x10 <sup>-3</sup> <sup>a</sup>	NH <sub>3</sub> a 34°F	5,0x10 <sup>-4</sup> <sup>a</sup>	NH <sub>3</sub> a 0°F	1,2x10 <sup>-3</sup> <sup>a</sup>

Fonte: Perlingeiro (2011)<sup>a</sup> e Young (2015)<sup>b</sup>

**Tabela 49** – Resultados dos custos de produção de biodiesel a partir de OGRs dos processos convencional e alternativo

Custo ou receita	Caso 1	Caso 2	Alternativo
Produtos (US\$/ano)	12.343.512,38	10.716.958,01	9.390.463,55
Matérias primas (US\$/ano)	6.992.468,85	5.206.262,90	4.179.840,07
Utilidades (US\$/ano)	866.468,55	1.200.512,99	553.515,74
Mão-de-obra (US\$/ano)	888.000,00	888.000,00	888.000,00
ISBL <sub>oper</sub> (US\$/ano)	8.746.937,40	7.294.775,89	5.621.355,81
ISBL <sub>equip</sub> (US\$)	5.183.354,33	4.610.354,71	3.710.362,87
CATU1	1,13	1,11	0,99
Viab1 (%)	-12,86	-11,09	0,63
CATU2	0,71	0,68	0,6
Viab2 (%)	29,14	31,93	40,14

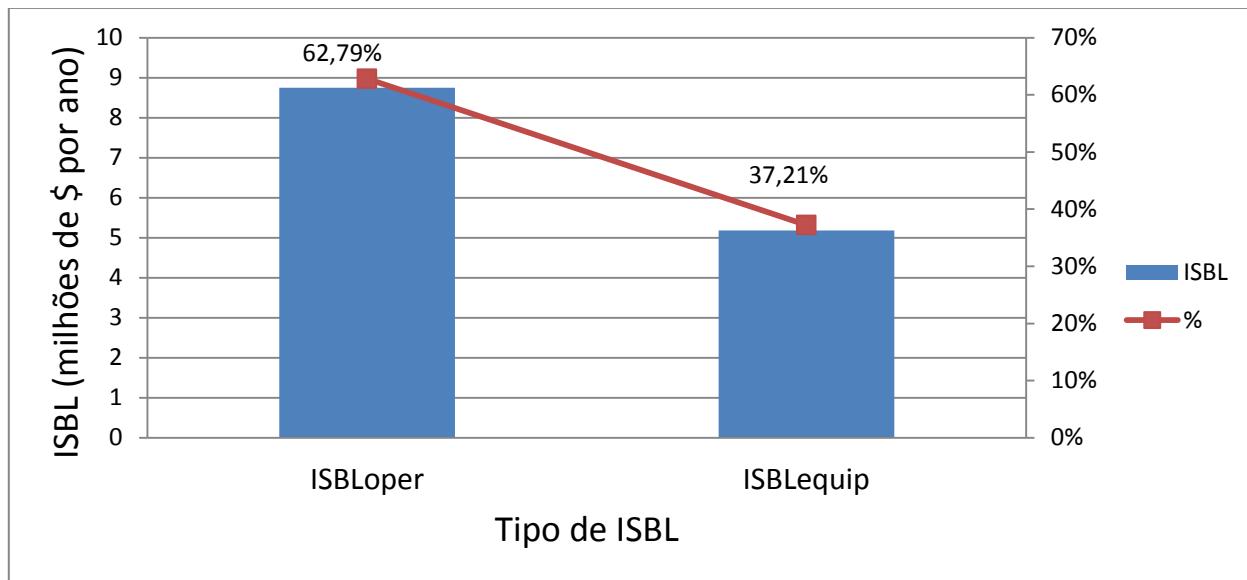
Conforme os resultados da Tabela 49 foram observados para ambos os casos do processo convencional, que no primeiro ano CATU1>1 reflete numa Viab1<0. Diferentemente o processo alternativo apresentou CATU1<1 que reflete numa Viab1>0. Porém estes valores foram bem próximos de 1 e 0, respectivamente, o que sugere que para uma avaliação econômica mais detalhada esse processo também não seria viável economicamente no primeiro ano de operação.

A partir do segundo ano, o investimento em equipamentos não mais seria considerado, assim os três processos mostraram-se viáveis economicamente para o cálculo econômico empregado. No entanto, percebe-se que o valor de Viab2 do processo alternativo foi o maior

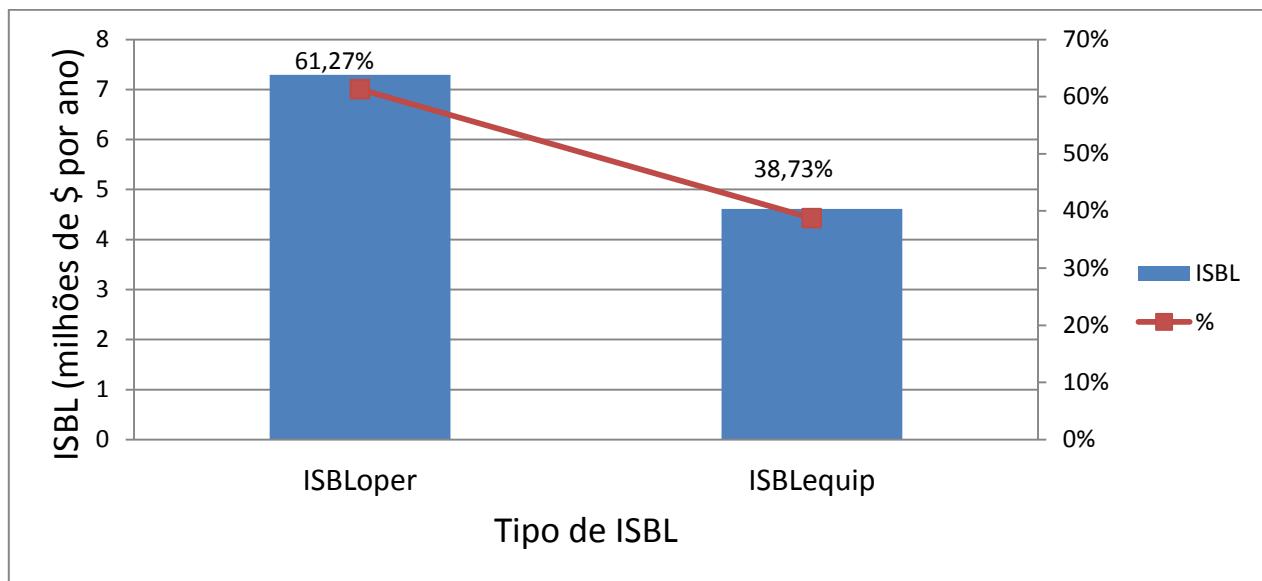
dentre os processos estudados. Logo, esse processo é mais viável economicamente em relação ao processo convencional para ambos os casos estudados. Além disso, ao comparar-se os dois casos do processo convencional foi observado que o caso 2 apresentou maior Viab2, ou seja, mostrou-se mais viável economicamente que o caso 1.

Ao se analisar os resultados da Tabela 49, foi observado que a ordem de receita dos produtos se comportou contrariamente a ordem de viabilidade econômica (alternativo>caso 2>caso1), ou seja, caso 1>caso 2>alternativo. Isso se deve a quantidade de glicerol produzida, já que a produção deste segue a ordem caso1>caso2>alternativo. Contudo, resultados semelhantes foram observados para o custo de matérias-primas, dado que mais glicerol foi usado no caso 1 (430 kg/h) comparado ao caso 2 (170 kg/h) e não foi necessário para o processo alternativo.

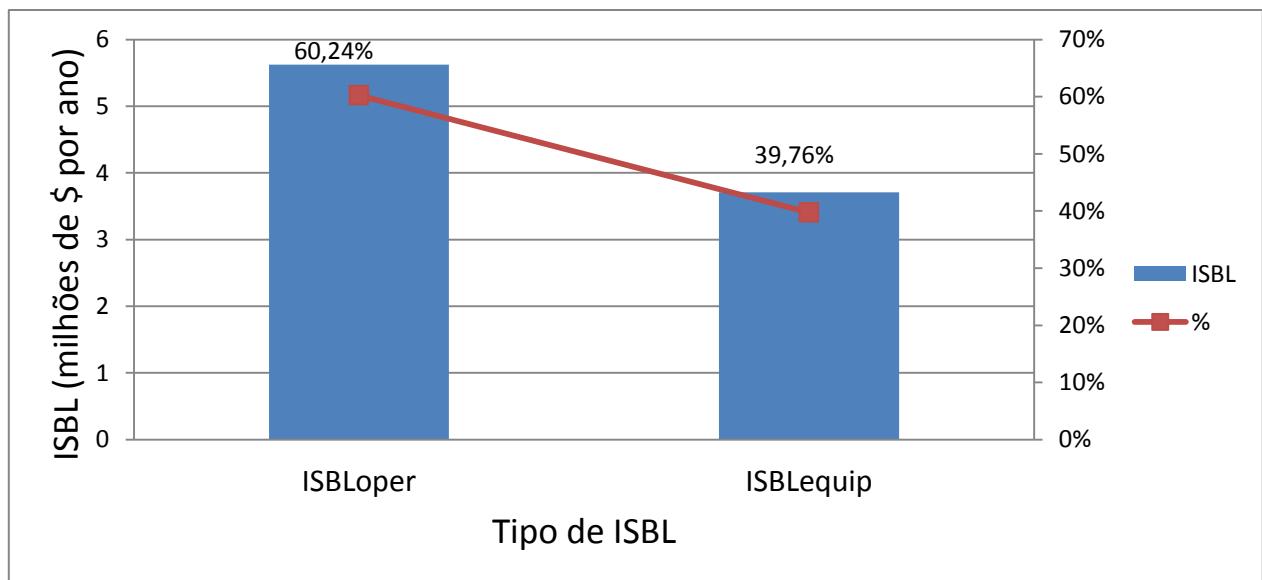
Para o melhor entendimento desses resultados foram construídos gráficos dos custos relativos ao ISBL dos processos estudados, conforme mostrado da Figura 19 a Figura 21. Nestas é observado que mais de 60% do custo é relativo à operação no primeiro ano. Já a Figura 22 compara esses valores entre os processos, assim como o ISBL<sub>equip</sub> dos mesmos. Conforme visto o ISBL<sub>oper</sub> segue a ordem caso 1>caso 2>alternativo, sendo que o mesmo vale para o ISBL<sub>equip</sub>.



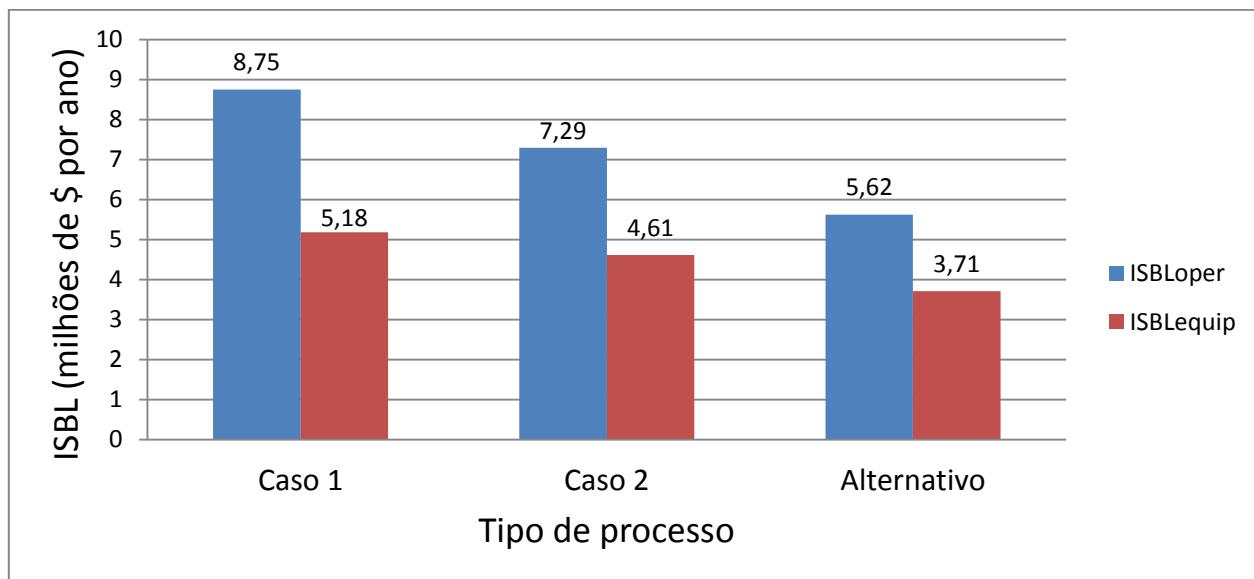
**Figura 19** – Diagrama que compara as contribuições dos tipos de ISBL para o caso 1 do processo convencional



**Figura 20** – Diagrama que compara as contribuições dos tipos de ISBL para o caso 2 do processo convencional

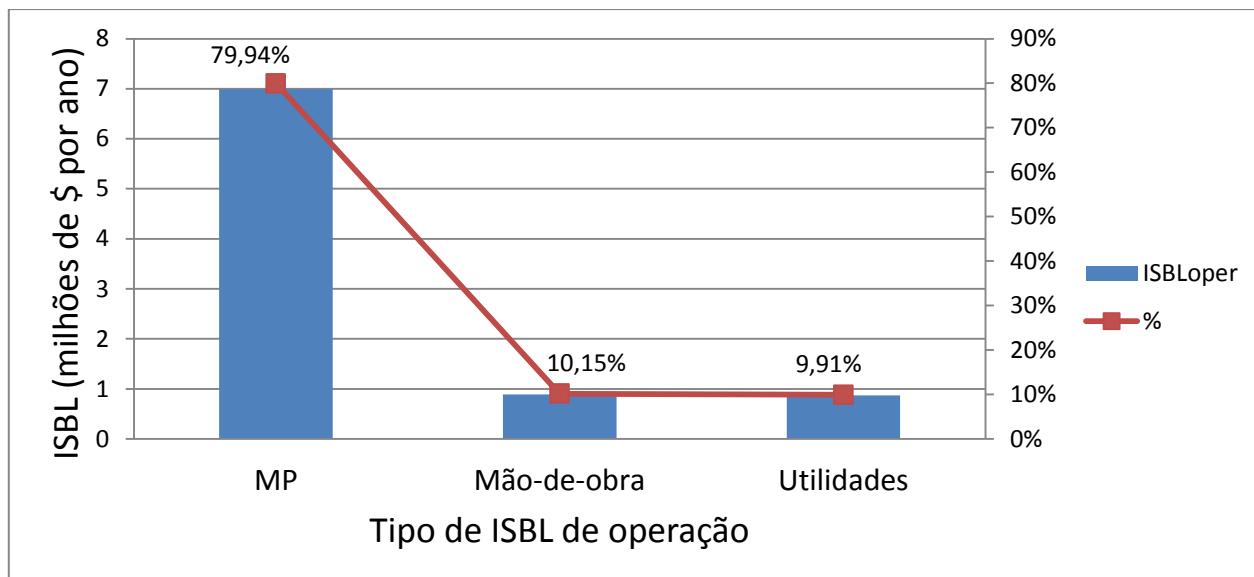


**Figura 21** – Diagrama que compara as contribuições dos tipos de ISBL do processo alternativo

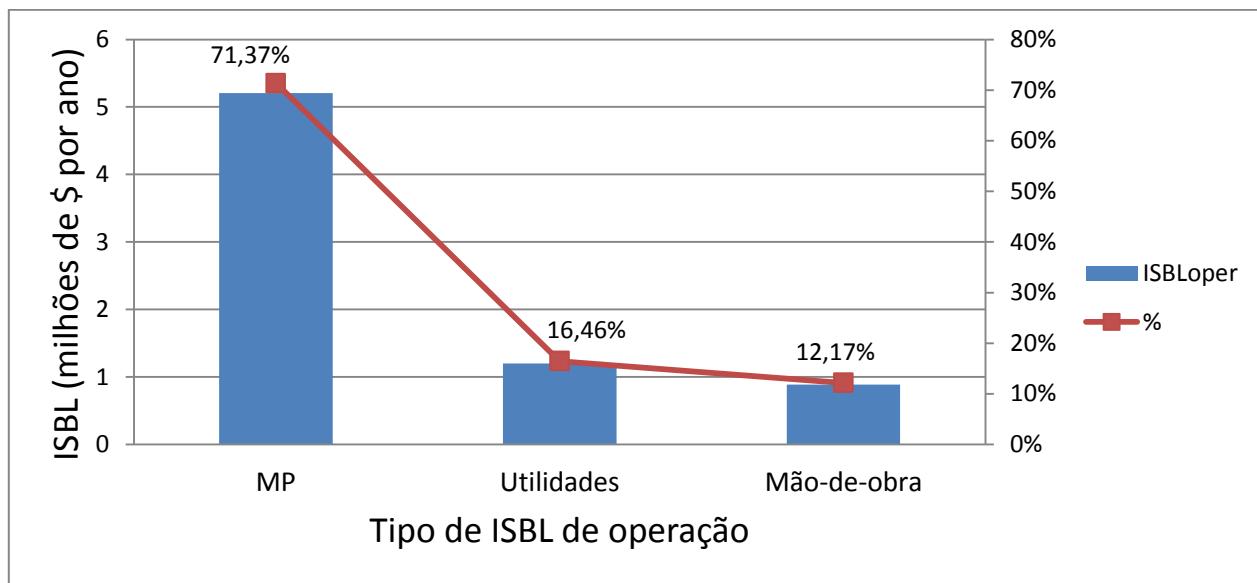


**Figura 22** – Comparação entre os tipos de ISBL dos processos

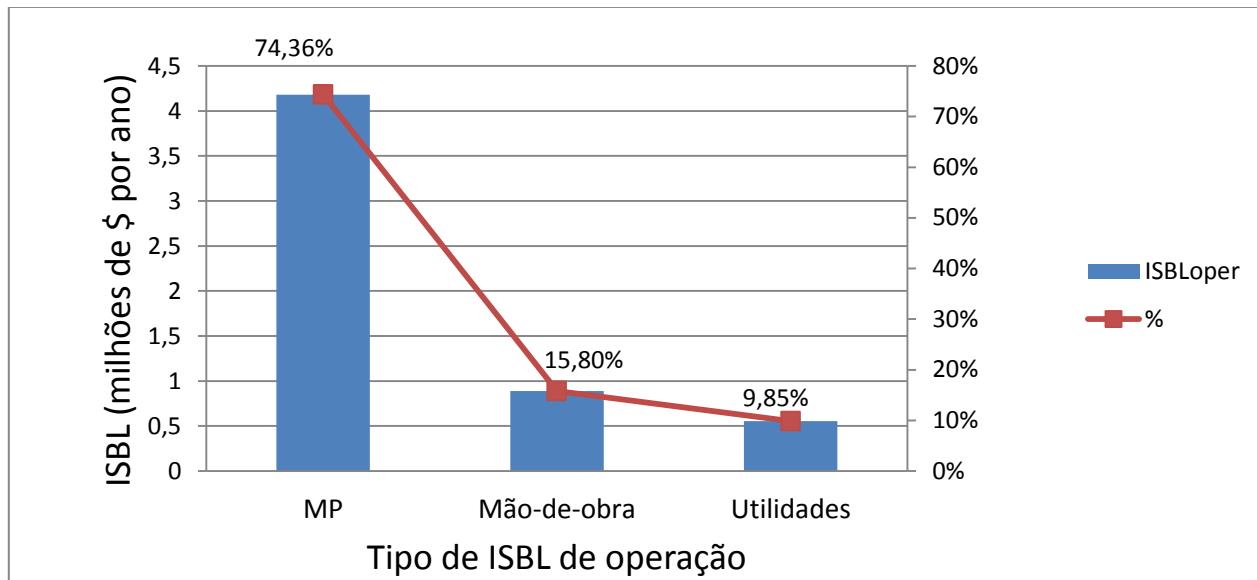
Com intuito de analisar mais profundamente o  $ISBL_{oper}$  foram construídos diagramas que comparam as três parcelas do custo operacional consideradas para os processos estudados, conforme mostrado da Figura 23 a Figura 25. Nestas é observado que mais de 70% do  $ISBL_{oper}$  é relativo ao custo com matérias-primas (MP). Já a Tabela 50 mostra a porcentagem relativa dos custos pertencentes ao  $ISBL_{oper}$  e  $ISBL_{equip}$ .



**Figura 23** – Diagrama que compara as contribuições dos tipos de ISBL de operação para o caso 1 do processo convencional



**Figura 24** – Diagrama que compara as contribuições dos tipos de ISBL de operação para o caso 2 do processo convencional

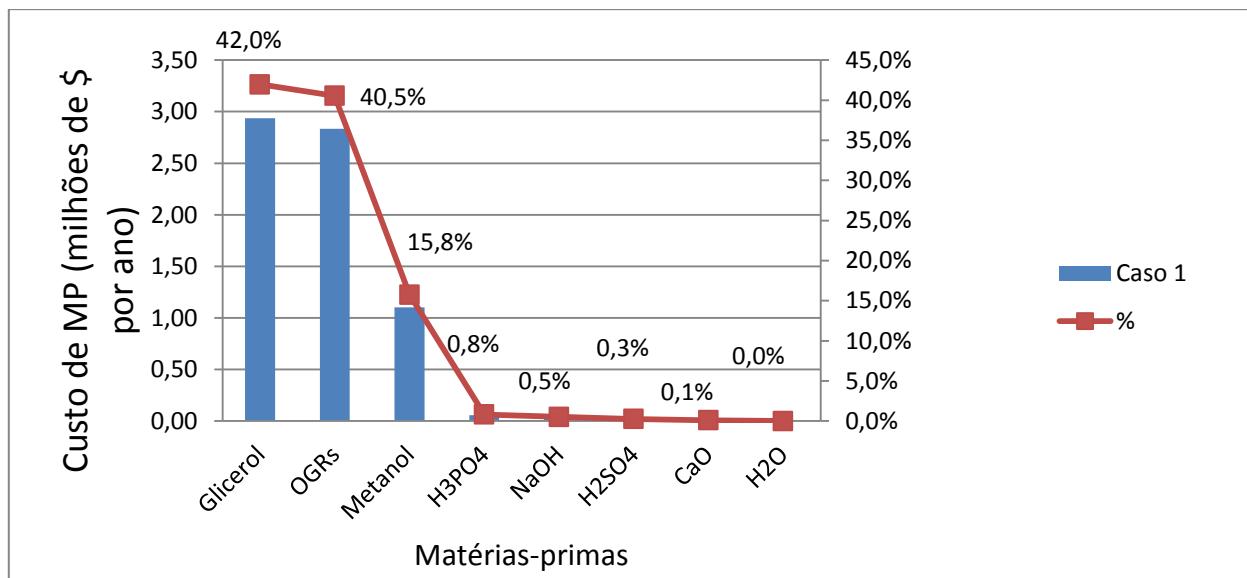


**Figura 25** – Diagrama que compara as contribuições dos tipos de ISBL de operação para o processo alternativo

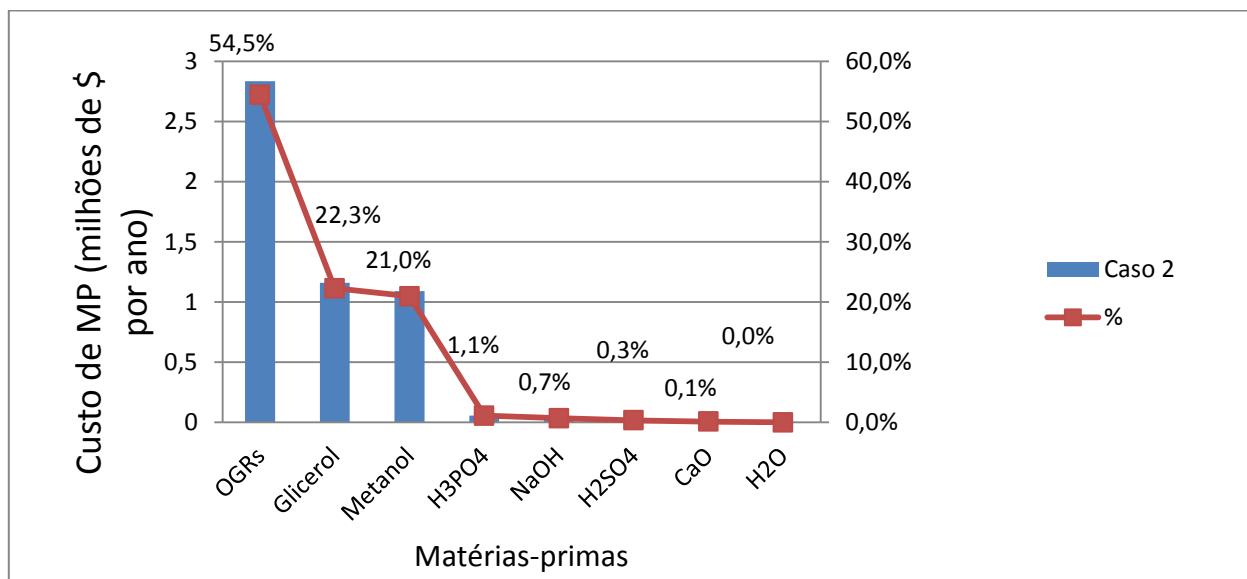
**Tabela 50** – Porcentagem relativa dos custos pertencentes ao  $ISBL_{oper}$  e  $ISBL_{equip}$

Custo	Caso 1 (%)	Caso 2 (%)	Alternativo (%)
Matérias-primas	50,20	43,73	44,79
Utilidades	6,22	10,08	5,93
Mão-de-obra	6,37	7,46	9,52
$ISBL_{equip}$	37,21	38,73	39,76
Total	100,00	100,00	100,00

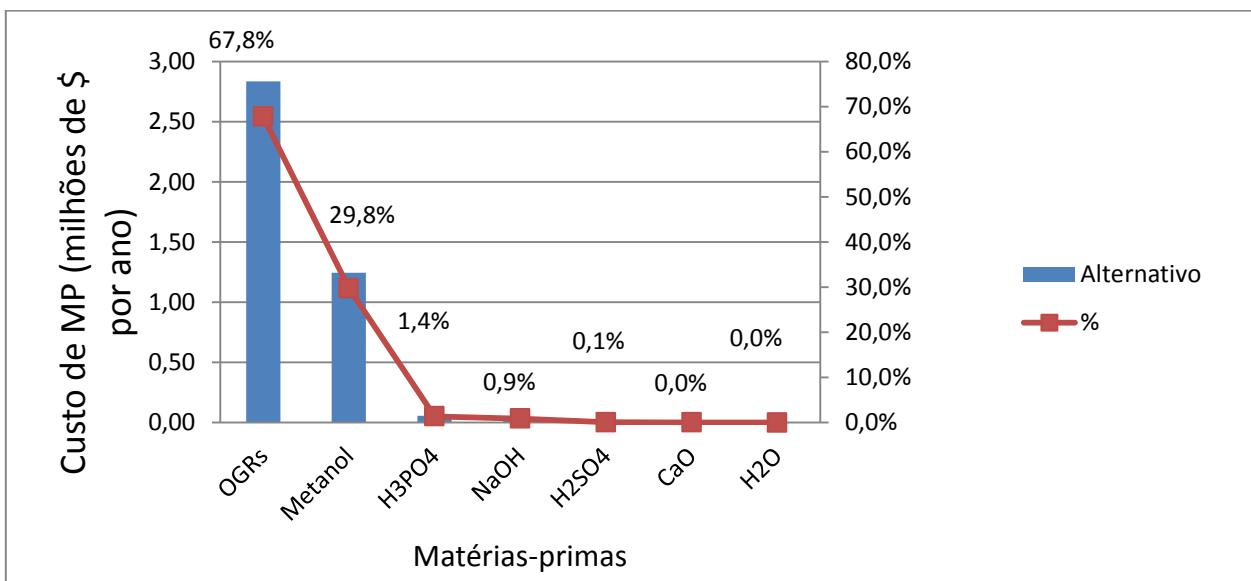
Conforme observado os custos relativos a MPs variaram entre 43,73 a 50,20% do total. Logo, apesar da redução esperada pela utilização de uma MP não nobre, ainda sim essa representa o principal custo envolvido no processo. Santana (2008) estudou a transesterificação dos óleos de soja, dendê e mamona, em que o custo de MPs representou entre 77,2 e 85,8% do custo total. Portanto, redução significativa foi obtida, porém uma análise estratificada das MPs pode ser realizada, tal como mostrado da Figura 26 a Figura 28.



**Figura 26** – Contribuições dos diferentes componentes para o custo de MPs do caso 1



**Figura 27** – Contribuições dos diferentes componentes para o custo de MPs do caso 2



**Figura 28** – Contribuições dos diferentes componentes para o custo de MPs do processo alternativo

Como observado da Figura 26 a Figura 28, com exceção do caso 1, o óleo de fritura é o principal componente responsável pelo maior custo das MPs. Já o glicerol se apresentou como principal no caso 1 e no caso 2 com sua redução na entrada se mostrou como segundo componente em importância. O metanol veio logo em seguida para todos os casos, mas sendo o segundo mais importante no processo alternativo por este não necessitar de adição de glicerol. Logo, a remoção da unidade de lavagem com glicerol é promissora em substituição pela extração dos AGLs com metanol, visto que o processo alternativo se mostrou mais viável economicamente em relação ao convencional.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi proposto e dimensionado um processo alternativo de produção de biodiesel a partir de OGRs com auxílio do *Aspen Plus*, além da análise de sua viabilidade técnica e econômica frente ao processo convencional. O processo alternativo se baseou na ideia de separar os AGLs dos TAGs presentes em OGRs através da ExLL com metanol para, posteriormente, realizar as reações de esterificação e de transesterificação em paralelo. Esse foi dimensionado assim como o processo convencional referente aos dois casos estudados (RM 60:1 e 19,8:1).

Ao final do dimensionamento, ambos os processos se mostraram viáveis tecnicamente, visto que atenderam a especificação de projeto (teor em ésteres de 99,65% m/m). Diferenças foram encontradas entre as dimensões dos equipamentos estudados no processo convencional e os apresentados em trabalhos da literatura. Essas apareceram nos reatores, nas colunas de extração e de destilação, principalmente, ocasionado por diferenças relativas aos tempos de residências, às vazões, às correlações aproximadas para os extratores e ao uso de pratos perfurados que são menos eficientes. Além disso, poucas diferenças nas dimensões foram encontradas entre esse processo e o alternativo, com exceção dos equipamentos pertencentes ao pré-tratamento.

A fim de avaliar e comparar a viabilidade econômica dos processos foram calculados o CATU e a Viab para o primeiro e segundo anos de operação, equivalente a inclusão e a ausência do  $ISBL_{equip}$ , respectivamente. Os resultados demonstraram que os valores do CATU1 foram maiores que a unidade para o processo convencional e próximo deste valor para o alternativo, o que implicaram em Viab1 negativo e pouco acima de zero, respectivamente. Isso demonstra que para uma avaliação econômica mais detalhada esses não seriam viáveis economicamente no primeiro ano de operação.

No entanto, a partir do segundo ano de operação todos apresentaram viabilidade econômica de acordo com os critérios aplicados. No caso seguiram a ordem de viabilidade alternativo>caso 2>caso1. Logo, o processo alternativo mostrou ser mais viável economicamente que o convencional.

Ao final do estudo sugerem-se trabalhos futuros, entre os quais se destacam: o estudo da cinética de esterificação de AGLs em ausência de óleo variando-se o teor de AGLs entre 10-20%, o estudo na determinação de dados experimentais de ELV e ELL dos componentes empregados no processo e a modelagem desses dados com um modelo de eletrólito. Além disso, otimizar o processo estudado, realizar uma avaliação econômica mais detalhada e estudar a possibilidade de combinar outros solventes ao metanol, de modo a aumentar a distribuição de AGLs na fase álcool.

## REFERÊNCIAS

ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS. **Preço do lote de metanol.** [mensagem pessoal] Mensagem recebida por: <allan.almeida@ufpe.br>. em: 19 set. 2014.

ALIBABA. **Chemical prices.** Disponível em: <<http://www.alibaba.com/>>. Acesso em: 19 set. 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução nº 42, de 24 de novembro de 2004. **Resolução ANP Nº 42, de 24.11.2004.** Brasília.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução nº 14, de 18 de janeiro de 2012. **Resolução ANP Nº 14, de 18 jan. 2012.** Brasília.

AN, H.; YANG, W. M.; MAGHBOULI, A.; CHOU, S. K.; CHUA, K. J. Detailed physical properties prediction of pure methyl esters for biodiesel combustion modeling. **Applied Energy**, Singapore, v. 102, n. 1, p.647-656, fev. 2013.

ANDREATTA, A. E.; CASÁS, L. M.; HEGEL, P.; BOTTINI, S. B.; BRIGNOLE, E. A. Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate, Glycerol, and Methanol. **Ind. Eng. Chem. Res.** Bahía Blanca, p. 5157-5164. 08 abr. 2008.

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A. J. A. Pretreatment of corn oil for physical refining. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)**. Rio de Janeiro, p. 1411-1415. 1998.

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

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. **Catalysis Letters**. Rio de Janeiro, p. 20-25. 01 nov. 2007.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kuala Lumpur, v. 16, n. 5, p.3456-3470, jun. 2012.

BARBOSA, F. G. F. T. **Avaliação econômica de um processo de produção de biodiesel utilizando THF como co-solvente.** 2012. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S.; INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 7. ed. Jefferson City: John Wiley & Sons, 2011.

BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. **Fuel**, Córdoba, v. 86, n. 15, p.2383-2388, out. 2007.

BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils: a review. **Journal of Food Engineering**, Mysore, v. 69, n. 4, p.481-494, ago. 2005.

BIODIESELBR.COM. **Sancionada lei que consolida aumento da mistura**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/regulacao/politica/sancionada-lei-que-consolida-aumento-da-mistura-250914.htm>>. Acesso em: 26 dez. 2014.

CAMÚS, J. M. G.; LABORDA, J. Á. G. **Informe de Vigilância Tecnológica**: Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol. 2008.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks. Sacramento: **American Society of Agricultural Engineers (ASAE)**, 2001a. 19 p.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **ASAE**. AMES, p. 1429-1436. ago. 2001b.

CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. **J. Ind Microbiol. Biotechnol.** Kocaeli, p. 431-441. 13 mar. 2008.

CASAS, A.; RODRÍGUEZ, J. F.; DEL PESO, G. L.; RODRÍGUEZ, R.; VICENTE, G.; CARRERO A. Liquid–Liquid Phase Equilibria for Soybean Oil Methanolysis: Experimental, Modeling, and Data Prediction. **Ind. Eng. Chem. Res.** Madrid, p. 3731-3736. 05 fev. 2014.

ÇETINKAYA, M.; KARAOSMANOĞLU, F. Optimization of Base-Catalyzed Transesterification Reaction of Used Cooking Oil. **Energy & Fuels**. Istambul, p. 1888-1895. 08 out. 2004

CHAI, M.; TU, Q.; LU, M.; YANG, Y. J. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. **Fuel Processing Technology**, New Haven, v. 125, p.106-113, set. 2014.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, Curitiba, v. 4, n. 23, p.531-537, jan. 2000.

CRUZ-FORERO, D.; GONZÁLEZ-RUIZ, O.; LÓPEZ-GIRALDO, L. Calculation of thermophysical properties of oils and triacylglycerols using an extended constituent fragments approach. **Ciencia, Tecnología y Futuro**, Bucaramanga, v. 5, n. 1, p. 67-82, 2012.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. **Journal of The American Oil Chemists' Society (JAOCS)**. Medan, p. 1263-1267. jan. 2000.

- DAVIS, J. R. **Corrosion: Understanding the Basics**. Russell Township: ASM International, 2000.
- DIAZ-FELIX, W.; RILEY, M. R.; ZIMMT, W.; KAZZ, M. Pretreatment of yellow grease for efficient production of fatty acid methyl esters. **Biomass and Bioenergy**, Tucson, v. 33, n. 4, p.558-563, abr. 2009.
- DING, J.; HE, B.; LI, J. Biodiesel Production from Acidified Oils via Supercritical Methanol. **Energies**. Zibo, p. 2212-2223. 14 dez. 2011.
- DOU, B.; DUPONT, V.; WILLIAMS, P. T.; CHEN, H.; DING, Y. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. **Bioresource Technology**, Leeds, v. 100, n. 9, p.2613-2620, 22 jan. 2009.
- DOUGLAS, J. M. **Conceptual design of chemical process**. New York: McGraw-Hill, 1988.
- FARAG, H. A.; EL-MAGHRABY, A.; TAHA, N. A. Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid. **Fuel Processing Technology**, Alexandria, v. 92, n. 3, p.507-510, nov. 2010.
- FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; OLIVEIRA, M. B.; BATISTA, F. R. M.; BATISTA, E. A. C.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing ethyl esters, ethanol and glycerol at 323.15 and 353.15 K. **Fuel**, Campinas, v. 94, p.386-394, abr. 2012.
- FOX, R. W; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011
- FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)**. Philadelphia, p. 1375-1380. out. 1986.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)**. USA, p. 1638-1643. 05 out. 1984.
- GMEHLING, J.; WEIDLICH, U. Results of a Modified UNIFAC Method for Alkane-Alcohol Systems. **Fluid Phase Equilibria**. Dortmund, p. 171-180. 1986.
- GNANAPRAKASAM, A.; SIVAKUMAR, V. M.; SURENDHAR, A.; THIRUMARIMURUGAN, M.; KANNADASAN, T. Recent Strategy of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil and Process Influencing Parameters: A Review. **Journal of Energy**. Coimbatore, p. 1-11. 22 abr. 2013.

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system corn oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15K. **J. Chem. Eng. Data**. Campinas, p. 416-420. 01 mar. 2002.

GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, Campinas, v. 221, n. 1-2, p.139-150, 30 jul. 2004.

HAMM, W. **Liquid-liquid extraction in the food industry**. In: Lo, T. C., Baird, M. H., Hanson, C. **Handbook of Solvent Extraction**, p.593, 597, John Wiley and Sons, New York, 1983.

HANSEN, H. K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; SCHILLER, M.; GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution: 5. Revision and extension. **Ind. Eng. Chem.** Kongens Lyngby, p. 2352-2355. out. 1991.

HAPPEL, J.; JORDAN, D. G. **Chemical process economics**. New York: Chapman and Hall, 1958.

HASSAN, S. Z.; VINJAMUR, M. Parametric effects on kinetics of esterification for biodiesel production: A Taguchi approach. **Chemical Engineering Science**. Mumbai, p. 94-104. 03 maio 2014.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. **Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química**. México: Reverté Ediciones, 2000.

ICIS. **Indicative Chemical Prices A-Z**. Disponível em: <<http://www.icis.com/>>. Acesso em: 19 set. 2014.

JALAMA, K. Waste Oils pre-Esterification for Biodiesel Synthesis: Effect of Feed Moisture Contents. **World Academy of Science, Engineering and Technology**. Johannesburg, p. 842-847. 2012.

JANSRI, S.; RATANAWILAI, S. B.; ALLEN, M. L., PRATEEPCHAIKUL, G. Kinetics of methyl ester production from mixed crude palm oil by using acid-alkali catalyst. **Fuel Processing Technology**, Bangkok, v. 92, n. 8, p.1543-1548, ago. 2011.

JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, São José do Rio Preto, v. 28, n. 6, p.947-951, 11 jul. 2005.

KERN, D. Q. **Process Heat Transfer**. Tokyo: McGraw-hill, 1983.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006. 340 p.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, Nibong Tebal, v. 28, n. 4, p.500-518, ago. 2010.

LEE, M.; LO, Y.; LIN, H. Liquid–liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol. **Fluid Phase Equilibria**, Taipei, v. 299, n. 2, p.180-190, 19 out. 2010.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

LISBOA, P.; RODRIGUES, A. R.; MARTÍN, J. L.; SIMÕES, P.; BARREIROS, S.; PAIVA, A. Economic analysis of a plant for biodiesel production from waste cooking oil via enzymatic transesterification using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**. Lisboa, p. 31-40. jan. 2014.

LUYBEN, W. L. **Distillation Design and Control Using Aspen Simulation**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow. **Industrial Agricultural Products Center**, Lincoln, v. 12, p.1261-1264, 1998.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. Lincoln, p. 1-15. out. 1999.

MAGNUSEN, T; RASMUSSEN, P; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**. Frankfurt, p. 331-339. abr. 1981.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: Mcgraw-hill, 1993.

MATHIYAZHAGAN, M.; GANAPATHI, A.; JAGANATH, B.; RENGANAYAKI, N.; SASIREKA, N. Production of Biodiesel from Non-edible plant oils having high FFA content. **International Journal of Chemical and Environmental Engineering**. Tiruchirappalli, p. 119-122. abr. 2011.

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

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis**. Edição nº 84 Janeiro/2015. 2015.

MIRANDA, R. A. Biodiesel: obtenção a partir de óleos residuais utilizados na cocção de alimentos. In: Congresso da associação brasileira das instituições de pesquisa tecnológica e inovação, 1., 2007, Brasília. **Anais...** Brasília: ABIPTI, 2007.

MOHSEN-NIA, M.; KHODAYARI, A. De-acidification of sunflower oil by solvent extraction: (Liquid + liquid) equilibrium data at T = (303.15 and 313.15) K. **J. Chem. Thermodyn.**, Kashan, v. 40, n. 8, p. 1325-1329, ago. 2008.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society (AOCS)**, v. 74, n. 11, p. 1457-1463, 1997.

NORDEN, R. B. Materials of construction. In: CARBERRY, J. J.; PETERS, M. S.; SCHOWALTER, W. R.; WEI, J. **Chemical Engineers Handbook**. 5. ed. [s. L.]: McGraw-Hill, 1973. Cap. 23.

PARK, J.; WANG, Z.; KIM, D.; LEE, J. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. **Renewable Energy**, Daejeon, v. 35, n. 3, p. 614-618, mar. 2010.

PERLINGEIRO, C. A. G. **Engenharia de processos: Análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2011.

PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, Newcastle, v. 87, n. 17-18, p. 3490-3496, dez. 2008.

PINA, C. G.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of corn oil by solvent extraction in a perforated rotating disc column. **Journal of The American Oil Chemists' Society (AOCS)**. Campinas, p. 553-559. maio 2000.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. New York: McGraw-Hill, 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3. ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1998. 864 p.

RAIMUNDO, R. C. **Avaliação de modelos termodinâmicos para aplicação em processos de produção de biodiesel**. 2012. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, v. 31, pp. 28-37, 2003.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 5, n. 3, p. 385-405, 22 out. 2011.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**. Berkeley, p. 135-144. jan. 1968.

REZENDE, J. R. **Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel.** 2009. 61 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2009.

RODRIGUES, C. E. C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K. **J. Chem. Eng. Data.** Campinas, p. 367-373. 01 jan. 2003.

RODRIGUES, C. E. C.; SILVA, F. A.; MARSAIOLI JUNIOR, A.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. **J. Chem. Eng. Data.** Campinas, p. 517-523. 04 fev. 2005

RODRIGUES, C. E. C.; FILIPINI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by high unsaturated vegetable oils + linoleic acid + ethanol + water at 298.2 K. **J. Chem. Eng. Data.** Campinas, p. 15-21. 22 nov. 2005.

RODRIGUES, C. E. C.; GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. **Deacidification of Vegetable Oils by Solvent Extraction.** Recent Patents on Engineering. Campinas, p. 95-102. 04 dez. 2006.

SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics.** 3. ed. New York: J. Wiley, 1999. 772 p.

SANTANA, G. C. S. **Simulação e análise de custos na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais.** 2008. 175 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SANTANA, G. C. S.; MARTINS, P. F.; SILVA, N. L.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. **Chemical Engineering Research and Design.** Feira de Santana, p. 626-632. jun. 2010.

SANTANDER, C. M. G. **Modelagem e simulação de uma planta de destilação reativa para a produção de biodiesel.** 2010. 197 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

SANTOS, G. R. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Eletrolíticos Aquosos.** 1999. 169 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

SANTOS, G. R. **UNIFAC-Campinas: Um novo modelo UNIFAC para a predição do equilíbrio líquido-líquido.** 2005. 211 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SÉ, R. A. G. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Bifásicos Aquosos Poliméricos contendo Eletrólitos.** 2001. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles: Chemical and Biochemical Operations.** 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2011.

SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R.; WIDAGDO, S. **Product and process design principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation.** 3. ed. Westford: John Wiley & Sons, 2009.

SENDZIKIENE, E.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KITRYS, S. Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel. **European Journal of Lipid Science and Technology.** Kaunas, p. 831-836. dez. 2004.

SILVA, J. P. **Avaliação por planejamento fatorial da produção de biodiesel via destilação reativa.** 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

SILVA, J. P.; SOUZA, T. P. C.; CAVALCANTI, D. E. S.; SANTOS, B. F.; SILVA, J. M. F. Estudo de viabilidade econômica preliminar para a produção de biodiesel por destilação reativa. In: Congresso brasileiro de engenharia química, 20., 2014, Florianópolis. **Anais...** . Florianópolis: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2014. p. 1 - 8.

SINNOTT, R. K. **Coulson & Richardson's Chemical Engineering.** 3. ed. Oxford: Butterworth-heinemann, 2003, v. 6.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626 p.

SOUZA, T. P. C. **Simulação de uma planta piloto de biodiesel com estudo da viabilidade econômica preliminar utilizando o ASPEN/HYSYS.** 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

STAMENKOVIĆ, O. S.; TODOROVIĆ, Z. B.; LAZIĆ, M. L.; VELJKOVIĆ, V. B.; SKALA, D. U. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. **Bioresource Technology**, Leskovac, v. 99, n. 5, p.1131-1140, mar. 2008.

STRAGEVITCH, L; D'ÁVILA, S. G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering.** Campinas, p. 41-52. mar. 1997.

SUPPLE, B.; HOWARD-HILDIGE, R.; GONZALEZ-GOMEZ, E.; LEAHY, J. J. The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS).** Limerick, p. 175-178. out. 2002.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; ZAREI, A.; JALILIANNOSRATI, H. Biodiesel Production from High Free Fatty Acid Waste Cooking Oil by Solid Acid Catalyst. In: international Conference on Process Systems Engineering, 6., 2013, Skudai. **Proceedings...** . Kuala Lumpur: Pse Asia, 2013. p. 1-5.

THE UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). **World Agricultural Supply and Demand Estimates**. USA: World Agricultural Outlook Board, 2014.

THIRUVENGADARAVI, K. V.; NANDAGOPAL, J.; BALA, V. S. S.; KIRUPHA, S. D.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S. Kinetic study of the esterification of free fatty acids in non-edible Pongamia pinnata oil using acid catalyst. **Indian Journal of Science and Technology**. Chennai, p. 20-24. dez. 2009.

TRUJILLO-QUIJANO, J. A. Óleo de Palma: Um Produto Natural. **Revista Óleos & Grãos**, p.19-23, Mar/Abr 1997.

UNNITHAN, U. R.; TIWARI, K. K. Kinetics of Esterification of Oleic Acid and Mixtures of Fatty Acids with Methanol Using Sulphuric Acid and p-Toluenesulphonic Acid as Catalysts. **Indian Journal of Technology**, Matunga, v. 25, p.477-479, 25 nov. 1987.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**. Moscow, p. 1097-1107. 25 jun. 2005.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**. Madrid, p. 297-305. maio 2004.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; ESTEBAN, A. Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**. Madrid, p. 5447-5454. 02 jun. 2005.

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

WALAS, S. M. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. Stoneham: Butterworth Publishers, 1985.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**. Guangzhou, p. 184-188. 03 jul. 2006.

WEST, A. H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS Plant. **Bioresource Technology**, Vancouver, v. 99, n. 14, p.6587-6601, set. 2008.

WILTSEE, G. Waste grease resource in 30 US metropolitan areas. In: **BIOENERGY '98 CONFERENCE**, 8., 1998, Madison. **Proceedings...** . Madison: Great Lakes Regional Biomass Energy Program, p. 956-963, 1998.

YOUNG, A. F. **Comparação de rotas consolidadas para a produção de biodiesel a partir dos óleos de soja e de dendê via catálise homogênea alcalina**. 2015. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

ZADRA, R. Improving process efficiency by the usage of alcoholates in the biodiesel production. In: Fórum Brasil-Alemanha sobre Biodiesel, 4., 2006, Aracatuba. **Anais...** . Aracatuba: FeiBio, 2006.

ZONG, L.; RAMANATHAN, S.; CHEN, C. Fragment-based approach for estimating thermophysical properties of fats and vegetable oils for modeling biodiesel production processes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Pudong, v. 49, n. 2, p. 876-886, 2010a.

ZONG, L.; RAMANATHAN, S.; CHEN, C. Predicting Thermophysical Properties of Mono- and Diglycerides with the Chemical Constituent Fragment Approach. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Pudong, v. 49, n. 11, p.5479-5484, 26 abr. 2010b.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**. Ottawa, p. 1-16. 21 jan. 2003.

## **APÊNDICES**

## Apêndice A – Equações empregadas para o cálculo de *ISBLequip*

A seguir são apresentadas as equações que compõem o  $I_{Ei}$  da Equação (49), com exceção do *bare-module cost* da ETE que é incluído separadamente, conforme apresentado no item 2.6. Neste item também se encontram os valores dos índices *M&S* e *CE* considerados nos cálculos.

O custo de projeto para os reatores, casco das colunas de destilação, tanques flash e de refluxo são dados por

$$ISBL(\text{US\$}) = [(M\&S)/280]101,9D^{1,066}H^{0,802}(2,18 + F_c) \quad (\text{A-1})$$

$$F_c = F_P F_m \quad (\text{A-2})$$

em que  $D$  e  $H$  são o diâmetro e a altura do equipamento em  $ft$  (pés),  $F_m$  e  $F_P$  são fatores de correção relativos ao tipo de material e pressão de projeto do casco do equipamento, respectivamente. Tabelas com valores destes fatores são apresentadas em Douglas (1988) e Perlingeiro (2011).

O custo de projeto para aquecedores, resfriadores e condensadores com temperatura de ebulação do fluido condensável,  $T_b < 100^\circ\text{F}$  são dados por

$$ISBL(\text{US\$}) = [(M\&S)/280]101,3A^{0,65}(2,29 + F_c) \quad (\text{A-3})$$

$$F_c = (F_D + F_P)F_m \quad (\text{A-4})$$

em que  $A$  é área do trocador de calor (TC) em  $ft^2$  (pés<sup>2</sup>),  $F_m$  e  $F_P$  tem os mesmos significados da Equação (A-2),  $F_D$  é um fator relativo ao tipo de TC. Tabelas com valores destes fatores são apresentadas em Douglas (1988) e Perlingeiro (2011).

O custo de projeto para revedores é dado por

$$ISBL(\text{US\$}) = [(M\&S)/280]328[(2,29 + F_c)/3,29](Q_r/11250)^{0,65} \quad (\text{A-5})$$

em que  $Q_r$  é a carga térmica do referedor em BTU/lb (DOUGLAS, 1988).

O custo de projeto para condensadores com  $T_b \geq 100^{\circ}\text{F}$  é dado por

$$ISBL(\text{US\$}) = [(M\&S)/280]328[(2,29 + F_c)/3,29]A^{0,65} \quad (\text{A-6})$$

em que A é área do condensador (TC) em  $ft^2$  (pés<sup>2</sup>) (DOUGLAS, 1988).

O custo de projeto dos pratos das colunas de destilação é dado por

$$ISBL(\text{US\$}) = [(M\&S)/280]4,7D^{1,55}H_{pb}F_c \quad (\text{A-7})$$

$$F_c = F_s + F_t + F_m \quad (\text{A-8})$$

em que D e  $H_{pb}$  é o diâmetro e a altura da pilha de bandejas de pratos em  $ft$ ,  $F_s$ ,  $F_t$  e  $F_m$  são fatores relativos ao espaçamento entre pratos considerados, tipo de prato e material deste, respectivamente. Tabelas com valores destes fatores são apresentadas em Douglas (1988). Assim, o custo total da coluna de destilação com pratos é a soma dos resultados das Equações (A-1) aplicada ao casco e ao tanque de refluxo, (A-3) ou (A-6), (A-5) e (A-7).

O custo de projeto total das colunas de destilação contendo recheios é dado pela Equação (A-9) que foi adaptada dos trabalhos de Douglas (1988) e Seider *et al.* (2009),

$$C_{PDrech} = ISBL_{casco+tanque} + ISBL_{ref} + ISBL_{cond} + V_p C_{PK} + C_{DR} \quad (\text{A-9})$$

em que  $C_{PDrech}$  é o *purchase cost* da coluna de destilação com recheios,  $ISBL_{casco+refluxo}$ ,  $ISBL_{ref}$  e  $ISBL_{cond}$  são os resultados obtidos das Equações (A-1) aplicado para o casco e o tanque de refluxo, (A-5) e (A-3) ou (A-6), respectivamente,  $V_p$  é o volume do recheio em  $ft^3$ ,  $C_{PK}$  é o custo instalado do recheio em  $\text{US\$/ft}^3$  e  $C_{DR}$  é o custo instalado de distribuidores e redistribuidores de alta performance empregados para obter maior eficiência com os recheios. Tabelas com valores de  $C_{PK}$  para alguns recheios aleatórios são apresentadas em Seider *et al.* (2009), além de que na ausência de dados de fornecedores os autores sugerem  $C_{PK} = \text{US\$ } 250/\text{ft}^3$  para o recheio estruturado *sheet pack* e  $(C_{DR}/A) = \text{US\$ } 125/\text{ft}^2$ , onde A é a área da seção transversal da coluna.

O custo de projeto de bombas é dado por

$$S = QH^{0,5} \quad (\text{A-10})$$

$$C_B = \exp\{9,7171 - 0,6019[\ln(S)] + 0,0519[\ln(S)]^2\} \quad (\text{A-11})$$

$$C_{PB} = (CE/500)F_T F_M C_B \quad (\text{A-12})$$

em que  $Q$  é a vazão volumétrica em gal/min,  $H$  é o *pump head* (aumento de pressão/densidade do líquido) em  $ft$ ,  $S$  é o fator de dimensionamento em  $\text{gpm} \cdot (\text{ft})^{0,5}$ ,  $C_B$  e  $C_{PB}$  é o custo base e o *purchase cost* da bomba para  $400 \leq S \leq 100.000$  dados em US\$,  $F_T$  e  $F_M$  são fatores relativos a vários parâmetros da bomba e ao tipo de material de construção desta, respectivamente. Tabelas com valores destes fatores são apresentadas em Seider *et al.* (2009).

O custo de projeto do hidrociclone é dado por

$$C_{PH} = 240(CE/500)F_M Q^{0,5} \quad (\text{A-13})$$

em que  $C_{PH}$  é o *purchase cost* do hidrociclone dado em US\$,  $F_M$  é um fator relativo ao material ( $F_M=1$  para aço carbono e  $F_M=2$  para aço inoxidável) e  $Q$  é a taxa volumétrica do líquido alimentado em gal/min (SEIDER *et al.*, 2009).

O custo de projeto do extrator RDC é dado por

$$S = HD^{1,5} \quad (\text{A-14})$$

$$C_{PRDC} = 320(CE/500)F_M S^{0,84} \quad (\text{A-15})$$

em que  $S$  é o fator de dimensionamento em  $ft^{2,5}$ ,  $C_{PRDC}$  é o *purchase cost* do RDC dado em US\$ para  $3 \leq S \leq 2000$ ,  $F_M$  é o mesmo apresentado para o hidrociclone,  $H$  e  $D$  são a altura e diâmetro do RDC em  $ft$ , respectivamente (SEIDER *et al.*, 2009).

O custo de projeto do sistema de vácuo dos tipos bomba de anel líquido de aço inoxidável com selante de recirculação e compressor a vácuo seco (compressor parafuso) com controles de proteção são dados pelas Equações (A-18) e (A-19), respectivamente, além das Equações (A-16) e (A-17),

$$W_{ar} = 5 + \{0,0298 + 0,03088[\ln(P)] - 0,0005733[\ln(P)]^2\}V^{0,66} \quad (\text{A-16})$$

$$S = W_{ar}/\rho_{ar} \quad (\text{A-17})$$

$$C_{PBAL} = 8250(CE/500)S^{0,35} \quad (\text{A-18})$$

$$C_{PCP} = 9590(CE/500)S^{0,38} \quad (\text{A-19})$$

em que  $W_{ar}$  é a taxa de escapamento de ar em lb/h,  $P$  é a pressão absoluta em Torr,  $V$  é o volume do vaso em  $ft^3$ ,  $S$  é o fator de dimensionamento em  $ft^3/min$ ,  $C_{PBAL}$  é o *purchase cost* da bomba de anel líquido em US\$ para  $P \geq 50$  Torr e  $3 \leq S \leq 18.000$ ,  $C_{PCP}$  é o *purchase cost* do compressor parafuso para  $P \geq 0,1$  Torr e  $50 \leq S \leq 350$  (SEIDER *et al.*, 2009).

O custo de projeto dos tanques de armazenamento dos tipos telhado cone e flutuante são dados pelas Equações (A-20) e (A-21), respectivamente,

$$C_{PTC} = 265(CE/500)F_M V^{0,51} \quad (\text{A-20})$$

$$C_{PTF} = 475(CE/500)F_M V^{0,51} \quad (\text{A-21})$$

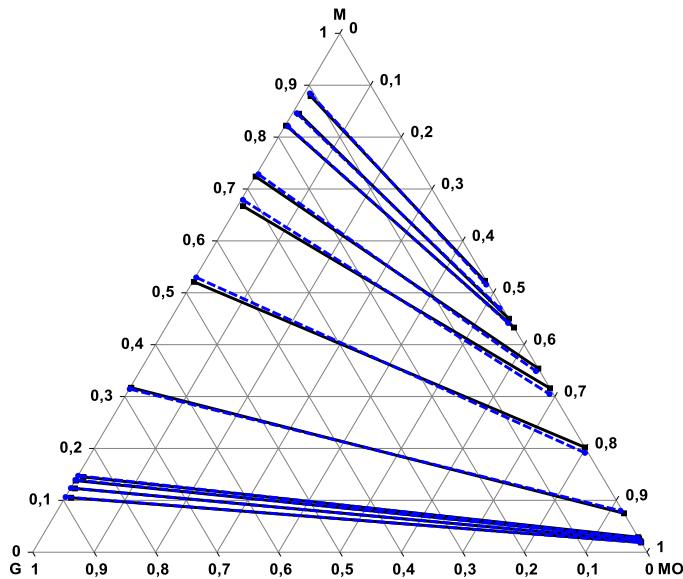
em que  $V=Q_o/\tau$  é o volume armazenado em gal devido a vazão de entrada  $Q_o$  e o tempo de residência  $\tau$ ,  $F_M$  é o mesmo apresentado para o hidrociclone,  $C_{PTC}$  é o *purchase cost* em US\$ relativo ao tanque tipo telhado cone para pressão de saturação ( $P_{sat}$ ) $>3,9$  e  $V<40.000$  ou  $P_{sat}>0,75$  e  $V>40.000$  e  $C_{PTF}$  é o *purchase cost* em US\$ relativo ao tanque tipo telhado flutuante caso não sejam satisfeitas as condições anteriores do telhado cone (SEIDER *et al.*, 2009).

O custo de projeto da ETE composta de tratamento secundário e terciário é dado por

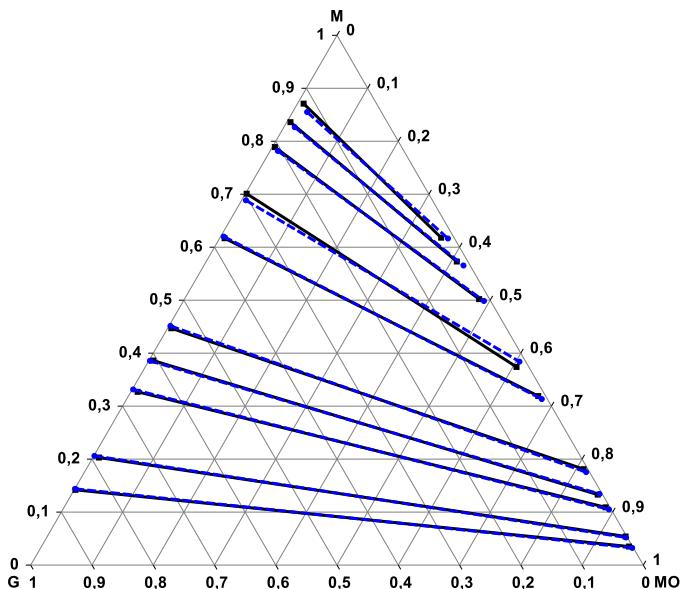
$$C_{BMETE} = (88.000 - 14800)(CE/500)Q^{0,64} \quad (\text{A-22})$$

em que  $Q$  é a vazão volumétrica do efluente líquido em gal/min,  $C_{ETE}$  é o *bare-module cost* em US\$ (SEIDER *et al.*, 2009).

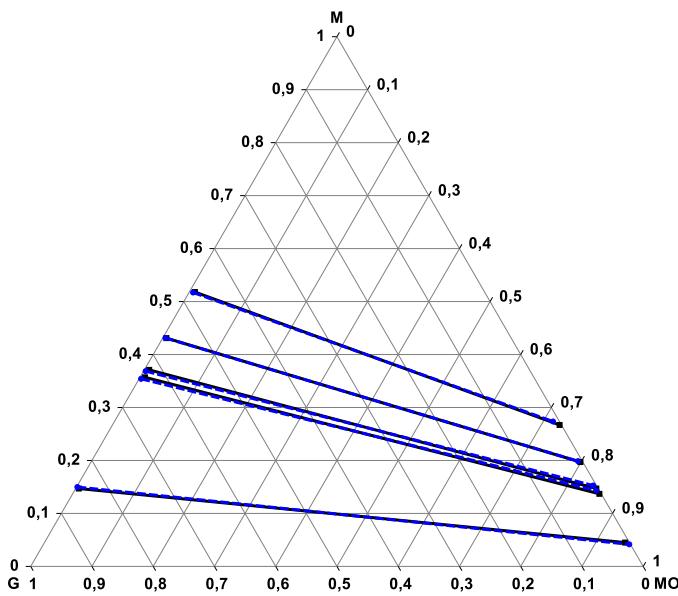
**Apêndice B – Diagramas de fases do equilíbrio líquido-líquido (ELL)**



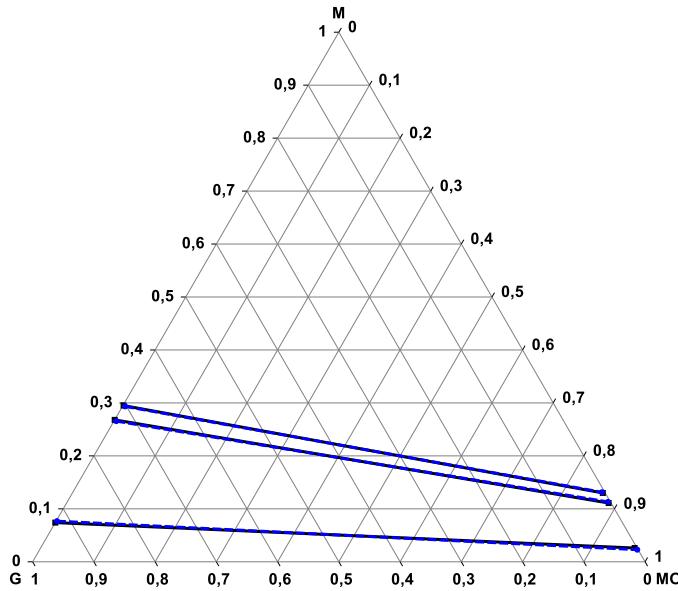
**Figura B1** – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/glicerol (G) a 313K: (■) experimental (Andreatta *et al.*, 2008); (●- -) NRTL



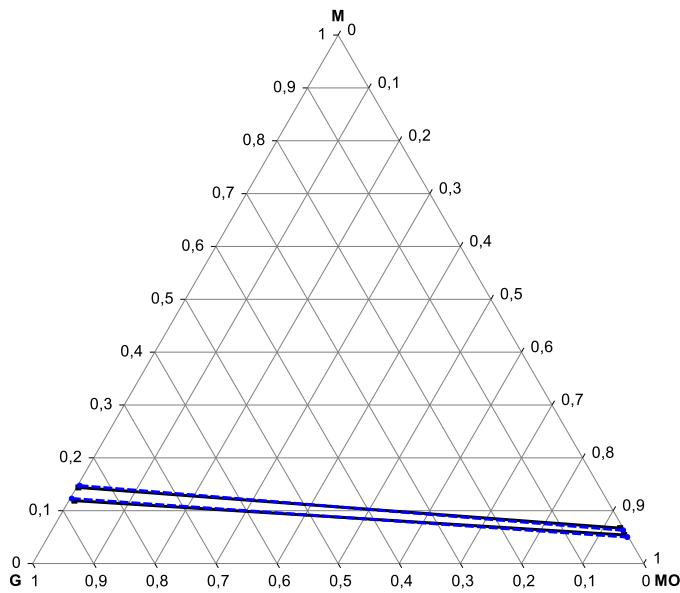
**Figura B2** – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/glicerol (G) a 333K: (■) experimental (Andreatta *et al.*, 2008); (●- -) NRTL



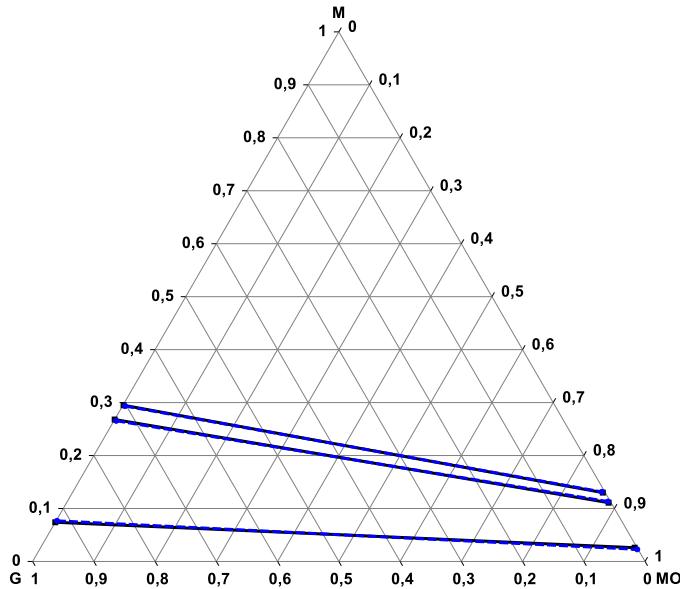
**Figura B3** – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/glicerol (G) a 353K: (■) experimental (Andreatta *et al.*, 2008); (●-) NRTL



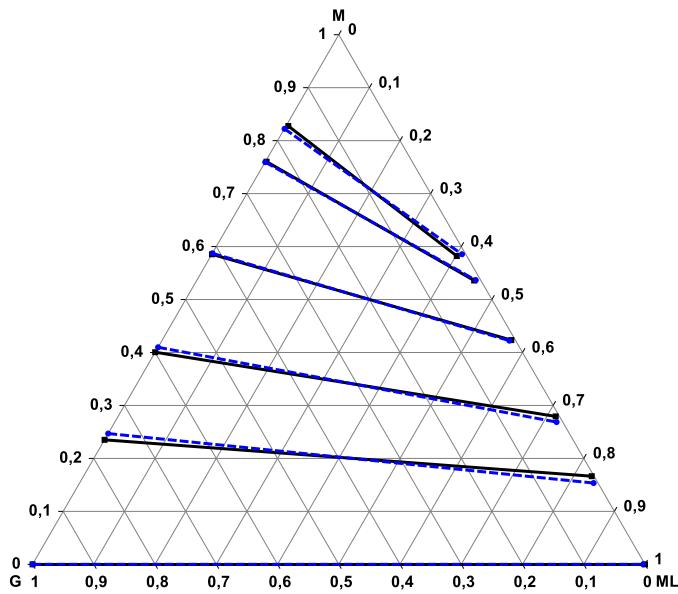
**Figura B4** – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/glicerol (G) a 373K: (■) experimental (Andreatta *et al.*, 2008); (●-) NRTL



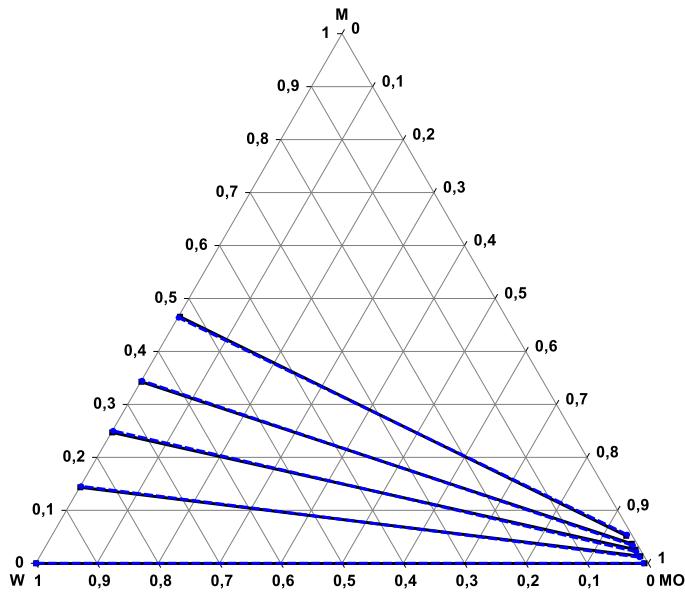
**Figura B5** – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/glicerol (G) a 393K: (■) experimental (Andreatta *et al.*, 2008); (-●-) NRTL



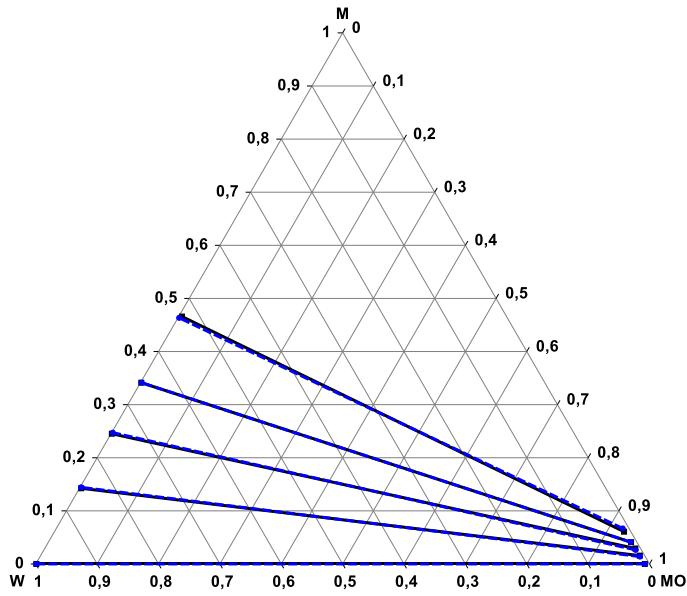
**Figura B6** – Diagrama de fases para o sistema metil linoleato (ML)/metanol (M)/glicerol (G) a 308,2K: (■) experimental (Lee, Lo e Lin, 2010); (-●-) NRTL



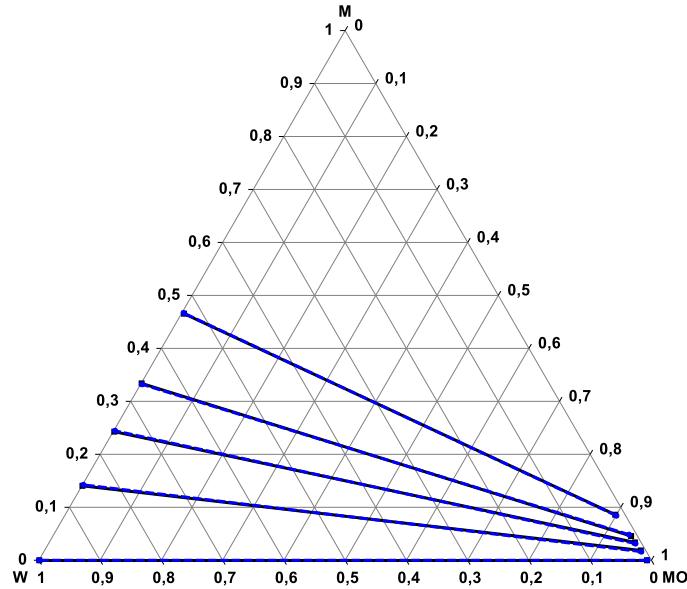
**Figura B7** – Diagrama de fases para o sistema metil linoleato (ML)/metanol (M)/glicerol (G) a 318,2K: (■) experimental (Lee, Lo e Lin, 2010); (-●-) NRTL



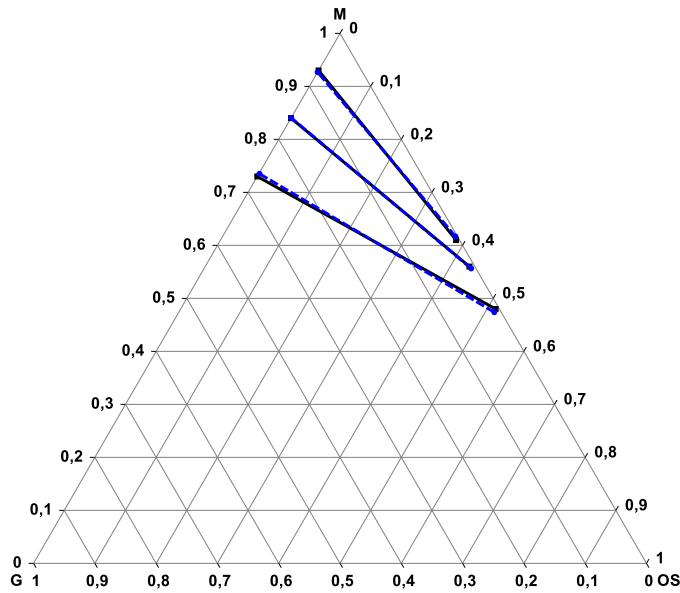
**Figura B8** – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/água (A) a 298,2K: (■) experimental (Lee, Lo e Lin, 2010); (-●-) NRTL



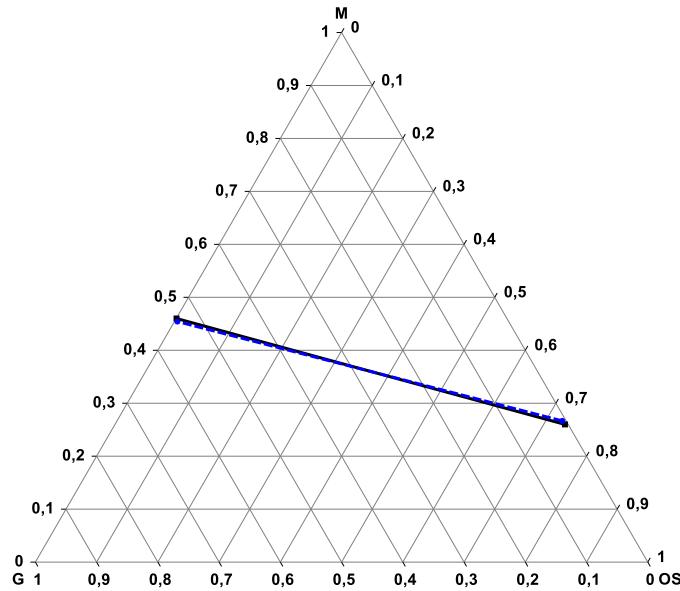
**Figura B9** – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/água (A) a 308,2K: (■) experimental (Lee, Lo e Lin, 2010); (-●-) NRTL



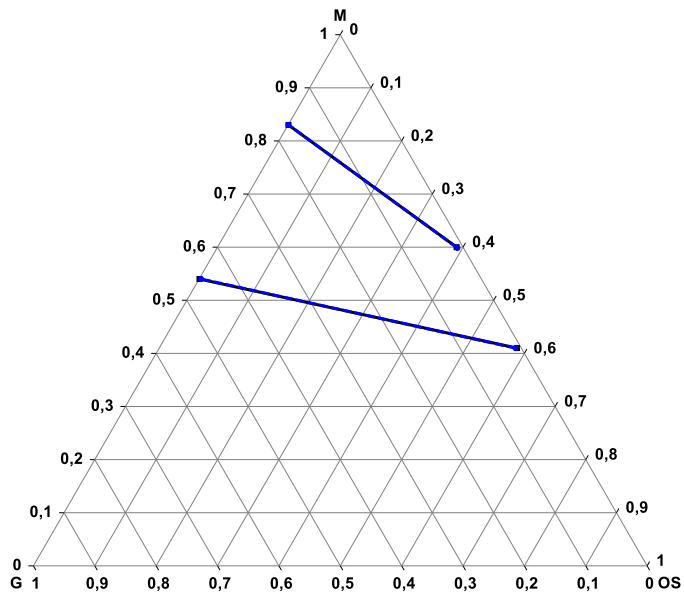
**Figura B10** – Diagrama de fases para o sistema metil oleato (MO)/metanol (M)/água (A) a 318,2K: (■) experimental (Lee, Lo e Lin, 2010); (-●-) NRTL



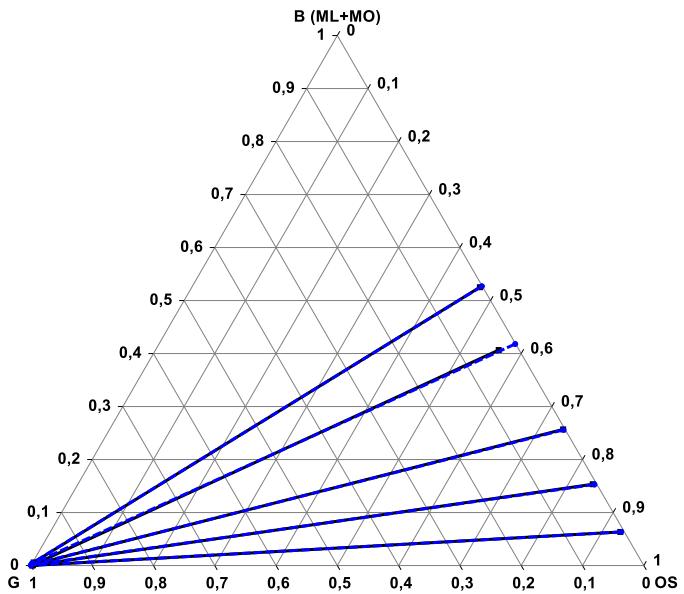
**Figura B11** – Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (OS)/metanol (M)/glicerol (G) a 300,15K: (■) experimental (Casas *et al.*, 2014); (-●-) NRTL



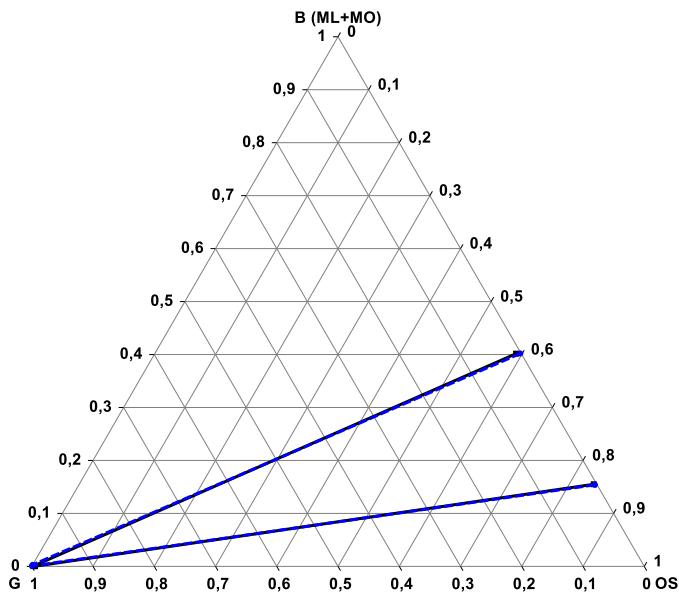
**Figura B12** – Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (OS)/metanol (M)/glicerol (G) a 319,35K: (■) experimental (Casas *et al.*, 2014); (-●-) NRTL



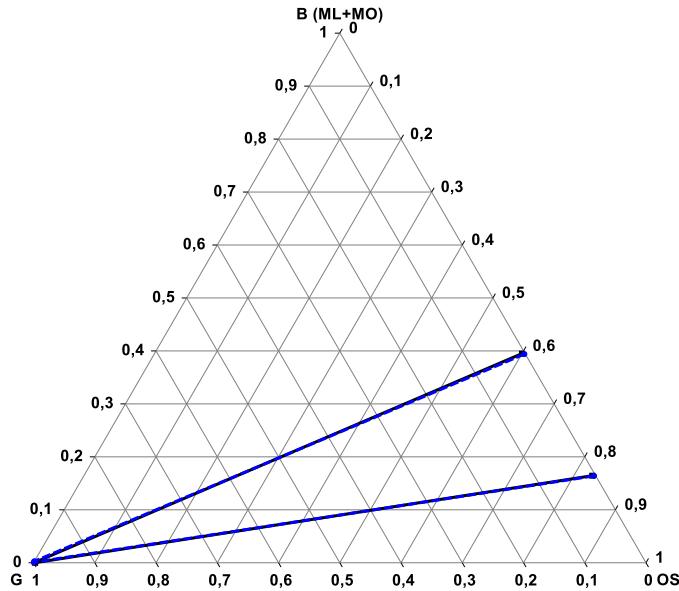
**Figura B13** – Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (OS)/metanol (M)/glicerol (G) a 341,85K: (■) experimental (Casas *et al.*, 2014); (-●-) NRTL



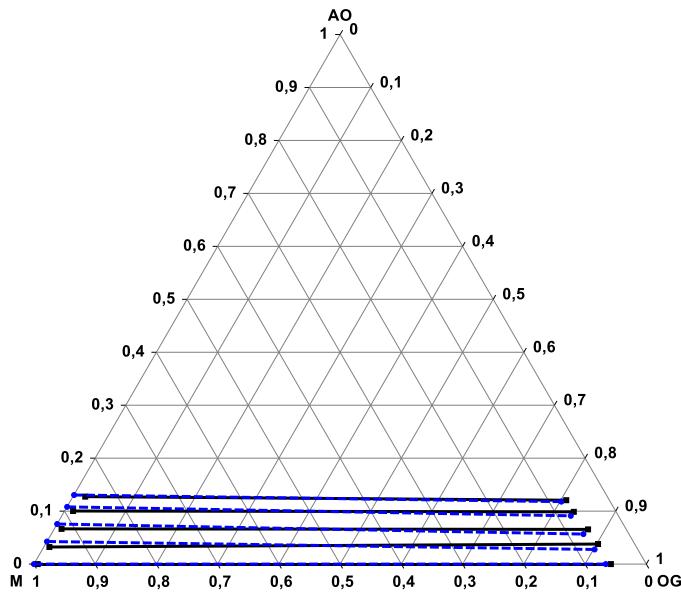
**Figura B14** – Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (OS)/biodiesel de soja (BS)/glicerol (G) a 299,15K: (■) experimental (Casas *et al.*, 2014); (-●-) NRTL



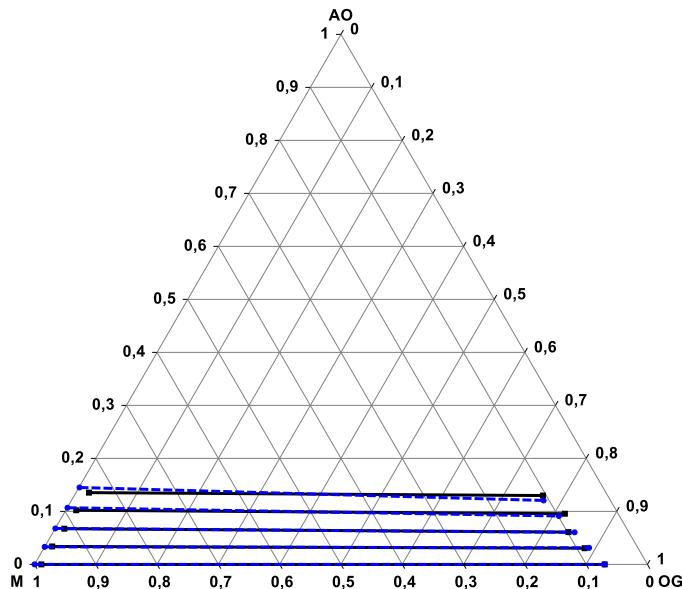
**Figura B15** – Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (OS)/biodiesel de soja (BS)/glicerol (G) a 319,35K: (■) experimental (Casas *et al.*, 2014); (-●-) NRTL



**Figura B16** – Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (OS)/biodiesel de soja (B)/glicerol (G) a 341,85K: (■) experimental (Casas *et al.*, 2014); (-●-) NRTL



**Figura B17** – Diagrama de fases para o sistema óleo de girassol (OG)/ácido oleico (AO)/metanol (M) a 303,15K: (■) experimental (Mohsen-Nia e Khodayari, 2008); (-●-) NRTL



**Figura B18** – Diagrama de fases para o sistema óleo de girassol (OG)/ácido oleico (AO)/metanol (M) a 313,15K: (■) experimental (Mohsen-Nia e Khodayari, 2008); (-●-) NRTL

**Apêndice C** – Desvios médios quadráticos da comparação entre os valores experimentais e calculados pelo modelo NRTL

**Tabela C1** – Desvios médios quadráticos das composições das fases

Sistema	$\Delta w$ (%)	Sistema	$\Delta w$ (%)
MO/M/G a 313K	0,67	MO/M/A a 318,2K	0,18
MO/M/G a 333K	0,67	OS/M/G a 300,15K	0,37
MO/M/G a 353K	0,54	OS/M/G a 319,35K	0,51
MO/M/G a 373K	0,27	OS/M/G a 341,85K	0,17
MO/M/G a 393K	0,44	OS/(ML+MO)/G a 299,15K	0,62
ML/M/G a 308,2K	0,55	OS/(ML+MO)/G a 319,35K	0,28
ML/M/G a 318,2K	0,59	OS/(ML+MO)/G a 341,85K	0,18
MO/M/A a 298,2K	0,21	OG/AO/M a 303,15K	0,88
MO/M/A a 308,2K	0,22	OG/AO/M a 313,15K	0,95