



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**Modelagem e simulação de uma planta de destilação reativa para a
produção de biodiesel**

Autor: Carlos Mario García Santander
Orientador: Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Julho 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE
UNICAMP

Sa59m Santander, Carlos Mario García
Modelagem e simulação de uma planta de destilação reativa para a produção de biodiesel / Carlos Mario García Santander. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Destilação. 2. Biodiesel. 3. Eficiência. 4. Simulação por computador. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Modelling and simulation of a reactive distillation plant for biodiesel production

Palavras-chave em Inglês: Reactive distillation, Biodiesel, Efficiency, Computer simulation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

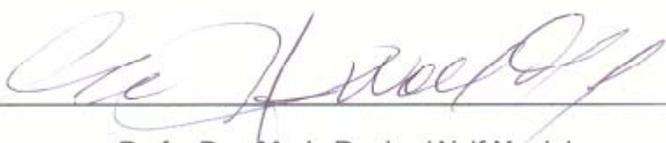
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Galo Carrillo Le Roux, César Benedito Batistella

Data da defesa: 28/07/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

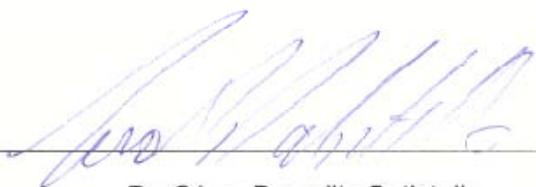
Dissertação de mestrado defendida por Carlos Mario Garcia Santander e aprovada em 28 de Julho de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel



Prof. Dr. Galo Carrillo Le Roux



Dr. César Benedito Batistella

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Regina Wolf Maciel', is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive.

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Orientador

Agradecimentos

Á Deus, pela bolsa e tudo quanto tem feito na minha vida.

Á os meus pais Ramiro e Yolanda, meus irmãos Sergio e Jimena, e minha amada Sandra Marcela Gómez Rueda, por terem dado apoio suficiente para a culminação desta etapa da minha vida.

Á todos os meus colegas na UNICAMP pelos bons momentos e os momentos ruins!

Á o Marciaaaaaaaaaa pela sincera amizade, por todo quanto fez por mim e por minha namorada, por ser um cara legal demais, a minha total gratidão.

Á H2, por todos os favores, os “campeonatos mundiales del universo”, os churrascos, as festas..

Ao laboratório LCPP (Laboratório de Caracterização de Produtos e Processos) pelo empréstimo de equipamentos. A Celso Luiz de Camargo pelo apoio no desenvolvimento experimental da minha tese.

Á João Moreira Neto, pela sua grande ajuda no ajuste de dados.

As duas Dianas pelos meses finais de companhia, pela compreensão, pelos bons momentos e por ter permitido eu morar com elas, toda a minha gratidão

Á Fapesp pelo apoio financeiro e aos professores Rubens Maciel e Maria Regina Wolf Maciel pela oportunidade.

Ao Brasil e seu povo por ter aberto as suas portas para mim e fazer com que eu me sentisse como em casa!

RESUMO

Neste trabalho, foi estudado o processo de destilação reativa para produção de biodiesel usando óleo de mamona e óleo de soja como matérias primas.

Simulações do processo utilizando o simulador comercial Aspen plus[®] em conjunto com técnicas de planejamentos fatoriais permitiram encontrar as condições de operação que irão produzir a maior quantidade de biodiesel.

Inicialmente, foi realizada a caracterização dos óleos vegetais e os biodieseis por meio de compostos representativos das misturas que os compõem no simulador. Para isto, foram realizadas medições experimentais de algumas propriedades dos compostos em estudo. As simulações foram efetuadas utilizando o modelo termodinâmico NRTL com os parâmetros de interação faltantes na base de dados do simulador estimados pelo método UNIFAC. O modelo cinético empregado no caso da mamona foi o publicado por de Lima da Silva (2008). Dado que na literatura não se encontram reportados parâmetros cinéticos da transesterificação do óleo de soja com etanol, neste trabalho, esses parâmetros foram determinados e utilizados nas simulações.

Para o sistema de produção de biodiesel de mamona, inicialmente foi desenvolvido um planejamento fatorial 2^4 com o objetivo de analisar o efeito das variáveis: vazão de alimentação de óleo (vo), relação molar álcool: óleo (rm), razão de refluxo (rf) e relação molar entre o destilado/alimentação com base no etanol (d:f) sobre o rendimento do processo e ao mesmo tempo obter um modelo que representasse de forma adequada o comportamento do sistema. Em seguida, foi utilizada a metodologia da máxima inclinação para determinar de forma rápida e simples a região que irá maximizar a produção de biodiesel. Finalmente, com base nos resultados obtidos no item anterior, foi desenvolvido um novo planejamento 2^4 para encontrar a melhor combinação das variáveis que permita

se obter a maior produção de biodiesel. Estudos de sensibilidade foram realizados para suportar os resultados obtidos dos planejamentos.

Para o estudo do sistema de produção envolvendo óleo de soja, seguiu-se a mesma metodologia exposta para o óleo de mamona, com a diferença de que os planejamentos foram 2³.

Os resultados obtidos com os dois óleos, mostram que é possível obter altos rendimentos no processo utilizando uma baixa relação molar etanol:óleo e uma planta mais compacta.

Adicionalmente, foram introduzidos nas simulações valores de eficiência por estágio e por componente calculados usando a equação de Barros e Wolf, verificando que a eficiência não tem efeito representativo no desempenho do processo.

Foi realizada também a simulação de uma coluna de destilação com recheio para produção de biodiesel. As condições de operação da simulação foram tomadas de um estudo experimental realizado pelo grupo de pesquisa em biodiesel do laboratório LDPS (Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação), o qual se encontra reportado nesta dissertação.

Palavras chaves: Destilação reativa, Biodiesel, Eficiência, Aspen plus, intensificação de processo

ABSTRACT

In this work, the reactive distillation process for biodiesel production using castor oil and soybean oil as feedstocks is presented.

Process simulations using the commercial simulator *Aspen plus*[®] in conjunction with factorial design techniques were used for finding the process operating conditions that will produce the largest amount of biodiesel.

For the simulations, firstly, the characterization of vegetable oils and biodiesels by means of representative compounds was performed into the simulator. It was necessary, for a successful characterization, to carry out experimental measurements of some properties of these compounds. The simulations were performed using the NRTL thermodynamic model. The interaction parameters missing in the simulator data base were estimated by UNIFAC method. The kinetic model employed in castor oil study was published by de Lima da Silva. Because kinetic data for soybean oil transesterification with ethanol are not reported in the open literature, these parameters were determined and used in the simulations.

In the study of the castor oil biodiesel production system, initially a 2^4 factorial design was done in order to analyze the effect of the variables: feed flow rate of oil (vo), molar ratio alcohol: oil (rm), reflux ratio (rf) and molar ratio between the distillate / feed based on ethanol (d: f) in the process yield and simultaneously to obtain a model that adequately represents the behavior of the system. Following this, it was used the method of the path of *steepest ascent* to determine quickly and simply the region that will maximize the production of biodiesel. Finally, based on results obtained in the previous section, it was developed a new factorial design 2^4 to find the best combination of variables, which would provide the largest biodiesel production. Sensitivity studies were performed to support the factorial design results. In the study of the system involving soybean oil, was followed the

same methodology described for the castor oil, with the difference that the factorial designs were all 2^3 .

The results obtained with the two oils show that it is possible to obtain high yields in the process using a low molar ratio ethanol: oil and a more compact plant.

Additionally, it was introduced in the simulations, stage efficiency values and component efficiency values calculated using the Barros & Wolf equation. It was concluded that efficiency has no effect on the performance of the reactive distillation process for biodiesel production.

Finally, it was performed a simulation of a reactive packed distillation column for biodiesel production. The operating conditions of the simulation were taken from an experimental study conducted by the research group in biodiesel lab LDPS, which is reported in this dissertation.

Key words: Reactive distillation, Biodiesel, Efficiency, Aspen plus, Process intensification

SUMÁRIO

RESUMO.....	iv
ABSTRACT	vi
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
NOMENCLATURA	xix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo geral	3
1.1.1 Objetivos específicos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Uso de óleos vegetais como combustíveis	4
2.1.1 Mistura com combustíveis fósseis	5
2.1.2 Pirólise.....	5
2.1.3 Microemulsões.....	6
2.1.4 Transesterificação	6
2.2 Etanol	7
2.3 Metanol	9
2.4 Uso de etanol e metanol na produção de biodiesel	10
2.5 Biodiesel.....	12
2.5.1 Surgimento do biodiesel no mundo e no Brasil	13
2.5.2 Vantagens do uso do biodiesel.....	21
2.5.3 Matérias primas para a produção de biodiesel	24
2.5.4 Produção de biodiesel	26
2.6 Destilação Reativa	43
2.6.1 Vantagens e restrições na aplicação da destilação reativa	48
2.6.2 Modelagem e simulação do processo de destilação reativa.....	52
3. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	60
3.1 Destilação reativa- experimental	60
3.1.1 Materiais e métodos	60
3.1.2 Equipamento	60

3.1.3	Condições experimentais e procedimentos	61
3.1.4	Métodos de análise.....	63
3.2	Cinética de transesterificação do óleo de soja utilizando etanol	65
3.3	Simulação do processo	68
3.3.1	Medição do ponto normal de ebulição de triacilgliceróis e ésteres	70
3.3.2	Medição da capacidade calorífica em fase líquida de triacilgliceróis e ésteres.	72
3.3.3	Determinação da variação da densidade e a viscosidade de triacilgliceróis e ésteres com a temperatura.....	73
3.3.4	Caracterização dos compostos no simulador e escolha do modelo termodinâmico.....	75
3.3.5	Metodologia para a simulação do processo	75
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1	Destilação reativa- experimental	80
4.1.1	Primeiro planejamento fatorial	81
4.1.2	Segundo planejamento fatorial	82
4.2	Obtenção de dados cinéticos	86
4.3	Estimação de propriedades.....	90
4.4	Medições experimentais de propriedades e predição de viscosidades usando correlações da literatura.....	94
4.4.1	Medição do ponto normal de ebulição de Triacilgliceróis e ésteres	94
4.4.2	Medição da capacidade calorífica em fase líquida de triacilgliceróis e ésteres	96
4.4.3	Determinação da variação da densidade e a viscosidade de triacilgliceróis e ésteres com a temperatura.....	101
4.5	Caracterização dos compostos no simulador.....	109
4.6	Simulação do processo	112
4.6.1	Sistema de produção de biodiesel envolvendo óleo de mamona	113
4.6.2	Sistema de produção de biodiesel envolvendo óleo de soja	135
4.7	Simulação da coluna de recheio	155
5.	Conclusões	161

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	163
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	164
ANEXO A – Resultados estimação de propriedades	173
ANEXO B – Resultados medição experimental da variação da viscosidade e a densidade com a temperatura.....	176

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas do etanol.....	8
Tabela 2. Propriedades físicas do metanol	10
Tabela 3. Primeiro planejamento fatorial – RD experimental.....	81
Tabela 4. Segundo planejamento fatorial – RD experimental.....	82
Tabela 5. Análise tabela ANOVA para o modelo quadrático.....	84
Tabela 6. Concentrações molares de Triacilgliceróis (Tg), diacilgliceróis (Dg), monoacilgliceróis (Mg), ésteres etílicos (Ee), glicerina (Gl) e álcool (Aa) para diferentes tempos de reação a 40°C.	86
Tabela 7. Concentrações molares de Triacilgliceróis (Tg), diacilgliceróis (Dg), monoacilgliceróis (Mg), ésteres etílicos (Ee), glicerina (Gl) e álcool (Aa) para diferentes tempos de reação 55°C.	86
Tabela 8. Concentrações molares de Triacilgliceróis (Tg), diacilgliceróis (Dg), monoacilgliceróis (Mg), ésteres etílicos (Ee), glicerina (Gl) e álcool (Aa) para diferentes tempos de reação 70°C.	87
Tabela 9. Constantes cinéticas (l/mol*min) transesterificação do óleo de soja com etanol	87
Tabela 10. Energia de ativação e fator pré-exponencial das constantes de velocidade da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol	90
Tabela 11. Resultados da estimativa do ponto normal de ebulição (°C).....	92
Tabela 12. Resultados da estimativa da viscosidade Triricinoleína (Cp).....	92
Tabela 13. Resultados da estimativa da densidade Triricinoleína (Kg/m ³).....	92
Tabela 14. Resultados da estimativa viscosidade Etil linoleato (Cp).....	93
Tabela 15. Resultados da estimativa densidade Etil linoleato (Kg/m ³).....	93
Tabela 16. Resultados pontos normais de ebulição por TGA.....	95
Tabela 17. Resultados Capacidade calorífica etil ricinoleato.....	97
Tabela 18. Resultados Capacidade calorífica Triricinoleína.....	98
Tabela 19. Resultados Capacidade calorífica etil linoleato	99
Tabela 20. Resultados Capacidade calorífica Trilinoleína.....	100

Tabela 21. Resultados Viscosidade e densidade Etil ricinoleato.....	102
Tabela 22. Resultados Viscosidade e densidade Triricinoleína.....	103
Tabela 23. Resultados Densidade Etil linoleato	104
Tabela 24. Resultados Viscosidade Trilinoleína.....	105
Tabela 25. Resultados Viscosidade Etil linoleato.....	106
Tabela 26. Resultados da mediação experimental de propriedades para o Etil ricinoleato.....	107
Tabela 27. Resultados da mediação experimental de propriedades para o Etil linoleato	107
Tabela 28. Resultados da mediação experimental de propriedades para a Triricinoleína	108
Tabela 29. Resultados da mediação experimental de propriedades para a Trilinoleína.....	108
Tabela 30. Matriz e resultados do planejamento fatorial 1	113
Tabela 31. ANOVA para o modelo linear que descreve os resultados obtidos no planejamento fatorial 1.....	115
Tabela 32. Resultados obtidos usando a metodologia da máxima inclinação	117
Tabela 33. Matriz e resultados planejamento fatorial 2.....	117
Tabela 34. Condições das correntes de processo do ensaio 14 planejamento fatorial 2.....	119
Tabela 35. Fração molar das correntes de processo do ensaio 14 planejamento fatorial 2.....	119
Tabela 36. Comparação entre resultados obtidos usando relação molar etanol: óleo 13-1 e 7-1	130
Tabela 37. Comparação dos resultados obtidos com e sem a introdução da eficiência de Barros e Wolf.....	134
Tabela 38. Matriz e resultados do planejamento fatorial 1 (soja)	135
Tabela 39. ANOVA para o modelo linear que descreve os resultados obtidos no planejamento fatorial 1(soja).....	136
Tabela 40. Resultados obtidos usando a metodologia da máxima inclinação (soja)	138

Tabela 41. Matriz e resultados planejamento fatorial 2 (soja).....	138
Tabela 42. Condições das correntes de processo do ensaio 6 planejamento fatorial 2 (soja).....	140
Tabela 43. Fração molar das correntes de processo do ensaio 14 planejamento fatorial 2 (soja).....	140
Tabela 44. Comparação entre resultados obtidos usando relação molar etanol:óleo 6:1 e 4,5:1	151
Tabela 45. Comparação entre os resultados obtidos nas simulações com e sem a introdução de eficiência (soja).....	155
Tabela 46. Condições das correntes de processo usando uma coluna de recheio	156
Tabela 47. Fração molar das correntes de processo usando uma coluna de recheio	156
Tabela 48. <i>Hold up</i> calculado para o recheio.....	159

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Produção mundial de Biodiesel 1991-2007 [22].	20
Figura 2. Reação de transesterificação.	27
Figura 3. Esquemas de processamento para a reação $A + B \leftrightarrow C + D$ onde C e D são os produtos desejados, (a) Configuração típica de um processo convencional. (b) Configuração intensificada por meio da destilação reativa.[72].	45
Figura 4. Publicações e patentes que incluem os termos reactive distillation, catalytic distillation, catalytic reactive distillation, reactive rectification, reactive separation, reactive packing, reaction column e reacting distillation entre 1970 e 2007 [77].	47
Figura 5. Esquemas de processamento para a reação $\text{MeOH} + \text{AcOH} \leftrightarrow \text{MeOAc} + \text{H}_2\text{O}$. (a) Configuração do processo convencional. (b) Configuração intensificada por meio da destilação reativa [72].	47
Figura 6. Representação esquemática de um estágio de equilíbrio.	54
Figura 7. Representação esquemática de coluna multiestágios.	54
Figura 8. Flowsheet sistema de destilação reativa experimental	61
Figura 9. Procedimento experimental para obtenção de dados cinéticos da transesterificação do óleo de soja com etanol.	67
Figura 10. Exemplo de um diagrama típico TGA para o metil laureato, mostrando o uso das linhas tangentes para localizar o <i>onset</i> da temperatura.	71
Figura 11. Calorímetro diferencial de varredura (DSC) instalado no LOPCA/FEQ/UNICAMP	72
Figura 12. Fluxograma de simulação do processo de destilação reativa para produção de biodiesel	76
Figura 13. Efeitos da concentração de catalisador e a relação molar etanol:óleo de soja.	81
Figura 14. Efeitos da concentração de catalisador e a relação molar etanol:óleo de soja.	83

Figura 15. Comparação entre resultados experimentais e os valores preditos por o modelo codificado	84
Figura 16. Superfície de resposta do planejamento fatorial 2	85
Figura 17. Concentrações (mol/l) a 40°C ajustadas pelo modelo cinético	88
Figura 18. Concentrações (mol/l) a 55°C ajustadas pelo modelo cinético	88
Figura 19. Concentrações (mol/l) a 70°C ajustadas pelo modelo cinético	89
Figura 20. Dependência das constantes cinéticas com a temperatura	89
Figura 21. Capacidade calorífica experimental etil ricinoleato.....	97
Figura 22. Capacidade calorífica experimental Triricinoleína	98
Figura 23. Capacidade calorífica experimental etil linoleato	99
Figura 24. Capacidade calorífica experimental Trilinoleína	100
Figura 25. Viscosidade dinâmica Etil ricinoleato	101
Figura 26. Viscosidade cinemática Etil ricinoleato.....	101
Figura 27. Densidade Etil ricinoleato Vs Temperatura	102
Figura 28. Viscosidade dinâmica Triricinoleína Vs Temperatura.....	103
Figura 29. Viscosidade cinemática Triricinoleína Vs Temperatura.....	103
Figura 30. Densidade Triricinoleína Vs Temperatura	103
Figura 31. Densidade experimental Etil linoleato	104
Figura 32. Viscosidade dinâmica Trilinoleína	105
Figura 33. Viscosidade dinâmica Etil linoleato	106
Figura 34. Densidade experimental Vs Densidade calculada	109
Figura 35. Viscosidade experimental Vs Viscosidade calculada.....	109
Figura 36. Capacidade calorífica experimental Vs capacidade calorífica calculada	109
Figura 37. Densidade experimental Vs Densidade calculada	110
Figura 38. Viscosidade experimental Vs Viscosidade calculada.....	110
Figura 39. Capacidade calorífica experimental Vs capacidade calorífica calculada	110
Figura 40. Viscosidade experimental Vs Viscosidade calculada.....	111
Figura 41. Densidade experimental Vs Densidade calculada.....	111

Figura 42. Capacidade calorífica experimental Vs Capacidade calorífica calculada	111
Figura 43. Viscosidade experimental Vs Viscosidade calculada	112
Figura 44. Capacidade calorífica experimental Vs Capacidade calorífica calculada.....	112
Figura 45. <i>Flowsheet</i> de simulação utilizado nos planejamentos fatoriais.....	119
Figura 46. Perfil de temperatura.....	120
Figura 47. Perfil de pressão.....	120
Figura 48. Perfil de geração e consumo de compostos	120
Figura 49. Perfil de composição molar (fase líquida).....	120
Figura 50. Fração massa de etanol no fundo da coluna Vs d:f	123
Figura 51. Energia do condensador Vs d:f.....	123
Figura 52. Rendimento Vs d:f.....	123
Figura 53. Energia do refeedor Vs d:f.....	123
Figura 54. Dependência de d:f com r_m e r_f ($r_m = 7$).....	124
Figura 55. Dependência de d:f com r_m e r_f ($r_m = 13$).....	124
Figura 56. Rendimento Vs P. de alimentação.....	125
Figura 57. Energia do refeedor Vs P. de alimentação.....	125
Figura 58. E. do condensador Vs P. de alimentação.....	125
Figura 59. Fração molar de etanol no topo Vs P. de alimentação.....	125
Figura 60. Fração molar de biodiesel no fundo Vs P. de alimentação	125
Figura 61. Rendimento Vs número de estágios da coluna reativa	127
Figura 62. Variação do rendimento Vs fluxo de óleo.....	128
Figura 63. Rendimento Vs razão de refluxo	129
Figura 64. Energia do refeedor Vs razão de refluxo.....	129
Figura 65. Rendimento Vs Razão de refluxo ($r_m=7:1$)	130
Figura 66. Energia do refeedor Vs Razão de refluxo ($r_m=7:1$).....	130
Figura 67. Fluxo de glicerol na fase pesada Vs T de alimentação ao decantador	132
Figura 68. Energia do cooler Vs T de alimentação ao decantador.....	132
Figura 69. Eficiência de Barros e Wolf por estágio.....	133

Figura 70. Comparação entre os moles produzidos de biodiesel com e sem a introdução de eficiência.....	133
Figura 71. <i>Flowsheet</i> de simulação utilizado nos planejamentos fatoriais (soja)	140
Figura 72. Perfil de temperatura.....	141
Figura 73. Perfil de pressão.....	141
Figura 74. Perfil de geração e consumo de compostos	141
Figura 75. Perfil de composição molar Fase Líquida (soja).....	141
Figura 76. Fração mássica de etanol no fundo da coluna Vs d:f (soja).....	144
Figura 77. Energia do condensador no fundo da coluna Vs d:f (soja).....	144
Figura 78. Rendimento Vs d:f (soja).....	144
Figura 79. Energia do refeedor Vs d:f (soja).....	144
Figura 80. Dependência de d:f com r_m e r_f ($r_m = 4,5$)(soja)	145
Figura 81. Dependência de d:f com r_m e r_f ($r_m = 6$)(soja).....	145
Figura 82. Rendimento Vs posição posição de alimentação (soja).....	146
Figura 83. Energia do refeedor Vs posição posição de alimentação (soja).....	146
Figura 84. Energia do condensador Vs posição posição de alimentação (soja) .	146
Figura 85. Fração molar de etanol no fundo Vs posição de alimentação (soja)..	146
Figura 86. Fração molar de biodiesel no fundo Vs posição de alimentação (soja)	146
Figura 87. Rendimento Vs número de estágios da coluna reativa (soja)	148
Figura 88. Variação do rendimento Vs fluxo de óleo (soja).....	149
Figura 89. Rendimento Vs razão de refluxo (soja)	150
Figura 90. Energia do refeedor Vs razão de refluxo (soja).....	150
Figura 91. Rendimento Vs razão de refluxo ($r_m = 4,5:1$) (soja).....	151
Figura 92. Energia do refeedor Vs razão de refluxo ($r_m = 4,5:1$) (soja).....	151
Figura 93. Fluxo de glicerol na fase pesada Vs T de alimentação ao decantador (soja)	153
Figura 94. Energia do cooler Vs T de alimentação ao decantador (soja).....	153
Figura 95. Eficiência de Barros e Wolf por Componente.....	154

Figura 96. Comparação entre as moles produzidas de biodiesel com e sem a introdução.....	154
Figura 97. <i>Flowsheet</i> de simulação produção de biodiesel usando uma coluna de recheio	156
Figura 98. Perfil de temperatura (recheio).....	157
Figura 99. Perfil de pressão (recheio).....	157
Figura 100. Perfil de composição (fase líquida) (recheio)	158
Figura 101. Perfil de geração e consumo de compostos (recheio).....	158

NOMENCLATURA

a	Atividade
d:f	relação molar entre o destilado/alimentação com base no etanol
f	Vazão do componente na alimentação (kmol/s)
h	Entalpia molar da fase vapor (J/kmol)
l	Vazão de líquido (kmol/s)
r	Taxa de reação (kmol/s)
rf	Razão de refluxo
rm	Relação molar álcool: óleo
t	Tempo
v	Vazão do componente na fase vapor (kmol/s)
vo	Vazão de alimentação de óleo
A	Área
Cp	Capacidade calorífica
DG	Diacilgliceróis
E	Conversão
EE	Ésteres
GL	Glicerol
H	Entalpia molar da fase líquida (J/kmol)
K^P	Constante de equilíbrio de fases
K^R	Constante de equilíbrio da reação
MG	Monoacilgliceróis
P	Pressão
Q	Fluxo de energia J/s
R_j^L	Razão total da taxa de reação na fase líquida que sai do estágio j e alimenta o estágio abaixo
R_j^V	Razão total da taxa de reação na fase vapor que sai do estágio j e alimenta o estágio acima

S	Vazão de retirada lateral (kmol/s)
T_j	Temperatura do estágio j (K)
T	Temperatura
TG	Triacilgliceróis
P_j	Pressão do estágio (kPa)
ξ	Extensão da reação de equilíbrio

Subscritos

i	Índice do componente
j	Índice do estágio
k	Índice de reações

Abreviaturas

ASTM	American Society for Testing and Materials
ANP	Agencia Nacional do Petroleo, Gas Natural e Biocombustiveis
DR	Destilação reativa
Med	Medição
NBP	Ponto normal de ebulição
PI	Intensificação de processos

1. INTRODUÇÃO

Através da história, o desenvolvimento da indústria química foi sinônimo de melhoria na qualidade da vida humana. Durante os dois últimos séculos, o núcleo do dito desenvolvimento foi a existência de grandes quantidades de matéria prima de origem fóssil para produção de energia e o baixo preço da mesma no mercado. No entanto, hoje em dia, o panorama energético é diferente. A diminuição de fontes de energias não renováveis e o crescimento acelerado da demanda energética por parte dos países em desenvolvimento provocam que a era de produção de energia a baixo custo chegue ao seu fim. Adicionalmente, preocupações ambientais originadas por mudanças climáticas devido ao efeito estufa têm que ser levadas em conta. Estes fatos conduzem a indústria química ao desafio de produzir quantidades competitivas de produtos de alta qualidade com baixo consumo energético e impacto ambiental.

Neste contexto, a proposta de processos baseados em estratégias de intensificação e a procura por combustíveis alternativos ambientalmente corretos são necessárias. A intensificação de processos (PI) define-se como o desenvolvimento de técnicas e mecanismos inovadores que, comparados com os utilizados comumente, espera-se provoquem melhoras intensas nos processos industriais diminuindo substancialmente a relação entre o tamanho dos equipamentos e a capacidade de produção (TE/CP), o consumo de energia e a produção de resíduos, tendo como resultado tecnologias sustentáveis mais limpas e economicamente atraentes.

O processo de destilação reativa (RD) é considerado como um dos exemplos mais extraordinários de PI. Este é definido como o processo de separação onde a destilação fracionada é acompanhada por reações químicas, em alguns ou em todos os estágios de uma coluna de destilação. Quando comparada com os processos convencionais, a aplicação da destilação reativa em um processo de produção pode suscitar importantes vantagens econômicas e

ambientais, entre as quais se encontram: a simplificação da operação de uma planta, a diminuição do consumo de energia, a redução das emissões gasosas e do requerimento de terras e o aumento da produtividade.

Uma alternativa promissora para dar um respiro às preocupações ambientais e à dependência dos combustíveis de origem fóssil que atualmente experimenta a humanidade é o biodiesel.

O biodiesel pode ser definido segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM), como uma mistura de mono-álquil-ésteres de ácidos graxos derivado de lipídios renováveis, tais como óleos vegetais ou gorduras animais para ser usado em motores diesel.

Este é um combustível de queima limpa que oferece grandes vantagens em comparação com os combustíveis de origem fóssil, tais como: a sua origem renovável, a sua baixa toxicidade e a diminuição das emissões ao meio ambiente.

Geralmente, o biodiesel é produzido por meio da reação de transesterificação. Na transesterificação, os triacilgliceróis contidos nos óleos vegetais e gorduras animais reagem com alcoóis alifáticos de cadeia curta obtendo como produto principal uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e como sub-produto o glicerol. Nesta reação, o uso de um excesso de álcool é necessário com o fim de deslocar o equilíbrio químico para o lado dos produtos e atingir, desta maneira, conversões elevadas. Este excesso de álcool deixa o processo contido nas correntes de biodiesel e glicerol, precisando-se recuperá-lo para possibilitar a purificação tanto do biodiesel como do glicerol, além de para reutilizá-lo dentro do processo. O processo de recuperação do álcool é feito por meio de destilação convencional, o qual é um processo que implica alto consumo de energia.

Portanto, com a finalidade de aproveitar as vantagens que oferece a RD e aprimorar o processo convencional, neste trabalho, foi realizada a simulação de uma planta de destilação reativa para produção de biodiesel usando o simulador comercial *Aspen Plus*[®] com incorporação de modelos cinéticos e equações de eficiência com o objetivo de se encontrar as melhores condições para obter a maior produção de biodiesel possível.

1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é por meio de estudos de simulação obter as condições de operação de uma planta de destilação reativa em escala de bancada, que permitirão produzir a maior quantidade de biodiesel possível.

1.1.1 Objetivos específicos

- Caracterizar os componentes do sistema de estudo no simulador *Aspen plus*[®] utilizando as correlações incorporadas neste software para estimativa de propriedades, ou por meio da introdução de dados de propriedades obtidos experimentalmente se for necessário.
- Realizar a modelagem e a simulação de uma planta virtual de produção biodiesel, utilizando destilação reativa, incorporando eficiências de estágios e de componentes, através da correlação de Barros & Wolf
- Analisar o efeito que apresenta cada uma das diferentes variáveis do processo de destilação reativa na produção de biodiesel e no requerimento energético do processo.
- Apoiar o grupo de pesquisa em biodiesel na obtenção de dados experimentais de produção de biodiesel numa planta de destilação reativa em escala de bancada
- Validar a simulação da planta virtual com dados experimentais obtidos no Laboratório LDPS/UNICAMP, pelo grupo de pesquisa em Biodiesel.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Uso de óleos vegetais como combustíveis

Há um século, Rudolph Diesel introduziu ao mercado o popular motor diesel. Desde então, uma grande quantidade de pesquisas tem sido propostas com o fim de achar um combustível apropriado e um *design* otimizado para o motor. Por muitos anos, a grande quantidade de destilado intermediário do petróleo a baixo preço no mercado proporcionou escasso estímulo para avaliar o desempenho destes motores com combustíveis alternativos e renováveis. No entanto, há algumas décadas, o interesse por este tipo de combustível teve uma virada devido ao incremento no preço do petróleo, esgotamento de fontes do mesmo e considerações ambientais. Foram estes fatos os que incentivaram a formulação de um grande número de propostas relativas à disponibilidade e viabilidade de um combustível ambientalmente convincente, devolvendo aos óleos vegetais e às gorduras animais o protagonismo perdido no começo do século XX.

Ainda que muitas investigações tenham concluído que os óleos vegetais e seus derivados são combustíveis promissores, o emprego destes compostos ao natural pode originar inúmeros problemas no motor por causa da sua alta viscosidade (aproximadamente 10 vezes maior do que a viscosidade do diesel) [1].

Em vista do fato anterior, quatro métodos têm sido estudados com o objetivo de melhorar as propriedades dos óleos vegetais e viabilizar seu uso como combustível. A seguir, uma breve descrição de cada método é apresentada.

2.1.1 Mistura com combustíveis fósseis

Este método consiste em misturar óleos vegetais e combustíveis derivados de petróleo em diferentes proporções. Na literatura, reportam-se vários ensaios que mostram que misturas deste tipo podem ser empregadas nos motores proporcionando bom desempenho em curto prazo, no entanto, depois de um longo tempo de operação, problemas de contaminação do óleo lubrificante (a viscosidade aumenta devido à polimerização dos óleos vegetais) e de combustão incompleta são apresentados. Esta última provoca depósitos de carbono no motor e é causada pela formação de goma no óleo. Esta goma é produzida pela oxidação durante armazenamento ou pela polimerização térmica a elevadas condições de temperatura e pressão de combustão.

Por causa destes inconvenientes, o uso direto de óleos vegetais e/ou o emprego de misturas de óleos vegetais/combustíveis de origem fóssil geralmente são considerados não satisfatórias para o uso em motores [2].

2.1.2 Pirólise

A pirólise define-se como o processo de decomposição térmica de uma substância orgânica. Esta decomposição se produz através de reações complexas onde ocorre o rompimento de ligações químicas devido ao aquecimento em ausência de oxigênio. A maior desvantagem deste método é o alto custo dos equipamentos envolvidos no processo. Adicionalmente, os produtos obtidos das reações são quimicamente parecidos à gasolina e ao diesel derivados de combustíveis de origem fóssil, o que diminui o benefício ambiental que se está procurando [2].

2.1.3 Microemulsões

Uma microemulsão é definida como um sistema que consiste de um líquido disperso em outro líquido imiscível com ou sem presença de um agente emulsificante. Na prática, diversos ensaios têm sido realizados com o fim de avaliar o desempenho dos motores, uma vez que microemulsões compostas por diesel, óleos vegetais e alcoóis de cadeia curta em diferentes proporções foram empregados como combustíveis. Os resultados desses ensaios mostram que o desempenho de diferentes microemulsões iônicas e não iônicas num curto período de tempo apresentaram um comportamento similar ao do combustível diesel. No entanto, depois de extensos períodos de operação, grandes depósitos de carvão no motor, combustão incompleta e incremento na viscosidade dos óleos lubrificantes foram reportados. Apesar de que nos testes não se observou deteriorização significativa no desempenho das microemulsões, considera-se que a aplicação deste método não faz completamente viável o emprego dos óleos vegetais como combustíveis para motores [2].

2.1.4 Transesterificação

Este processo também denominado alcoólise é a reação dos triacilgliceróis provenientes dos óleos vegetais e/ou gorduras animais com um álcool para formar uma mistura de ésteres de ácidos graxos e o glicerol. O éster formado é o biodiesel propriamente dito e o glicerol é o subproduto da reação. Com a finalidade de melhorar a velocidade de reação, usualmente este processo ocorre em presença de um catalisador o qual pode ser básico, ácido ou enzimático. Este processo tem a capacidade de diminuir a viscosidade do óleo vegetal até um valor próximo ao de combustível diesel mantendo constante o seu poder calorífico e o índice de cetano. O processo de transesterificação é considerado como o método mais eficaz e prático na hora de melhorar as propriedades dos óleos vegetais. Desta forma, por meio da reação de transesterificação, é possível viabilizar o uso dos óleos vegetais como combustíveis nos motores convencionais [1, 2].

2.2 Etanol

O álcool etílico ou etanol é um produto químico obtido a partir da fermentação dos açúcares que se encontram em produtos vegetais tais como cereais, beterraba, cana de açúcar ou biomassa. Estes açúcares são produzidos no processo de fotossíntese e estão concentrados na parte fibrosa da planta combinados em forma de sacarose, amido, hemicelulose e celulose.

O etanol é hoje uma das principais fontes de energia no Brasil, a sua indústria movimenta anualmente cerca de 12 bilhões de dólares, emprega diretamente aproximadamente um milhão de trabalhadores, e indiretamente cerca 3,5 milhões, com a maior parte das unidades produtoras e de mercado de trabalho localizadas nos Estados de São Paulo e Paraná. No ano de 2003, a produção de álcool chegou a 14,4 bilhões de litros em todo o país, com o Centro-Sul responsável por 12,9 bilhões de litros desse total, que representa um volume 16,72% acima dos 11,014 bilhões de litros produzidos na safra de 2002 nesta região. Este aumento na produção se deve às novas variedades de matéria-prima, às condições climáticas favoráveis e à melhoria da eficiência industrial das unidades produtoras [3].

Quando o etanol substitui o petróleo, os benefícios ambientais incluem menores emissões de Dióxido de Carbono (CO_2). Ao contrário de outros combustíveis oxigenados, o etanol não é nocivo ao meio ambiente, em caso de ocorrerem derramamentos ou vazamentos. Por possuir estes atributos, o etanol tem um grande futuro como combustível alternativo ou como combustível adicional para mecanismos de combustão interna [3].

A utilização do etanol como combustível passou por várias etapas através dos anos. No começo da indústria automobilística, foi o principal combustível já que o *design* dos motores de ciclo Otto foi projetado em princípio para utilizá-lo, no entanto, com o posterior desenvolvimento da indústria do petróleo, os fabricantes

de motores inclinaram-se pelo emprego deste último como combustível. As crises do mercado do petróleo da década dos anos 70 incentivaram o investimento no desenvolvimento do bioetanol. O primeiro país que assumiu este desafio foi o Brasil que, a partir desse ano, começou a misturar o etanol à gasolina na proporção de 22:78. Em 1979, o Brasil produziu os primeiros automóveis que conseguiram operar com álcool hidratado (95% de etanol e 5% de água). Mais tarde, em 1980, a maior parte dos carros fabricados estava projetada para funcionar exclusivamente com etanol.

Até os anos 80, as principais motivações para a produção de etanol foram possibilitar uma diminuição na dependência das importações de petróleo e minimizar o impacto que as flutuações do mercado ocasionam nos preços. A partir de meados dos anos 80, uniram-se a estas motivações as políticas de melhoras ambientais. Da mesma forma que o biodiesel, a combustão do bioetanol produz o mesmo CO₂ que absorveu a planta durante seu crescimento, sem levar em conta o emitido devido à atividade energética necessária no processo de sua produção; alguns autores dizem que o balanço é zero quanto às emissões de CO₂ [4].

Algumas propriedades físicas do etanol são apresentadas a seguir na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas do etanol

Fórmula molecular	C₂H₆O
Massa molar	46
Ponto normal de ebulição (°C)	79
Densidade relativa	0,8
Solubilidade em água	Miscível
Pressão de vapor (kPa) a 20°C	5,8
Ponto de fulgor (°C)	13°C

2.3 Metanol

O metanol (CH_3OH), também conhecido como álcool metílico, é o primeiro da série dos alcoóis alifáticos e uma das matérias primas mais importantes entre as substâncias químicas. É um líquido polar, de odor característico, incolor, neutro, miscível em água, alcoóis, éteres e outros solventes orgânicos e levemente solúvel em gorduras e óleos. Devido à sua polaridade, ele dissolve muitas substâncias inorgânicas e sais.

Uma alta percentagem do metanol produzido é usada na síntese química dos seguintes compostos: formaldeído, metil-terc-butil-éter (MTBE), ácido acético biodiesel e metilmetacrilato. O metanol também é usado em sistemas de refrigeração, como protetor natural de tubulações de gás contra a formação de hidratos gasosos a baixas temperaturas, agente de absorção e como combustível. É considerado como inflamável de primeira categoria, por isto as condições de armazenamento e transporte devem ser extremas. Está proibido o transporte de álcool metílico sem contar com os recipientes especialmente projetados para este fim. A quantidade máxima de armazenamento de metanol no lugar de trabalho é de 200 litros.

O metanol líquido é completamente absorvido pelo aparelho gastrointestinal e pela pele. Este composto tem uma ação irritante sobre os olhos, pele e mucosas humanas. Se o vapor de metanol encontrar-se nos pulmões em concentrações superiores a 70-80%, acumula-se no corpo na forma de ácido fórmico provocando uma hiperacidez do sangue (envenenamento). A dose letal se encontra entre 30 ml e 100 ml por Kg de peso corporal [5].

Algumas propriedades físicas do metanol se apresentam a seguir na Tabela 2

Tabela 2. Propriedades físicas do metanol

Fórmula molecular	CH₃OH
Massa molar	32,042
Ponto normal de ebulição (°C)	64,7
Densidade relativa	0,792
Solubilidade água	Miscível
Pressão de vapor (kPa) a 20°C	12,79
Punto de fulgor (°C)	11°C

2.4 Uso de etanol e metanol na produção de biodiesel

Atualmente, o uso do etanol como matéria prima para a produção de Biodiesel encontra-se em fase de estudo, no entanto, em diferentes países o emprego de metanol tem preferência devido a que é mais barato e possui maior disponibilidade em comparação com o etanol (bioetanol). Em alguns países até questões religiosas são relevantes.

As principais vantagens que apresenta o uso de etanol para a fabricação de biodiesel são [3, 6]:

- É um composto não tóxico.
- A produção alcooleira no Brasil encontra-se consolidada.
- No Brasil, a sua origem é 100% renovável.
- Apresenta maior miscibilidade com os triacilgliceróis quando comparado com o metanol, melhorando com isto a transferência de massa.
- Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubricidade, quando comparado ao biodiesel metílico.
- Representa um menor risco de incêndio.
- Obtenção de um combustível 100% renovável.

Por outro lado, as desvantagens apresentadas são [7]:

- Dificuldade ao momento de purificar o produto e o co-produto, devido a que os ésteres etílicos possuem maior afinidade do que os metílicos ao glicerol dificultando desta forma a separação.
- É necessário um maior gasto energético em sua recuperação comparado com o Metanol. Isto se deve às emulsões de etanol-óleo formadas depois da transesterificação, as quais dificultam sua separação da mistura de reação.
- Na produção de biodiesel por rota etílica consome-se uma quantidade maior de álcool, quando comprado com a rota metílica.
- As unidades de processo da planta de produção são cerca de quatro vezes maiores em volume quando comparado com a rota metílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade.
- Os custos de produção de biodiesel etílico são maiores comparados com aqueles do biodiesel metílico.

O emprego do metanol na produção de biodiesel apresenta as seguintes vantagens [3]:

- O consumo de metanol no processo de transesterificação é menor quando comparado com o consumo de etanol anidro.
- O preço do metanol é quase a metade do preço do etanol.
- O metanol é mais reativo.
- Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando o metanol é menos da metade do tempo que quando se emprega o etanol.
- Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor e eletricidade na rota metílica é menor do que o consumo na rota etílica.

Por outro lado, o uso de metanol na produção de biodiesel apresenta as seguintes desvantagens [3]:

- Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil.
- É um composto bastante tóxico.
- O metanol é mais volátil do que o etanol (maior risco de incêndio).
- Seu transporte é controlado pela Polícia Federal, por se tratar de matéria prima para extração de drogas.
- A capacidade atual de produção de metanol brasileira só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional.

2.5 Biodiesel

De acordo com a American Society for Testing and Materials (ASTM), o biodiesel pode ser definido como uma mistura de mono-alquil-ésteres de ácidos graxos derivado de lipídios renováveis, tais como óleos vegetais ou gorduras animais para ser usado em motores diesel [8].

Segundo a Lei nº 11.097 de 13 de Janeiro de 2005 da legislação brasileira, o biodiesel define-se como o biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil [9].

Biodiesel é o nome de um combustível alternativo de queima limpa, produzido de recursos domésticos e renováveis o qual pode ser usado em um motor de ignição a compressão (diesel) sem necessidade de fazer onerosas modificações no *design* deste último. Este é um combustível simples de ser usado, biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos.

Os ésteres de ácidos graxos são físico-quimicamente semelhantes ao óleo diesel mineral, por isto, podem ser utilizados em mistura em diferentes proporções com este composto ou como aditivo. Mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração do biodiesel em misturas. É o biodiesel BXX, onde XX é a percentagem em volume do Biodiesel numa mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de Biodiesel, respectivamente.

A experiência de utilização do biodiesel no mercado de combustíveis tem-se dado em quatro níveis de concentração:

- Puro (B100)
- Misturas (B20 – B30)
- Aditivo (B5)
- Aditivo de lubricidade (B2)

O biodiesel de qualidade deve ser produzido seguindo especificações industriais rigorosas; em nível internacional tem-se a ASTM D6751. Nos EUA, o biodiesel foi o primeiro e o único combustível alternativo a obter completa aprovação nos requerimentos dos testes propostos no Clean Air Act de 1990.

Como se trata de uma energia limpa, não poluente, o seu uso num motor diesel convencional resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, numa redução substancial de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados [10].

2.5.1 Surgimento do biodiesel no mundo e no Brasil

A história do biodiesel nasce junto com a criação dos motores diesel no final do século XIX. Em princípio, o motor com maior eficiência termodinâmica

concebido por Rudolf Diesel foi construído para operar com petróleo filtrado, entretanto, alguns ensaios na época evidenciaram que óleos vegetais e gorduras animais podem ser usados como combustível em estes motores sem precisar fazer modificações no seu design e sem comprometer o seu desempenho.

O uso do óleo vegetal no motor diesel foi testado por pedido do governo francês com o objetivo de estimular a auto-suficiência energética nas suas colônias do continente africano e reduzir, assim, os custos relativos às importações de carvão e combustíveis líquidos. O óleo selecionado para os testes foi o de amendoim, cuja cultura era abundante nos países de clima tropical. Como resultado, na exposição de Paris em 1900, a companhia francesa Otto apresentou com sucesso um pequeno motor diesel movido com este óleo vegetal.

Outros experimentos conduzidos por Rudolf Diesel foram realizados em São Petersburgo com locomotivas movidas a óleo de mamona e a óleos animais. Em ambos os casos, os resultados foram muito satisfatórios e os motores apresentaram bons desempenhos [11].

Nos 30 anos seguintes, houve descontinuidade no uso dos óleos vegetais como combustível, fato provocado principalmente pelo baixo custo do óleo diesel de fonte mineral, por alterações políticas no governo francês, incentivador inicial, e por razões técnicas (alta viscosidade dos óleos vegetais) [12].

Em 1937, na Bélgica, surgiu a primeira patente relatando a transesterificação de óleos vegetais a uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos de cadeia longa utilizando ácido sulfúrico como catalisador. O autor foi Charles George Chavanne, que pode ser considerado, então, como o inventor do biodiesel. É por meio deste processo que as altas viscosidades dos óleos vegetais puderam ser diminuídas dando desta maneira solução aos problemas técnicos citados anteriormente. Um ano mais tarde, acontece a rodagem do primeiro ônibus comercial "movido a biodiesel" entre as cidades de

Louvain e Bruxelas na Bélgica. Nessa mesma época, outros países também desenvolveram pesquisas. Por exemplo, o Instituto Francês do Petróleo realizou em 1940 diversos testes utilizando a tecnologia belga para produção de biodiesel a partir de dendê e etanol, obtendo resultados extremamente satisfatórios. Já pesquisadores americanos desenvolveram um processo utilizando catalisadores ácidos seguidos de catalisadores básicos para evitar a formação de sabões e viabilizar a transformação de óleos brutos, com índices de acidez elevados, diretamente em biodiesel [13, 14].

Com o início da segunda guerra mundial, muitos governos sentiram incerteza com o suprimento dos derivados de petróleo e passaram a adotar o óleo vegetal e o biodiesel como combustível de emergência, no entanto, com o final da mesma, houve uma normalização no mercado mundial de petróleo, fazendo com que o biodiesel tenha sido temporariamente abandonado. Contudo, estes anos de utilização do óleo vegetal como combustível deixaram um importante legado no meio científico abrindo caminhos para muitas pesquisas sobre a temática [12, 13].

Anos depois, as crises do petróleo das décadas de 70 e 90 do século XX, ocasionadas pelo agravamento dos conflitos no Oriente Médio, provocaram insegurança no abastecimento e súbita elevação no preço do barril do petróleo. Além disso, os cientistas do IPCC (Intergovernmental Panel on Climatic Changes) já vinham divulgando informações acerca das alterações climáticas decorrentes das emissões de gases estufa e seus impactos ambientais; estes fatos se constituíram como determinantes para a intensificação do desenvolvimento de fontes renováveis de energia [12].

No Brasil, a trajetória do biodiesel começou a ser delineada com as iniciativas de estudos pelo Instituto Nacional de Tecnologia na década de 20 do século XX. Entre os anos 1970 e 1975, sob a coordenação do Ministério da Agricultura, dá-se origem ao “Proóleo- Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos”, que resultou na resolução nº 7 da Comissão Nacional de

Energia. Seu objetivo foi gerar um excedente de óleo vegetal capaz de tornar seus custos de produção competitivos com os do petróleo. Previa-se uma mistura de 30% de óleo vegetal no óleo diesel, com perspectivas para sua substituição integral em longo prazo. Em 1983, o Governo Federal, motivado pela alta nos preços de petróleo, lançou o Programa de Óleos Vegetais – OVEG, no qual foi testada a utilização de biodiesel e misturas combustíveis em veículos que percorreram mais de 1 milhão de quilômetros. A partir de 1986, a queda internacional dos preços do petróleo comprometeu a competitividade dos óleos vegetais e, portanto, a competitividade do biodiesel em relação aos combustíveis fósseis reduzindo sua participação na matriz energética brasileira. Os altos custos de produção do biodiesel em comparação ao diesel foram um obstáculo para sua produção em escala comercial na época [10, 15].

Já na década de 1990, acompanhando o movimento mundial e apoiado em suas experiências anteriores, o Brasil dirigiu sua atenção para os projetos destinados ao desenvolvimento do biodiesel.

Em outubro de 2002, o Ministério da Ciência e Tecnologia lançou o Programa Brasileiro de – Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel – PROBIODIESEL. Esse programa tem por objetivos desenvolver as tecnologias de produção e o mercado de consumo de biocombustíveis e estabelecer uma rede brasileira de biodiesel que congregue e harmonize as ações de especialistas e entidades responsáveis pelo desenvolvimento desse setor da economia. O PROBIODIESEL também visa desenvolver e homologar as especificações do novo combustível e atestar a viabilidade e a competitividade técnica, econômica, social e ambiental, a partir de testes de laboratório, bancada e campo. Em dezembro de 2003, foram criados pelo Governo Federal a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG), ambos encarregados da implantação das ações para produção e uso do biodiesel. Os estudos e relatórios da CEI e do GG subsidiaram a formulação do Programa Nacional de Produção e uso do

Biodiesel (PNPB), lançado em Dezembro de 2004. As principais diretrizes do PNPB são [12, 13, 16]:

- Implantar um programa sustentável, promovendo inclusão social;
- Garantir preços competitivos, qualidade e suprimento; e
- Produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas.

Atualmente, muitas pesquisas e testes, voltados à utilização de biodiesel, estão sendo realizados no Brasil. Destacam-se, a seguir, algumas dessas iniciativas: A Universidade Federal do Paraná vem desenvolvendo tecnologias para a produção de ésteres de óleo de soja, visando a sua mistura ao diesel desde 1983. Em 1997, sob a coordenação do Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR realizou-se em Curitiba uma experiência de campo com o uso monitorado de biodiesel B20, para uma frota de 20 ônibus urbanos que operaram normalmente com o novo combustível. No Estado, os testes têm sido realizados com biodiesel obtido a partir de soja e álcool, em função da grande disponibilidade destes produtos. O Paraná conta ainda com o Centro de Referência em biocombustíveis – CERBIO, criado por meio de um convênio entre a Secretaria de Ciência, Tecnologia e Ensino Superior do Estado e o Ministério da ciência e Tecnologia - MCT, sendo responsável pelas pesquisas com biodiesel, tanto como aditivo ao diesel quanto em combinação com o etanol. Um dos resultados mais recentes refere-se à mistura B20 num veículo Golf 1.9, que percorreu mais de vinte mil quilômetros sem necessidade de qualquer modificação mecânica prévia.

Desde o ano de 2000, existe no campus da Universidade Estadual de Santa Cruz, em Ilhéus (BA), uma planta piloto de produção de biodiesel de éster metílico, a partir de óleo de dendê e óleos residuais. A planta tem capacidade de produção de 1400 litros por dia, que pode ser adaptada para a produção de éster etílico. O biodiesel produzido está sendo testado em frotas de veículos da própria universidade e em embarcações que circulam na Baía de Camamu. O projeto tem

um aspecto ambiental e social muito importante, pois recolhe os óleos utilizados na cidade, em cozinhas industriais, restaurantes etc., para serem beneficiados e transformados em combustíveis [16].

Na região Nordeste do País, nos Estados do Rio Grande do Norte, Piauí e Ceará existem projetos pilotos para a implantação de unidades processadoras de biodiesel, baseadas no óleo de mamona. A unidade do Rio Grande do Norte, que utiliza a rota etílica assim como metílica, foi inaugurada em Maio de 2006 e tem capacidade produtiva equivalente a 600 litros por batelada. A planta foi instalada em Estreito e contou com a participação da Petrobrás. Atualmente, a usina se encontra em fase de ampliação, vai operar em modo contínuo e assim que estiver pronta a unidade poderá usar diversos óleos vegetais [16-18].

No Ceará, a Tecnologias Bioenergéticas Ltda. – TECBIO e a Fundação Núcleo de Tecnologia do Ceará – NUTEC desenvolvem pesquisas utilizando a rota metílica. Possuem uma usina experimental em funcionamento desde 2004 no município de Quixeramobim, com capacidade de produção de 500 litros/dia de biodiesel de mamona. Implantaram duas usinas em Piquet Carneiro e Tauá em 2006, com apoio do Departamento Nacional de Obras Contra as Secas – DNOCS, cada usina tem capacidade de produzir de 2880 litros/dia de biodiesel; e estão elaborando projetos para a implantação de unidades de plantio e extração do óleo de mamona em Quixadá e Crateús, visando garantir o abastecimento das usinas.

No Piauí, a Universidade Federal do Piauí, em parceria com a Companhia Energética do Piauí – CEPISA, o governo estadual e a Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba – CODEVASF construíram uma unidade com capacidade para processar 2 mil litros por dia, utilizando a rota metílica, que já foi autorizada a funcionar pela ANP [19].

No Rio de Janeiro, existe uma unidade piloto de produção de biodiesel na Universidade Federal, baseada em óleos de frituras usados e cuja capacidade produtiva é de 6,5 mil litros por dia [16].

Em 2007, a Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) licenciou a patente de um catalisador de terceira geração, capaz de transformar gordura animal e óleos vegetais em biodiesel. O licenciamento foi feito para a BioCamp Indústria e Comércio de Biodiesel Ltda, de Campo Grande (Mato Grosso) [20].

Algumas cidades já começaram a utilizar o biodiesel, como Ribeirão Preto (SP), que já usa esse combustível em suas frotas de ônibus urbanos. O emprego de biodiesel nas empresas também está crescendo. Em São Paulo, a Coordenadoria de Assistência Técnica Integral – CATI utiliza em sua frota de tratores o biodiesel à base de óleo de girassol, em 2006 a Viação Itaim Paulista (VIP) iniciou o emprego do B30 (mistura combustível composta por 30% de biodiesel, 62% de diesel convencional e 8% de álcool anidro) em 1800 dos mais de 7000 ônibus da frota urbana da empresa [20]. A fabricante de tratores Valtra iniciou testes de campo para avaliar as vantagens e eventuais riscos do uso de biodiesel como combustível em tratores em 2005. Foi testado principalmente o sistema de injeção, e avaliados os desgastes dos componentes e a longevidade do motor com misturas de 5% e 20% de biodiesel ao diesel. Em maio de 2007, após 18 meses de testes de campo, a Valtra liberou oficialmente o uso do B20 em seus tratores com garantia de fábrica [21].

Em Ribeirão Preto, a Universidade de São Paulo – USP, a prefeitura e o McDonald's assinaram carta de intenções para produzir biodiesel a partir de óleo vegetal usado pela rede americana na fritura de hambúrgueres e de batatas. A intenção é de que os 256 veículos a diesel da prefeitura passem a usar biodiesel ao invés do óleo diesel convencional [16]. No Brasil, já existem algumas empresas habilitadas a produzir biodiesel a partir do uso da soja, como a Ecomat, que tem suprido o CERBIO com um combustível que já está sendo testado na frota do

transporte coletivo de Curitiba. No ano 2000, foi instalada a fábrica de biocombustíveis da Ecomat no Estado do Mato Grosso. Além da Ecomat, a Granol instalou, em São Simão (GO), uma planta com escala industrial para a produção de biodiesel, cuja capacidade é de 400 toneladas por dia. A Soyminas Biodiesel há sete anos produz o biodiesel em Cássia (MG) [16].

Em nível mundial, as diferentes leis e incentivos para o consumo de biodiesel em alguns países têm provocado um crescimento acelerado na sua produção nos últimos anos, como se pode observar na Figura 3.1. Em 2007 a produção mundial chegou a ser ao redor de 8 bilhões de litros sendo Alemanha o maior produtor e consumidor deste biocombustível [22].

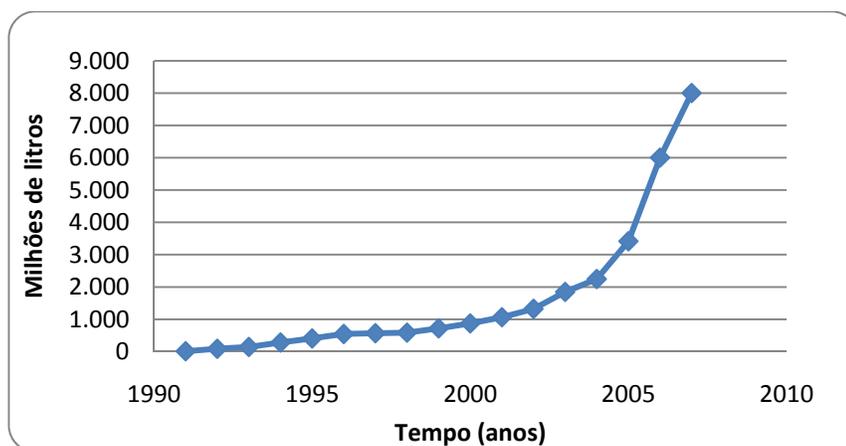


Figura 1. Produção mundial de Biodiesel 1991-2007 [22].

Hoje em dia, o Brasil possui um total de 63 plantas autorizadas para operação, das quais 52 podem comercializar o B100 (Biodiesel puro) e 7 estão em processo de autorização para ampliação da sua capacidade, aliás, 4 novas plantas encontram-se autorizadas para ser construídas. Por conseguinte, o Brasil possui uma capacidade total autorizada de 14.174,03 m³/d de biodiesel [23].

2.5.2 Vantagens do uso do biodiesel

O biodiesel aparece como uma opção promissora para aliviar inconvenientes de índole ambiental e como alternativa para o problema de escassez das fontes de petróleo no mundo. Entre as vantagens que o biodiesel oferece se encontram:

2.5.2.1 Vantagens ecológicas e técnicas

- Pode produzir-se a partir de matérias primas renováveis.
- Não é tóxico e é biodegradável (se descompõe aproximadamente em 21 dias) evitando problemas causados por derrame em solos e oceanos [24].
- Tem menos emissões de monóxido de carbono, material particulado (smoke), compostos de enxofre hidrocarbonetos e aromáticos [25].
- Possui uma contribuição insignificante à acumulação de dióxido de carbono comparado com os combustíveis de origem fóssil, contribuindo, desta maneira, positivamente no problema do efeito estufa [24].
- A combustão do biodiesel produz menos fumaça visível e menos cheiros nocivos do que o diesel derivado do petróleo[26].
- Seu ponto de fulgor é bem mais alto do que o do diesel de origem fóssil, isto faz com que se aumente a segurança à hora de transportar ou armazenar este combustível [24].
- Possui um alto número de cetano com conseqüente elevado poder de auto – ignição e de combustão, aspecto que se reflete de modo especial na partida “a frio” no ruído do motor [27].
- O biodiesel tem propriedades físicas e químicas similares às do diesel convencional o que permite seu emprego direto em qualquer motor diesel sem necessidade de realizar modificações nele [26].
- Possui um alto poder lubrificante e protege o motor reduzindo seu desgaste bem como seus gastos de manutenção [24].

- Sua produção permite dar uso a resíduos industriais e domésticos potencialmente energéticos tais como gorduras e óleos de fritura [28].

2.5.2.2 Vantagens macroeconômicas

A expansão da demanda por produtos agrícolas deverá gerar oportunidades de emprego e renda para a população rural; a produção de biodiesel poderá ser realizada em localidades próximas dos locais de uso do combustível, evitando o custo desnecessário de uma movimentação redundante.

2.5.2.3 Vantagens financeiras

A produção de biodiesel permitirá atingir as metas propostas pelo Protocolo de Kyoto, através do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, habilitando ao Brasil a participar no mercado de “bônus de carbono”.

2.5.2.4 Economia de divisas

A diminuição de importações de petróleo e derivados geraria uma economia em divisas de mais ou menos US\$ 160 milhões / ano e US\$ 400 milhões / ano para o uso do B2 e o B5, respectivamente [29].

Por outro lado, além destas boas características, o Biodiesel possui também algumas desvantagens, as quais, cabe ressaltar, podem ser melhoradas realizando alguns ajustes de funcionamento no motor assim como também estudos de laboratório. Entre as limitações mais marcantes se encontram:

- Seu desempenho a baixas temperaturas é pobre devido ao fato de que pode começar a solidificar e formar cristais que podem obstruir os condutos do motor [24].

- Por suas propriedades solventes, pode amaciar e degradar certos materiais tais como a espuma de poliuretano. Por isto, pode ser necessário mudar alguns componentes do motor antes de usar biodiesel nele, especialmente com veículos antigos [24].
- Possui um poder calorífico ligeiramente menor em relação ao poder calorífico do diesel de origem fóssil, isto implica que menos potência é proporcionada quando o biodiesel é queimado.
- Seu uso implica um incremento das emissões de NOx [26].
- Sua viscosidade e densidade são maiores do que o diesel, podendo prejudicar o sistema de injeção e causar anomalias na combustão [25].
- Seus custos de produção ainda podem ser mais elevados do que os do diesel de petróleo, isto depende basicamente da fonte de óleo utilizado em sua elaboração [24].
- Possui uma menor estabilidade oxidativa, decorrente das ligações insaturadas existentes nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos [27].
- Sua produção implica a produção também de grandes volumes de glicerina (subproduto) os quais só poderão ter mercado a preços muito inferiores aos atuais; todo o mercado de óleo-químicos poderá ser afetado [10].
- Alguns países na tentativa de aumentar a produção de biodiesel estão invadindo florestas tropicais e importantes bolsões de biodiversidade, causando desta forma desflorestamento e perda desta última [26].

Apesar de ter este tipo de desvantagens, o biodiesel é uma muito boa alternativa em relação aos problemas associados com a dependência dos combustíveis de origem fóssil e os que têm a ver com o meio ambiente. Atualmente, este biocombustível tem ganho espaço no campo energético de muitos países ao redor do mundo.

2.5.3 Matérias primas para a produção de biodiesel

As matérias primas a partir das quais o biodiesel pode ser produzido, classificam-se nos seguintes grupos:

- Óleos vegetais
- Óleos vegetais alternativos
- Gorduras animais
- Óleos e Gorduras residuais
- Óleos de outras fontes

Para começar, considera-se “gordura” a matéria graxa de origem vegetal ou animal cujo estado físico é sólido, normalmente pastoso, em condições normais de temperatura e pressão. Designa-se de “óleo” a matéria graxa, de origem vegetal ou animal, cujo estado físico natural em condições normais é líquido e viscoso. Alguns óleos alimentícios são chamados de azeites, como é o caso do azeite de oliva e o azeite de dendê [30].

2.5.3.1 Óleos vegetais

Todos os óleos vegetais enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicéridicos podem ser transformados em biodiesel. Dessa forma, poderiam constituir matéria prima para a produção de biodiesel, os óleos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, babaçu, semente de mamona, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas.

Os chamados óleos essenciais constituem uma outra família de óleos vegetais, não podendo ser utilizados como matérias primas para a produção de

biodiesel. Tais óleos são voláteis, sendo constituídos de misturas de terpenos, terpanos, fenóis, e outras substâncias aromáticas. No entanto, vale a pena ressaltar que uma grande parte dos óleos essenciais pode ser utilizada, *in natura*, em motores diesel, especialmente em mistura com o óleo diesel mineral e/ou com o biodiesel. [30].

2.5.3.2 Óleos vegetais alternativos

Além dos óleos vegetais convencionais, existem outras espécies que precisam de poucos cuidados no seu cultivo, podem-se plantar em terras de pouca fertilidade e que não fazem parte da cadeia alimentaria. Neste sentido, destacam-se para a sua utilização como matérias primas para produção de biodiesel os óleos de *Crambe abyssinica* e Pinhão manso.

2.5.3.3 Gorduras animais

Os óleos e gorduras animais possuem estruturas químicas semelhantes às dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicéridicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol.

Portanto, as gorduras animais, pelas suas estruturas químicas semelhantes às dos óleos vegetais fixos, também podem ser transformadas em biodiesel. Constituem exemplos de gorduras de animais, possíveis de serem transformados em biodiesel, o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outras matérias graxas de origem animal [30]

2.5.3.4 Óleos e gorduras residuais

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de

processamentos domésticos, comerciais e industriais os quais são umas das alternativas com melhores perspectivas na produção de biodiesel, já que são a matéria prima com menor custo.

Os óleos de frituras representam um potencial de oferta surpreendente superando as mais otimistas expectativas. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados (produção > 100kg/mês), revela um valor da oferta brasileira superior a 30.000 toneladas anuais. Também são surpreendentes os volumes ofertados de sebo de animais, especialmente de bovinos, nos países produtores de carnes e couros, como é o caso do Brasil. Tais matérias primas são ofertadas, em quantidades substantivas, pelos curtumes e pelos abatedouros de animais de médio e grande porte [30].

2.5.3.5 Óleos de outras fontes

Por outra parte, é interessante assinalar a produção de lipídios de composições similares aos óleos vegetais, mediante processos microbianos, a partir de algas, bactérias e fungos, bem como a partir de microalgas os quais podem ser matéria prima para produção de biodiesel. Atualmente, muitas pesquisas estão sendo voltadas para produção de biodiesel a partir destes tipos de fontes [4].

2.5.4 Produção de biodiesel

2.5.4.1 Transesterificação

Os ésteres de ácidos graxos atualmente são fabricados por meio do processo de transesterificação dos triacilgliceróis contidos nos óleos vegetais com alcoóis. Os alcoóis que participam na reação de transesterificação são alifáticos, possuem um só grupo OH primário ou secundário e de 1 a 8 átomos de carbono, sendo o metanol e o etanol os compostos de maior preferência [2].

A reação de transesterificação acontece na presença de um catalisador já que a velocidade de reação não é suficientemente alta às temperaturas usualmente empregadas. Estas temperaturas dependem do tipo de álcool que se utilize no processo. Dado que se recomenda que a reação se dê em fase líquida, a temperatura de reação deve ter um valor ligeiramente próximo ao ponto de ebulição do álcool [28]. Os catalisadores podem ser ácidos homogêneos (H₂SO₄, HCL, H₃PO₄), ácidos heterogêneos (Zeólitas, resinas sulfônicas), básicos heterogêneos (MgO, CaO), básicos homogêneos (KOH, NaOH) ou enzimáticos (enzimas lípases: de candida, de pseudomonas); dentre todos eles, os catalisadores que acostumam ser utilizados em escala industrial são os catalisadores básicos homogêneos, já que atuam bem mais rápido e permitem operar em condições moderadas [31].

O processo global de reação da transesterificação é normalmente uma seqüência de três passos, os quais são reações reversíveis. Os triacilgliceróis são passo a passo convertidos em diacilgliceróis, monoacilgliceróis e finalmente em glicerol, o qual é o sub-produto. Como produto principal se obtém uma mistura de ésteres de ácidos graxos (Biodiesel) em cada uma destas reações [32], Figura 2

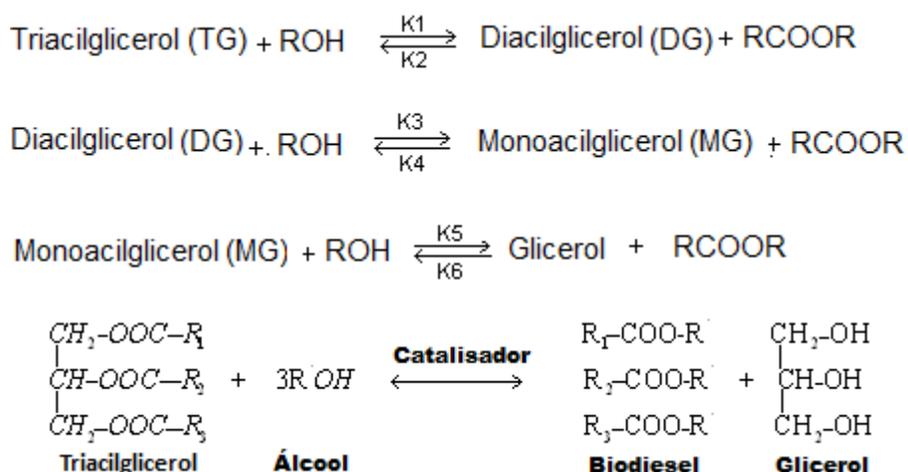


Figura 2. Reação de transesterificação.

A conversão máxima que pode ser conseguida na transesterificação depende das constantes de equilíbrio dos passos individuais. Como uma ordem de magnitude, estas possuem valores próximos a 10 a uma temperatura de 60°C. Em conseqüência, um excesso substancial de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio químico para o lado direito da reação e assim atingir produções de ésteres próximas a 99% [28].

A transesterificação é um processo que reduz significativamente a viscosidade dos óleos vegetais sem afetar seu poder calorífico, no qual se obtém como produto principal o biodiesel e como co-produto o glicerol, ressaltando que o biodiesel apresenta melhoras em características como atomização, combustão, viscosidade e emissões com respeito aos óleos. Esta reação pode ser descrita como a seguir; os triacilgliceróis estão compostos por três cadeias de ácidos graxos esterificadas a uma molécula de glicerol. Quando o triacilglicerol reage com o álcool, estas cadeias se liberam e se combinam com este para produzir o Biodiesel. Este processo normalmente acontece a uma temperatura próxima ao ponto de ebulição do álcool sob uma pressão ligeiramente maior à atmosférica para garantir que a reação terá lugar em estado líquido, geralmente em presença de um catalisador que pode ser ácido, básico, ou uma enzima [33].

2.5.4.1.1 Transesterificação com catalisador homogêneo ácido

A rota de produção ácida é a segunda opção convencional para produzir Biodiesel. O ácido comumente usado é o ácido sulfúrico, embora alguns autores prefiram o ácido sulfônico. Este tipo de catalisador oferece alta produção de ésteres, no entanto, seu uso apresenta problemas de corrosão nos equipamentos e implica velocidades de reação muito lentas, requerendo quase sempre mais de um dia para finalizar.

Por outro lado, o desempenho deste tipo de catálise é independente da acidez das matérias primas que vão ser transformadas em biodiesel; de fato, o catalisador ácido consegue catalisar as reações de esterificação dos ácidos graxos livres e a transesterificação dos triacilgliceróis simultaneamente. Por tanto, por meio do uso da catálise ácida, o biodiesel pode ser produzido diretamente de óleos de fritura e sebo animal. Isto se constitui numa importante vantagem, uma vez que matérias primas de baixo custo podem ser empregadas e ao mesmo tempo eliminam-se resíduos por meio de um procedimento alternativo.

Se um excesso de álcool é usado neste processo, melhores conversões dos triacilgliceróis serão obtidas. Por outro lado, a purificação do glicerol se faz mais difícil. É por isto que a relação ótima entre álcool e óleo deve ser determinada experimentalmente. A condição de operação usual é uma relação molar 30:1 álcool:óleo enquanto a quantidade de catalisador empregada pode variar entre 0,5 e 1 % em mol, sendo 1% o valor típico [32].

Nos últimos anos, um bom número de pesquisas vem sendo desenvolvido com o objetivo de se encontrar as condições ótimas do processo de produção de biodiesel com catálise ácida usando diferentes matérias primas.

Crabbe e colaboradores [34] produziram biodiesel a partir de óleo de palma e metanol usando ácido sulfúrico como catalisador, obtendo uma conversão máxima a ésteres de 97% sob temperatura de 95°C, relação molar metanol:óleo 40:1, concentração catalisador 5% (em base a massa de óleo) e tempo de reação de 9 horas.

Rosa *et al.* [35] apresentaram bons resultados para a transesterificação de gordura suína na temperatura de 120 °C, com 2 horas de reação, 3% de catalisador (H₂SO₄) em relação ao peso da gordura e razão molar de 6:1 (etanol:gordura). Foram obtidas conversões de até 98% para os experimentos utilizando o etanol e de 61,5 % para o metanol.

Na literatura, encontram-se alguns trabalhos e patentes referentes ao processo de produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras com alto teor de ácidos graxos livres em duas etapas. A etapa inicial é um processo de esterificação dos ácidos graxos livres empregando um catalisador ácido e a segunda etapa é a transesterificação básica dos triacilgliceróis [36]. Zhang *et al.*, [37] em seu trabalho reduziram a alta percentagem de ácidos graxos livres do óleo bruto de *Zanthoxylum bungeanum* (ZSO) a menos de 1% por meio do processo de esterificação ácida, a qual realizou-se sob as seguintes condições: relação molar álcool: óleo 24:1, concentração de ácido sulfúrico 2% em peso com relação à massa do óleo, temperatura 60°C e tempo de reação 80 minutos. Subseqüentemente, conduziram o processo de transesterificação básica do óleo pré-tratado tendo como resultado uma conversão a biodiesel de mais de 98%.

Guan *et al.* [38] examinaram a produção de biodiesel a partir de óleo de milho e metanol em presença de dimetil éter como co-solvente. O co-solvente foi empregado com a finalidade de produzir uma solução homogênea. Os catalisadores utilizados foram: ácido p-toluenossulfônico (PTSA), ácido benzenossulfônico e ácido sulfúrico, sendo o PTSA o que mostrou a maior atividade catalítica. A produção de biodiesel foi de 97,1 % quando se usou uma concentração de 4% em peso de PTSA em relação à massa de óleo, uma temperatura de 80 °C, um tempo de reação de 2 horas, relações molares álcool: óleo 10:1 e álcool: DME 1,76.

No trabalho apresentado por Bhatti *et al.* [39] obtiveram-se condições ótimas para processar 5 gramas de sebo de frango e carneiro com metanol. As condições obtidas, respectivamente, foram: temperatura 50 e 60 °C, relação molar álcool: óleo 30:1 para cada um, quantidade de ácido sulfúrico 1,25 e 2,5 gramas. Sob as condições apresentadas anteriormente, a formação de metil ésteres para o sebo de frango e carneiro, respectivamente, foi de: 99,01± 0,71% e 93,21 ± 5,07%.

O desenvolvimento do processo de catálise ácida tem recebido menos atenção do que o de catálise básica. Isto se deve, provavelmente, ao longo tempo de reação em comparação com este último e à grande quantidade de álcool que deve ser empregado. Apesar de sua baixa velocidade de reação, o custo do material dos equipamentos e o cuidado que se deve ter no momento de escolher os materiais (presença de ácidos fortes), o uso de catálise ácida oferece benefícios adicionais como a esterificação dos ácidos graxos livres, independência da pureza das matérias primas, o que implica ausência de um passo de pré-tratamento dos óleos quando estes têm um alto nível de ácidos graxos livres (por exemplo: óleos de fritura), assim como ausência de formação de sabões e um menor número de equipamentos envolvidos no processo de produção [24].

2.5.4.1.2 Transesterificação bio-catalisada

Além da transesterificação catalisada ácida ou basicamente, existe a possibilidade de empregar um biocatalisador, entre estes as enzimas lipases são as mais usadas. As enzimas são catalisadores biológicos de extraordinária eficiência catalítica, têm alto grau de especificidade por seus substratos, aceleram reações químicas específicas e, em alguns casos, podem funcionar tanto em soluções aquosas quanto em solventes orgânicos.

Este processo proporciona certas vantagens em referência aos catalisadores químicos, por exemplo, estas enzimas não são sensíveis à pureza das matérias primas e a facilidade na purificação dos produtos é muito maior, isto devido a que não é necessário retirar-se da mistura de reação nenhum restante de catalisador. Por outro lado, as maiores desvantagens desta rota de produção são: o custo de produção das enzimas é muito maior do que o dos catalisadores químicos, o seu tempo de reação é muito elevado e a atividade das enzimas se vê afetada em presença de grandes concentrações de álcool [40]. Para minimizar este problema, foram apontadas algumas estratégias, tais como o uso de água,

que diminui a atividade do sistema, mas evita a desativação da enzima pelo álcool, ou ainda, o uso de solventes orgânicos tais como dioxano, éter de petróleo ou hexano.

Nelson *et al.* [41] pesquisaram a respeito do processo de transesterificação de óleos vegetais, sebo e gorduras animais com diferentes enzimas lipases. Neste estudo, observou-se que a lipase *Mucor miehei* foi a enzima mais eficiente para converter triacilgliceróis a seus respectivos alquil ésteres com alcoóis primários, enquanto a enzima *Candida antarctica* foi a mais eficiente com alcoóis secundários. Estabeleceram-se condições para converter sebo a alquil ésteres a mais de 90 %. As mesmas condições também são efetivas para transesterificar óleos vegetais.

Na literatura, reporta-se que as enzimas suportadas (imobilizadas) são sempre mais ativas do que as livres em condições reacionais comparáveis, devido à maior disponibilidade dos sítios ativos das enzimas quando confinadas nos poros do sólido, uma vez que em sistema homogêneo ocorre a formação de agregados, ficando os sítios não disponíveis no interior dos mesmos [42].

Demirko *et al.* [43] fizeram a otimização das variáveis temperatura (°C), relação em massa enzima/óleo e relação molar metanol:óleo na metanólise enzimática do óleo refinado de soja, a enzima empregada foi Lipozyme RM IM em n-hexano para tempos de reação de 30 minutos. Os resultados mostram que para obter um conteúdo de metil ésteres no produto de 76,96% as condições ótimas devem ser: temperatura 50°C, relação molar metanol: óleo 2,37:1 e relação em massa de 0,09 enzima/óleo.

No trabalho de Costa *et al.* [44] otimizaram-se os parâmetros da produção de biodiesel: tempo de reação, temperatura, relação molar de substrato, conteúdo de enzima e água adicionada por meio do planejamento de experimentos e a metodologia de superfície de resposta (RSM). Os resultados obtidos foram:

temperatura 31,5°C, tempo de reação 7 horas, relação molar de substrato 7,5:1 etanol: óleo de soja, conteúdo de enzima 15% (gramas de enzima/gramas de óleo), água adicionada 4% (gramas de água/gramas de óleo). A conversão experimental obtida sob estas condições foi de 96%.

2.5.4.1.3 Transesterificação usando fluidos supercríticos

Com o objetivo de desenvolver um processo inovador de alcoólize sem usar nenhum tipo de catalisador, propôs-se o estudo de produção de Biodiesel em álcool supercrítico. Ensaio realizado por Saka. *et al.* [45] mostraram que ao pré-aquecer o óleo de Canola a 350°C e colocá-lo em contato com álcool supercrítico, 240 segundos foram necessários para que dito óleo se convertesse em sua totalidade a metil ésteres. Os metil ésteres produzidos foram, basicamente, os mesmos obtidos por transesterificação catalisada, mas sua produção aumentou com este método, isto se deve a que os ácidos graxos livres contidos no óleo também são eficientemente transformados a metil ésteres.

Com relação ao tipo álcool a ser empregado neste processo, o metanol supercrítico é certamente o álcool que apresenta maior conversão quando comparado com outros alcoóis. Numa reação de transesterificação de um triacilglicerol utilizando álcool supercrítico a 302°C, o metanol apresentou a melhor conversão, atingindo conversões superiores a 90% em menos de 10 minutos [46].

Han *et al.* [47] apresentaram um estudo onde pequenas quantidades de CO₂ como co-solvente foram adicionadas ao sistema reacional. Observou-se que quando o CO₂ foi adicionado houve uma diminuição na severidade das condições requeridas para a reação supercrítica. A melhor porcentagem de conversão a ésteres foi de 98%, a uma temperatura de 280°C, relação molar metanol:óleo 24:1, relação molar CO₂:metanol de 0,1:1 e pressão de 14,3MPa depois de 10 minutos de reação.

No trabalho de Bunyakiat *et al.* [48] se estudou a produção contínua de biodiesel por meio da reação de transesterificação do óleo de côco e óleo de amêndoa de palma com metanol supercrítico na ausência de catalisadores, sob as seguintes condições: temperatura: 270, 300 e 350°C, pressão: 10 e 19 MPa e relações molares metanol:óleo na faixa de 6 a 42, sendo as condições: temperatura de reação 350°C, relação molar metanol:óleo 42, pressão 19 MPa as que apresentaram as maiores percentagens de conversão (95% óleo de côco e 96% óleo de amêndoa de palma) em um tempo de reação de 400 segundos.

O trabalho de Silva *et al.* [49] pesquisou a produção de etil - ésteres de ácidos graxos a partir de óleo refinado de soja em etanol supercrítico. Os experimentos foram executados num reator tubular na faixa de temperaturas de 473-648 K, pressão de 7 a 20 MPa e relação molar etanol:óleo 10:1 a 100:1. Os resultados mostraram que a percentagem de conversão maior (80%), se atingiu à temperatura de 623K, pressão de 20 MPa e relação molar etanol:óleo 40:1 em 15 minutos de reação.

Hawash *et al.* [50] realizaram a transesterificação do óleo de *Jatropha* (conteúdo de ácidos graxos livres 2%) usando metanol supercrítico na ausência de catalisadores sob as seguintes condições: temperatura 593K, pressão 8,4 MPa, relação molar metanol:óleo 43:1 e tempo de reação 4 minutos, obtendo uma conversão a ésteres ao redor de 100%.

Gui *et al.* [51] analisaram e otimizaram o efeito de vários parâmetros de processo na produção de biodiesel a partir de óleo refinado de palma e etanol por meio do desenho de experimentos e a metodologia de superfície de resposta (RSM) junto com o desenho central composto (CCD). Os parâmetros estudados foram: temperatura de reação (300 – 400°C), tempo de reação (2-30 minutos) e relação molar etanol:óleo (5-50), sendo a temperatura de reação 349°C, tempo de reação 30 minutos e relação molar etanol:óleo 33 as condições que produziram a maior conversão a etil - ésteres (79,2 %).

Algumas das vantagens que esta rota apresenta são: a separação dos produtos no final da reação é altamente facilitada devido à ausência de catalisadores, o que simplifica os processos de purificação, a produção de ésteres de ácidos graxos aumenta e em presença de água o rendimento do processo mantém-se constante, contrariamente à catálise química.

Uma das maiores desvantagens do emprego de fluidos supercríticos para a produção de biodiesel são os elevados valores em variáveis do sistema tais como: quantidade de álcool, temperatura e pressão, por isto, esta rota de produção é atualmente tema de numerosas investigações que têm como objetivo realizar o processo em nível industrial e melhorar os resultados até agora obtidos nos laboratórios [45].

2.5.4.1.4 Transesterificação com catalisador homogêneo básico

A transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos homogêneos é um processo relativamente simples que ocorre sob pressão atmosférica, temperaturas amenas e razão molar álcool/óleo mais baixa em relação à catalise ácida homogênea. O sistema de catálise básica tem sido estudado e aplicado com frequência na indústria principalmente por causa de sua rápida velocidade de transesterificação, as taxas de reação são cerca de 4000 vezes mais rápidas do que a catálise ácida quando é utilizada a mesma quantidade de catalisador [42]. Adicionalmente, neste sistema, as condições operacionais mais brandas tornam o meio reacional menos corrosivo à superfície dos reatores. Por causa destes fatores, dentre outros, a transesterificação de óleo vegetais via catálise básica tornou-se o processo mais aplicado mundialmente para produção de biodiesel nos processos industriais. Os compostos usualmente empregados nesta rota são o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido de sódio [24].

Nimcevic *et al.* [52] fabricaram etil- ésteres a partir de óleo de canola usando KOH como catalisador. Com uma relação molar 6:1 etanol:óleo, concentração de catalisador 1,5% (em base a massa do óleo), temperatura de 65°C e tempo de reação de 3 horas obteve-se uma conversão a ésteres de 98,5%.

Vicente *et al.* [53] fizeram a comparação do uso de diferentes catalisadores básicos (metóxido de sódio, metóxido de potássio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio) na metanólise do óleo de girasol. Todas as reações foram feitas sob as mesmas condições experimentais, 65°C, relação molar álcool:óleo 6:1, 1% em peso de catalisador (em base a massa do óleo) e tempo de reação 4 horas.

Com o emprego dos quatro catalisadores se obtiveram reações completas com conversões de 99,33 %, 98,46%, 91,67% e 86,71% quando o catalisador foi metóxido de sódio, metóxido de potássio, hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, respectivamente. Concentrações ao redor de 100% de éster na fase biodiesel foram atingidas em tempos relativamente baixos, sendo as reações que usaram hidróxido de sódio ou potássio as mais rápidas.

No trabalho de Jeong *et al.* [54], realizou- se a transesterificação básica do óleo de canola com metanol anidro usando KOH como catalisador sob as seguintes condições: relação molar metanol:óleo 10:1, 1% de catalisador (em base à massa do óleo), temperatura de reação 60°C e tempo de reação 30 minutos, obtendo uma conversão dos triacilgliceróis próxima a 98%.

Felizardo *et al.* [55] estudaram a transesterificação de óleos de fritura com metanol usando hidróxido de sódio como catalisador usando uma temperatura de 65°C, tempo de reação uma hora, relação molar metanol:óleo de fritura 4,8 e percentagem de catalisador de 0,6 (com base na massa do óleo) obtendo uma conversão a ésteres próximos a 90% com pureza acima de 96%.

Karmee *et al.* [56] investigaram a transesterificação do óleo de *Pongamia pinnata* utilizando metanol como reagente e KOH como catalisador homogêneo, numa razão molar de 10:1 (álcool:óleo), concentração do catalisador 1% (com base na massa do óleo) a 60°C por 90 minutos obtendo uma conversão a ésteres de 92%.

No reporte de Alamu *et al.* [57], estudou-se o efeito da relação mássica etanol/óleo da amêndoa da palma. As condições de reação foram as condições típicas de transesterificação: temperatura 60°C, tempo de reação 120 minutos e concentração de catalisador (KOH) 1% (com base na massa do óleo). Da faixa de relação mássica estudada, a relação de 0,2 produziu a maior conversão em ésteres (96%). Esta relação significa que se precisa de 20% de álcool (em base à massa de óleo) para conseguir a maior conversão às condições estipuladas.

No artigo apresentado por Yang *et al.* [58], fabricou-se biodiesel por meio da transesterificação do óleo do fruto da planta *Idesia polycarpa var. Vestita* com metanol usando KOH como catalisador. A conversão máxima a ésteres esteve ao redor de 99% sob as seguintes condições: relação molar metanol:óleo 6:1, concentração de catalisador 1% (em base à massa do óleo), temperatura de reação 30 °C e tempo de reação 40 minutos.

Chung *et al.* [59] empregaram sebo de pato e metanol para produzir biodiesel por meio da transesterificação usando KOH como catalisador. Neste estudo, obteve-se uma conversão a ésteres de 80% com uma concentração de 97%, utilizando as seguintes condições de operação: temperatura 65°C, concentração de catalisador 1% (tendo como base a massa de sebo de pato), relação molar álcool:sebo de pato 6:1 e tempo de reação 3 horas.

Uma importante limitação desta rota de produção é sua sensibilidade à pureza dos reagentes, em especial à quantidade de água e ácidos graxos livres contidos nas matérias-primas. A presença de água pode causar hidrólise do éster

formado ou provocar a reação de saponificação. Os ácidos graxos livres podem reagir com o catalisador alcalino para produzir sabão e água, estes compostos provocam emulsões, as quais dificultarão a recuperação de materiais e purificação do biodiesel. Por isto, óleo vegetal desidratado com valor ácido menor a 1 e um catalisador anidro são completamente necessários para o bom desempenho e viabilidade comercial deste sistema [60].

2.5.4.1.5 Transesterificação com catalisador Heterogêneo

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel traz uma série de vantagens ao processo, sendo algumas das mais importantes: a supressão do procedimento de neutralização do catalisador, a eliminação da formação de emulsões e a supressão das reações de saponificação, com o qual, facilita-se a recuperação e purificação de produtos. Dita facilidade conduz a uma diminuição significativa no volume de efluentes líquidos gerados, assim como na redução da energia e dos equipamentos necessários no processo de produção.

Contudo, em geral, o uso destes catalisadores fornece rendimentos inferiores aos da catálise homogênea, em especial para alcoóis de cadeias longas. Marciniuk *et al.* [61] transesterificaram óleo de soja através da rota metílica utilizando como catalisador heterogêneo difosfato ácido de lantânio, alcançando conversão de 95% em 120 minutos para as seguintes condições reacionais: 175 °C, razão molar óleo de soja:metanol 1:12 e concentração do catalisador 5 % em massa em relação à massa de óleo.

Jacobson *et al.* [62] avaliaram vários catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel a partir de óleo de fritura contendo 15% em peso de ácidos graxos livres. O *zinc stearate* imobilizado em sílica gel (ZS/Si) foi o catalisador mais efetivo. O melhor resultado para a conversão da reação (98% em peso) foi

obtido sob as seguintes condições de operação: temperatura 200°C, relação molar álcool:óleo 18:1, carga de catalisador 3% (em peso), velocidade de agitação 600 rpm e tempo de reação 10 horas. O catalisador, segundo os autores pode ser usado várias vezes sem apresentar perda de atividade.

Peng *et al.* [63] estudaram a produção de biodiesel partindo de óleos de fritura empregando o catalisador sólido $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Para as seguintes condições de operação: temperatura de reação 200°C, relação molar metanol:óleo 9:1 concentração de catalisador 3% em peso e tempo de reação 6 horas obteve-se uma conversão de 92%.

Hameed *et al.* [64] otimizaram as condições de operação da produção de biodiesel a partir de óleo de palma e metanol usando KF/ZnO como catalisador. Os resultados mostraram uma conversão a ésteres de 89,23 % quando as condições foram: relação molar metanol:óleo 11.43, tempo de reação: 9.72 horas, concentração de catalisador 5.52% (em base a massa de óleo) e temperatura 65°C.

Kansedo *et al.* [65] produziram biodiesel por meio da transesterificação do óleo de palma com metanol usando montmorilonita KSF como catalisador. A maior conversão (79,6%) obteve-se empregando uma temperatura de 190°C, relação molar metanol:óleo 8:1 e quantidade de catalisador 3% (peso).

2.5.4.2 Variáveis que afetam a reação de transesterificação

A reação de transesterificação é altamente sensível a diferentes parâmetros. O desempenho da reação pode ser afetado por parâmetros como quantidade de ácidos graxos livres, umidade, relação molar álcool:óleo, tipo e quantidade de catalisador; temperatura de reação e agitação não são otimizados. Cada um destes parâmetros é de igual importância para atingir uma alta qualidade do biodiesel.

2.5.4.2.1 Umidade e ácidos graxos

As matérias-primas utilizadas no processo de transesterificação devem seguir certas especificações para melhorar o rendimento da reação e obter a maior produção possível de Biodiesel, por isto os óleos devem ter um valor ácido menor que 1 (quando usa-se a rota básica) e todos os reativos devem ser substancialmente anidros (deve cumprir-se tanto para a rota básica como para a ácida). Se o valor ácido é maior que um e uma quantidade considerável de água está presente, esta quantidade de ácidos graxos livres pode reagir com o catalisador básico para produzir sabão. Este é um grave problema já que não só se está consumindo o catalisador como um reagente, em adição, o sabão formado aumenta a viscosidade da mistura de reação, promove a formação de emulsões e dificulta a purificação do produto e do co-produto [2, 4].

2.5.4.2.2 Relação molar álcool/óleo

Uma das variáveis mais importantes no processo de produção de Biodiesel é a relação molar álcool/óleo. A estequiometria do processo requer 3 moles de álcool e um mol de triacilglicerol (óleo) para produzir 3 moles de ésteres de ácidos graxos e um mol de glicerol. A transesterificação é uma reação de equilíbrio que precisa do uso de excesso de álcool ou a remoção de um dos produtos da zona de reação para conduzir o equilíbrio químico para o lado direito da mesma e assim aumentar a produtividade, no entanto, uma relação de álcool para óleo muito alta pode originar problemas na separação do glicerol por causa do aumento da solubilidade da mistura reacional.

A relação molar álcool/óleo vai ligada ao tipo de catalisador; assim o valor para um sistema de catalisador ácido pode ser diferente de um sistema de catalisador básico ou para um sistema enzimático. Atualmente na indústria, a

relação molar 6:1 é comumente empregada nos processos de produção de ésteres de ácidos graxos [66, 67].

2.5.4.2.3 Tipo e quantidade de catalisador

Os catalisadores são classificados em básicos, ácidos ou enzimas. A transesterificação básica é recomendada por ser bem mais rápida do que a ácida. No entanto, se o óleo tem um alto valor ácido, a transesterificação ácida é mais adequada. Os ácidos usados podem ser o ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido sulfônico ou ácido clorídrico, enquanto os catalisadores básicos podem ser NaOH, KOH ou metóxido de sódio. Destes, o metóxido de sódio é mais efetivo do que o NaOH para catalisar, já que ao misturá-lo com o álcool produz menos água do que a mistura NaOH- álcool. Não obstante, o NaOH é o composto de preferência por seu baixo custo. A quantidade empregada de NaOH ou KOH na transesterificação varia entre 0,7% e 1,5% (em peso) dependendo da natureza do óleo usado como matéria prima. Uma baixa quantidade destes catalisadores resultaria em reações incompletas, no entanto, grandes quantidades causam a formação de sabões. Daí a importância de se obter um ótimo para este parâmetro.

Por sua parte, a quantidade de H_2SO_4 usada para reduzir o valor ácido dos óleos vegetais varia entre 0,65% e 1,43% (v/v). Igualmente ao caso dos catalisadores homogêneos, uma quantidade ótima deste catalisador deve ser empregada devido a que pode afetar o desempenho da reação ou a qualidade do produto [68].

Ainda que o processo de transesterificação com catalisadores alcalinos para transformar os triacilgliceróis em seus correspondentes ésteres de ácidos graxos tenha uma conversão muito alta num período curto de tempo, este tem alguns inconvenientes: o catalisador deve ser separado do produto final, a

recuperação do glicerol pode resultar difícil, a água alcalina resultante do processo deve ser tratada e os ácidos graxos e o água afetam a reação [66].

Os catalisadores enzimáticos podem levar a resultados relevantes em sistemas tanto aquosos como não aquosos, o qual resolve algum dos problemas indicados anteriormente. Em particular, o glicerol pode ser separado facilmente e os ácidos graxos contidos nos óleos com alto valor ácido podem ser convertidos completamente em ésteres alquílicos. Em contraposição, o uso destes catalisadores enzimáticos tem um custo superior que o dos alcalinos e ácidos.

Os catalisadores heterogêneos permitem a supressão do procedimento de neutralização do catalisador, a eliminação da formação de emulsões e reações de saponificação, facilitando, assim, a recuperação e purificação de produtos. O inconveniente que apresenta o uso destes catalisadores é a sua rápida perda de atividade. Este fato é tema atual de pesquisa ao redor do mundo [4].

2.5.4.2.4 Temperatura de reação

A literatura tem revelado que a velocidade de reação da transesterificação é fortemente influenciada pela temperatura. Dependendo do tipo de catalisador empregado, a transesterificação pode ser realizada a temperaturas perto do ponto de ebulição do álcool ou a temperaturas muito superiores, requerendo ou não pré-tratamento do óleo [69].

2.5.4.2.5 Intensidade da agitação

A agitação é uma variável muito importante na reação de transesterificação. Devido a que os óleos e as gorduras animais são imiscíveis com as soluções compostas por álcoois e catalisadores, a troca de massa no começo do processo é insuficiente, por isto é preciso agitar a mistura para que este inconveniente seja

superado. No entanto, uma vez que a reação foi iniciada, a formação de ésteres aumenta a solubilidade dos compostos nomeados anteriormente e a agitação não é mais necessária [68].

2.6 Destilação Reativa

Através da história, o desenvolvimento da indústria química foi sinônimo de melhora na qualidade da vida humana. Durante os dois últimos séculos, o núcleo do desenvolvimento foi a existência de grandes quantidades de matéria prima de origem fóssil para produção de energia e o baixo preço da mesma no mercado. No entanto, hoje em dia, o panorama energético é diferente, a diminuição de fontes de energias não renováveis e o crescimento acelerado da demanda energética por parte dos países em desenvolvimento, provocam que a era de produção de energia a baixo custo chegue ao seu fim. Este fato tem repercussão direta na indústria química, pois se faz necessário, então, realizar modificações significativas no projeto dos processos de produção para reduzir o consumo de energia. Adicionalmente, o *design* de novos processos químicos bem como os processos já existentes deve atender às demandas de tipo ambiental. Para cumprir com estes requerimentos, devem-se propor processos baseados em estratégias de intensificação de processos (PI).

A intensificação de processos é uma área de interesse crescente tanto em nível industrial como acadêmico. Stankiewicz and Moulijn [70] definem PI como: desenvolvimento de técnicas e mecanismos inovadores que comparados com os utilizados comumente hoje em dia, espera-se, provoquem melhoras dramáticas nos processos industriais, diminuindo substancialmente a relação entre o tamanho dos equipamentos e a capacidade de produção (TE/CP), o consumo de energia e a produção de resíduos, tendo como resultado tecnologias sustentáveis e economicamente atraentes. Resumidamente, pode-se definir PI como qualquer desenvolvimento da engenharia química que conduza para a consecução de uma

tecnologia substancialmente menor, mais limpa e mais eficiente energeticamente, enquanto se mantém ou se aumenta a capacidade de produção.

Na indústria química, a maioria dos processos de elaboração de produtos faz uso das operações de reação e separação, as quais são realizadas tipicamente em seções diferentes de uma planta. A seção de reação química pode usar muitos tipos de reatores e operar sob uma ampla variedade de condições. A seção de separação, por sua vez, pode utilizar várias técnicas de purificação (destilação, extração, cristalização, dentre outras) sendo freqüentemente a destilação a que tem preferência. Apesar destas operações serem realizadas em seções e equipamentos diferentes, estes últimos estão interligados por correntes de reciclo de matéria e energia. Assim, como conseqüência, os custos de investimento, o consumo de energia e as emissões ao meio ambiente numa planta com arranjo seqüencial reação química – separação aumentam dependendo da complexidade do processo.

No entanto, em muitos casos a execução dessa estrutura clássica de processo pode ser substituída pela integração da reação e da destilação num único equipamento multifuncional, isto com o objetivo de ter como resultado uma diminuição nos itens anteriores. Este conceito de integração é conhecido com o nome de destilação reativa (RD) e é considerado como um dos exemplos mais extraordinários da aplicação de estratégias de PI aos processos convencionais.

A forma mais simples de integração reação - separação tem lugar unicamente em nível de equipamentos. Neste caso, não é introduzida classe alguma de inter-relações funcionais entre as operações em questão. A reação não exerce influência na separação e o processo de separação não tem qualquer efeito sobre a reação. O propósito de tal combinação pode ser: um inventário menor, um esquema da planta mais compacto e/ou melhor administração da energia. A tecnologia Urea 2000 plus TM desenvolvida por Stamicarbon B.V representa um exemplo característico deste tipo de integração [71]. Contudo, na

maioria dos casos, a reação química e a separação são integradas com a finalidade de obter benefícios por meio da sua interação, por exemplo, a superação da conversão de equilíbrio por meio da remoção de uns dos produtos da zona de reação ou uma melhora da eficiência de separação por reação química.

A Figura 3 ilustra como é concebido um processo de destilação reativa. Neste caso, tem-se uma reação reversível do tipo $A+B \leftrightarrow C+D$, na qual as temperaturas de ebulição dos componentes aumentam na seguinte ordem: A, C, D e B. O processo de obtenção dos produtos desejados, C e D, através de uma configuração convencional, consiste de uma etapa de reação seguida por uma seqüência de colunas de destilação, conforme pode ser visto na Figura 3a. A mistura dos componentes A e B é inserida no reator, no interior do qual a reação ocorre na presença de um catalisador, ate que o equilíbrio químico seja atingido. Após esta etapa, uma seqüência de colunas de destilação se faz necessária para a obtenção dos componentes C e D puros. Os componentes A e B não reagidos são, então, recirculados de volta ao reator. Na pratica, tal seqüência de colunas poderia ser muito mais complexa do que a apresentada, se um ou mais azeótropos se formassem a partir dos componentes presentes na mistura efluente do reator.

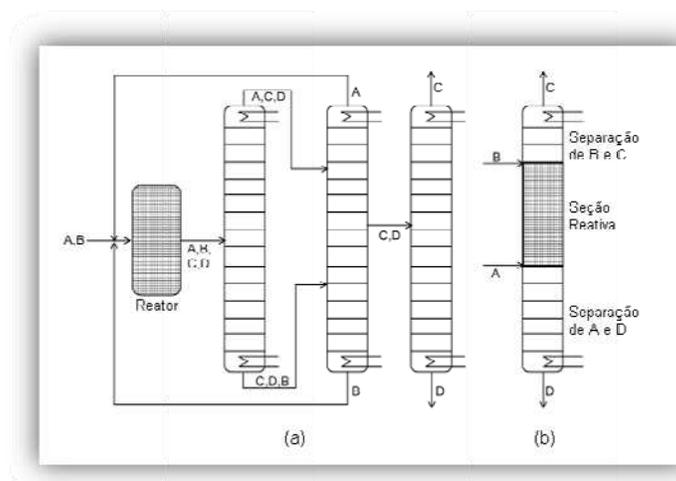


Figura 3. Esquemas de processamento para a reação $A + B \leftrightarrow C + D$ onde C e D são os produtos desejados, (a) Configuração típica de um processo convencional. (b) Configuração intensificada por meio da destilação reativa.[72].

A configuração alternativa proposta, utilizando-se o processo de destilação reativa para tal sistema é apresentada na Figura 3b. A coluna de destilação reativa consiste de uma seção reativa, localizada na porção intermediária da mesma, e duas seções de separação não reativas, sendo uma de retificação e outra de esgotamento, localizadas no topo e no fundo da coluna, respectivamente. O papel da seção de retificação é a recuperação do reagente B da corrente de produto C.

Na seção de esgotamento, o reagente A é retirado da corrente de produto D. Na seção reativa, os produtos são separados *in situ*, deslocando o equilíbrio químico no sentido de formação de produtos e evitando o aparecimento de reações paralelas indesejáveis entre os reagentes A (ou B) e os produtos C (ou D). Numa coluna de destilação reativa projetada de forma apropriada, praticamente uma conversão de 100% pode ser atingida.

A destilação reativa é um processo conhecido de longa data. As primeiras patentes neste tema datam da década de 20 do século passado [73, 74]. Os artigos técnicos surgem um pouco mais tarde [75]. As primeiras publicações fazem referência principalmente a reações homogêneas autocatalisadas, tais como esterificações, transesterificações e hidrólises. A destilação reativa com catálise heterogênea é um pouco mais nova (1966) [76]. No entanto, foi em décadas recentes onde a indústria e a academia começaram a mostrar maior interesse por este processo. Este fato se dá por causa do sucesso que apresentou sua aplicação em nível industrial, o qual evidenciou seu potencial para melhorar a estrutura dos processos convencionais. Este interesse tem resultado no aumento do número de patentes e publicações sobre esse tema nos últimos anos, tal como se pode observar na Figura 4.

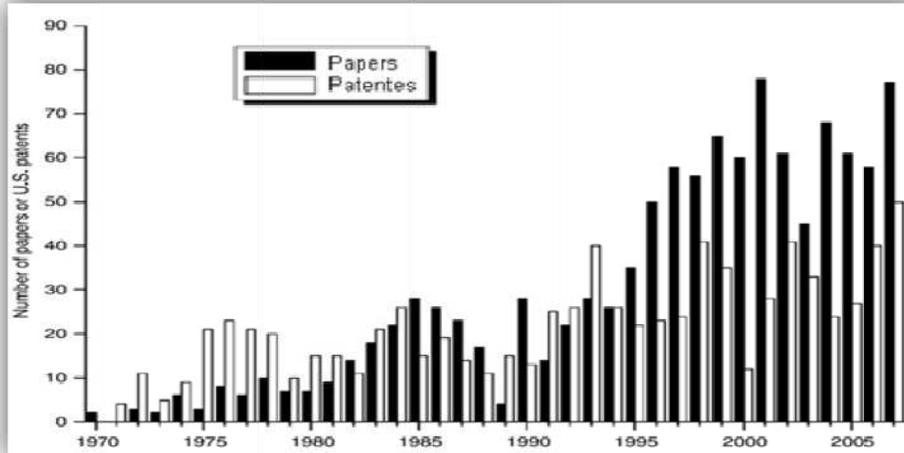


Figura 4. Publicações e patentes que incluem os termos reactive distillation, catalytic distillation, catalytic reactive distillation, reactive rectification, reactive separation, reactive packing, reaction column e reacting distillation entre 1970 e 2007 [77].

Um dos exemplos mais difundidos a respeito dos benefícios que a destilação reativa pode oferecer se implantou na companhia Eastman-Kodak. Engenheiros desta companhia conseguiram substituir o processo convencional de produção de metil acetato (Figura 5a) por um processo que consta de só uma coluna de destilação reativa (Figura 5b). Com a implementação de RD Eastman-Kodak consegue conversões a metil acetato próximas a 100% e reduções no consumo de energia e capital de investimento em 5 vezes.

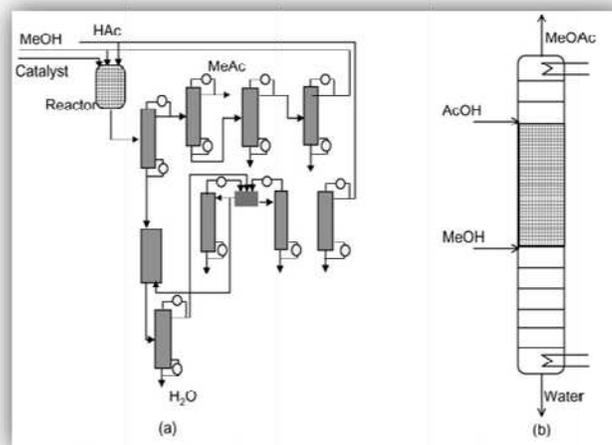


Figura 5. Esquemas de processamento para a reação $\text{MeOH} + \text{AcOH} \leftrightarrow \text{MeOAc} + \text{H}_2\text{O}$. (a) Configuração do processo convencional. (b) Configuração intensificada por meio da destilação reativa [72].

O processo de produção de Metil Terbutil Eter (MTBE) é mais uma mostra de implementação com sucesso da destilação reativa. O MTBE é um produto químico que se utiliza para aumentar a octanagem, melhorar a combustão e reduzir as emissões de monóxido de carbono em aproximadamente 10%. O conceito convencional de processo (arranjo seqüencial de reação e separação) é particularmente complexo para este caso porque a mistura de reação possui três azeótropos de ponto de ebulição mínimo. O *re-design* deste processo tendo como base a destilação reativa, precisa só de uma coluna para conseguir conversões dos reativos próximas a 100%, suprimir reações não desejadas (formação de dimetil éter) e desaparecimento de alguns dos azeótropos [72].

2.6.1 Vantagens e restrições na aplicação da destilação reativa

Devido ao seu grande potencial para intensificar os processos convencionais e desta maneira melhorar sua estrutura, o interesse pela destilação reativa tanto na indústria como na academia incrementou rapidamente nos últimos anos assim como também o número de publicações e patentes. Ainda que a literatura reporte que as vantagens e restrições que oferece a destilação reativa são específicas de cada sistema, esta tecnologia é economicamente atraente sempre que uma reação em fase líquida deva realizar-se com um excesso substancial de um dos reagentes. Sob estas circunstâncias, os processos convencionais incorreriam em custos consideráveis de recuperação e reciclo do reativo em excesso.

Alguns dos benefícios que o processo de destilação reativa oferece são:

- Redução do investimento de capital. Realizar separação e reação química em um mesmo dispositivo conduz a uma eliminação das correntes de reciclo e a uma diminuição no requerimento de equipamentos, tubulações e instrumentação [78].

- Integração energética. No caso em que o processo de destilação reativa seja aplicado a uma reação exotérmica, o calor liberado por esta reação pode ser empregado para vaporização do líquido, diminuindo desta maneira a carga energética do reator [72].
- Prevenção de pontos quentes no catalisador. Quando se emprega a destilação reativa com catalisador heterogêneo, a vaporização do líquido proporciona um sumidouro para a energia térmica [72].
- Melhora na seletividade da reação. As seletividades podem ser melhoradas devido à rápida remoção dos reativos ou produtos da zona de reação. Por isto, a probabilidade de reações secundárias ocorrerem é baixa em comparação com os processos convencionais [78].
- Superação das limitações impostas pelo equilíbrio químico. Convencionalmente, para realizar uma reação limitada pelo equilíbrio se faz necessário um excesso de um dos reagentes para deslocar o equilíbrio químico para o lado direito da reação (princípio de Le Chatelier) e, desta forma, aumentar a conversão. No processo de destilação reativa, este deslocamento é provocado pela constante remoção dos produtos da zona de reação, o que permite que as reações deste tipo se realizem em proporções próximas às estequiométricas [79].
- Superação das limitações impostas pelo equilíbrio de fases. Uma mistura azeotrópica pode ser separada por meio da introdução de um agente externo que reaja seletivamente com um dos componentes provocando que o azeótropo desapareça. Numa mistura composta de substâncias com pontos próximos de ebulição, a introdução deste agente cumpriria a mesma função e facilitaria a separação. Cabe lembrar que, por meio de destilação convencional, este processo seria impossível para o primeiro caso e bastante caro e tedioso para o segundo [79].
- Redução das emissões gasosas difusivas numa planta. Ao reduzir o número de equipamentos envolvidos no processo, diminuem-se também o número de conexões entre estes com o qual se reduzem este tipo de emissões [80].

- Segurança nos processos. Já que em destilação reativa o calor liberado por reações exotérmicas é aproveitado para a vaporização do líquido, a operação descontrolada de uma coluna de destilação reativa em comparação com um reator convencional é menos perigosa [80].

Por outro lado, as restrições apresentadas na implementação da destilação reativa são:

- Condições de operação ótimas. A pressão e a temperatura do processo devem ser favoráveis tanto para reação (velocidade de reação) como para a destilação (equilíbrio de fases) [81].
- Volatilidade. Os reagentes e produtos devem possuir volatilidades adequadas para manter altas concentrações de reagentes e baixas concentrações de produtos na zona de reação [82].
- Tempos de residência. Reações muito lentas (isto é, que o tempo necessário para atingir o equilíbrio químico seja menor do que o tempo de residência típico no interior das colunas de destilação) não são recomendadas fazer parte do processo RD por que se precisaria de um elevado *holdup* de líquido nos pratos, o qual implicaria grandes dimensões da coluna [72, 83].
- Formação de azeótropos reativos. Como na destilação convencional, a interação entre substâncias pode resultar na formação de azeótropos, a interação entre reação química e destilação pode levar à aparição de azeótropos reativos.
- Design adequado dos internos da coluna. Devido ao fato de que as colunas de destilação convencionais não foram desenhadas para trabalhar com sólidos, quando se faz uso da destilação reativa heterogênea, o desenho interno da coluna deve ser apropriado para suportar o catalisador e permitir que a substituição do mesmo seja uma tarefa de fácil execução. Da mesma forma, o catalisador deve apresentar um longo tempo de vida útil nas condições de operação do processo.

- Hidráulica do processo. Não pode haver elevado calor de reação neste processo por causa de seu impacto direto nas velocidades de fluxo de vapor e líquido dentro da coluna [84].

Na literatura, são reportados vários trabalhos com respeito à produção de ésteres de ácidos graxos por meio do processo de destilação reativa, sendo a maior parte deles relativos à esterificação de ácidos graxos.

Uma série de artigos publicados por He *et al.* [85-87] evidenciam as vantagens oferecidas pela destilação reativa quando é aplicada no processo de produção de biodiesel. Os resultados destes estudos apresentam uma redução do excesso de álcool e do tempo de operação junto com um aumento da produtividade, o qual conduz a uma diminuição no consumo de energia e nos custos de operação e investimento. Portanto, isto demonstra que o processo de produção de biodiesel intensificado oferece uma maior eficiência em comparação com o processo de produção convencional.

Kuan lai *et al.* [88] trabalharam na produção de etil acetato a partir do ácido acético e etanol com destilação reativa heterogênea tendo como resultado conversões próximas a 100% e pureza do produto próximas a 99,5 % em peso.

Bhatia *et al.* [89] propuseram um processo de destilação reativa otimizado para a produção de isopropil palmitato por meio da esterificação do ácido palmítico com isopropanol. Esta proposta foi feita com base em resultados experimentais e de simulação.

Kiss *et al.* [90] apresentaram o projeto do processo de esterificação de ácidos graxos por meio de destilação reativa heterogênea. Neste processo, a remoção da água da zona de reação conduz o equilíbrio químico para o lado dos produtos, com o qual se obtêm altas conversões a ésteres.

2.6.2 Modelagem e simulação do processo de destilação reativa

Atualmente, cada vez são mais os casos nos que a destilação reativa implementa-se em processos em nível industrial graças à grande quantidade de investigações que estão sendo conduzidas neste campo nos últimos anos. Estas investigações são realizadas por meio de diferentes metodologias tais como: ensaios experimentais em nível de laboratório ou em plantas piloto, modelagem e simulação de processos. Quando se modela e simula um processo, tem-se como resultado um conhecimento profundo do comportamento de um sistema sob diferentes parâmetros de desenho e condições de operação, portanto, o emprego destas metodologias no início de um estudo permite estabelecer pontos de partida para os trabalhos de laboratório, economizando tempo e esforços em seu desenvolvimento. Assim mesmo e não de menor importância é a validação dos modelos e simulações desenvolvidos ao longo do estudo com os resultados obtidos nos ensaios experimentais.

Um aspecto bastante importante na predição do comportamento de qualquer sistema é o modelo utilizado para projetar e simular o processo que está se efetuando sobre o mesmo. Geralmente, os modelos empregados no caso da destilação convencional são o modelo de etapas de equilíbrio e o modelo de etapas de não equilíbrio. O uso destes modelos no projeto e simulação do processo de destilação reativa tem como novidade a adição do termo de reação nos balanços de massa e de energia.

O modelo de não equilíbrio é hoje em dia o conjunto de equações que permitem predizer o comportamento de uma coluna de destilação de forma mais precisa e realista. No entanto, o seu emprego requer um conhecimento detalhado do projeto da coluna e um alto gasto computacional quando comparado com o modelo de etapas de equilíbrio. Os resultados da predição dos modelos de etapas de equilíbrio, quando usados em conjunto com equações rigorosas de eficiência, conseguem se aproximar dos resultados obtidos com o modelo de estágios de não

equilíbrio, com uma demanda computacional mais baixa e sem a necessidade de saber previamente o projeto da coluna.

Nesta dissertação de mestrado será empregado o modelo de estágios de equilíbrio com a introdução da eficiência de Barros e Wolf para a modelagem e a simulação do processo de produção de biodiesel por meio do processo de destilação reativa.

2.6.2.1 Modelo de etapas de equilíbrio

O modelo de estágios de equilíbrio foi o modelo de referência para realizar o projeto, modelagem e simulação da operação de destilação convencional durante o século passado. A primeira publicação a respeito foi feita por Sorel em 1893. Este modelo baseia-se nas seguintes suposições:

- As correntes de líquido e vapor que deixam um determinado prato encontram-se em equilíbrio termodinâmico.
- A fase líquida bem como a fase vapor estão misturadas homogeneamente.
- A corrente de vapor que sai de um determinado prato não leva consigo partículas da fase líquida (não se apresenta arraste de material).

Um esquema de uma etapa de equilíbrio se apresenta na Figura 6. O vapor proveniente da etapa $j+1$ e o líquido proveniente da etapa $j-1$ entram em contato na etapa j entre si e com outras correntes tais como correntes de alimentação e reciclo. Considera-se que as correntes de líquido e vapor que deixam a etapa se encontram em equilíbrio.

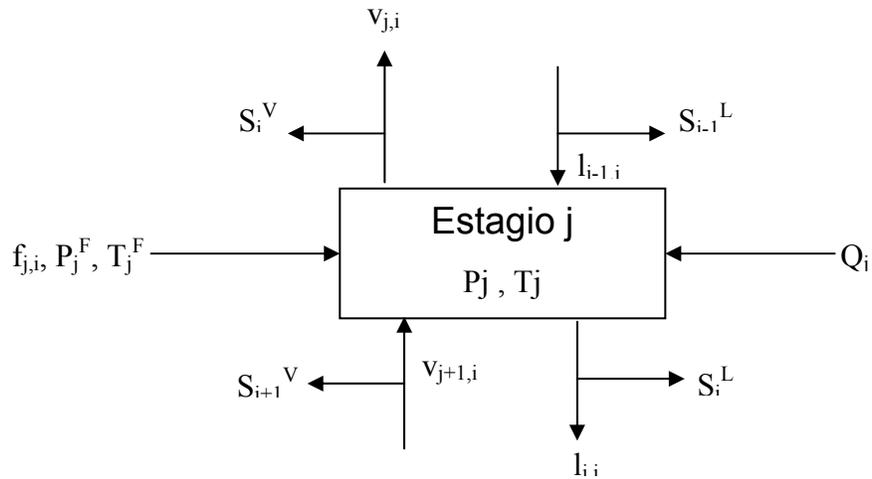


Figura 6. Representação esquemática de um estágio de equilíbrio.

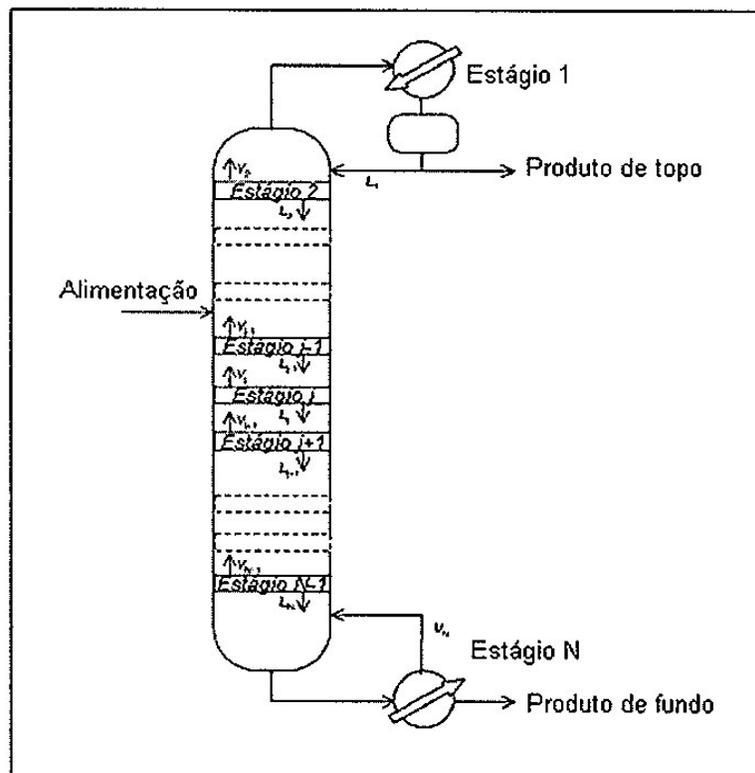


Figura 7. Representação esquemática de coluna multiestágios.

Um processo de destilação completo é modelado como uma seqüência de etapas de equilíbrio (Figura 7).

O modelo de etapas de equilíbrio descreve o comportamento das colunas de destilação convencional por meio de um conjunto de equações conhecidas como equações MESH (equações de balanço de massa, de equilíbrio de fases, de somatória de composições e de energia). Para realizar a descrição do processo de destilação reativa utilizando o modelo de etapas de equilíbrio, requer-se a introdução de um termo de reação química no conjunto de equações anterior. As variáveis fundamentais associadas com cada uma das etapas da coluna são os fluxos de vapor e líquido, extensão da(s) reação(es) química(s) de equilíbrio, temperatura da etapa e as relações de retirada lateral de material. Tendo em conta o anterior e observando a Figura 3.6, apresenta-se a seguir o conjunto de equações associado para um prato qualquer j numa coluna de destilação reativa em estado estável:

Balanço de massa do componente i

$$l_{j-1,i} - R_j^L \cdot l_{j,i} - R_j^V \cdot v_{j,i} + r_{j,i}^K + \sum_k \xi_{kj} \cdot v_{kj,i} + v_{j+1,i} + f_{j,i} = 0 \quad \text{para } i = 1,2,3 \dots n_c \quad (1) [91]$$

Equilíbrio de fases

$$\frac{K_{j,i}^P \cdot l_{j,i}}{\sum_i l_{j,i}} - \frac{v_{j,i}}{\sum_i v_{j,i}} = 0; \quad i = 1,2,3 \dots n_c \quad (2) [91]$$

Equilíbrio químico

$$K_{j,k}^R - \prod_i a_{j,i}^{v_i^{kj}} = 0; \quad k = 1,2,3 \dots m_e \quad (3) [91]$$

Balanço de energia

$$(\sum_i l_{j-1,i}) \cdot H_{j-1} - R_j^L \cdot (\sum_i l_{j,i}) \cdot H_j - R_j^V \cdot (\sum_i v_{j,i}) \cdot h_j + (\sum_i v_{j+1,i}) \cdot h_{j+1} + (\sum_i F_{j,i}) \cdot H_j^F + Q_j = 0 \quad (4) [91]$$

Onde

a : atividade

f: vazão do componente na alimentação (kmol/s)

h: entalpia molar da fase vapor (J/kmol)

l: vazão de líquido (kmol/s)
r: taxa de reação (kmol/s)
v: vazão do componente na fase vapor (kmol/s)
H: entalpia molar da fase líquida (J/kmol)
 K^P : constante de equilíbrio de fases
 K^R : constante de equilíbrio da reação
Q: fluxo de energia J/s
 R_j^L : razão total da taxa de reação na fase líquida que sai do estágio j e alimenta o estágio abaixo
 R_j^V : razão total da taxa de reação na fase vapor que sai do estágio j e alimenta o estágio acima
S: vazão de retirada lateral (kmol/s)
 T_j : temperatura do estágio j (K)
 P_j : pressão do estágio (kPa)
 ξ : extensão da reação de equilíbrio

Subscritos

i – índice do componente
j – índice do estágio
k – índice de reações

Nos últimos anos, um bom número de algoritmos computacionais foi desenvolvido com o fim de dar solução às equações apresentadas anteriormente. O algoritmo que o simulador comercial *Aspen plus*[®] utiliza é descrito com profundidade no trabalho apresentado por Venkataraman *et al.* [91]. Este simulador pode modelar reações cinéticas, de equilíbrio e reações eletrolíticas.

Dependendo do tipo de reação que se deseje modelar, certo tipo de dados tem que ser fornecidos ao simulador. No caso de reações cinéticas, parâmetros cinéticos podem ser fornecidos usando a expressão de lei de potências ou por meio de uma sub-rotina fornecida pelo usuário em caso em que a cinética não se

ajuste à expressão anterior. Para as reações de equilíbrio, os valores das constantes de equilíbrio podem ser calculados a partir das energias livres de Gibbs padrão ou por meio de equações polinomiais em temperatura incorporadas no simulador. Na equação 3, o termo de atividade pode ser substituído por outras grandezas como fração molar, fugacidade ou pressão parcial.

2.6.2.2 Equação de eficiência de Barros e Wolf

O modelo matemático apresentado anteriormente assume que em cada etapa atinge-se o equilíbrio termodinâmico, no entanto, na prática isto não ocorre. Com o fim de corrigir a idealidade desta suposição se introduz então o conceito de eficiência. Neste trabalho, serão utilizadas as correlações de eficiência de Barros e Wolf obtidas no Laboratório LDPS da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

As correlações para predição de eficiências disponíveis na literatura apresentam uma série de limitações. Algumas têm aplicação restrita e não levam em conta parâmetros e/ou propriedades importantes, outras, com uma boa fundamentação teórica, são difíceis de serem utilizadas e/ou implementadas em simuladores [76].

Neste sentido, Barros [92] desenvolveu novas correlações para o cálculo de eficiências em colunas de destilação, levando em conta parâmetros de transferência de massa e de calor. As correlações de Barros & Wolf, sendo assim denominadas, foram obtidas através de ajuste de parâmetros de mistura (condutividade térmica, densidade, capacidade calorífica e viscosidade) que variam com a eficiência. O procedimento utilizado pelos autores consistiu em perturbar os valores de eficiência, através de simulação, e observar a resposta em função de determinados parâmetros da mistura. Assim, selecionaram-se os parâmetros que apresentaram maior influência na resposta, utilizando técnicas de

planejamento fatorial. Para ajustar os parâmetros das equações desenvolvidas, os autores realizaram análises estatísticas, baseando-se no método Quasi-Newton.

Barros [92] desenvolveu duas diferentes correlações, uma delas aplicada à destilação convencional (equação 5, para pratos e equação 6, para componentes) e outra para destilação extrativa (equação 7, para pratos e equação 8, para componentes).

$$Ef(i) = 38,5309 * \left(\frac{klm(i)}{cplm(i)} * \frac{dlm(i)*diflm(i)*pmm(i)}{(mlm(i))^2} \right)^{-0,04516} \quad (5)$$

$$Eff_{(i,j)} = 38,5309 * \left(\frac{kll(i,j)}{cp ll(i,j)} * \frac{dll(i,j)*difl(i,j)*pm(i,j)}{(mll(i,j))^2} \right)^{-0,04516} \quad (6)$$

$$Ef(i) = 19,37272 * \left(\frac{klm(i)}{cplm(i)} * \frac{dlm(i)*diflm(i)*pmm(i)}{(mlm(i))^2} \right)^{-0,109588} \quad (7)$$

$$Eff_{(i,j)} = 19,37272 * \left(\frac{kll(i,j)}{cp ll(i,j)} * \frac{dll(i,j)*difl(i,j)*pm(i,j)}{(mll(i,j))^2} \right)^{-0,109588} \quad (8)$$

Onde $Eff_{(i)}$ é o valor da eficiência no prato i e $Eff_{(i,j)}$ representa a eficiência do componente j no prato i .

Esta correlação é função dos seguintes parâmetros térmicos e físicos:

- Condutividade térmica (klm) - Parâmetro usado para o cálculo dos coeficientes de transferência de calor e resistência térmica de contato, que influi diretamente nos fluxos condutivos e convectivos de transferência de calor.

- Capacidade calorífica (cplm) - Parâmetro usado para o cálculo dos coeficientes de transferência de calor e resistência térmica de contato e que influi diretamente nos coeficientes de transferência de calor.
- Densidade (dlm) - Parâmetro avaliado nos coeficientes convectivos de transferência de massa levando em consideração os efeitos de gradientes de temperatura.
- Difusividade (diflm) - Parâmetro usado para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa difusional considerando os gradientes de concentração.
- Viscosidade (mlm) - Parâmetro avaliado nos coeficientes de transferência de massa convectivo.
- Massa molar (pmm) - Parâmetro usado no cálculo das difusividades térmicas.

Nos trabalhos de Barros [92] e Reis [76] foram feitas comparações entre os resultados obtidos com o modelo de estágios de equilíbrio corrigido pela equação de Barros e Wolf e os resultados obtidos por meio de modelos de não equilíbrio para os perfis de concentração e mapas de curvas residuais, respectivamente. As conclusões dos trabalhos referenciados anteriormente mostram que com o emprego destas equações, é possível fornecer valores mais realistas do comportamento de uma coluna de destilação.

3. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Destilação reativa- experimental

Nesta seção, é apresentado o processo experimental desenvolvido para a produção de biodiesel utilizando a destilação reativa. Dado que variáveis como concentração de catalisador e a relação molar etanol:óleo, afetam esse processo, neste trabalho a técnica de planejamentos experimentais foi utilizada com o intuito de achar os seus valores ótimos. As faixas de estudo para a concentração de catalisador e para a relação molar foram 0,5 -1,5 % em peso (com base na massa de óleo) e 3:1 – 9:1, respectivamente.

3.1.1 Materiais e métodos

Na obtenção experimental de biodiesel utilizando o processo de destilação reativa foram utilizados óleo de soja, hidróxido de sódio (catalisador) e padrões de tri, di, monoacilgliceróis, ésteres etílicos e glicerina. O óleo de soja foi comprado num supermercado da região, o Tetrahydrofurano foi fornecido por B&J/ACS, USA, o hidróxido de sódio por Synth (Brasil) e os padrões por Sigma-Aldrich.

3.1.2 Equipamento

O processo de destilação reativa foi realizado em um sistema semi-batch. Os componentes do sistema estão listados na Figura 8. A coluna de destilação reativa (RD) usada neste trabalho foi uma coluna empacotada com anéis de raschig de vidro. A coluna conta com um refeedor, um condensador, um controlador de temperatura e um controlador da razão de refluxo.

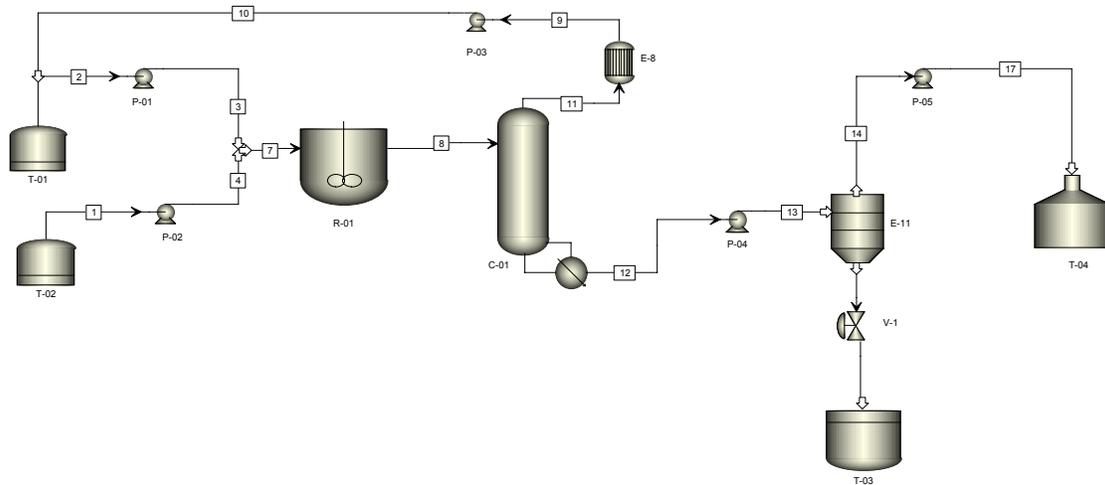


Figura 8. Flowsheet sistema de destilação reativa experimental

1. T-01: Tanque de etanol de 1 litro de capacidade
2. T-02: Tanque de óleo de soja de 1 litro de capacidade
3. R-01: Pre-reator (velocidade de agitação de 400 rpm, tempo de reação de 1 minuto)
4. C-01: Coluna reativa empacotada de 2 litros de capacidade, altura empacotada 43 cm
5. E-09: Refervedor de 2 litros de capacidade
6. E-08: Condensador
7. E-11: Funil de separação biodiesel/glicerol de 2 litros de capacidade
8. E-12: Tanque de biodiesel de 1 litro de capacidade
9. E-13: Tanque de Glicerol de 500 ml de capacidade

3.1.3 Condições experimentais e procedimentos

Inicialmente, no *start up* do sistema de destilação reativa, 400 ml de etanol foram alimentados ao refeedor da coluna usando uma bomba peristáltica. A taxa de aquecimento do refeedor foi ajustada para manter a taxa de refluxo no topo da coluna. Depois de 20 minutos, o vapor de etanol que atinge o topo da coluna (temperatura de 70°C) foi totalmente condensado. O líquido resultante foi

recirculado à coluna com o intuito de umedecer todos os anéis de vidro do empacotamento da mesma. Essa recirculação foi mantida durante 30 minutos.

Na primeira etapa do processo de destilação reativa para produção de biodiesel encontra-se o pré-reator. No pré-reator uma quantidade determinada de óleo de soja foi introduzida, e no passo seguinte, o equipamento foi aquecido até 50 °C usando um banho térmico. O etanol e o hidróxido de sódio foram misturados num tanque de vidro com um agitador magnético, para depois, alimentar essa mistura no pré-reator. O pré-reator conta com um agitador mecânico e um condensador para evitar a evaporação do etanol.

A reação começa no instante em que a mistura etanol/hidróxido de sódio é alimentada ao pré-reator. O tempo de residência da mistura óleo de soja, etanol e hidróxido de sódio no pré-reator é de 1 minuto. Depois desse tempo, a mistura de reação é transferida à coluna RD utilizando uma bomba peristáltica. Um distribuidor de líquido foi utilizado para garantir alimentação uniforme na coluna. O fluxo de alimentação (Q_{feed}) foi de 250 ml/min e a vazão de refluxo (Q_{reflux}) foi de 83 ml/min. O valor de (Q_{reflux}) foi selecionado com base em estudos anteriores. O tempo total de reação foi 6 minutos, 1 minuto no pré-reator e 5 minutos na coluna RD. Depois de reação, a mistura de reação da coluna RD foi retirada do refeedor e transferida ao funil de separação onde duas fases foram formadas, a fase leve (biodiesel) e a fase pesada (Glicerol). Com o intuito de remover os resíduos (catalisador e matéria prima que não reagiu), a fase leve foi lavada com água e posteriormente secada. A fase glicerol foi purificada usando um destilador a alto vácuo (processo desenvolvido e patenteado no laboratório LDPS). O sistema apresentado é semi-batch por que depois de reação, se faz necessário limpar cada um dos seus componentes devido a que a presença de pequenas quantidades de reagentes promoveria baixa produção de biodiesel.

3.1.4 Métodos de análise

3.1.4.1 Cromatografia gasosa

A composição da matéria prima foi determinada usando um cromatógrafo de gases equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna DB23. A metodologia utilizada foi a reportada por Hartman [93]. As temperaturas do detector e do injetor foram fixadas em 250 e 300 °C, respectivamente. Como gás de arraste foi utilizado Helio a um fluxo de 46 ml/min. Os fluxos de ar e oxigênio foram de 334 e 34 ml/min. A programação da temperatura do forno foi realizada da seguinte forma: iniciando a 50°C durante 2 minutos, passa-se de 50 °C para 180 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nessa temperatura por 5 minutos. Em seguida a isto, passa-se de 180 °C a 240 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A identificação dos diferentes ésteres de ácidos graxos foi feita com base aos padrões subministrados por Sigma-Aldrich.

3.1.4.2 Cromatografia líquida

A composição do biodiesel foi determinada por cromatografia líquida por exclusão de tamanho, também conhecida como High Performance Size-Exclusion Chromatography (HPSEC). Nessa técnica, a separação da mistura é feita de acordo com o tamanho molecular dos componentes. A ordem de exclusão das substâncias ocorre de acordo com a massa molar.

A metodologia utilizada foi a proposta por Schoenfelder [94]. Essa metodologia consiste em uma técnica própria para a análise de glicerídeos (triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol), no entanto, foi adaptada para a análise de ésteres, pois o pico dos ésteres pode ser nitidamente visualizado entre os picos dos monoacilgliceróis e do glicerol. As colunas propostas pelo Schoenfelder [94] foram substituídas por duas colunas Waters Styragel® HR1 e HR2 em série. Foi utilizado detector de índice de refração. A fase

móvel utilizada foi tetrahidrofurano grau HPLC, com fluxo de 1 ml / min, a 40C° . A preparação da amostra consistiu na diluição de 100 mg da amostra em 10 ml desse solvente (tetrahidrofurano).

A identificação dos componentes, triacilgliceróis (TG), diacilgliceróis (DG), monoacilgliceróis (MG), ésteres (EE) e glicerol (GL), foi feita por comparação com o tempo de retenção dos padrões da Sigma-Aldrich. A porcentagem de cada componente (x_i) foi determinada por meio da equação 9

$$x_i = \frac{A_{EE}}{A_{TG} + A_{DG} + A_{MG} + A_{EE} + A_{GL}} \pi r^2 \quad (9)$$

Nesta equação, x_i foi calculada como a divisão da área do pico de éster entre a soma das áreas dos picos de todos os componentes. Nessa equação, x_i corresponde à concentração de éster.

A conversão em éster (E) foi determinada de acordo com a equação 10.

$$E = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \quad (10)$$

Onde C_0 é a concentração do óleo de soja (% em peso) no tempo $t = 0$ minutos e C_i é a concentração do óleo de soja ao final da reação.

3.1.4.3 Planejamento experimental

A técnica de planejamento experimental foi eleita para realizar a otimização dos dois fatores selecionados: relação molar etanol:óleo e concentração de catalisador. Dois planejamentos experimentais foram efetuados para este fim. O primeiro planejamento foi 2^2 mais três pontos centrais. O segundo planejamento foi um planejamento completo mais 3 pontos centrais e 4 pontos axiais; os pontos axiais são chamados também de pontos estrela. Os limites do primeiro

planejamento fatorial foram: relação molar etanol:óleo de soja (3:1 – 6:1), concentração de catalisador (0,5 – 1,5 % em massa em base a massa de óleo). Com o fim de investigar a influência de um grande excesso de álcool sobre a conversão em éster o segundo planejamento fatorial foi realizado com uma relação molar etanol:óleo de soja na faixa de 3:1 – 9:1 e concentração de catalisador entre 0,5 – 1,5 % em massa em base a massa de óleo. O software Statistica (Statsoft, v.7) foi utilizado para análise dos resultados.

3.2 Cinética de transesterificação do óleo de soja utilizando etanol

A reação de transesterificação é um processo muito sensível às mudanças de temperatura, portanto, com o intuito de simular e projetar com êxito o processo de produção de biodiesel é de grande importância contar com dados cinéticos precisos e confiáveis.

Na literatura não se encontram reportados estudos cinéticos da transesterificação do óleo de soja com etanol utilizando hidróxido de sódio como catalisador. Por isto, neste trabalho, esses dados deveram ser determinados.

Foram coletados dados experimentais de concentração versus tempo para os compostos envolvidos no processo de produção de biodiesel (triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, éster e glicerol) a 3 temperaturas diferentes. A quantificação de cada composto foi realizada utilizando a metodologia exposta no item 4.1.4.2. Com estes dados, foi realizado um ajuste de parâmetros utilizando o modelo cinético proposto por Nouredini & Zhu [95] (equação 11) com o objetivo de determinar o valor das constantes de velocidade de cada reação em cada temperatura.

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{TG}]}{dt} &= -k_1[\text{TG}][\text{A}] + k_2[\text{DG}][\text{EE}] - k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 + k_8[\text{GL}][\text{EE}]^3 \\
\frac{d[\text{DG}]}{dt} &= k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{EE}] - k_3[\text{DG}][\text{A}] + k_4[\text{MG}][\text{EE}] \\
\frac{d[\text{MG}]}{dt} &= k_3[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{EE}] - k_5[\text{MG}][\text{A}] + k_6[\text{GL}][\text{EE}] \\
\frac{d[\text{GL}]}{dt} &= k_5[\text{MG}][\text{A}] - k_6[\text{GL}][\text{EE}] + k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 - k_8[\text{GL}][\text{EE}]^3 \\
\frac{d[\text{EE}]}{dt} &= k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{EE}] + k_3[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{EE}] \\
&\quad + k_5[\text{MG}][\text{A}] - k_6[\text{GL}][\text{EE}] + k_7[\text{TG}][\text{A}] - k_8[\text{GL}][\text{EE}]^3 \\
\frac{d[\text{A}]}{dt} &= -\frac{d[\text{EE}]}{dt}
\end{aligned} \tag{11}$$

Onde [TG], [DG], [MG], [EE], [ET] e [GL] são, respectivamente, concentrações de triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, éster etílico, etanol e glicerina expressas em mol/L. As constantes da taxa k são expressas em L/mol*s.

O ajuste de parâmetros foi desenvolvido utilizando uma subrotina em Fortran disponível no laboratório LDPS, onde a função objetivo está dada pela equação 12

$$\begin{aligned}
E &= \sum_{n=1}^{np} \left[\frac{([\text{TG}]_n - [\text{TG}]e_n)^2}{[\text{TG}]e_{\max}^2} + \frac{([\text{DG}]_n - [\text{DG}]e_n)^2}{[\text{DG}]e_{\max}^2} + \frac{([\text{MG}]_n - [\text{MG}]e_n)^2}{[\text{MG}]e_{\max}^2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{([\text{GL}]_n - [\text{GL}]e_n)^2}{[\text{GL}]e_{\max}^2} + \frac{([\text{EE}]_n - [\text{EE}]e_n)^2}{[\text{EE}]e_{\max}^2} \right] = \sum_{n=1}^{np} \varepsilon_n^2(\theta)
\end{aligned} \tag{12}$$

Onde [TG]_n, [DG]_n, [MG]_n, [GL]_n e [EE]_n são, respectivamente, concentrações molares de triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, éster etílico e etanol no tempo n e [TG]_n, [DG]_n, [MG]_n, [GL]_n and [EE]_n as concentrações molares calculadas pelo modelo matemático no tempo n.

[TG]em_{ax}, [DG]em_{ax}, [MG]em_{ax}, [GL]em_{ax} and [EE]em_{ax} são as máximas concentrações medidas e o termo np o número de amostras tomadas. O termo $\varepsilon_{n(\theta)}$ é o erro de saída do modelo.

Uma vez determinado o valor das constantes de velocidade de reação a diferentes temperaturas, foi calculado o valor da energia de ativação e do fator pré-exponencial de cada reação por meio da linearização da equação de Arrhenius:

$$\text{---} \quad (13)$$

Onde k é a constante cinética [L/mol*min]; A é o fator pré-exponencial [adimensional]; Ea a energia de ativação [cal/mol]; R a constante universal dos gases [R=1,9872 cal/mol*K] e T é a temperatura absoluta [K].

O procedimento experimental utilizado é descrito na Figura 9:

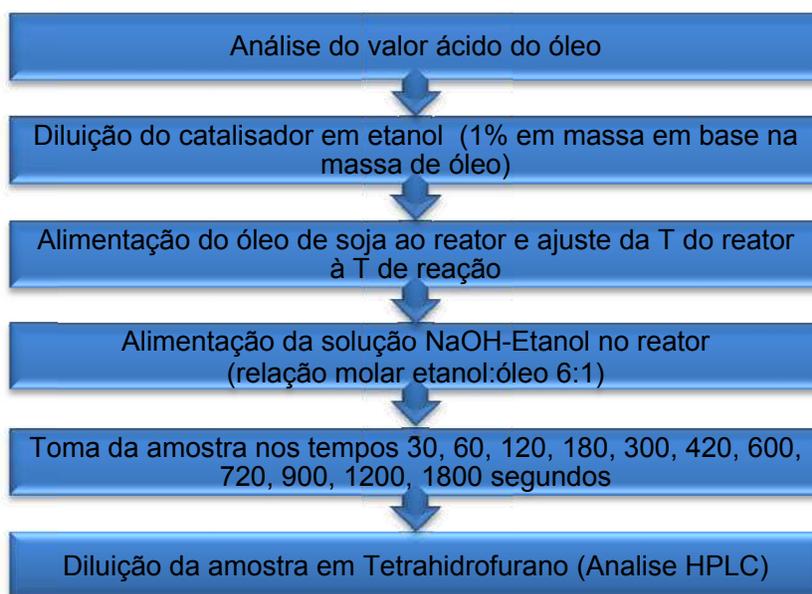


Figura 9. Procedimento experimental para obtenção de dados cinéticos da transesterificação do óleo de soja com etanol

Inicialmente, foi determinado o valor ácido do óleo de soja empregado nos experimentos com o fim de garantir que se trabalharia com um óleo que cumpre com os requerimentos de acidez necessários para operar com catalisador homogêneo básico. O resultado foi de 0,2025 mg de KOH/g de amostra.

Cada experimento foi realizado empregando um reator de vidro de 1 litro de capacidade equipado com agitação mecânica e uma jaqueta de aquecimento. As reações foram realizadas a temperaturas de 40, 55 e 70°C sob uma agitação de 400 rpm. O fluido de aquecimento foi suprido por banho termostático acoplado ao reator (precisão de $\pm 0,01$ K) e a temperatura foi mantida constante utilizando esse equipamento.

O óleo foi pesado, transferido para o reator e aquecido até a temperatura de reação. Cada ensaio empregou 400 g $\pm 0,01$ de óleo de soja. O catalisador foi diluído em etanol antes de ser introduzido ao reator. A relação molar etanol:óleo de soja utilizada foi de 6:1 para todos os ensaios e a concentração de catalisador de 1% em massa (com base na massa de óleo de soja alimentada ao processo).

Amostras da mistura de reação foram coletadas nos tempos 30, 60, 120, 180, 300, 420, 600, 720, 900, 1200, 1800 segundos e diluídas num balão aforado de 10 ml de capacidade. Finalmente, foi realizada a análise de composição utilizando cromatografia líquida por exclusão de tamanho (HPSEC) e foram determinados os perfis de concentração versus tempo de todos os componentes envolvidos no processo.

3.3 Simulação do processo

O êxito da representação de um sistema por meio de um modelo é fortemente dependente das informações de entrada para este último, portanto, uma ampla gama de dados de propriedades termodinâmicas assim como físico-

químicas dos compostos envolvidos no processo a simular é absolutamente necessária.

O sistema de estudo desta dissertação de mestrado envolve os seguintes compostos: Etanol, Glicerol, biodiesel de soja, biodiesel de mamona, óleo de soja e óleo de mamona. Dado que o óleo de mamona, o óleo de soja, o biodiesel de mamona e o biodiesel de soja não se encontram na base de dados do simulador, foi necessária a sua caracterização no software por meio de compostos hipotéticos. Os óleos vegetais e o biodiesel derivado desses óleos são misturas de triacilgliceróis e ésteres de ácidos graxos, respectivamente, por esta razão, para a sua representação no simulador, foram eleitos os compostos com maior fração massa em cada uma das misturas anteriores. Nesse sentido, o óleo de mamona será representado pela Triricinoleína, o óleo de soja pela Trilinoleína, o biodiesel de mamona pelo etil ricinoleato e o biodiesel de soja pelo etil linoletao.

A caracterização de um composto qualquer pode ser feita por meio de ferramentas disponíveis no *Aspen plus*[®] [96]. Os valores das propriedades e dos parâmetros indispensáveis para o processo de simulação podem ser introduzidos pelo usuário ou podem ser calculados por meio de equações, métodos de estimativa de propriedades e correlações incorporadas no simulador caso dados experimentais não se encontrem disponíveis. No entanto, é recomendável sempre fornecer a maior quantidade possível de dados experimentais com o fim de minimizar a propagação de erros devido à incerteza dos valores obtidos por estimativas.

Neste estudo, foram utilizadas inicialmente as ferramentas oferecidas pelo software para realizar a caracterização dos compostos, no entanto, resultados incompatíveis foram obtidos.

Em vista dos fatos anteriores, efetuou-se a seleção de algumas propriedades para serem determinadas experimentalmente, levando-se em conta

o alto custo dos ésteres e triacilgliceróis puros, a disponibilidade de equipamentos no laboratório e a importância que as ditas propriedades têm dentro do processo de caracterização.

3.3.1 Medição do ponto normal de ebulição de triacilgliceróis e ésteres

No processo de caracterização de uma substância num simulador, o ponto normal de ebulição (NBP) é uma das propriedades de maior importância. Isto se deve a que vários métodos de estimativa precisam-lhe como dado de entrada para o cálculo de outras propriedades, tal como é o caso do cálculo das propriedades críticas por exemplo. Este fato implica que um valor do ponto normal de ebulição o mais exato possível tem que ser fornecido ao simulador, com o intuito de atingir uma boa representação do composto e, conseqüentemente, resultados acertados numa simulação.

Devido a que dados confiáveis do ponto de ebulição dos ésteres e dos triacilgliceróis envolvidos nesta dissertação não se encontram reportados na literatura, foi desenvolvida a determinação dos seus pontos normais de ebulição usando a metodologia exposta por Goodrum et. al [97].

O equipamento utilizado foi um TGA-50 da Shimadzu. Amostras de 7 +/- 2 mg foram depositadas em uma panelinha fechada hermeticamente. Junto com as amostras 1,00 +/- 0,2 mg de α -alumina foi adicionada para garantir uma ebulição isotérmica. A α -alumina incrementa a área superficial do líquido ao tempo que exerce retenção da amostra através da tensão superficial, com o qual diminui a vaporização antes da ebulição. Na tampa da panelinha um furo de 0,28 +/- 0,03 mm de diâmetro foi feito com o objetivo de ter uma taxa de saída do vapor formado menor do que a taxa de vaporização da amostra. Como atmosfera inerte, trabalhou-se com 50 ml/min de Nitrogênio sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min tal como o descrevem Goodrum e seu grupo no seu trabalho.

A metodologia apresentada aqui tem como fundamento a perda de massa da amostra no momento em que esta começa a ebulição. Por esta razão, o ponto de ebulição define-se como a interseção entre a tangente à curva de perda de massa e a linha base inicial. O software de análise de dados do TGA determina de forma rápida e precisa o *onset* dessa temperatura.

A Figura 10 apresenta um diagrama típico de análise termogravimétrica para o Metil laureato. As linhas segmentadas as quais foram feitas usando diretamente o software do equipamento ilustram o emprego deste método para o cálculo do ponto normal de ebulição.

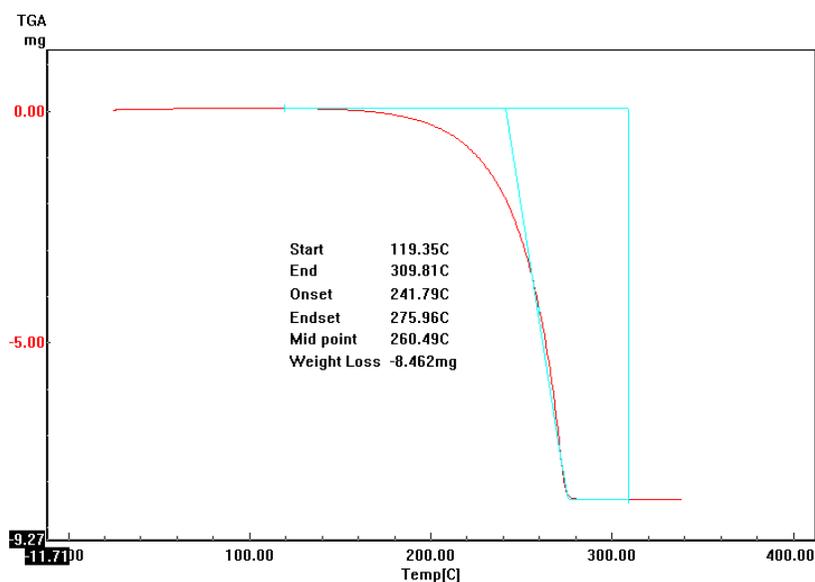


Figura 10. Exemplo de um diagrama típico TGA para o metil laureato, mostrando o uso das linhas tangentes para localizar o *onset* da temperatura

As medições foram realizadas inicialmente para duas substâncias de ponto normal de ebulição conhecido (metil laureato e álcool isoamílico) com o fim de testar a precisão do método proposto por Goodrum e seu grupo. Seguido a isto, foram realizadas as medições para o etil linoleato (representante do biodiesel de soja) e para o etil Ricinoleato (representante do biodiesel de mamona). Medições para a Triricinoleína e a Trilinoleína não foram efetuadas devido à não disponibilidade destes compostos no laboratório e ao seu alto custo no mercado.

As medições anteriores foram realizadas no laboratório LCPP (Laboratório de Caracterização de Produtos e Processos) da faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, com ajuda e suporte técnico de Celso Luiz de Camargo.

3.3.2 Medição da capacidade calorífica em fase líquida de triacilgliceróis e ésteres.

A capacidade calorífica é utilizada nos balanços de energia da representação do processo de destilação e é requerida como dado de entrada na simulação, no caso, usando o simulador *Aspen plus*[®]. Assim, se faz necessário introduzir no simulador dados obtidos experimentalmente desta propriedade para evitar obter respostas erradas nos fluxos de energia do processo e no cálculo das eficiências usando a equação de Barros e Wolf.

Na determinação da capacidade calorífica dos ésteres e triacilgliceróis foi utilizado o calorímetro diferencial modelo DSC-823e, marca Mettler Toledo (Figura 11). Este calorímetro foi calibrado por um método normal de avaliação automática de resultados (*indium check*), com base em medições de temperaturas de calor de fusão do elemento químico Índio (In). Neste procedimento, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura de , com um peso de elemento índio (In) de 6,3 mg.



Figura 11. Calorímetro diferencial de varredura (DSC) instalado no LOPCA/FEQ/UNICAMP

Uma vez feita a calibração, foram analisadas as amostras em questão. Pesou-se, usando uma balança digital, a amostra dentro de um cadinho de alumínio de 40 μ L numa faixa dentre 17 e 19 mg. Seguidamente, o cadinho foi tampado, prensado e colocado dentro do forno, junto a um cadinho de referência vazio. Com a amostra e a referência no forno, foi programado o sistema de operação do DSC, mediante o software START METTLER, onde trabalhou-se desde 30 até 100 °C com uma rampa de 17°C/min sob um fluxo de Nitrogênio de 50 ml/min conforme o trabalho apresentado por Morad *et. al* [98].

As medições foram realizadas para o etil linoleato (representante do biodiesel de soja) e o etil Ricinoleato (representante do biodiesel de mamona). Medições para a Triricinoleína e a Trilinoleína não foram efetuadas devido à não disponibilidade destes compostos no laboratório e ao seu alto custo no mercado. No entanto, uma aproximação pode ser feita. Os resultados de medições realizadas para o óleo de mamona puro e para o óleo de soja puro podem ser tomados como os valores medidos para a Triricinoleína e a Trilinoleína respectivamente.

3.3.3 Determinação da variação da densidade e a viscosidade de triacilgliceróis e ésteres com a temperatura.

O conhecimento da variação da viscosidade e a densidade das substâncias com a temperatura é de grande importância em operações de transporte de fluidos e no *design* de unidades de processamento dentre outras atividades. Neste estudo, a avaliação do comportamento da viscosidade e a densidade com a temperatura é relevante, pois essas propriedades têm influência direta na eficiência de Barros e Wolf. Por isso, dados acertados destas propriedades são necessários para obter boas representações do sistema de estudo e valores de eficiência confiáveis.

Ceriani et al.[99] propuseram correlações para a predição da viscosidade de diversos triacilgliceróis e ésteres. Ditas correlações foram empregadas para a avaliação do comportamento da viscosidade com a temperatura do etil linoleato e a Trilinoleína. Na literatura não se reportam correlações para a predição do comportamento da densidade com a temperatura da Trilinoleína e o etil linoleato. Lopes [100] em sua dissertação de mestrado reporta dados da densidade do biodiesel de soja. Esses dados foram adotados neste trabalho como uma boa aproximação para a densidade do etil linoleato. A densidade da Trilinoleína foi estimada utilizando os métodos incorporados no *Aspen plus*[®].

Na literatura não se reportam correlações para a predição do comportamento com a temperatura da viscosidade e a densidade da Triricinoleína e o etil Ricinoleato. Dado que o óleo de mamona está composto por aproximadamente 90% wt de Triricinoleína e, por conseguinte, o biodiesel de mamona está composto também em alta quantidade de etil ricinoleato [101], dados de densidade e viscosidade obtidos experimentalmente para óleo de mamona puro e o biodiesel de mamona foram adotados para estes compostos, respectivamente.

Para a determinação da variação da densidade e a viscosidade do óleo de mamona e o biodiesel de mamona foi utilizado um viscosímetro Stabinger SVM 3000. O viscosímetro Stabinger SVM 3000 é um viscosímetro de rotação com geometria cilíndrica. Está construído segundo o princípio de Couette, com o tubo exterior em rotação e o objeto de medição no interior, com uma rotação mais lenta. O SVM 3000 trabalha segundo o princípio de medição patenteado (EP 0 926 481 A2) e precisa somente de 2,5 mL de amostra para fornecer valores de medição para a viscosidade dinâmica e cinemática, bem como a densidade p.ex. de lubrificantes, óleos usados, óleos de transformador, petróleo cru, óleo diesel, óleo vegetal ou vaselina.

O equipamento oferece diferentes métodos de medição dependendo do tipo de amostra que se quer utilizar. Neste caso, dado que os óleos vegetais e biodieseis

apresentam propriedades e características similares ao óleo diesel, as medições foram efetuadas usando o método M5 (Diesel fuel). Esse método permite fazer medições de viscosidade e densidade variando a temperatura. As medições foram realizadas em triplicata na faixa de temperatura de 20 a 70 °C.

3.3.4 Caracterização dos compostos no simulador e escolha do modelo termodinâmico

Uma vez obtidos os dados experimentais das propriedades anteriores, o seguinte passo foi introduzir esses dados no simulador, para em seguida, realizar um ajuste de parâmetros das equações e correlações que o *Aspen plus*[®] utiliza para fazer os cálculos de propriedades como a densidade, viscosidade e a capacidade calorífica .

O modelo termodinâmico escolhido para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida foi o NRTL e os parâmetros de interação que não se encontravam na base de dados do *Aspen plus*[®] foram calculados usando o método UNIFAC. Antes de iniciar a simulação, uma avaliação da predição do modelo foi feita para garantir uma descrição adequada do equilíbrio de fases do sistema.

3.3.5 Metodologia para a simulação do processo

O fluxograma de simulação (ver Figura 12) consiste de um pré-reator, uma coluna reativa, um trocador de calor e um decantador.

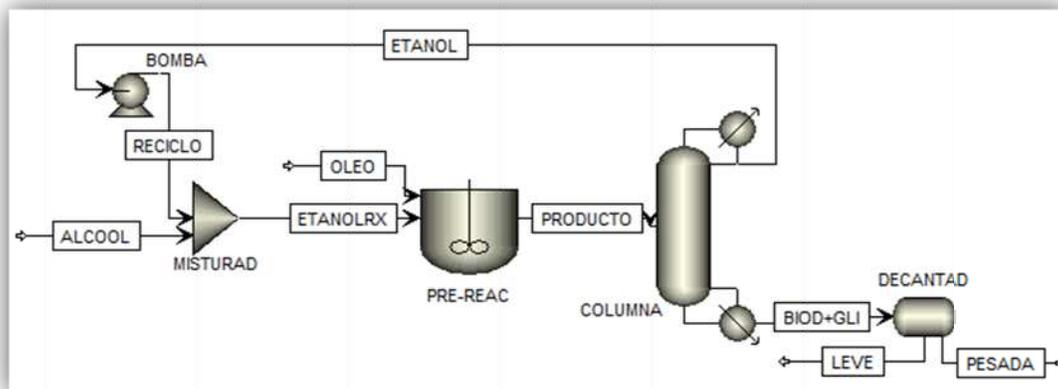


Figura 12. Fluxograma de simulação do processo de destilação reativa para produção de biodiesel

No pré-reator, que é usado também como um misturador, o óleo e o álcool são misturados enquanto simultaneamente ocorre uma reação inicial. O tempo de residência neste pré-reator foi de 1 minuto para todos os casos de simulação desenvolvidos daqui para diante. O valor do tempo de residência no pré- reator foi tomado do trabalho desenvolvido por He et al., [86].

A coluna reativa foi simulada como uma coluna de estágios e como uma coluna empacotada. A primeira coluna tem 12 estágios teóricos, incluindo o condensador total e o refeedor. A alimentação da coluna foi introduzida no estágio superior, ou seja, no estágio 2. A zona reativa foi determinada então como a zona enquadrada entre essa etapa e a etapa 11. Não se tomou em conta a reação no refeedor dado que a quantidade de etanol nesta parte da coluna é considerada como insuficiente para ter produção de biodiesel. Cada uma das etapas reativas tem um *hold up* de 100 ml e inicialmente uma eficiência de 100%. Esta coluna possui características semelhantes com as de uma coluna de estágios disponível no laboratório LDPS.

A coluna empacotada representa a coluna utilizada no estudo experimental desenvolvido pelo grupo de pesquisa em biodiesel e reportado nesta dissertação. Neste estudo, a simulação desta coluna foi realizada utilizando uma coluna de

estágios. Para isto, usando a altura equivalente ao prato teórico foi calculado o número de estágios necessário para ter um comportamento equivalente entre a coluna de estágios e a coluna empacotada.

Devido a que na literatura não se encontram reportes de características e propriedades importantes para o cálculo da hidrodinâmica do empacotamento utilizado na coluna experimental, foi realizada a simulação utilizando anéis de raschig de porcelana de dimensões similares. O HETP (Altura Equivalente ao Prato Teórico) do recheio foi tomado como sendo igual ao diâmetro da coluna de acordo com Kister [102]). Com esse valor foi realizado o cálculo do número de estágios equivalentes. Assim, uma coluna de 8 estágios teóricos incluindo um condensador total e o refeedor foi introduzida no *Aspen plus*[®]. O *holdup* de cada etapa e a queda de pressão na coluna foram tomados como os valores calculados por *Aspen plus*[®] para os anéis de raschig de porcelana. A alimentação na coluna foi introduzida no estágio superior, ou seja, no estágio 2. A zona reativa foi determinada então como a zona enquadrada entre essa etapa e a etapa 7. Não se tomou em conta a reação no refeedor dado que a quantidade de etanol nesta parte da coluna é considerada como insuficiente para ter produção de biodiesel.

Um trocador de calor foi inserido na simulação dado que a temperatura de uma mistura tem um efeito direto na solubilidade das substâncias que a compõem; neste caso terá um efeito direto sobre a solubilidade das substâncias da mistura de reação que sai da coluna. Finalmente, o decantador é o equipamento encarregado de efetuar a separação das fases pesada (glicerol) e leve (Biodiesel).

Para a simulação do processo de produção de biodiesel por destilação reativa envolvendo o óleo de mamona, o modelo cinético introduzido no simulador foi o publicado por da Silva et al. [103]. Este modelo foi desenvolvido utilizando catalisador básico homogêneo (NaOH). Com o intuito de se manter nos limites de temperatura desse modelo, uma restrição de *design* foi introduzida nas simulações

para manter a temperatura dos estágios reativos entre os limites de temperatura do modelo (30 e 50 °C).

Para a simulação do processo de produção de biodiesel por destilação reativa envolvendo o óleo de soja, o modelo cinético introduzido no simulador foi obtido nesta dissertação. Este modelo foi desenvolvido utilizando catalisador básico homogêneo (NaOH). Com o intuito de se manter nos limites de temperatura desse modelo, uma restrição de *design* foi introduzida nas simulações para manter a temperatura dos estágios reativos entre os limites de temperatura do modelo (40 e 55 °C).

Neste trabalho, o simulador comercial *Aspen plus*[®] foi utilizado em conjunto com a metodologia de superfície de resposta para realizar o estudo nas colunas de estágios. Essa metodologia foi utilizada com o intuito de analisar o efeito das variáveis: vazão de alimentação de óleo (vo), relação molar álcool: óleo (rm), razão de refluxo (rf) e relação molar entre o destilado/alimentação com base no etanol (d:f) sobre o processo.

Os resultados das simulações utilizando as técnicas de planejamentos fatoriais foram analisados considerando como resposta a porcentagem de rendimento de produção de biodiesel (etil ricinoleato e etil linoleato no caso do sistema que envolve a mamona e a soja respectivamente). Essa variável foi expressa como:

$$\text{Porcentagem de rendimento} = \frac{\text{moles de biodiesel no final do processo}}{3 * \text{moles de óleo alimentadas no processo}} \quad (14)$$

Os moles de óleo são representados por Triricinoleína e a Trilinoleína no caso do sistema que envolve a mamona e a soja, respectivamente.

Inicialmente, foi desenvolvido um planejamento fatorial 2⁴ com o objetivo de fazer uma análise das faixas de estudo elegidas para cada variável e ao mesmo

tempo obter um modelo que representasse de forma adequada o processo de destilação reativa.

Seguido a isto, e com os resultados obtidos no primeiro planejamento fatorial, foram realizadas novas simulações seguindo o caminho da máxima inclinação com o intuito de rapidamente maximizar a porcentagem de rendimento de biodiesel. Finalmente, com os resultados obtidos aqui, foi desenvolvido um novo planejamento fatorial 2^4 onde as melhores condições de operação no processo de destilação reativa foram atingidas. Todos os planejamentos fatoriais desenvolvidos neste trabalho foram propostos e analisados usando o software STATISTICA 7.0 (Statsoft, Inc., Tulsa, OK).

A simulação da coluna empacotada foi realizada utilizando as condições obtidas no estudo experimental que permitiram atingir a maior produção de biodiesel.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Destilação reativa- experimental

A coluna de destilação reativa possui uma altura empacotada de 43 cm e um diâmetro interno de 8 cm. A posição de alimentação na coluna foi feita medindo 38 cm desde o fundo da mesma. A grande diferença entre os pontos normais de ebulição do etanol (78 °C) e os produtos da transesterificação, biodiesel de soja (≈ 322 °C) e glicerol (290 °C), provoca que a seção necessária para se conseguir uma rápida separação desses componentes seja bastante pequena. Neste trabalho, por causa do uso de um catalisador homogêneo para realizar a reação de transesterificação, a seção de reação da coluna é a zona enquadrada entre o ponto de alimentação e o seu refeedor.

O pré-reator, na realidade também é utilizado como um misturador. Seu uso dentro do processo se faz necessário por causa da pouca solubilidade entre o etanol e os óleos vegetais. A pouca solubilidade dos compostos anteriores dificulta a transferência de massa e, portanto, o rendimento da reação de transesterificação. O pré-reator permite uma homogeneização entre o óleo vegetal e o etanol, enquanto uma reação inicial é efetuada (1 minuto de tempo de residência). O éster formado nessa reação é solúvel nos dois compostos, o que contribui também para uma homogeneização da mistura de reação e uma melhora na transferência de massa. He *et al.* [86] realizaram um estudo para analisar o efeito do uso do pré-reator no processo de destilação reativa, concluindo que os melhores resultados na produção de biodiesel foram obtidos com o uso desse equipamento.

4.1.1 Primeiro planejamento fatorial

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos no planejamento fatorial 1, sendo E (% em massa) a conversão em éster depois de 6 minutos de reação.

Tabela 3. Primeiro planejamento fatorial – RD experimental

Ensaio	Concentração de catalisador (%)	Relação molar etanol:óleo	E (% em massa)
1	0,5	3,0	62,36
2	1,5	3,0	82,68
3	0,5	6,0	89,87
4	1,5	6,0	94,54
5 (pc)	1,0	4,5	90,85
6 (pc)	1,0	4,5	90,17
7(pc)	1,0	4,5	89,70

O efeito da concentração do catalisador e da relação molar etanol:óleo de soja sobre a conversão em biodiesel é apresentada na Figura 13..

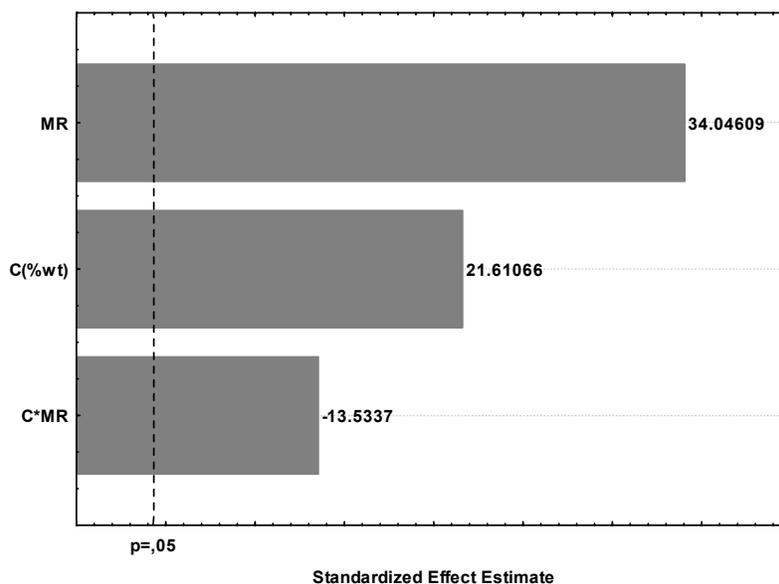


Figura 13. Efeitos da concentração de catalisador e a relação molar etanol:óleo de soja na conversão em éster

Os efeitos principais e as interações entre as variáveis podem ser tomados como significativos com 95 % de confiança devido a que esses efeitos se encontram à direita do valor p. Este valor foi utilizado como ferramenta para verificar a significância de cada efeito. A relação molar etanol:óleo é a variável mais importante como pode ser observado na Figura 13.

4.1.2 Segundo planejamento fatorial

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos no planejamento fatorial 2, sendo E (% em massa) a conversão em éster depois de 6 minutos de reação.

Tabela 4. Segundo planejamento fatorial – RD experimental

Ensaio	Concentração de catalisador	Relação molar etanol:óleo	E (% em massa)
1	0,65	3,92	73,93
2	1,34	3,92	83,52
3	0,65	8,0	98,18
4	1,34	8,0	97,19
5	0,5	6,0	77,57
6	1,5	6,0	94,86
7	1,0	3,0	69,91
8	1,0	9,0	94,73
9 (pc)	1,0	6,0	91,61
10 (pc)	1,0	6,0	91,54
11 (pc)	1,0	6,0	91,83

O efeito da concentração do catalisador e da relação molar etanol:óleo de soja sob a conversão em biodiesel é apresentada na Figura 14.

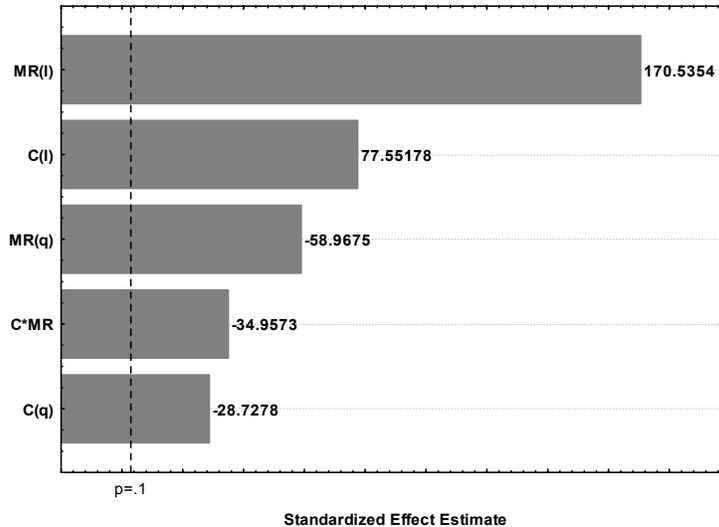


Figura 14. Efeitos da concentração de catalisador e a relação molar etanol:óleo de soja sob a conversão em Ester

Os efeitos principais e as interações entre as variáveis podem ser tomados como significativos com 90 % de confiança devido a que esses efeitos se encontram à direita do valor p. Este valor foi utilizado como ferramenta para verificar a significância de cada efeito.

Como pode ser observado na tabela, a concentração de catalisador e a relação molar etanol:óleo de soja possuem um efeito similar na resposta do sistema. O incremento na concentração de catalisador de 0,5 a 1,5 (ensaio 5 - 6) provocou um incremento na concentração de biodiesel desde 77,57 até 94,86 (% em massa). O incremento na relação molar de 3:1 até 9:1 conduziu a um incremento na conversão a biodiesel desde 69,91 até 94,73 (% em massa).

Com os dados anteriores e usando o software *Statistica 7.0*, um modelo codificado foi obtido. Este modelo descreve a influência da concentração de catalisador e da relação molar etanol:óleo de soja sob a conversão a biodiesel do processo (equação 15).

$$E = 91,53 + 4,13 * C - 1,67 * C^2 + 9,14 * MR - 2,64 * C * MR \quad (15)$$

Com o intuito de saber se o modelo anterior poderia ser tomado como um modelo estatisticamente significativo foi realizada a análise de variância. O resultado dessa análise é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Análise tabela ANOVA para o modelo quadrático

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado
Regressão	914,09	5,0	182,8187	15,29
Residual	59,75	5,0	11,95	
Falta de ajuste	59,71	3,0	98,18	
Erro puro	0,04	2,0	97,19	
Total	973,85	10,0	77,57	

Um modelo pode ser considerado estatisticamente significativo quando o resultado obtido do teste F mostra que o F calculado é maior do que o F tabelado. Neste caso, o F tabelado (F (5,5)) tem um valor de 3,45, o que é muito menor quando comparado com o F calculado para o modelo.

A Figura 15 ilustra a comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e os valores preditos por o modelo.

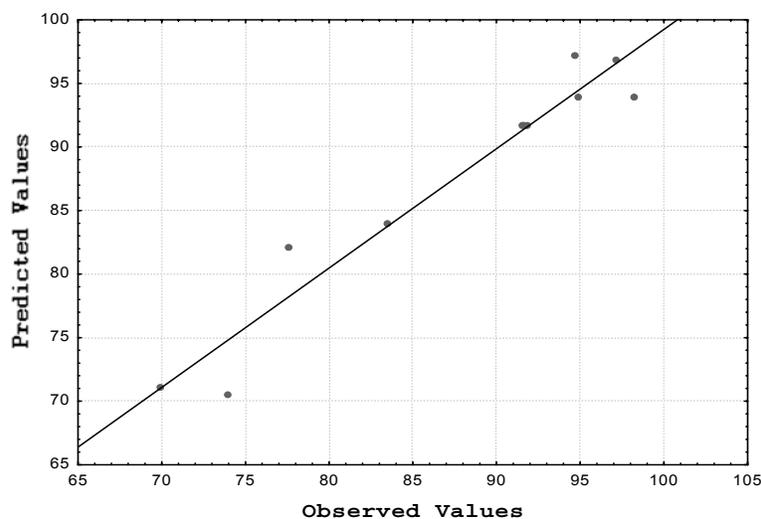


Figura 15. Comparação entre resultados experimentais e os valores preditos por o modelo codificado

Como pode ser visto, o modelo representa satisfatoriamente o ajuste dos dados experimentais.

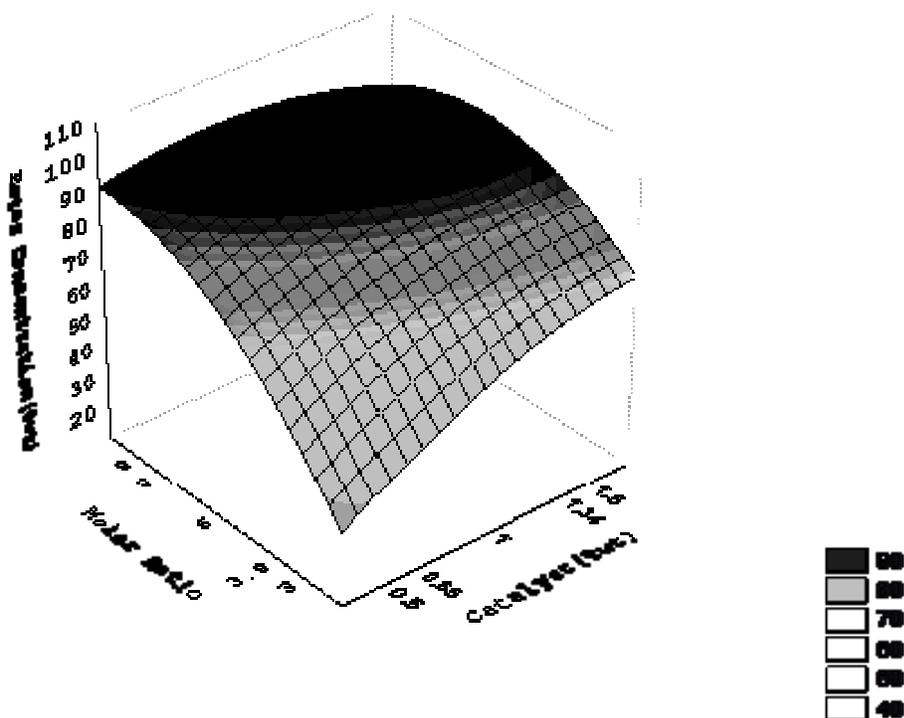


Figura 16. Superfície de resposta do planejamento fatorial 2

A Figura 16 mostra como é afetada a conversão em biodiesel pela concentração de catalisador e a relação molar etanol:óleo de soja. A máxima concentração em biodiesel, acima de 90%, pode ser obtida para diferentes condições: concentrações de catalisador maiores que 1,0 % em massa e relação molar etanol:óleo de soja maior que 6:1, ou concentrações de catalisador maiores que 1,34 % em massa e relação molar etanol:óleo de soja maior que 5:1.

Os resultados experimentais até aqui apresentados foram obtidos no laboratório LDPS pelo grupo de pesquisa em biodiesel e podem ser consultados em Silva *et al.* [104].

4.2 Obtenção de dados cinéticos

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos da reação de transesterificação de soja com etanol foram realizados ensaios em 03 temperaturas diferentes. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8.

Tabela 6. Concentrações molares de Triacilgliceróis (Tg), diacilgliceróis (Dg), monoacilgliceróis (Mg), ésteres etílicos (Ee), glicerina (G1) e álcool (Aa) para diferentes tempos de reação a 40°C.

Tempo (min)	Tg (mol/l)	Dg (mol/l)	Mg (mol/l)	Ee (mol/l)	Aa (mol/l)	G1 (mol/l)
0,00	1,0026	0,0000	0,0000	0,0000	6,0157	0,0000
2,00	0,0000	0,0593	0,1476	2,3841	3,6316	0,5217
5,00	0,0000	0,0359	0,1058	2,4484	3,5672	0,6522
12,00	0,0000	0,0116	0,0576	2,5164	3,4992	0,8074
15,00	0,0000	0,0156	0,0368	2,4956	3,5201	0,9783
20,00	0,0000	0,0116	0,0400	2,5081	3,5076	0,9391
25,00	0,0000	0,0131	0,0417	2,4901	3,5256	0,9991
30,00	0,0000	0,0064	0,0370	2,5098	3,5059	0,9926

Tabela 7. Concentrações molares de Triacilgliceróis (Tg), diacilgliceróis (Dg), monoacilgliceróis (Mg), ésteres etílicos (Ee), glicerina (G1) e álcool (Aa) para diferentes tempos de reação 55°C.

Tempo (min)	Tg (mol/l)	Dg (mol/l)	Mg (mol/l)	Ee (mol/l)	Aa (mol/l)	G1 (mol/l)
0,00	1,0026	0,0000	0,0000	0,0000	6,0157	0,0000
0,50	0,0320	0,0456	0,1714	2,3677	3,6480	0,5987
1,00	0,0142	0,0203	0,0708	2,5220	3,4937	0,6326
2,00	0,0291	0,0414	0,0820	2,4662	3,5495	0,6430
3,00	0,0182	0,0260	0,0534	2,4845	3,5312	0,8491
10,00	0,0079	0,0113	0,0340	2,5284	3,4873	0,8778
12,00	0,0067	0,0096	0,0330	2,5136	3,5020	0,9678

15,00	0,0034	0,0049	0,0263	2,5383	3,4773	0,9300
20,00	0,0028	0,0040	0,0263	2,4715	3,5442	1,2626
30,00	0,0000	0,0000	0,0204	2,4679	3,5478	1,3370

Tabela 8. Concentrações molares de Triacilgliceróis (Tg), diacilgliceróis (Dg), monoacilgliceróis (Mg), ésteres etílicos (Ee), glicerina (G) e álcool (Aa) para diferentes tempos de reação 70°C.

Tempo (min)	Tg (mol/l)	Dg (mol/l)	Mg (mol/l)	Ee (mol/l)	Aa (mol/l)	G (mol/l)
0,00	1,0026	0,0000	0,0000	0,0000	6,0157	0,0000
0,50	0,0000	0,0717	0,1669	2,3605	3,6552	0,4174
1,00	0,0000	0,0537	0,1187	2,4343	3,5814	0,4865
2,00	0,0000	0,0323	0,0797	2,4698	3,5459	0,7200
3,00	0,0000	0,0204	0,0686	2,4609	3,5548	0,9300
7,00	0,0000	0,0114	0,0350	2,4959	3,5198	1,0239
10,00	0,0000	0,0064	0,0261	2,5050	3,5106	1,0735
12,00	0,0000	0,0000	0,0224	2,4989	3,5167	1,1804
15,00	0,0000	0,0000	0,0229	2,4970	3,5187	1,1870

Utilizando um programa escrito em Fortran disponível no laboratório, os dados anteriores foram ajustados ao modelo cinético apresentado na equação 11. Como resultado do ajuste, os valores das constantes cinéticas de cada reação descrita pelo modelo foram determinados. Os valores são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Constantes cinéticas (l/mol*min) transesterificação do óleo de soja com etanol

Temperatura (°C)	k1	k2	k3	k4	k5	k6	k7	k8
40	0,3325	0,0171	1,8865	0,0199	0,3807	0,00022	0,00439	7,8E-07
55	0,2011	0,3195	1,9431	0,0198	0,7572	0,0042	0,00439	7,8E-07
70	0,1805	0,1705	1,6341	0,1985	0,3985	0,0022	0,00439	7,8E-07

As Figuras 17, 18 e 19 apresentam a comparação entre os dados preditos pelo modelo e os dados experimentais. Nessas figuras, os traços contínuos são os dados calculados e os pontos representam os dados experimentais.

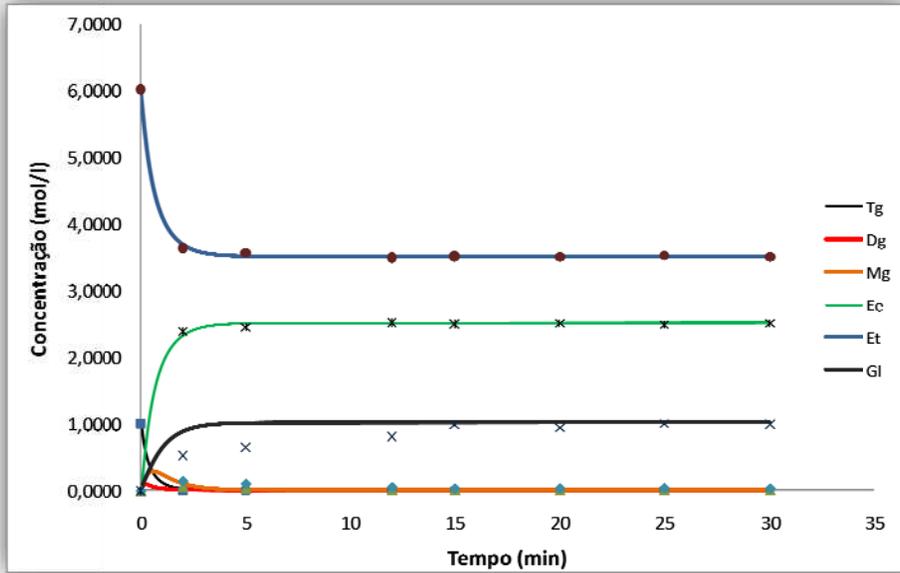


Figura 17. Concentrações (mol/l) a 40°C ajustadas pelo modelo cinético

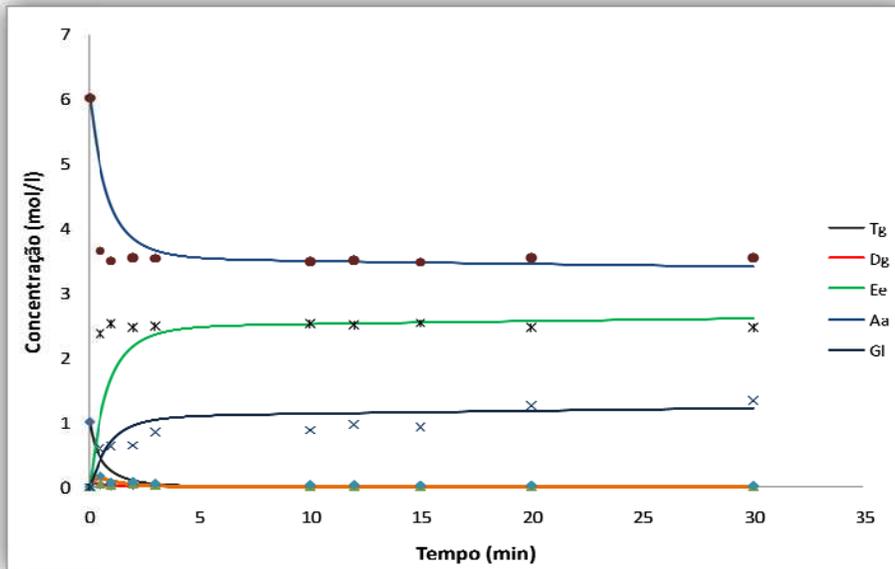


Figura 18. Concentrações (mol/l) a 55°C ajustadas pelo modelo cinético

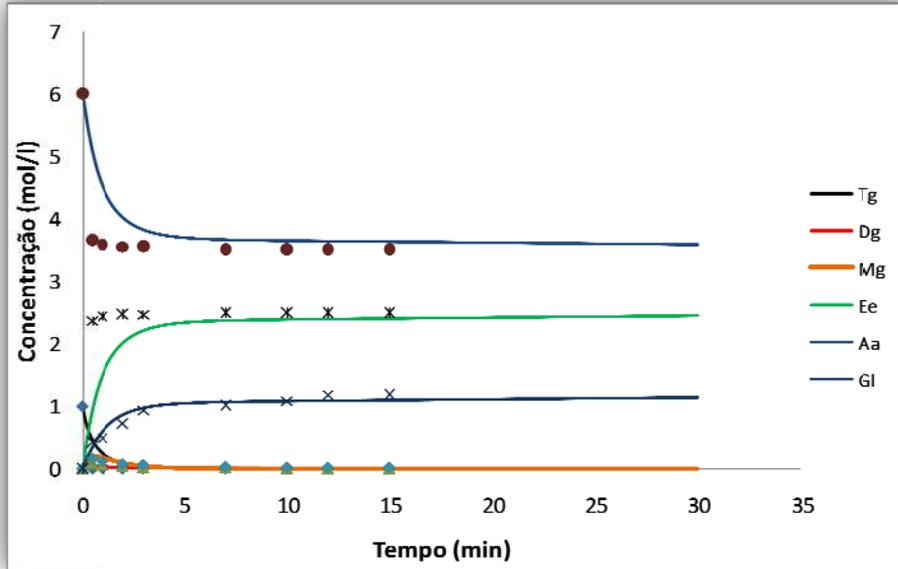


Figura 19. Concentrações (mol/l) a 70°C ajustadas pelo modelo cinético

Com o intuito de calcular a energia de ativação e o fator pré-exponencial de cada constante de velocidade, foi esquematizado o $\ln(k)$ Vs $1/T$. A Figura 20 apresenta os resultados obtidos.

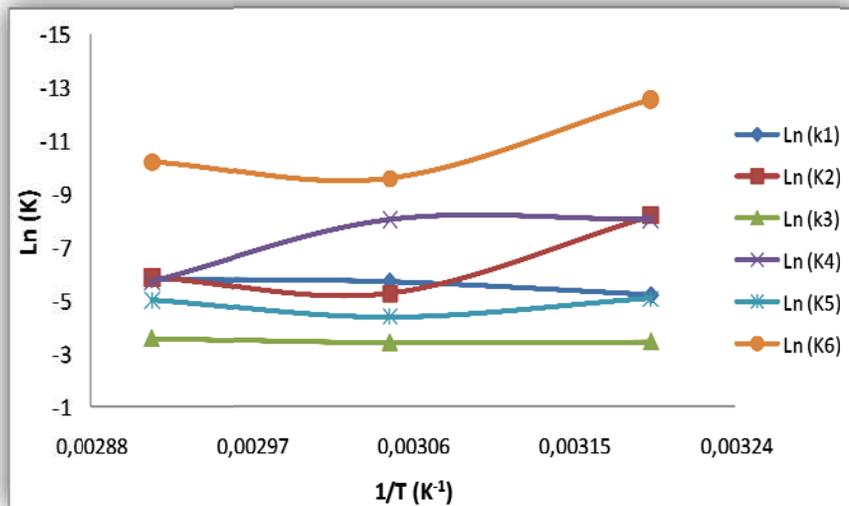


Figura 20. Dependência das constantes cinéticas com a temperatura

Os resultados mostram que algumas constantes apresentaram um comportamento não linear, o que quer dizer que a equação de Arrhenius não pode ser utilizada para descrever a dependência com a temperatura dessas constantes.

Isto pode ser devido a desvios experimentais que causaram que a reação saísse do regime cinético e fosse limitada pela transferência de massa. A tomada de dados experimentais a altas temperaturas é complexa por causa da alta velocidade de reação; por este fato, os dados correspondentes à temperatura de 70°C foram descartados. Assim, a energia de ativação e o fator pré-exponencial foram determinados entre as temperaturas de 40 e 55°C. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 10. Energia de ativação e fator pré-exponencial das constantes de velocidade da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol

Constante	EA (kJ/kmol)	A (m ³ /kmol*s)
k1	-28650,04	9,214E-08
k2	166745,58	1,86E+24
k3	1684,42	0,06
k4	-143,28	3,14E-04
k5	39166,42	21663,84
k6	167701,69	3,76E+22

Estes dados constituem o modelo cinético que será introduzido no *Aspen plus*[®] para a realização das simulações do processo de destilação reativa para produção de biodiesel de soja.

4.3 Estimação de propriedades

Para o desenvolvimento das simulações, inicialmente, a caracterização dos compostos hipotéticos no simulador foi feita estimando todas as suas propriedades por meio de métodos de contribuição de grupos e correlações que se encontram incorporadas no *Aspen plus*[®].

Para a estimacão do ponto de ebulio, o *Aspen plus*[®] possui 04 métodos, dos quais, são o método de Gani e Joback foram utilizados devido a restrio de uso e aplicao no caso dos restantes.

Para a estimativa da viscosidade líquida, o *Aspen plus*[®] possui 02 métodos, o método de Orrick e o método de Letsou-Stiel. O método de Orrick precisa como dados de entrada a estrutura molecular, a massa molar, o volume molar do líquido, a temperatura crítica e a pressão crítica da substância. O método de Letsou-Stiel precisa como dados de entrada a massa molar, a temperatura crítica, a pressão crítica e o fator acêntrico da substância.

Devido a que não se tem disponíveis dados experimentais na literatura das propriedades anteriores para as substâncias do estudo, então, foi necessário realizar a sua estimativa usando o *Aspen plus*[®]. Assim, na estimativa da viscosidade dos compostos do estudo, foram realizados diferentes testes onde foram variados os métodos disponíveis no *Aspen plus*[®] para a estimativa das propriedades críticas e do volume molar do líquido, com o intuito de encontrar-se a melhor representao da viscosidade dos compostos do sistema. O método de Letsou-Stiel não foi empregado dado que este tem que ser utilizado quando se trabalha a altas temperaturas.

Para a estimativa do volume molar do líquido, o *Aspen plus*[®] possui 02 métodos, o método de Gunn-Yamada e o método de Lebas, sendo o primeiro o recomendado pelo software. O método de Gunn-Yamada precisa como dados de entrada o fator acêntrico, a temperatura crítica e a pressão crítica. De igual forma que no caso da viscosidade, foram realizados diferentes testes onde foram variados os métodos disponíveis no *Aspen plus*[®] para a estimacão das propriedades críticas e do fator acêntrico, com o intuito de achar a melhor representao do volume molar dos compostos do sistema e, assim, obter bons resultados na estimativa da viscosidade desses últimos. Garantindo uma boa

predição do volume molar líquido, se garante então uma boa predição da densidade do líquido uma vez que:

$$\text{Volume molar} = \frac{\text{Massa molar}}{\text{densidade mássica}} \quad (16)$$

Nas Tabelas 11, 12, 13, 14 e 15 são apresentados os resultados obtidos no processo de estimativa para algumas propriedades de interesse neste trabalho. Os valores de viscosidade e densidade apresentados a seguir foram calculados a uma temperatura de 47°C.

Tabela 11. Resultados da estimativa do ponto normal de ebulição (°C)

Método		
Substancia	Gani	Joback
Etil ricinoleato	358,61	537,97
Triricinoleína	573,66	1692,33
Etil linoleate	333,97	450,39
Trilinoleína	547,78	1429,59

Tabela 12. Resultados da estimativa da viscosidade Triricinoleína (Cp)

T _c					
P _c	Joback	Fedors	Ambrose	Simple	Gani
Joback	10956,86	91146,45	202960,01	87721,55	149084,01
Lydersen	20622,66	225030,01	1175540,06	211477,01	564540,03
Ambrose	20988,09	230862,01	1246890,06	216796,01	587847,03
Gani	14220,50	131782,00	391764,02	125672,01	251633,01

Tabela 13. Resultados da estimativa da densidade Triricinoleína (Kg/m3)

T _c					
P _c	Joback	Fedors	Ambrose	Simple	Gani
Joback	27,03	222,82	493,2226	214,51	363,08

Lydersen	50,87	549,39	2838,25	516,54	1369,57
Ambrose	51,78	563,61	3009,81	529,51	1425,93
Gani	35,08	321,99	949,86	307,17	611,94

Tabela 14. Resultados da estimativa viscosidade Etil linoleato (Cp)

T_c					
P_c	Joback	Fedors	Ambrose	Simple	Gani
Joback	5,67	3,74	5,59	2,93	6,09
Lydersen	7,10	4,52	6,99	6,99	7,69
Ambrose	7,10	4,53	7,00	3,48	7,69
Gani	5,15	3,45	5,08	2,72	5,52

Tabela 15. Resultados da estimativa densidade Etil linoleato (Kg/m3)

T_c					
P_c	Joback	Fedors	Ambrose	Simple	Gani
Joback	956,65	634,19	944,01	497,79	1028,09
Lydersen	1197,34	767,10	1180,046	1180,05	1295,67
Ambrose	1198,28	767,60	1180,96	592,21	1296,72
Gani	869,55	584,58	858,49	462,028	931,89

Os resultados para a Trilinoleína e o Etil ricinoleato são apresentados no anexo A.

Os dados nas tabelas de viscosidade e densidade para a Triricinoleína e o Etil linoleato foram calculados usando o método de Orrick para a viscosidade, o método de Gunn-Yamada para o volume molar e o método definiti para o cálculo do fator acêntrico. Os resultados dessas propriedades usando o método de Lee-Kesler para o cálculo do fator acêntrico apresentaram a mesma tendência que os calculados usando definiti em ambos os casos, triacilgliceróis e biodieseis.

As Tabelas 11, 12, 13, 14 e 15 mostram resultados incongruentes para as propriedades apresentadas, já que como se pode observar, foram obtidos valores

muito diferentes e elevados para os pontos normais de ebulição, viscosidades e densidades dos componentes do sistema de estudo. Devido a isto, a determinação experimental de algumas propriedades com o intuito de introduzir esses dados no simulador e diminuir a propagação de erros devido à incerteza na estimação de propriedades se fez necessária.

4.4 Medições experimentais de propriedades e predição de viscosidades usando correlações da literatura

4.4.1 Medição do ponto normal de ebulição de Triacilgliceróis e ésteres

Usando a metodologia exposta por Goodrum *et al.* [97], foram obtidos os pontos de ebulição do etil linoleato e o etil ricinoleato. Inicialmente, com o intuito de avaliar a precisão do método de termogravimetria, duas substâncias de ponto normal de ebulição conhecido (Metil laureato e Álcool isoamílico) foram testadas. As medições foram realizadas em triplicata sob a pressão da cidade de Campinas (709,20 mm de Hg) [105]. Por tal motivo, para determinar os pontos normais de ebulição (ponto de ebulição a 1 atmosfera de pressão) foi necessário corrigir os resultados obtidos utilizando a equação de Sydney Young [106]:

$$\theta = 0,00012 * (760 - p) * (273 + t) \quad (17)$$

Onde θ = correção que tem que se adicionada ao ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$), t = ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$) e p = pressão local (mm de Hg). Na Tabela 16, são apresentados os resultados obtidos tanto para as substâncias de referência quanto para o etil linoleato e o etil ricinoleato, as médias de cada medição, a correção que tem que ser aplicada segundo a equação 17 e os valores de ponto de ebulição corrigidos.

Tabela 16. Resultados pontos normais de ebulição por TGA

Substancia	Med. 1 (°C)	Med. 2 (°C)	Med. 3 (°C)	Média	Correção (°C)	NBP (°C)
M. Laureato	255,28	260,88	249,26	255,14	3,22	258,36
Álc. Isamílico	133,01	129,52	133,77	132,10	2,47	134,57
E. linoleato	325,24	326,18	306,70	319,16	3,61	322,77
E. ricinoleato	338,32	324,45	345,02	335,93	3,71	339,64

Segundo Goodrum *et al.* [107], em geral, se duas ou três repetições concordam em 6 % ou menos, pode-se ter confiança na precisão dos resultados. Se caso as repetições saírem da faixa da média +/- 6%, freqüentemente isto indica que as cápsulas não foram seladas corretamente, provocando que a amostra posa gotejar, ou evaporar a velocidades excessivas. Sob essas condições, são obtidos tipicamente valores muito baixos para os pontos de ebulição.

Os pontos normais de ebulição reportados na literatura para o metil laureato e o álcool isoamílico são 262,0 e 131,1 °C, respectivamente [108], [109]. Com estes valores foi calculada a porcentagem de erro a equação 18 com o intuito de elucidar o bom desempenho do método exposto por Goodrum.

$$Error (\%) = \frac{T_{teórico} - T_{experimental}}{T_{teórico}} * 100 \quad (18)$$

Os resultados obtidos para o ponto normal de ebulição do metil laureato e do álcool isoamílico (Tabela 16) confirmam a exatidão do método proposto pela metodologia de Goodrum na determinação do ponto de ebulição de compostos orgânicos. A porcentagem de erro obtido no caso do metil laureato foi de 1,39% e no caso do álcool isoamílico de 2,65%.

4.4.2 Medição da capacidade calorífica em fase líquida de triacilgliceróis e ésteres

Utilizando a metodologia exposta por Morad *et al.* [98], foram obtidas as capacidades caloríficas do etil ricinoleato, etil linoleato, óleo de mamona e óleo de soja. As Figuras 21, 22, 23 e 24 e as Tabelas 17, 18, 19 e 20 apresentam os resultados obtidos nessas medições.

▪ Etil ricinoleato

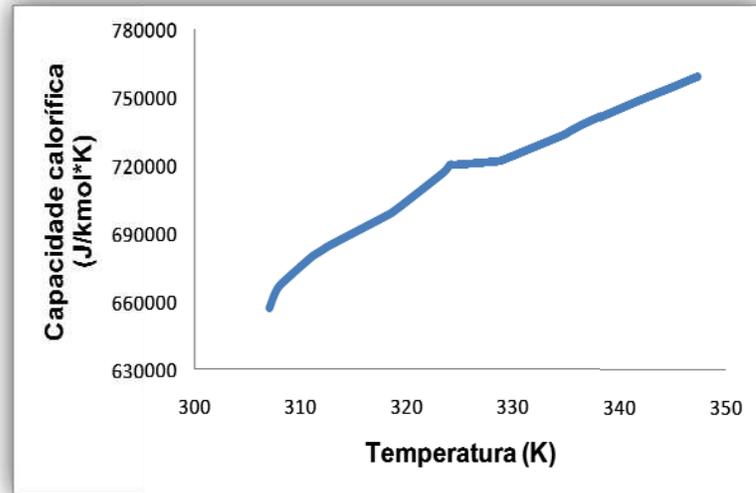


Figura 21. Capacidade calorífica experimental etil ricinoleato

Tabela 17. Resultados Capacidade calorífica etil ricinoleato

T(K)	Cp (J/g*K)	Cp (J/g*K)	Cp medio (J/Kmol*K)
307,12	1,980	1,985	656979,30
307,68	2,013	2,011	663730,10
308,25	2,035	2,030	667565,08
311,08	2,082	2,066	679300,20
311,65	2,089	2,072	681115,66
312,22	2,095	2,077	682780,91
312,78	2,100	2,082	684439,63
318,45	2,147	2,122	698388,56
319,02	2,151	2,126	700248,09
319,58	2,157	2,132	702210,47
323,55	2,190	2,164	716895,71
324,12	2,209	2,182	720069,48
324,68	2,219	2,192	720080,91
328,65	2,222	2,196	721640,04
329,22	2,224	2,196	722422,06
329,78	2,226	2,199	723453,86
334,88	2,246	2,236	733304,97
335,45	2,252	2,240	734878,79
336,02	2,258	2,243	736312,21
336,58	2,263	2,247	737709,72
337,15	2,268	2,251	738940,70
337,72	2,272	2,254	740158,62
341,68	2,297	2,279	748153,46
342,25	2,301	2,282	749240,77
342,82	2,304	2,285	750316,65
343,38	2,308	2,288	751382,74
343,95	2,311	2,291	752452,09
344,52	2,314	2,295	753501,86
345,08	2,318	2,298	754563,05
345,65	2,321	2,301	755678,11
346,22	2,324	2,304	756833,99
346,78	2,328	2,308	757942,53

▪ Triricinoleína

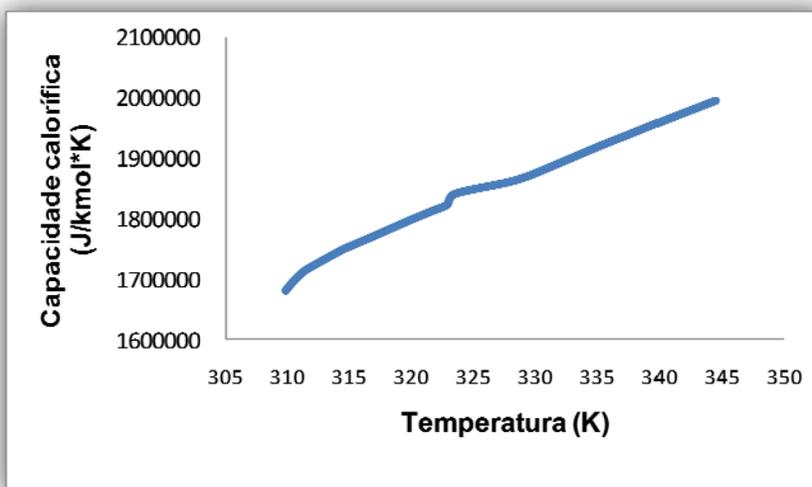


Figura 22. Capacidade calorífica experimental Triricinoleína

Tabela 18. Resultados Capacidade calorífica Triricinoleína

T(K)	Cp (J/g*K)	Cp (J/g*K)	Cp medio (J/Kmol*K)
309,95	1,845	1,757	1680905,33
310,52	1,861	1,770	1694860,37
311,08	1,874	1,782	1706346,44
311,65	1,885	1,791	1715830,27
314,48	1,922	1,823	1748024,87
315,05	1,928	1,828	1753191,50
315,62	1,934	1,833	1758134,10
316,18	1,939	1,838	1763114,04
316,75	1,945	1,843	1768037,98
320,15	1,980	1,874	1798921,08
320,72	1,986	1,879	1803672,33
321,28	1,991	1,884	1808470,25
321,85	1,997	1,889	1813352,18
322,42	2,002	1,893	1817776,72
322,98	2,008	1,899	1823606,10
323,55	2,027	1,917	1840618,18
326,95	2,046	1,931	1856360,77

T(K)	Cp (J/g*K)	Cp (J/g*K)	Cp medio (J/Kmol*K)
328,65	2,056	1,939	1864612,44
329,22	2,061	1,943	1868528,25
329,78	2,065	1,947	1872560,75
334,32	2,108	1,988	1911947,56
334,88	2,114	1,993	1916848,16
335,45	2,119	1,999	1921697,41
336,02	2,124	2,003	1926350,65
336,58	2,129	2,008	1930994,55
337,15	2,134	2,013	1935531,10
337,72	2,139	2,018	1940161,00
340,55	2,165	2,042	1963660,54
341,12	2,170	2,047	1968145,76
341,68	2,175	2,051	1972691,64
342,25	2,180	2,056	1977186,19
342,82	2,185	2,061	1981708,75

▪ Etil Linoleato

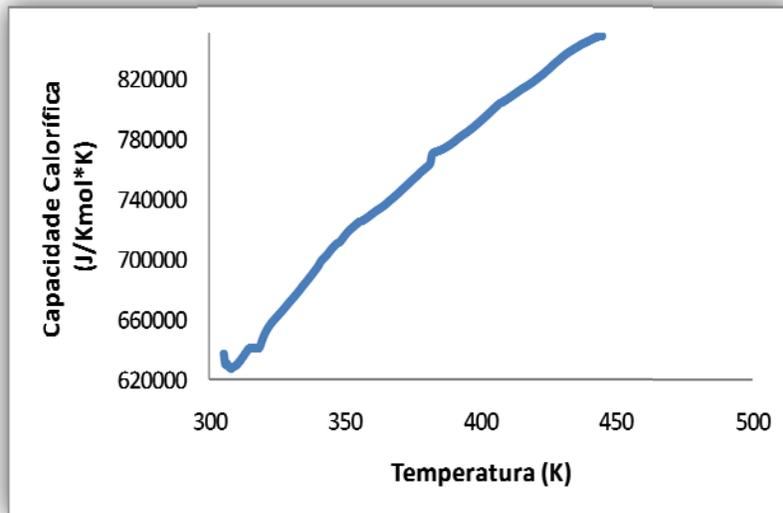


Figura 23. Capacidade calorífica experimental etil linoleato

Tabela 19. Resultados Capacidade calorífica etil linoleato

T(K)	Cp (J/g*K)	Cp (J/g*K)	Cp medio (J/Kmol*K)
305,25	2,208	1,920	636756,66
305,79	2,145	1,938	629826,11
306,35	2,121	1,965	630387,58
306,90	2,099	1,975	628601,34
309,71	2,074	2,005	627578,65
310,28	2,072	2,010	627031,05
310,84	2,074	2,018	627913,38
311,41	2,074	2,025	628240,39
314,80	2,079	2,073	629111,92
315,36	2,075	2,078	629718,13
315,93	2,070	2,081	631272,99
316,49	2,068	2,085	632203,13
317,06	2,067	2,087	633899,91
320,45	2,076	2,139	635121,59
321,58	2,082	2,157	638100,20
322,14	2,085	2,165	639596,45
322,71	2,086	2,172	640458,72

T(K)	Cp (J/g*K)	Cp (J/g*K)	Cp medio (J/Kmol*K)
327,23	2,092	2,223	640481,86
328,36	2,094	2,240	640687,01
331,75	2,099	2,281	640409,36
332,31	2,101	2,288	642072,20
333,44	2,103	2,301	647887,51
334,01	2,104	2,309	650207,46
334,57	2,106	2,316	652195,78
335,70	2,108	2,329	655455,13
337,97	2,114	2,357	656905,10
338,53	2,116	2,364	658136,03
339,10	2,117	2,372	659326,86
339,66	2,119	2,379	660418,97
340,23	2,122	2,386	661528,04
340,79	2,127	2,393	662664,88
341,36	2,129	2,400	663810,98
341,92	2,129	2,407	664937,02
342,49	2,129	2,414	666092,37

▪ **Trilinoleína**

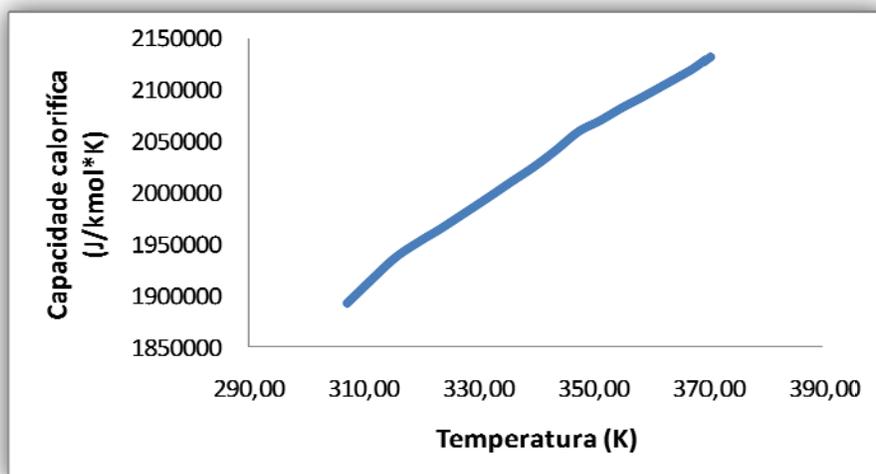


Figura 24. Capacidade calorífica experimental Trilinoleína

Tabela 20. Resultados Capacidade calorífica Trilinoleína

T(K)	Cp (J/g*K)	Cp (J/g*K)	Cp medio (J/Kmol*K)
307,20	2,147	2,157	1892573,20
311,43	2,164	2,192	1915187,01
315,67	2,185	2,221	1936939,01
320,19	2,201	2,243	1953687,21
323,30	2,212	2,255	1964037,77
327,54	2,229	2,273	1979466,87
331,79	2,247	2,291	1995102,63
335,75	2,264	2,307	2010122,80
339,71	2,282	2,323	2024782,43
343,67	2,303	2,340	2041372,34
347,63	2,325	2,358	2059404,46
351,30	2,339	2,368	2069807,78
355,26	2,355	2,382	2082651,44
359,22	2,369	2,393	2094237,56
363,18	2,382	2,404	2104601,31
365,73	2,393	2,414	2113562,41

T(K)	Cp (J/g*K)	Cp (J/g*K)	Cp medio (J/Kmol*K)
366,01	2,395	2,415	2114622,09
366,29	2,396	2,416	2115686,16
366,58	2,397	2,417	2116723,86
366,86	2,398	2,418	2117735,17
367,14	2,399	2,419	2118720,10
367,43	2,401	2,420	2119691,84
367,71	2,402	2,421	2120711,94
367,99	2,403	2,422	2121771,62
368,27	2,404	2,424	2122840,09
368,56	2,406	2,425	2123948,14
368,84	2,407	2,426	2125047,39
369,12	2,408	2,427	2126181,82
369,40	2,410	2,428	2127342,63
369,97	2,412	2,431	2129655,45
370,25	2,414	2,432	2130789,88
370,54	2,415	2,434	2131919,91

4.4.3 Determinação da variação da densidade e a viscosidade de triacilgliceróis e ésteres com a temperatura.

Os dados de viscosidade e densidade que serão utilizados na caracterização do etil ricinoleato, do etil linoleato, da triricinoleína e da trilinoleína foram determinados. Todas as medições de viscosidade e densidade neste estudo foram feitas em triplicata, sendo os dados apresentados nas tabelas seguintes as médias de ditas medições. No anexo B são apresentados os valores obtidos em cada medição.

Na determinação dos valores de viscosidade do óleo de mamona (Triricinoleína) e o biodiesel de mamona (Etil ricinoleato) foi utilizado um viscosímetro Stabinger SVM 3000, assim como também na determinação dos valores de densidade do biodiesel de soja. Na obtenção de dados de viscosidade da Trilinoleína e o etil linoleato foram utilizadas as correlações propostas por Ceriane *et al.* [99].

▪ Etil ricinoleato

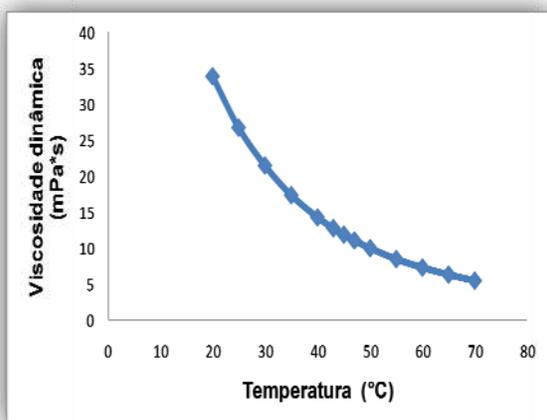


Figura 25. Viscosidade dinâmica Etil ricinoleato Vs Temperatura

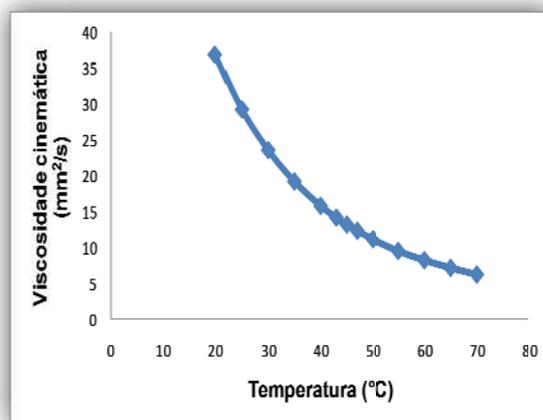


Figura 26. Viscosidade cinemática Etil ricinoleato Vs Temperatura

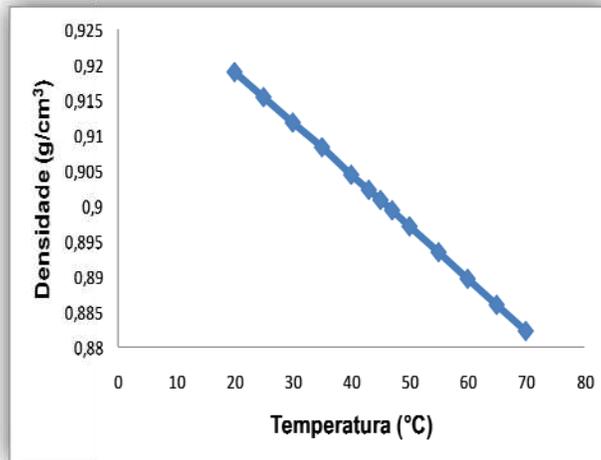


Figura 27. Densidade Etil ricinoleato Vs Temperatura

Tabela 21. Resultados Viscosidade e densidade Etil ricinoleato

T (°C)	Viscosidade dinâmica (mPa*s)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Densidade (g/cm ³)
20,00	33,81	36,80	0,9189
25,00	26,69	29,16	0,9153
30,00	21,43	23,51	0,9117
35,00	17,32	19,14	0,9083
40,00	14,24	15,74	0,9043
43,00	12,73	14,11	0,9022
45,00	11,84	13,15	0,9008
47,00	11,03	12,27	0,8993
50,00	9,95	11,10	0,8970
55,00	8,44	9,45	0,8934
60,00	7,27	8,17	0,8896
65,00	6,29	7,10	0,8859
70,00	5,45	6,17	0,8822

▪ **Triricinoleína**

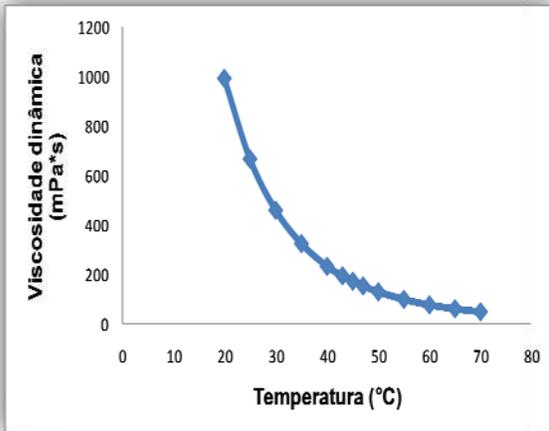


Figura 28. Viscosidade dinâmica Triricinoleína Vs Temperatura

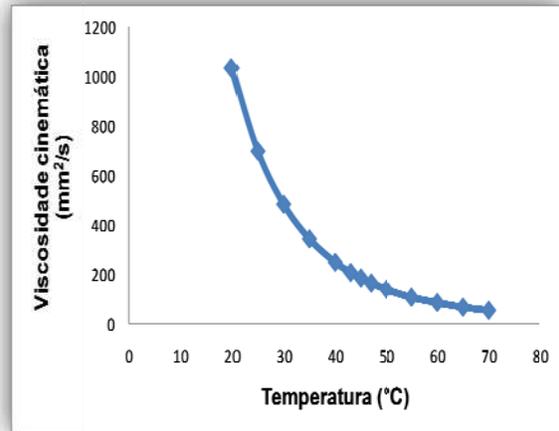


Figura 29. Viscosidade cinemática Triricinoleína Vs Temperatura

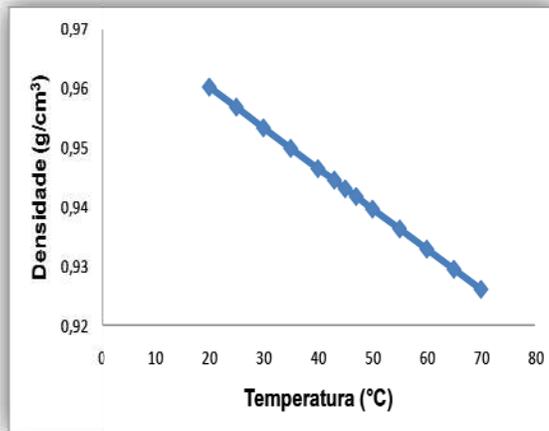


Figura 30. Densidade Triricinoleína Vs Temperatura

Tabela 22. Resultados Viscosidade e densidade Triricinoleína

T (°C)	Viscosidade dinâmica (mPa*s)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Densidade (g/cm ³)
20,00	989,73	1031,87	0,9601
25,00	665,22	695,32	0,9567
30,00	458,81	481,33	0,9532
35,00	324,15	341,30	0,9497
40,00	232,59	247,20	0,9463
43,00	194,20	205,64	0,9444

45,00	172,71	183,18	0,9429
47,00	153,58	163,10	0,9416
50,00	129,95	138,32	0,9395
55,00	99,56	106,37	0,9361
60,00	77,26	84,87	0,9327
65,00	61,51	66,19	0,9293
70,00	49,47	53,43	0,9259

▪ Etil Linoleato

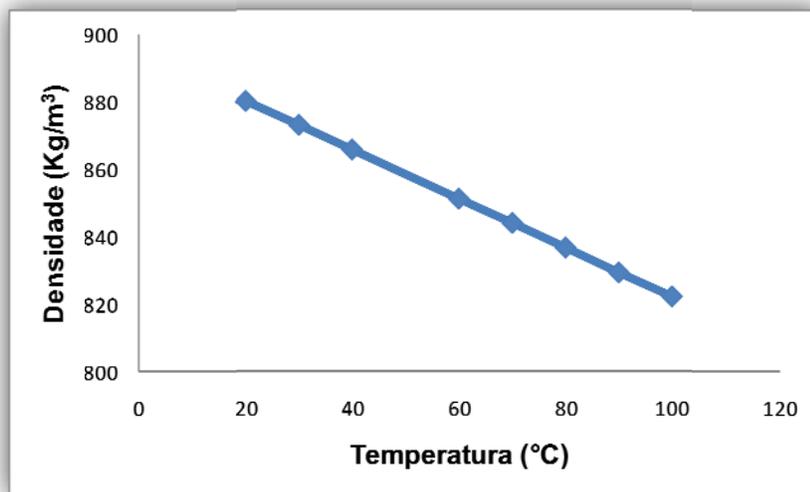


Figura 31. Densidade experimental Etil linoleato

Tabela 23. Resultados Densidade Etil linoleato

T (°C)	Densidade (Kg/m ³)
20,00	880,2
30,00	873,1
40,00	865,8
60,00	851,2
70,00	844,0
80,00	836,7
90,00	829,3
100,00	822,2

A seguir, são apresentados os dados obtidos para a viscosidade da

Trilinoleína e do Etil linoleato usando as correlações propostas por Ceriane *et al.* [99].

Trilinoleína

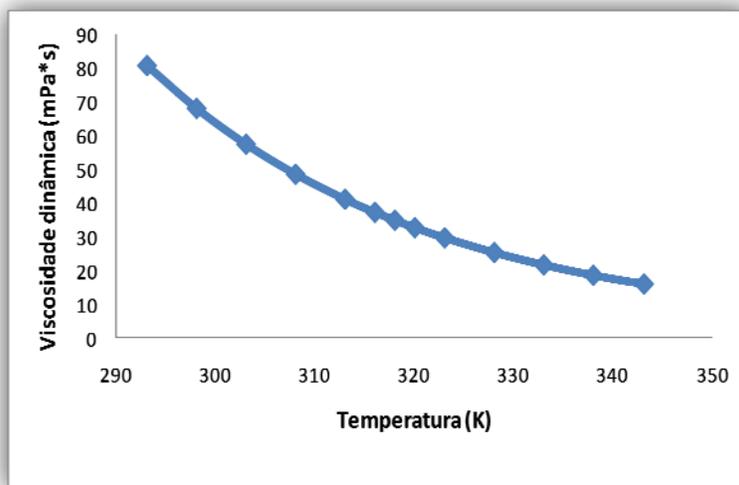


Figura 32. Viscosidade dinâmica Trilinoleína

Tabela 24. Resultados Viscosidade Trilinoleína

T (°C)	Viscosidade dinâmica (mPa*s)
20,00	80,75
25,00	68,09
30,00	57,49
35,00	48,62
40,00	41,19
43,00	37,33
45,00	34,98
47,00	32,79
50,00	29,78
55,00	25,42
60,00	21,77
65,00	18,69
70,00	16,11

- Etil linoleato

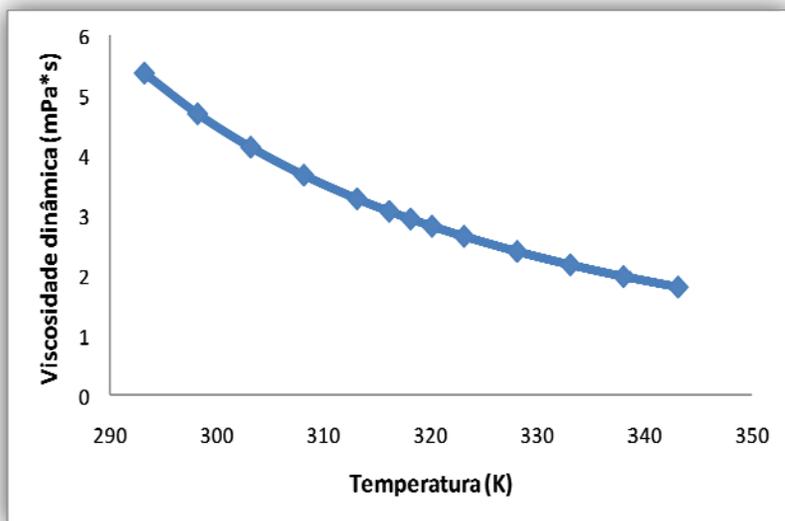


Figura 33. Viscosidade dinâmica Etil linoleato

Tabela 25. Resultados Viscosidade Etil linoleato

T (°C)	Viscosidade dinâmica (mPa*s)
20,00	5,39
25,00	4,71
30,00	4,15
35,00	3,68
40,00	3,28
43,00	3,07
45,00	2,94
47,00	2,82
50,00	2,65
55,00	2,40
60,00	2,17
65,00	1,97
70,00	1,79

Nas Tabelas 26, 27, 28 e 29 com o intuito de elucidar o quão afastados estavam os resultados da estimacão de propriedades da realidade, esses valores foram comparados com os dados obtidos experimentalmente reportando a porcentagem de erro calculada em cada caso. O erro foi calculado usando a equao 18.

No caso da viscosidade, se tomou o valor registrado na sua estimacão que se encontra mais próximo dos valores obtidos experimentalmente. Dado que o método utilizado para estimacão do volume molar é dependente também da temperatura crítica e a pressão crítica, o valor de densidade que vai ser usado no cálculo do erro é o valor da densidade obtido usando o mesmo conjunto de métodos que foi utilizado para estimativa das propriedades críticas na estimativa da viscosidade.

Todos os valores apresentados a seguir correspondem a uma temperatura de 47°C, com exceo, claro, do ponto normal de ebulio.

Tabela 26. Resultados da mediao experimental de propriedades para o Etil ricinoleato

Propriedade	Valor experimental	Valor estimado	Erro (%)
Ponto normal de ebulio (°C)	339,64	358,61 (Gani)	5,59
Viscosidade (Cp)	11,03	24,24	119,76
Densidade (Kg/m ³)	899,30	507,58	43,56
Capacidade calorífica (J/Kg-K)	2151,00	1252,72	41,76

Tabela 27. Resultados da mediao experimental de propriedades para o Etil linoleato

Propriedade	Valor experimental	Valor estimado	Erro (%)
Ponto normal de ebulio (°C)	322,77	333,97 (Gani)	3,47
Viscosidade (Cp)	2,82	2,72	3,55
Densidade (Kg/m ³)	860,67	462,03	46,32
Capacidade calorífica (J/Kg-K)	2107,61	1896,66	10,01

Tabela 28. Resultados da mediação experimental de propriedades para a Triricinoleína

Propriedade	Valor experimental	Valor estimado	Erro (%)
Viscosidade (Cp)	153.58	10956.86	7034.30
Densidade (Kg/m ³)	941.60	27.03	97.13
Capacidade calorífica (J/Kg-K)	1932.27	1558.79	19,33

Tabela 29. Resultados da mediação experimental de propriedades para a Trilinoleína

Propriedade	Valor experimental	Valor estimado	Erro (%)
Viscosidade (Cp)	32,79	93,85	186,22
Capacidade calorífica (J/Kg-K)	2221,61	1513,93	31,85

Observando-se os resultados se pode inferir que:

- Utilizando o método de Gani, bons resultados são obtidos para a estimativa do ponto normal de ebulição. Utilizando o método de Joback resultados pouco satisfatórios foram atingidos. Os pontos normais de ebulição obtidos para o etil ricinoleato e o etil linoleato utilizando esse método foram 537,97 e 450,39 °C, respectivamente.
- Neste caso, o uso dos métodos e correlações incorporados no *Aspen plus*[®] para a estimativa de propriedades é pouco satisfatório; grandes diferenças entre os valores obtidos experimentalmente e os valores calculados são encontrados. Pode ser visto que as diferenças são mais fortes no caso dos óleos. Neste estudo essas diferenças além de ter um efeito nos resultados da simulação, apresentam um efeito direto nas eficiências dos estágios e de componentes calculadas usando a equação de Barros e Wolf, uma vez que esta equação tem inseridas na sua estrutura a densidade, a capacidade calorífica e a viscosidade.

4.5 Caracterização dos compostos no simulador

Depois de obter os dados experimentais anteriores, estes foram introduzidos no *Aspen plus*[®] com o intuito de realizar um ajuste de parâmetros das equações e correlações que o software utiliza para fazer os cálculos das propriedades dos compostos envolvidos. A seguir, nas Figuras 34, 35, 36, 37, 38 39, 40, 41, 42, 43 e 44 são apresentados os resultados obtidos. Nessas Figuras, são comparados os valores calculados pelo software depois de fazer a regressão de parâmetros com os valores experimentais introduzidos no simulador.

- Etil ricinoleato

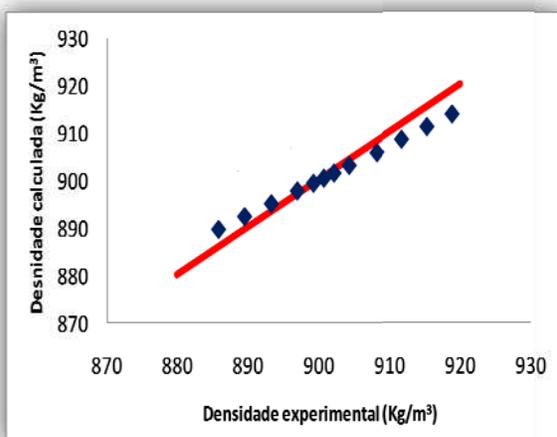


Figura 34. Densidade experimental Vs densidade calculada

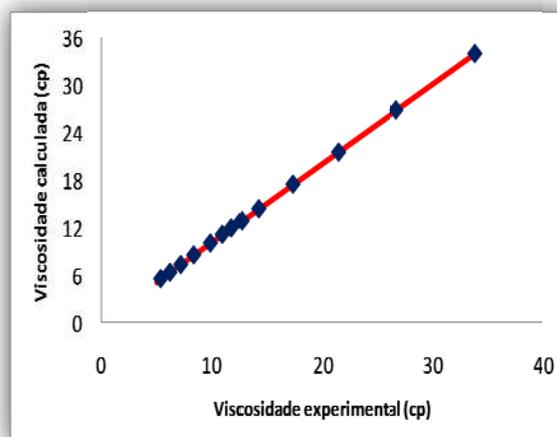


Figura 35. Viscosidade experimental Vs viscosidade calculada

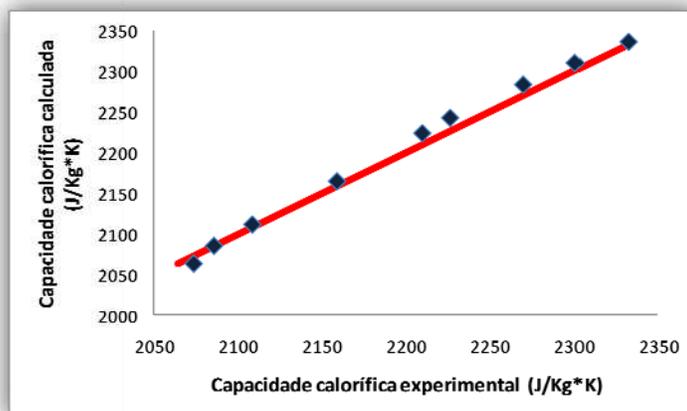


Figura 36. Capacidade calorífica experimental Vs capacidade calorífica calculada

- Triricinoleína

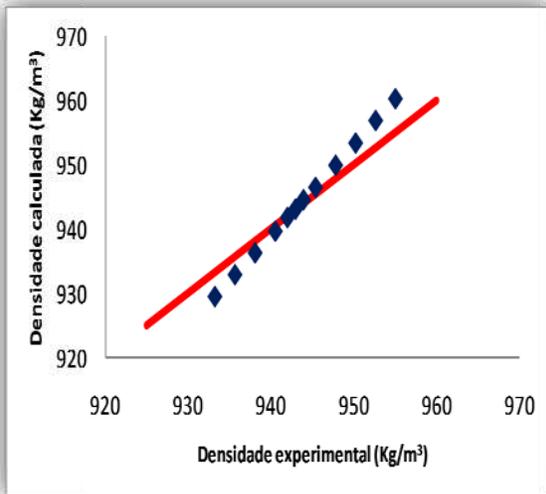


Figura 37. Densidade experimental Vs densidade calculada

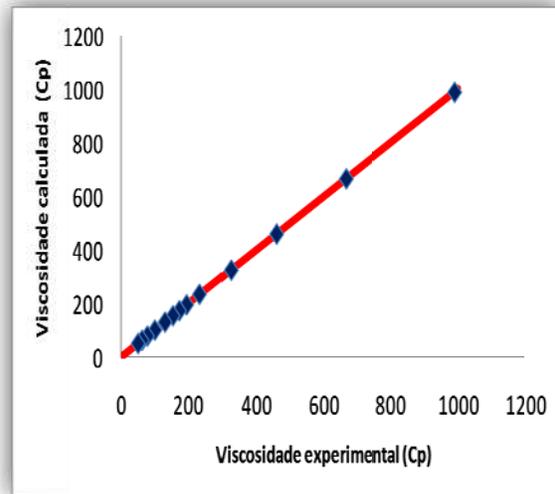


Figura 38. Viscosidade experimental Vs viscosidade calculada

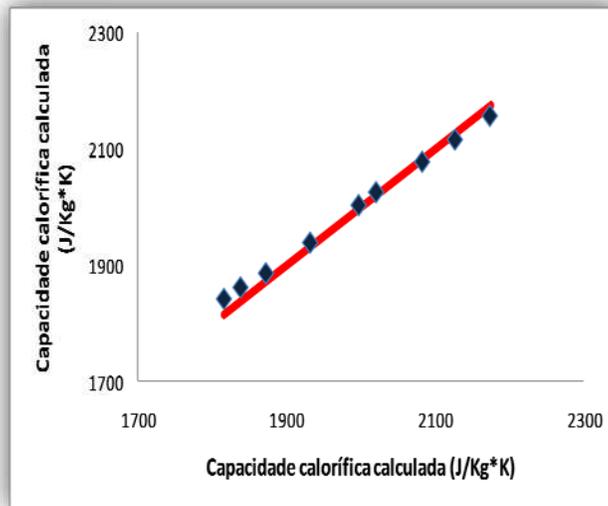


Figura 39. Capacidade calorífica experimental Vs capacidade calorífica calculada

- Etil linoleato

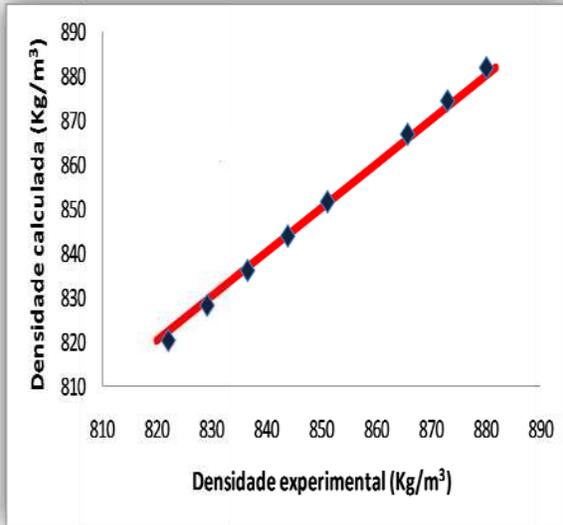


Figura 40. Viscosidade experimental Vs viscosidade calculada

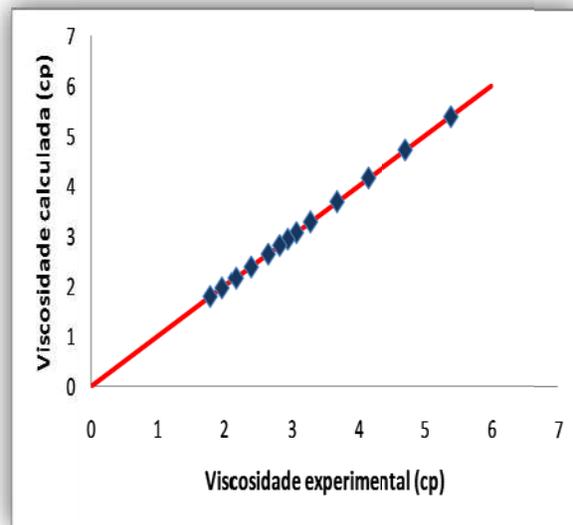


Figura 41. Densidade experimental Vs Densidade calculada

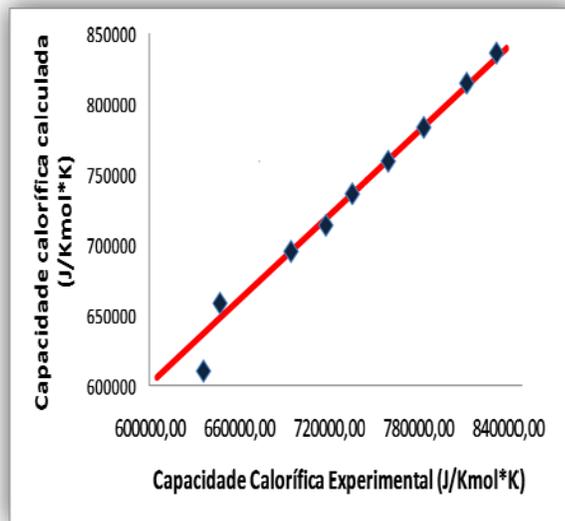


Figura 42. Capacidade calorífica experimental Vs Capacidade calorífica calculada

- **Trilinoleína**

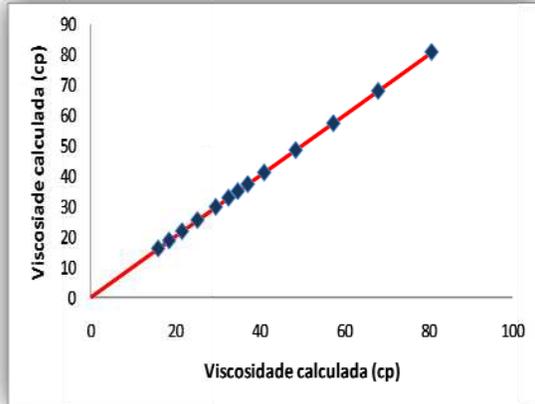


Figura 43. Viscosidade experimental Vs viscosidade calculada

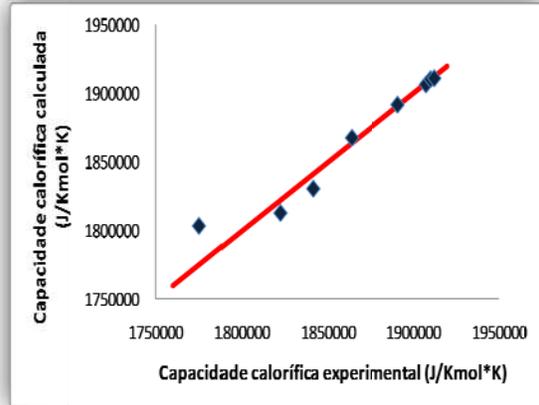


Figura 44. Capacidade calorífica experimental Vs Capacidade calorífica calculada

Pode ser visto que os ajustes apresentaram resultados muito satisfatórios, uma vez que, os pontos das gráficas se encontram em sua maior parte sobre a linha de 45°C (isto quer dizer que os dados calculados são idênticos aos dados experimentais). Com isto se garante uma minimização da propagação de erros devido à incerteza dos valores obtidos usando métodos de estimação de propriedades e um cálculo mais preciso das eficiências de estágios e componentes calculadas por meio da equação de Barros & Wolf.

4.6 Simulação do processo

Os resultados das simulações efetuadas nesta dissertação serão apresentados em duas partes. A primeira parte é a correspondente aos resultados obtidos no sistema de produção de biodiesel que envolve o óleo de mamona e a segunda parte é a correspondente aos resultados obtidos nas simulações do sistema de produção de biodiesel que envolve o óleo de soja.

4.6.1 Sistema de produção de biodiesel envolvendo óleo de mamona

4.6.1.1 Planejamento fatorial 1

O emprego da técnica de planejamentos fatoriais permite realizar uma análise rápida do efeito que tem cada variável de processo e a sua interação com outras variáveis do mesmo tipo sobre a resposta de um determinado sistema de estudo.

O rendimento em biodiesel do processo de destilação reativa é dependente de diferentes variáveis, por esta razão, neste estudo, é analisado o efeito que apresentam sob o item anterior as variáveis: vazão de alimentação de óleo (vo), relação molar álcool: óleo (rm), razão de refluxo (rf) e relação molar entre o destilado/alimentação com base no etanol (d:f) usando planejamentos fatoriais.

O objetivo do planejamento fatorial 1 foi permitir a análise do comportamento do processo de destilação reativa para produção de biodiesel sob diferentes combinações das variáveis mencionadas anteriormente e ao mesmo tempo obter um modelo que representasse de forma adequada o seu comportamento.

Os níveis de estudo para as diferentes variáveis e a matriz do planejamento fatorial junto com o rendimento obtido em cada simulação são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30. Matriz e resultados do planejamento fatorial 1

Ensaio	vo (g/min)	rm	rf	d:f	Rendimento (%)
1	200,00	5,00	1,00	0,30	59,89
2	650,00	5,00	1,00	0,30	52,60

3	200,00	11,00	1,00	0,30	75,15
4	650,00	11,00	1,00	0,30	66,53
5	200,00	5,00	3,00	0,30	66,46
6	650,00	5,00	3,00	0,30	57,70
7	200,00	11,00	3,00	0,30	77,75
8	650,00	11,00	3,00	0,30	68,31
9	200,00	5,00	1,00	0,70	59,87
10	650,00	5,00	1,00	0,70	55,49
11	200,00	11,00	1,00	0,70	77,08
12	650,00	11,00	1,00	0,70	67,87
13	200,00	5,00	3,00	0,70	62,45
14	650,00	5,00	3,00	0,70	59,02
15	200,00	11,00	3,00	0,70	79,02
16	650,00	11,00	3,00	0,70	69,03

Dos resultados da tabela pode ser observado o seguinte:

- Os maiores rendimentos se atingem quando se trabalha no nível inferior da variável vazão de óleo (vo)
- Mantendo-se a vazão de óleo no nível inferior, os maiores rendimentos se conseguem trabalhando com a relação molar etanol:óleo (rm) e a razão de refluxo (rf) no nível superior
- O maior rendimento deste planejamento (79,02 %) foi atingido sob as condições do ensaio 15.

Com os resultados obtidos das simulações e usando o software *STATISTICA 7.0* (Statsoft, Inc., Tulsa, OK) foi determinado o modelo que representa o sistema de estudo sob as condições apresentadas. O modelo é um modelo linear onde a variável relação molar tem o maior coeficiente:

$$\text{Rendimento a Biodiesel} = 65,89 - 3,82 \cdot (vo) + 6,70 \cdot (mr) + 1,58 \cdot rf + 0,34 \cdot (d:f) \quad (19)$$

A Tabela 31 apresenta a análise de variância do modelo linear obtido.

Tabela 31. ANOVA para o modelo linear que descreve os resultados obtidos no planejamento fatorial 1

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade (DF)	Média quadrática (Ms)	F calculado	F listado
Regressão (R)	94,20	4,00	248,55	82,21	4,35
Residual (r)	33,26	11,00	3,02		
Erro	33,26	11,00	3,02		
Total (T)	1027,45	15,00			
R ²	0,968				

Segundo os resultados da tabela, o modelo apresenta um alto coeficiente de correlação e pode ser considerado estatisticamente significativo com 95% de confiança, isto devido a que apresenta um F calculado muito maior do o que F tabelado (Barros *et al.*[110]).

4.6.1.2 Metodologia da máxima inclinação

Em um planejamento fatorial, freqüentemente, as condições iniciais (os pontos iniciais, região inicial) se encontram afastadas daqueles que otimizam a resposta de um sistema. Nesse caso, o objetivo é rapidamente determinar a vizinhança geral do ótimo utilizando um procedimento simples, rápido, econômico e eficiente.

Neste trabalho, a metodologia da máxima inclinação foi utilizada para a identificação rápida dos valores das variáveis que maximizam o rendimento de produção de biodiesel.

Para aplicação da metodologia da máxima inclinação são necessárias duas coisas: um modelo matemático e uma variável de referência. Neste caso, o modelo matemático é o modelo linear obtido no planejamento fatorial 1 e a variável de referência é a variável com o maior coeficiente nesse modelo, ou seja, a relação molar.

Uma vez identificada a variável de referência, o seu valor codificado foi deslocado em 0,4 unidades, tendo como ponto de partida o ponto central do planejamento 1. O deslocamento na escala codificada foi positivo devido a que o coeficiente da variável relação molar no modelo é positivo e o objetivo final é maximizar o rendimento em biodiesel.

O deslocamento na escala codificada das variáveis restantes foi calculado por meio da equação 20.

$$\Delta x_j = \frac{b_j}{b_i} * \Delta x_i \quad (20)$$

Na equação 20, b_i representa o coeficiente da variável r_m na equação 19 (modelo linear), b_j representa o coeficiente de r_f , v_o , e $d:f$ na equação 19 (modelo linear) respectivamente, Δx_i é a mudança na escala codificada da variável r_m e Δx_j é a mudança calculada na escala codificada das variáveis r_f , v_o e $d:f$ respectivamente.

O valor real das variáveis foi calculado introduzindo os valores codificados obtidos da equação 20 nas equações de decodificação (21)

$$Valor\ real = V_c * (V_s - V_m) + V_m \quad (21)$$

Onde V_c é o valor codificado, V_s é o valor superior da faixa de estudo de cada variável no planejamento 1 e V_m é o valor do ponto central do planejamento 1.

Um novo conjunto de simulações usando o *Aspen plus*[®] foi desenvolvido para determinar a porcentagem de rendimento para cada deslocamento realizado. A Tabela 32 apresenta as condições que foram utilizadas nas simulações e os resultados obtidos para cada mudança de 0,4 unidades na escala codificada.

Tabela 32. Resultados obtidos usando a metodologia da máxima inclinação

Ensaio	Vo (g/min)	Rm	rf	d:f	Rendimento (%)
Centro	425,00	8,00	2,00	0,500	69,00
Centro+ Δ	373,72	9,20	2,09	0,504	71,55
Centro+2 Δ	322,44	10,40	2,19	0,508	73,82
Centro+3 Δ	271,16	11,60	2,28	0,512	76,00
Centro+4 Δ	219,88	12,80	2,38	0,516	78,34
Centro+5 Δ	168,60	14,00	2,47	0,520	81,10
Centro+6 Δ	117,32	15,20	2,57	0,524	85,00
Centro+7 Δ	66,04	16,40	2,66	0,529	90,26
Centro+8Δ	14,76	17,60	2,75	0,533	96,22

Os resultados permitem observar que é possível atingir uma alta porcentagem de rendimento em biodiesel sob as condições centro + 8 Δ . Com base nisto, um novo planejamento fatorial 2^4 usando as condições centro + 8 Δ como ponto central foi desenvolvido para analisar a resposta do sistema ao redor dessa região e, assim, determinar as melhores condições de operação do processo.

4.6.1.3 Planejamento fatorial 2

Com base nos resultados obtidos usando a metodologia da máxima inclinação, um novo planejamento fatorial foi desenvolvido. A Tabela 33 apresenta a matriz do planejamento junto com os resultados obtidos das simulações.

Tabela 33. Matriz e resultados planejamento fatorial 2

Ensaio	ov (g/min)	rm	rf	d:f	Rendimento (%)
1	9,00	13,00	2,00	0,30	91,40
2	20,52	13,00	2,00	0,30	91,28
3	9,00	22,20	2,00	0,30	95,53
4	20,52	22,20	2,00	0,30	95,28
5	9,00	13,00	3,51	0,30	93,48

6	20,52	13,00	3,51	0,30	93,31
7	9,00	22,20	3,51	0,30	96,57
8	20,52	22,20	3,51	0,30	96,19
9	9,00	13,00	2,00	0,77	94,70
10	20,52	13,00	2,00	0,77	94,52
11	9,00	22,20	2,00	0,77	97,23
12	20,52	22,20	2,00	0,77	96,68
13	9,00	13,00	3,51	0,77	96,47
14	20,52	13,00	3,51	0,77	96,11
15	9,00	22,20	3,51	0,77	98,09
16	20,52	22,20	3,51	0,77	97,01

Os resultados apresentados na tabela mostram que as melhores percentagens de rendimento foram atingidas nos ensaios onde a vazão de óleo foi de 9 g/min, sendo a percentagem obtida no ensaio 15 o maior valor obtido no planejamento.

No entanto, a quantidade de massa alimentada ao processo no ensaio 15 é muito menor que a massa alimentada no ensaio 16 e os valores de rendimento atingidos nesses dois ensaios foram similares. Devido ao fato anterior e a que o objetivo principal deste trabalho é produzir tanto biodiesel quanto seja possível, os ensaios que possuem uma vazão de alimentação de óleo de 9 g/min foram descartados. Esta decisão transforma os ensaios 14 e 16 como nas opções mais interessantes, devido a que são os dois ensaios que agora apresentam os maiores rendimentos.

Comparando as condições utilizadas no ensaio 16 e no ensaio 14, pode-se notar que o consumo de etanol é muito maior no ensaio 16 e o rendimento obtido neste ensaio é ligeiramente maior que no ensaio 14. Dado que uma quantidade maior de etanol é alimentada no ensaio 16 é de se esperar que sob as condições do ensaio 16 o processo tenha um maior requerimento de energia por causa da maior quantidade de etanol que se deve recuperar. Os resultados das simulações

efetuadas indicam que o requerimento energético do refeedor da coluna reativa no ensaio 16 é cerca de 1,78 vezes o requerimento energético no ensaio 14.

Nesse sentido, as observações anteriores sugerem que o ensaio 14 apresenta o melhor conjunto de condições de operação do processo de estudo deste trabalho, devido ao fator econômico e ao melhor aproveitamento dos recursos e das matérias primas. Por causa do fato anterior, todos os estudos e os resultados que serão apresentados daqui para diante foram desenvolvidos e obtidos sob as condições do ensaio 14 do planejamento 2 ($ov = 20,52$ g/min, $rm = 13$, $rf = 3.51$ e $d:f = 0,77$).

Na Figura 45 é apresentada a seção do *flowsheet* de simulação para a qual o planejamento fatorial foi aplicado. As Tabelas 34 e 35 reportam as condições e os resultados obtidos para as correntes do processo no ensaio 14 do planejamento fatorial 2.

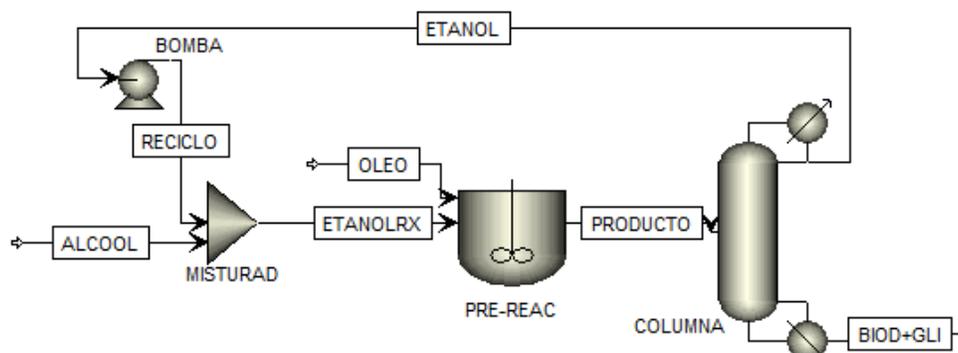


Figura 45. *Flowsheet* de simulação utilizado nos planejamentos fatoriais

Tabela 34. Condições das correntes de processo do ensaio 14 planejamento fatorial 2

	Óleo	Álcool	Produto	Etanol	Biod+Gli
Temperatura (°C)	50,00	50,00	50,00	45,90	79,10
Pressão (kPa)	101,325	101,325	101,325	24,30	27,30
Vazão molar (mol/min)	0,022	0,286	0,308	0,195	0,113

Tabela 35. Fração molar das correntes de processo do ensaio 14 planejamento fatorial 2

	Óleo	Álcool	Produto	Etanol	Biod+Gli
Triricinoleína	1,00	--	0,017	6,78e-9	1,19e-5
Diricinoleína	--	--	0,010	1,80e-10	0,001
Monoricinoleína	--	--	0,037	5,21e-10	0,020
Etil ricinoleato	--	--	0,106	9,58e-9	0,562
Etanol	--	1,00	0,822	0,999	0,244
Glicerol	--	--	0,008	4,73e-7	0,173

As Figuras 46, 47, 48, e 49 representam os perfis de temperatura, pressão, consumo e produção de moles e o perfil de composições dentro da coluna sob as condições do ensaio 14.

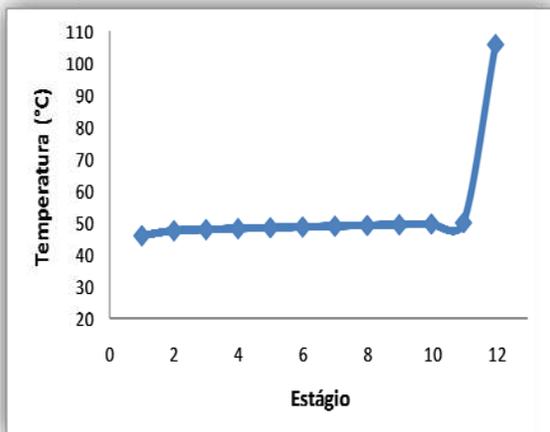


Figura 46. Perfil de temperatura

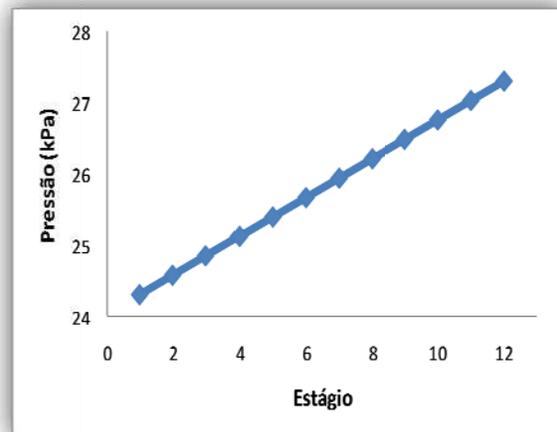


Figura 47. Perfil de pressão

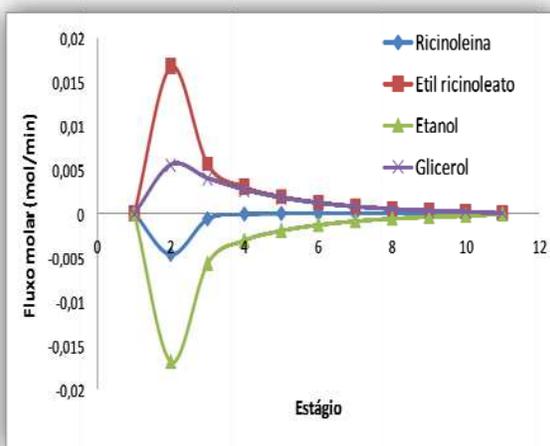


Figura 48. Perfil de geração e consumo de compostos

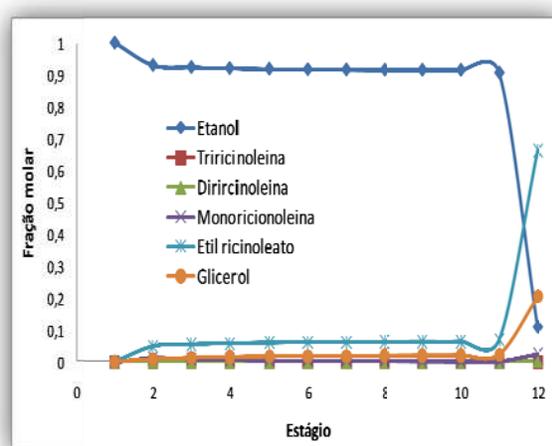


Figura 49. Perfil de composição molar (fase líquida)

Tal e como se observa na Figura 46, neste estudo, o perfil de temperatura dos estágios reativos sempre esteve entre 30 e 50 °C; os quais são os limites de temperatura do modelo cinético utilizado. Por outro lado, como mostra a Figura 47 a queda de pressão foi assumida como 3 kPa. A pressão foi a variável utilizada para garantir que o perfil de temperatura da coluna reativa não ultrapassasse os limites de temperatura impostos pelo modelo cinético. Para isto, uma especificação de *design* foi introduzida no simulador com o objetivo de ajustar a pressão no topo da coluna para cumprir sempre com os requerimentos de temperatura das etapas reativas.

O perfil de geração de compostos permite ver que no início do processo uma alta quantidade de biodiesel é produzida, e à medida que o número de estágios aumenta, a produção diminui. Isto se deve ao rápido detrimento da quantidade de matéria prima disponível para produção de biodiesel dentro da coluna. Adicionalmente, é para chamar atenção que a concentração de triricinoleína (representante do óleo de mamona) no final da coluna é desprezível, o que indica um ótimo aproveitamento da matéria prima no processo.

O fundamento do processo de destilação reativa para produção de biodiesel consiste na criação de um alto excesso de álcool por etapa reativa, o qual irá provocar que a reação seja deslocada para o lado dos produtos (princípio de Le Chatelier), conduzindo à obtenção de rendimentos elevados. Neste estudo, no perfil de composições, pode ser visto que o composto com a maior fração molar na zona reativa é o etanol, o que concorda com o fundamento do processo e explica o porquê dos rendimentos atingidos.

4.6.1.4 Análises de sensibilidade

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos nos diferentes estudos realizados utilizando o simulador *Aspen plus*[®] como ferramenta. O objetivo desses estudos é analisar o efeito que terá a variação das diferentes

variáveis do processo sobre respostas importantes do sistema como: rendimento do processo, pureza dos produtos do processo e requerimento energético do processo. Todos os estudos apresentados a seguir foram realizados utilizando as condições do ensaio 14 do planejamento fatorial 2 como base. Quando uma mudança numa variável for realizada, as variáveis restantes permanecerão constantes no valor desse ensaio.

4.6.1.4.1 Variação da relação molar entre o destilado/alimentação com base no etanol (d:f)

Industrialmente, o controle da qualidade do biodiesel permite que este bicomcombustível contenha uma fração de 2% em massa de etanol como máximo. Como pode ser visto na Tabela 34, sob as condições de operação do ensaio 14 do planejamento 2, uma alta quantidade de etanol sai do processo contida na corrente biod+gli. Com o intuito de cumprir com o requerimento de qualidade anterior, foi realizado um estudo de sensibilidade para achar o valor da variável relação molar entre o destilado/alimentação com base no etanol (d:f) que permite atingir o 2% em massa de etanol na corrente do fundo da coluna. O estudo foi desenvolvido mantendo todas as condições do ensaio 14 do planejamento 2 mas variando a d:f entre 0,15 e 0,90.

Dado que foi feita uma variação nas condições do ensaio 14, foram feitas outras análises de sensibilidade com o intuito de ponderar o efeito que essa variação teria sobre o rendimento do processo, a energia do condensador e na energia do refeedor da coluna.

As Figuras 50, 51, 52 e 53 ilustram os resultados obtidos em cada um dos estudos realizados.

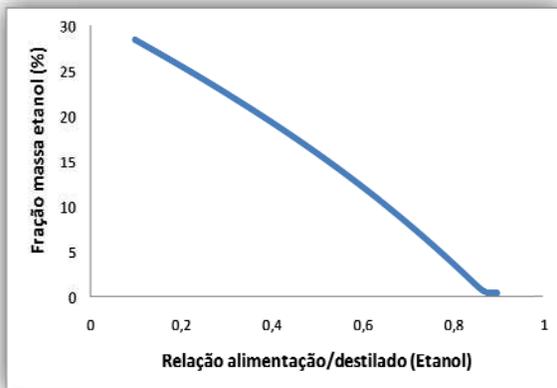


Figura 50. Fração massa de etanol no fundo da coluna Vs d:f

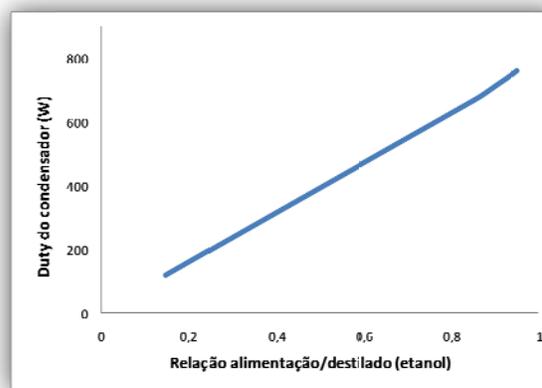


Figura 51. Energia do condensador Vs d:f

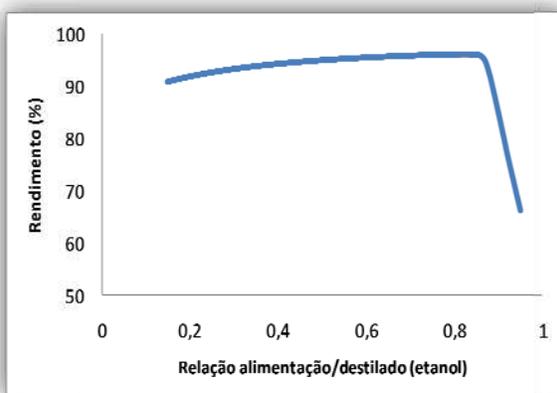


Figura 52. Rendimento Vs d:f

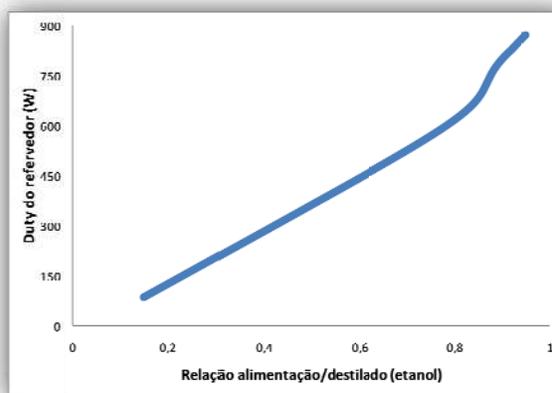


Figura 53. Energia do refeedor Vs d:f

Os resultados sugerem que um valor de 0,838 para a variável d:f permite atingir o 2% em massa de etanol na corrente de fundo da coluna e desta forma cumprir com o requerimento de qualidade do biodiesel. Aliás, pode ser visto que um aumento nesta variável, até certo ponto, traz um efeito positivo no rendimento. No entanto, um valor maior de 0,84 provoca que o rendimento comece decair, sendo o decaimento mais acentuado depois de 0,88. Por sua parte, a energia do refeedor e do condensador aumentam sempre com o aumento da variável d:f. O valor de rendimento obtido usando 0,838 como valor para d:f foi de 96,18. Daqui para diante, todos os estudos e análises apresentados foram realizados com 0,838 como valor para a variável d:f.

Foi determinada a dependência da variável d:f com as variáveis razão de refluxo (rf) e relação molar (rm). Para isto, foi realizada uma análise de

sensibilidade variando a r_f e $d:f$ para duas relações molares fixas, de 7 e 13 respectivamente.

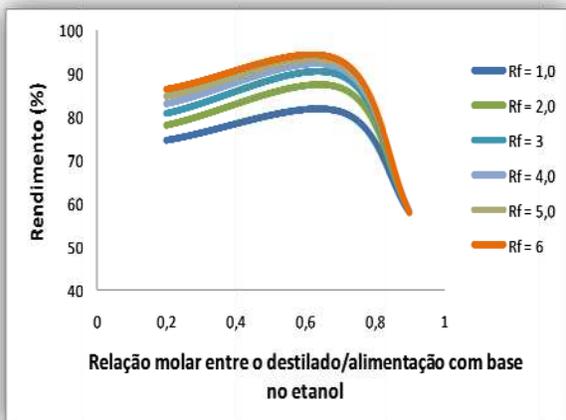


Figura 54. Dependência de $d:f$ com r_m e r_f ($r_m = 7$)

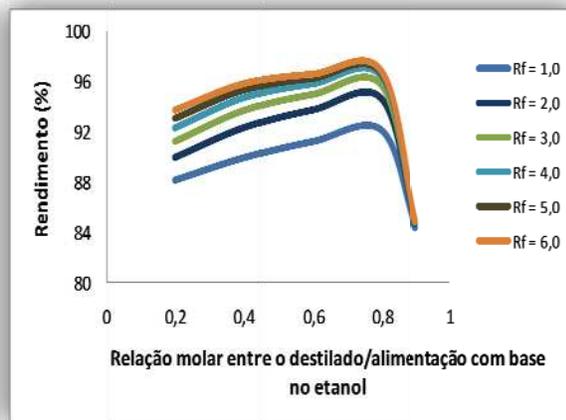


Figura 55. Dependência de $d:f$ com r_m e r_f ($r_m = 13$)

Nas Figuras 54 e 55 observa-se que o valor da variável relação molar entre o destilado/alimentação com base no etanol ($d:f$) que conduzira ao maior rendimento em biodiesel depende do valor da variável r_m . Para cada valor de relação molar existe um valor determinado da variável $d:f$ que provoca que o rendimento comece decair sem importar qual que é o valor da variável r_f . No caso de se trabalhar com uma relação molar de 7:1 entre etanol e óleo o valor de $d:f$ que terá o efeito descrito anteriormente no processo corresponde a 0,7. No caso de se trabalhar com uma relação molar etanol:óleo de 13:1 dito valor corresponde a 0,84 como foi comentado antes.

4.6.1.4.2 Variação da posição de alimentação

Usando o simulador *Aspen plus*[®], foi feita a avaliação do efeito que tem a posição de alimentação sobre o rendimento do processo, a energia do condensador e do refeedor, e sobre as purezas do produto do topo e do fundo da coluna. As Figuras 56, 57, 58, 59 e 60 apresentam os resultados obtidos em cada caso.

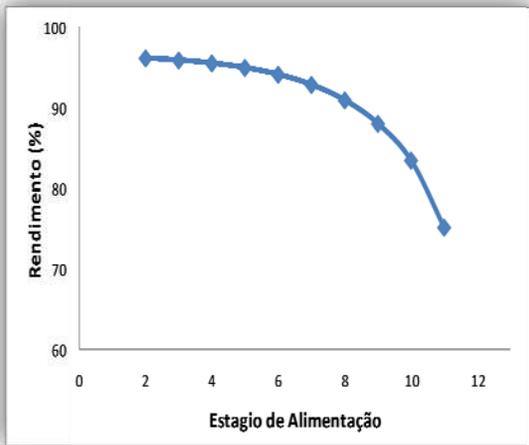


Figura 56. Rendimento Vs P. de alimentação

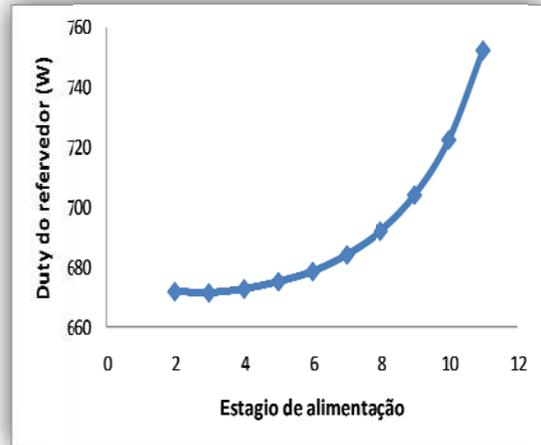


Figura 57. Energia do refervedor Vs P. de alimentação



Figura 58. E. do condensador Vs P. de alimentação

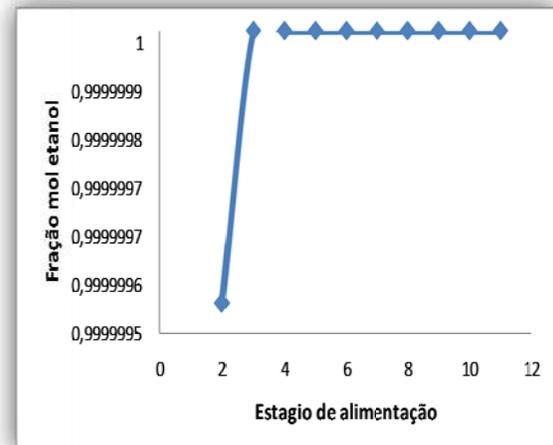


Figura 59. Fração molar de etanol no topo Vs P. de alimentação

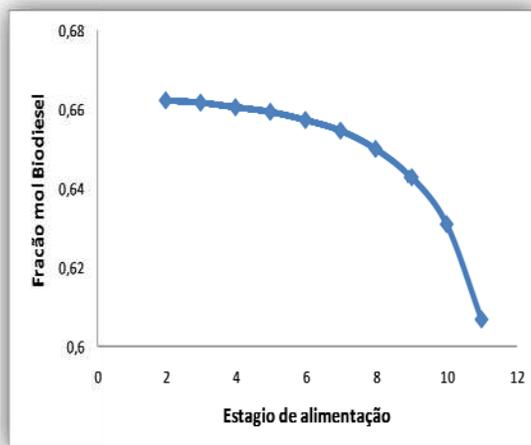


Figura 60. Fração molar de biodiesel no fundo Vs P. de alimentação

Segundo os resultados obtidos das simulações, um detrimento no rendimento do processo e um aumento na energia do condensador e do refeedor são provocados enquanto a alimentação da coluna reativa é feita mais para o fundo da coluna. Isto ocorre por causa do tamanho da zona de reação. Na destilação reativa com catalisador homogêneo, a zona de reação é determinada por os estágios que se encontram entre o estágio de alimentação e o refeedor da coluna, assim, ao alimentar mais para o topo, mais estágios reativos terá a coluna e, por conseguinte mais álcool reagindo, isto conduz a uma maior produção de moles de biodiesel e a um menor requerimento de recuperação de etanol no processo, o que representa um aumento no rendimento do processo e uma diminuição na carga energética do refeedor e do condensador respectivamente.

Por outro lado, se observa que a pureza do etanol recuperado no topo da coluna não é influenciada enquanto a pureza de biodiesel na corrente do fundo diminui quando a posição de alimentação está mais perto do fundo. A primeira situação se dá por causa da grande diferença entre os pontos de ebulição do etanol e os outros compostos do sistema. Isto faz com que recuperar o álcool com alta pureza seja uma tarefa bastante fácil. Esta análise permitiu concluir, aliás, que no processo de destilação reativa para produção de biodiesel, não é necessária uma zona de retificação na coluna para obter álcool de alta pureza. Por outro lado, a diminuição da pureza do biodiesel na corrente do fundo da coluna reativa se deve ao tamanho da zona de reação. Quanto mais perto do topo da coluna é feita a alimentação, maior é a zona reativa, em consequência mais etanol reagirá, será produzido mais biodiesel e uma quantidade menor de reagentes será encontrada no fundo.

O conjunto de observações anterior permite concluir que a posição ótima de alimentação é o estágio 2 da coluna reativa. Os resultados apresentados mostram que realizar a alimentação nesse estágio provoca um efeito positivo na economia

do processo já que se tem um maior rendimento, um melhor aproveitamento da matéria prima e um menor requerimento energético.

4.6.1.4.3 Variação do número de estágios da coluna reativa

Com o intuito de avaliar o efeito do número de estágios da coluna reativa sobre o rendimento do processo, neste trabalho, foram feitas simulações variando este número e mantendo a posição de alimentação no estágio superior. A Figura 61 representa os resultados obtidos.

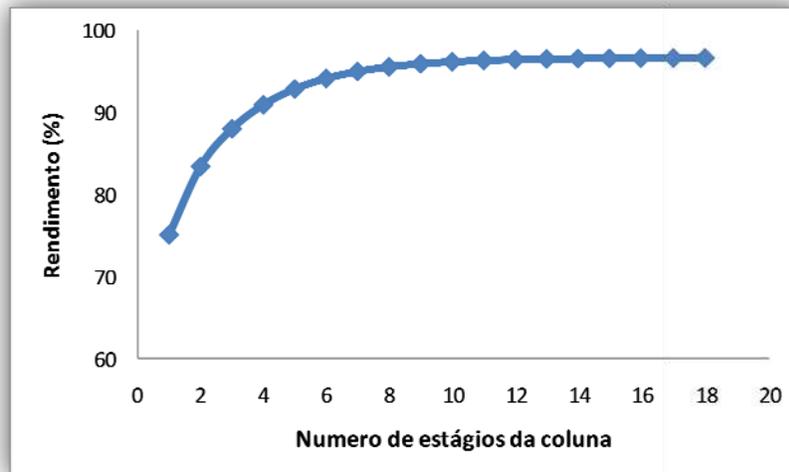


Figura 61. Rendimento Vs número de estágios da coluna reativa

Como era de se esperar, quanto maior o número de estágios da coluna reativa, maior é o rendimento do processo. A figura indica que uma coluna de mais de 13 estágios não oferece vantagens econômicas já que o rendimento aumenta muito pouco, e pelo contrário incorreria em gastos desnecessários.

4.6.1.4.4 Variação do fluxo de alimentação de óleo

Foi analisada com estudos de simulação, a variação do rendimento do processo com o fluxo de alimentação de óleo. A Figura 62 ilustra o resultado desta análise.

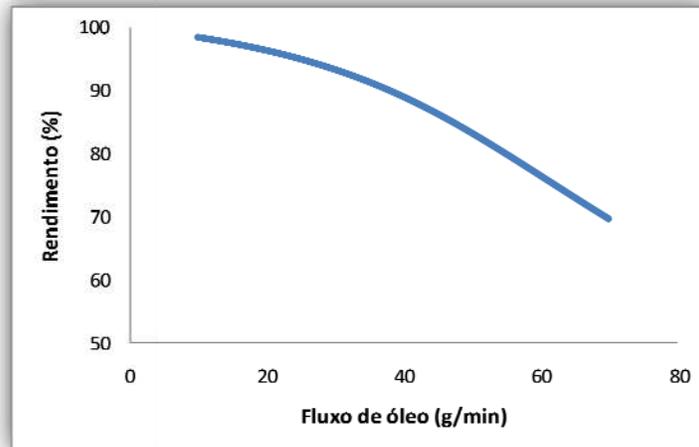


Figura 62. Variação do rendimento Vs fluxo de óleo

A figura mostra que um aumento do fluxo de óleo traz um efeito negativo sobre o rendimento do processo. Isto se deve a que os estágios da coluna reativa possuem um *holdup* determinado, um alimento de um fluxo muito grande daria um tempo de residência muito baixo por estágio, o que conduziria a reações incompletas.

4.6.1.4.5 Variação da razão de refluxo

Foi realizada uma análise de sensibilidade com o objetivo de ter conhecimento de como se veriam afetados o rendimento do processo e a energia requerida pelo refeedor da coluna reativa com a variação da razão de refluxo quando as variáveis restantes ficam constantes. As Figuras 63 e 64 apresentam os resultados obtidos.

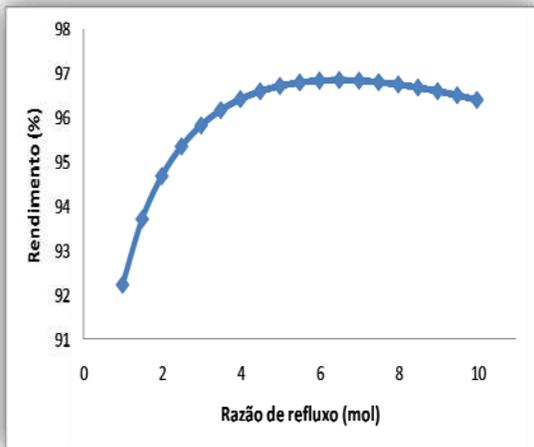


Figura 63. Rendimento Vs razão de refluxo

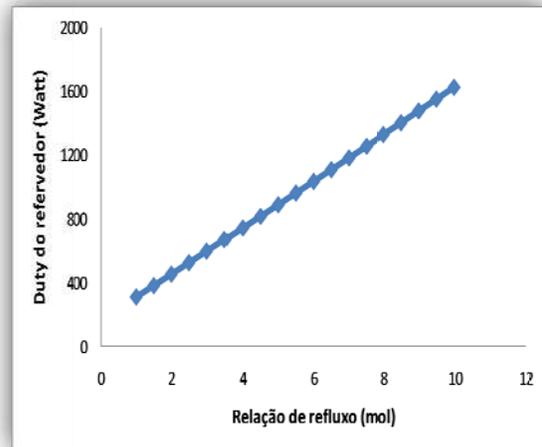


Figura 64. Energia do refeedor Vs razão de refluxo

Nos resultados pode ser visto que uma mudança na razão de refluxo de 3,51 para 6,4 conduziria a um aumento no rendimento de 96,18 para 96,84 %, no entanto, o requerimento energético do refeedor aumentaria de 671,46 para 1092,12 Watt.

Aprecia-se, ainda, que um valor da razão de refluxo maior do que 7 provoca uma queda no valor do rendimento do processo, isto se deve a que são impulsionadas as reações de consumo de biodiesel para produzir óleo.

4.6.1.4.6 Variação da relação molar etanol:óleo

Nesta seção, são apresentados os resultados do caso de estudo desenvolvido com o objetivo de saber se é possível atingir rendimentos similares aos obtidos até agora utilizando uma relação molar etanol:óleo menor do que 13:1. A relação molar etanol:óleo elegida para esta análise foi de 7:1. Para efeitos de comparação entre os resultados obtidos usando a relação molar etanol:óleo 13:1 e a relação molar 7:1, se calculou qual que deveria ser o fluxo de óleo alimentado ao processo para que utilizando uma relação molar 7:1 se produzisse um fluxo volumétrico igual ao fluxo volumétrico alimentado quando usada a relação molar

13:1. Uma vez calculado este valor, foi desenvolvida a análise da variação do rendimento do processo e do requerimento energético do refeedor da coluna com a relação de refluxo, mantendo o cumprimento do requerimento de qualidade de 2% em massa de etanol na corrente do fundo da coluna e 1 minuto de tempo de residência no pré-reator (condições ensaio 14 planejamento 2). As Figuras 65 e 66 e a Tabela 36 resumem os resultados obtidos no estudo.

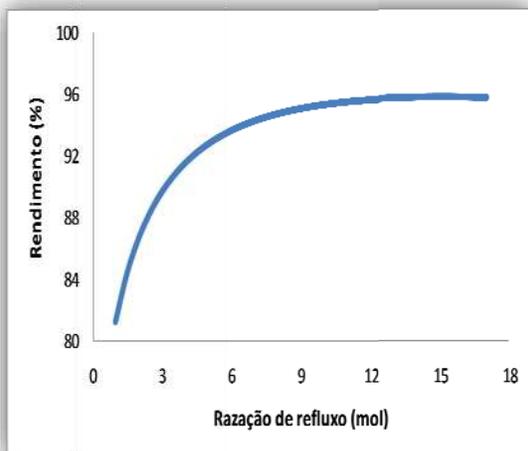


Figura 65. Rendimento Vs Razão de refluxo (rm=7:1)

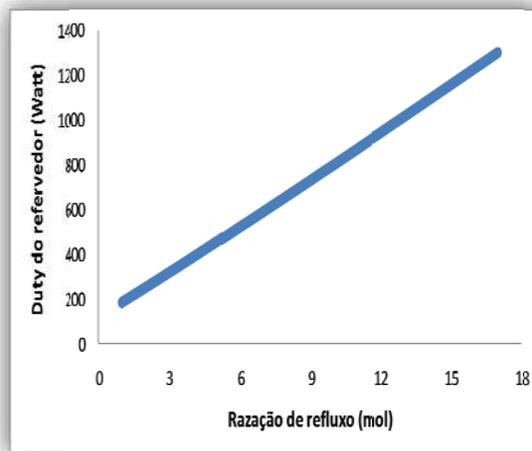


Figura 66. Energia do refeedor Vs razão de refluxo (rm= 7:1)

Nas figuras se observa que o maior rendimento que poderia ser atingido usando uma relação molar 7-1 está por volta de 96%. No entanto, para se atingir este rendimento, seriam necessárias uma razão de refluxo e uma energia no refeedor muito maior quando comparadas com a razão de refluxo e a energia necessária quando empregada uma relação molar 13: 1.

Tabela 36. Comparação entre resultados obtidos usando relação molar etanol: óleo 13-1 e 7-1

	Relação molar 13-1	Relação molar 7-1
Fluxo de óleo alimentado (g/min)	20,51	25,69
Fluxo de diacilglicerol na corrente de saída (g/min)	0,097	0,100
Fluxo de monoacilglicerol na corrente de saída (g/min)	0,826	1,150
Moles gerados de biodiesel	0,0634	0,0792

Rendimento (%)	96,18	95,88
Relação de refluxo	3,51	15
Energia do refeedor (Watt)	671,46	1116,10

Observando os resultados reportados na Tabela 36, se conclui que neste caso uma análise econômica deveria ser realizada, dado que usando uma relação molar 7:1 se faz alimentação de um fluxo de óleo maior que no caso de relação molar 13:1 e os rendimentos são próximos, isto implica que uma quantidade maior de moles de biodiesel é gerada no caso de 7:1. No entanto, a energia necessária no refeedor quando usada a relação molar de 7:1 é cerca de 1,66 vezes a energia necessária quando usada a relação de 13:1. Adicionalmente, uma razão de refluxo muito maior implica um projeto da coluna muito maior, além de uma maior dificuldade para fazer o refluxo do material.

A eleição de qual relação molar deveria ser usada só pode ser efetuada sabendo qual que é a relação custo/benefício.

4.6.1.4.7 Variação da temperatura de alimentação no decantador

Com o intuito de recuperar a maior quantidade de glicerol no processo, foi feita uma análise de sensibilidade para elucidar como a temperatura de alimentação ao decantador afeta dita recuperação. Adicionalmente, foi feita a análise para calcular a energia que o equipamento *cooler* precisaria retirar da corrente biod+gli para atingir cada uma das temperaturas de alimentação ao decantador. As Figuras 67 e 68 ilustram os resultados obtidos na análise.

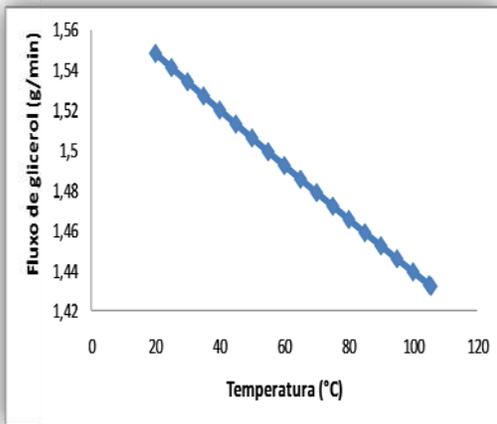


Figura 67. Fluxo de glicerol na fase pesada Vs T de alimentação ao decantador

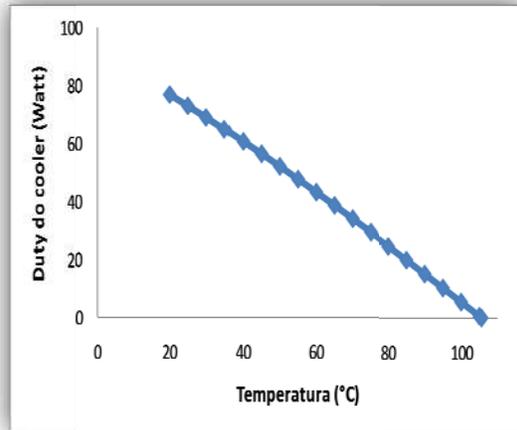


Figura 68. Energia do cooler Vs T de alimentação ao decantador

Os resultados indicam que para ter a maior quantidade de glicerol na fase pesada, ou seja, para ter uma boa separação das fases biodiesel e glicerol, a corrente de alimentação ao decantador deve ser resfriada até 20°C, com isto se obtém uma corrente de saída com 96,8% em massa de glicerol. O calor que deve retirar o *cooler* para resfriar a corrente biod+gli desde 105,60 até 20 °C é de 76,95 watts.

4.6.1.5 Introdução da eficiência de Barros e Wolf

Nesta seção vão ser apresentados os resultados obtidos nas simulações do processo de destilação reativa para produção de biodiesel quando introduzidos os valores de eficiência de Barros e Wolf. Os valores de eficiência de Barros e Wolf foram calculados por tentativa e erro utilizando a equação 5, iniciando com um valor de eficiência de 100%. As simulações foram desenvolvidas utilizando as condições do ensaio 14 do planejamento fatorial 2, mas, com o valor calculado da variável d:f que permitiu cumprir com o requerimento de qualidade do biodiesel.

A Figura 69 mostra os valores das eficiências por estágio alimentadas no simulador.

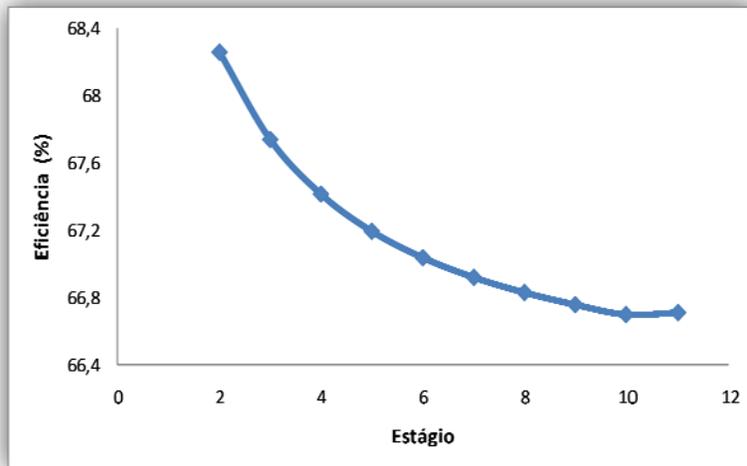


Figura 69. Eficiência de Barros e Wolf por estágio

Da figura pode ser visto que a eficiência de Barros e Wolf alimentada no simulador esteve na faixa de 66,71 a 68,26 %.

A Figura 70 apresenta a comparação entre os moles de biodiesel produzidos no processo de destilação reativa sem a introdução dos valores de eficiência e com a introdução desses valores.

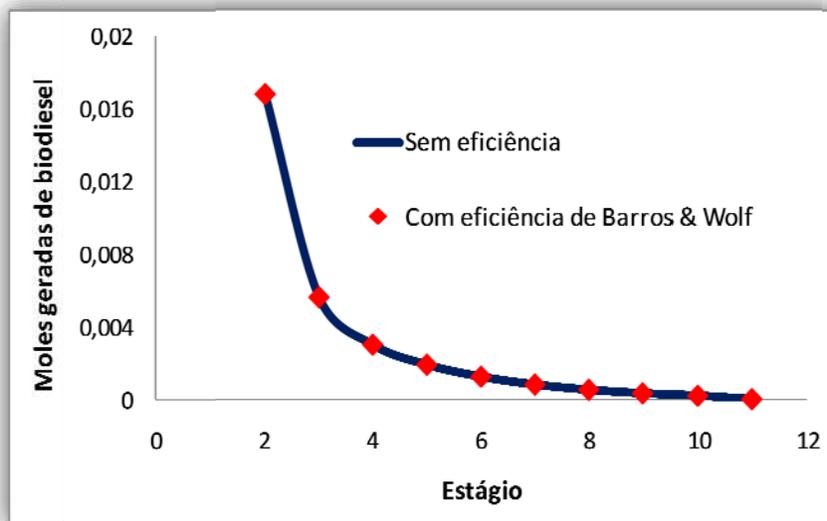


Figura 70. Comparação entre os moles produzidos de biodiesel com e sem a introdução de eficiência

A Tabela 37 compara alguns dos resultados obtidos com a introdução dos valores de eficiência de Barros e Wolf com os resultados obtidos sem a introdução desses valores.

Tabela 37. Comparação dos resultados obtidos com e sem a introdução da eficiência de Barros e Wolf

	Sem eficiência	Com eficiência
Rendimento (%)	96,18	96,16
Relação alimentação/destilado (etanol)	0,838	0,838
Fração mássica etanol no topo (%)	100	100
Energia do refeedor (Watt)	671,377	671,778

Como pode ser visto, os resultados obtidos com e sem a introdução de valores de eficiência são muito próximos; a introdução dos valores de eficiência não teve um efeito notório no desempenho do processo, um perfil similar de geração de moles de biodiesel e, por conseguinte rendimentos do processo muito próximos foram obtidos. Aliás, a pureza do etanol recuperado no topo da coluna reativa e a energia necessária no refeedor da coluna não foram afetados pela introdução dos valores de eficiência. Todos os fatos anteriores se dão por causa da grande diferença que existe nos pontos de ebulição entre o etanol e os outros compostos do sistema de produção, o que faz com que recuperar o etanol seja uma atividade de fácil desenvolvimento.

Os resultados das simulações com a introdução das eficiências por componentes calculadas pela equação de Barros e Wolf não são apresentadas, dado que se obteve o mesmo comportamento.

4.6.2 Sistema de produção de biodiesel envolvendo óleo de soja

4.6.2.1 Simulação da coluna de estágios

4.6.2.1.1 Planejamento fatorial 1

Como foi mencionado anteriormente, o rendimento em biodiesel do processo de destilação reativa é dependente de variáveis como: vazão de alimentação de óleo (vo), relação molar álcool:óleo (rm), razão de refluxo (rf) e relação molar entre o destilado/alimentação com base no etanol (d:f). Para o desenvolvimento dos planejamentos daqui para adiante, a variável relação molar entre o destilado/alimentação com base no etanol (d:f) foi fixada por meio de uma especificação de design no *Aspen plus*[®] com o objetivo de cumprir sempre com o requisito de conteúdo de etanol no biodiesel.

O intuito do planejamento fatorial 1 foi permitir a análise do comportamento do processo de destilação reativa para produção de biodiesel sob diferentes combinações das variáveis mencionadas anteriormente e ao mesmo tempo obter um modelo que representasse de forma adequada esse comportamento.

Os níveis de estudo para as diferentes variáveis e a matriz do planejamento fatorial junto com o rendimento obtido em cada simulação são apresentados na Tabela 38.

Tabela 38. Matriz e resultados do planejamento fatorial 1 (soja)

Ensaio	vo (g/min)	rm	rf	Rendimento (%)
1	200,00	4,50	1,00	75,59
2	700,00	4,50	1,00	48,04
3	200,00	9,00	1,00	92,51
4	700,00	9,00	1,00	66,03

5	200,00	4,50	3,00	84,47
6	700,00	4,50	3,00	55,21
7	200,00	9,00	3,00	93,84
8	700,00	9,00	3,00	67,23

Dos resultados da tabela, pode ser observado o seguinte:

- Os maiores rendimentos se atingem quando se trabalha no nível inferior da variável vazão de óleo (vo)
- Mantendo a vazão de óleo no nível inferior, os maiores rendimentos se atingem trabalhando com a relação molar etanol:óleo (rm) no nível superior e a razão de refluxo (rf) no nível superior
- O maior rendimento deste planejamento (93,84%) foi atingido sob as condições do ensaio 7.

Com os resultados obtidos das simulações e usando o software *STATISTICA 7.0 (Statsoft, Inc., Tulsa, OK)* foi determinado o modelo que representa o sistema de estudo sob as condições apresentadas. O modelo é um modelo linear onde a variável vazão de óleo tem o maior coeficiente:

$$\text{Rendimento a Biodiesel} = 72,8651 - 13,7360*(vo) + 7,0374*(mr) + 2,3251*(rf) \quad (22)$$

A Tabela 39 apresenta a análise de variância do modelo linear obtido.

Tabela 39. ANOVA para o modelo linear que descreve os resultados obtidos no planejamento fatorial 1(soja)

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade (DF)	Média quadrática (Ms)	F calculado	F listado
Regressão (R)	1862,19	5,00	372,44	5,8	4,19
Residual (r)	128,46	2,00	64,23		
Erro	0,354	1,00			

Total (T)	1990,65	7,00			
R ²	0,999				

Segundo os resultados da tabela, o modelo apresenta um alto coeficiente de correlação e pode ser considerado estatisticamente significativo com 90% de confiança, isto devido a que apresenta um F calculado muito maior do o que F tabelado (Barros *et al.* [110]).

4.6.2.2 Metodologia da máxima inclinação

Para aplicação da metodologia da máxima inclinação, o modelo matemático utilizado é o modelo linear obtido no planejamento fatorial 1 e a variável de referência é a variável com o maior coeficiente nesse modelo, ou seja, a vazão de óleo. Assim, o valor codificado dessa variável foi deslocado em -0,2 unidades, tendo como ponto de partida o ponto central do planejamento 1. O deslocamento na escala codificada foi negativo devido a que o coeficiente da variável vazão de óleo no modelo é negativo e o objetivo final é maximizar o rendimento em biodiesel.

O deslocamento na escala codificada das variáveis restantes foi calculado por meio da equação 20. O valor real das variáveis foi calculado introduzindo os valores codificados obtidos da equação 20 nas equações de decodificação (21).

Um novo conjunto de simulações usando o *Aspen plus*[®] foi desenvolvido para determinar a porcentagem de rendimento para cada deslocamento realizado nas variáveis. A Tabela 40 apresenta as condições que foram utilizadas nas simulações e os resultados obtidos para cada mudança de -0,2 unidades na escala codificada.

Tabela 40. Resultados obtidos usando a metodologia da máxima inclinação (soja)

Ensaio	Vo (g/min)	Rm	rf	Rendimento (%)
Centro	450,00	6,75	2,00	73,55
Centro+ Δ	400,00	6,98	2,033	77,19
Centro+2 Δ	350,00	7,21	2,067	81,02
Centro+3 Δ	300,00	7,44	2,101	85,02
Centro+4 Δ	250,00	7,67	2,135	89,10
Centro+5 Δ	200,00	7,90	2,167	93,08
Centro+6 Δ	150,00	8,13	2,203	96,58
Centro+7Δ	100,00	8,36	2,237	99,02
Centro+8 Δ	50,00	8,59	2,27	99,92

Os resultados permitem observar que é possível atingir uma alta porcentagem de rendimento em biodiesel sob as condições centro + 7 Δ . Com base nisto, um novo planejamento fatorial 2³ usando as condições centro + 7 Δ como ponto central foi desenvolvido para analisar a resposta do sistema ao redor desta essa região e, assim, determinar as melhores condições de operação do processo.

4.6.2.3 Planejamento fatorial 2

Com base nos resultados obtidos usando a metodologia da máxima inclinação, um novo planejamento fatorial foi desenvolvido. A Tabela 41 apresenta a matriz do planejamento junto com os resultados obtidos das simulações.

Tabela 41. Matriz e resultados planejamento fatorial 2 (soja)

Ensaio	ov (g/min)	rm	rf	Rendimento (%)
1	90,00	6,00	1,00	96,42
2	110,00	6,00	1,00	94,56
3	90,00	10,73	1,00	99,33
4	110,00	10,73	1,00	98,71

5	90,00	6,00	3,47	98,98
6	110,00	6,00	3,47	98,08
7	90,00	10,73	3,47	99,34
8	110,00	10,73	3,47	98,69

Os resultados apresentados na tabela mostram que as melhores percentagens de rendimento foram atingidas nos ensaios onde a vazão de óleo foi de 90 g/min, sendo a percentagem obtida no ensaio 7 o maior valor obtido no planejamento.

No entanto, a quantidade de massa alimentada ao processo no ensaio 7 é menor que a massa alimentada no ensaio 4 e os valores de rendimento atingidos nesses dois ensaios foram similares. Devido ao fato anterior e a que o objetivo principal deste trabalho é produzir tanto biodiesel quanto seja possível, os ensaios que possuem uma vazão de alimentação de óleo de 90 g/min foram descartados. Esta decisão transforma os ensaios 2,4 e 6 nas opções mais interessantes, devido a que são os ensaios que agora apresentam os maiores rendimentos.

Comparando-se as condições utilizadas nos ensaios 4 e 8 com as utilizadas no ensaio 6 pode-se notar que o consumo de etanol é maior nos dois primeiros e os rendimentos obtidos são ligeiramente maiores. Dado que uma quantidade maior de etanol é alimentada nos ensaios 4 e 8, é de se esperar que sob as condições desses ensaios o processo tenha um maior requerimento de energia por causa da maior quantidade de etanol que se deve recuperar. Os resultados das simulações efetuadas indicam que o requerimento energético do refervedor da coluna reativa no ensaio 4 é cerca de 1.2 vezes o requerimento energético no ensaio 6.

Nesse sentido, as observações anteriores sugerem que o ensaio 6 apresenta o melhor conjunto de condições de operação do processo de estudo deste trabalho, devido ao fator econômico e ao melhor aproveitamento dos

recursos e das matérias primas. Por causa do fato anterior, todos os estudos e os resultados que serão apresentados daqui para diante foram desenvolvidos e obtidos sob as condições do ensaio 6 do planejamento 2 ($ov = 110 \text{ g/min}$, $rm = 6$ e $rf = 3,47$).

Na Figura 71 é apresentada a seção do *flowsheet* de simulação para a qual o planejamento fatorial foi aplicado. As Tabelas 42 e 43 reportam as condições e os resultados obtidos para as correntes do processo no ensaio 6 do planejamento fatorial 2.

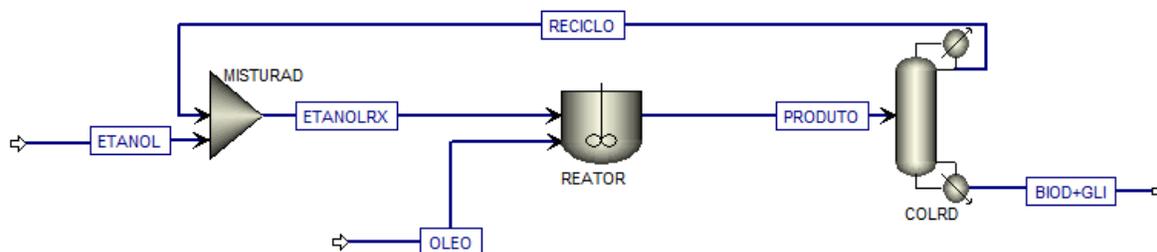


Figura 71. Flowsheet de simulação utilizado nos planejamentos fatoriais (soja)

Tabela 42. Condições das correntes de processo do ensaio 6 planejamento fatorial 2 (soja)

	Óleo	Etanol rxn	Produto	Reciclo	Biod+Gli
Temperatura (°C)	55,00	55,00	55,00	50,70	86,30
Pressão (kPa)	101,325	101,325	101,325	30,68	33,68
Vazão molar (mol/min)	0,125	0,751	0,876	0,326	0,549

Tabela 43. Fração molar das correntes de processo do ensaio 14 planejamento fatorial 2 (soja)

	Óleo	Etanol rxn	Produto	Reciclo	Biod+Gli
Trilinoleína	1,00	--	0,092	4,78e-8	3,53e-3
Dilinoleína	--	--	0,008	2,58e-6	3,91e-4
Monolinoleína	--	--	0,014	5,66e-7	1,74e-3
Etil linoleato	--	--	0,125	4,34e-4	0,670
Etanol	--	1,00	0,733	0,999	0,102
Glicerol	--	--	0,030	3,51e-6	0,222

Comparado com o estudo realizado para o sistema de produção de biodiesel que envolve o óleo de mamona, pode ser percebido que uma maior quantidade de óleo soja é alimentada no processo. Isto se deve a que comparando-se os modelos cinéticos utilizados aqui, a velocidade de reação do óleo de soja é maior que a velocidade de reação do óleo de mamona, o que permite que com um tempo de residência menor uma maior quantidade de óleo de soja reaja em comparação com o óleo de mamona.

As Figuras 72, 73, 74 e 75 representam os perfis de temperatura, pressão, consumo e produção de moles e o perfil de composições dentro da coluna sob as condições do ensaio 6.

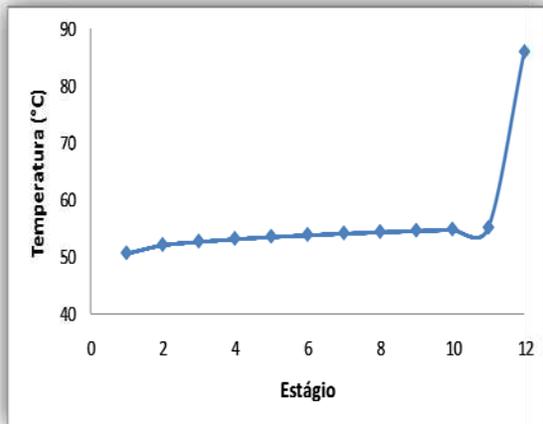


Figura 72. Perfil de temperatura

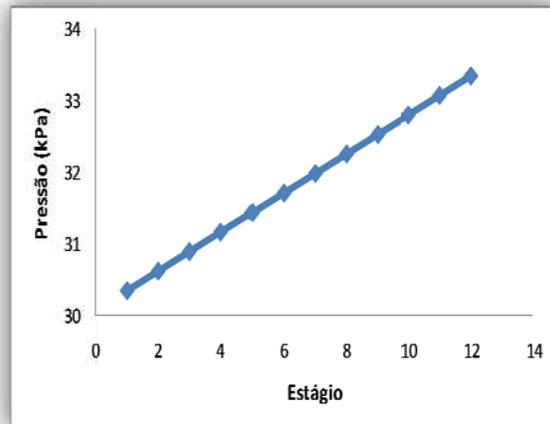


Figura 73. Perfil de pressão

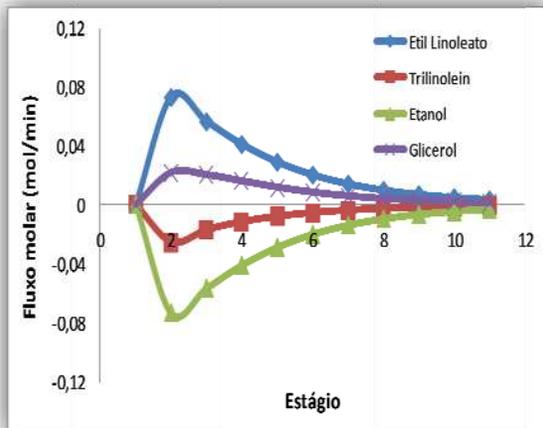


Figura 74. Perfil de geração e consumo de compostos

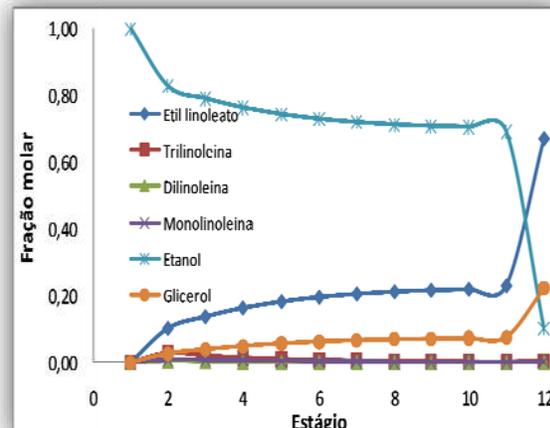


Figura 75. Perfil de composição molar (fase líquida) (soja)

Tal como se observa na Figura 72, neste estudo, o perfil de temperatura dos estágios reativos sempre esteve entre 40 e 55 °C; os quais são os limites de temperatura do modelo cinético utilizado. Por sua parte, como mostra a Figura 73, a queda de pressão foi assumida como 3 kPa. A pressão foi a variável utilizada para garantir que o perfil de temperatura da coluna reativa não ultrapassasse os limites de temperatura impostos pelo modelo cinético. Para isto, uma especificação de *design* foi introduzida no simulador com o objetivo de ajustar a pressão no topo da coluna para cumprir sempre com os requerimentos de temperatura das etapas reativas.

O Perfil de geração de compostos permite ver que no início do processo uma alta quantidade de biodiesel é produzida, e à medida que o número de estágios aumenta a produção diminui. Isto se deve ao rápido detrimento da quantidade de matéria prima para produção de biodiesel disponível dentro da coluna de destilação reativa. Adicionalmente, é para chamar atenção que a concentração de Trilinoleína (representante do óleo de soja) no final da coluna é desprezível, o que indica um adequado aproveitamento da matéria prima no processo.

O fundamento do processo de destilação reativa para produção de biodiesel consiste na criação de um alto excesso de álcool por etapa reativa, o qual irá provocar que a reação seja deslocada para o lado dos produtos (princípio de Le Chatelier), conduzindo à obtenção de rendimentos elevados. Neste estudo, no perfil de composições, pode ser visto que o composto com a maior fração molar na zona reativa é o etanol, o que concorda com o fundamento do processo e explica o porquê dos rendimentos atingidos.

4.6.2.4 Análises de sensibilidade

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos nos diferentes estudos realizados utilizando o simulador *Aspen Plus*[®] como ferramenta. O

objetivo desses estudos é analisar o efeito que terá a variação das diferentes variáveis do processo sobre respostas importantes do sistema como: rendimento do processo, pureza dos produtos do processo e requerimento energético do processo. Todos os estudos apresentados a seguir foram realizados utilizando as condições do ensaio 6 do planejamento fatorial 2 como base. Quando uma mudança numa variável for realizada, as variáveis restantes permanecerão constantes no valor desse ensaio.

4.6.2.4.1 Variação da relação molar entre o destilado/alimentação com base no etanol (d:f)

Devido a que nos estudos de planejamentos fatoriais não foi estudado o efeito que tem a variável relação molar entre o destilado/alimentação com base no etanol (d:f), foram realizados alguns estudos de sensibilidade com esta variável. O estudo foi desenvolvido mantendo todas as condições do ensaio 6 do planejamento 2 mas variando a d:f entre 0,15 e 0,6.

Dado que foi feita uma variação nas condições do ensaio 6, foram feitas outras análises de sensibilidade com o intuito de ponderar o efeito que esta variação teria sobre o rendimento do processo, a energia do condensador e a energia do refeedor da coluna.

As Figuras 73, 74, 75 e 76 ilustram os resultados obtidos em cada um dos estudos realizados.

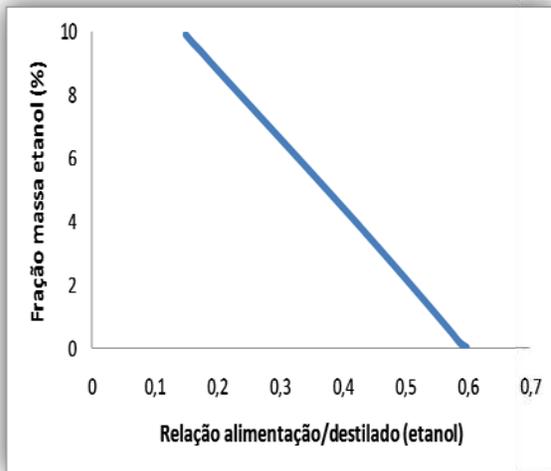


Figura 76. Fração mássica de etanol no fundo da coluna Vs d:f (soja)

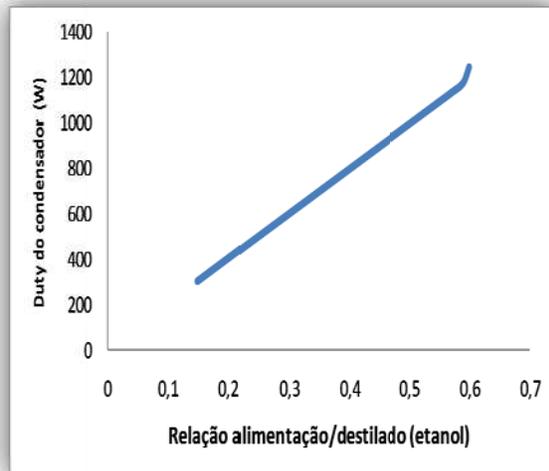


Figura 77. Energia do condensador Vs d:f (soja)

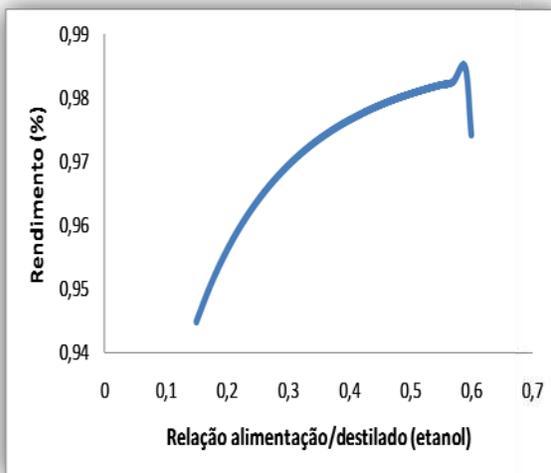


Figura 78. Rendimento Vs d:f (soja)

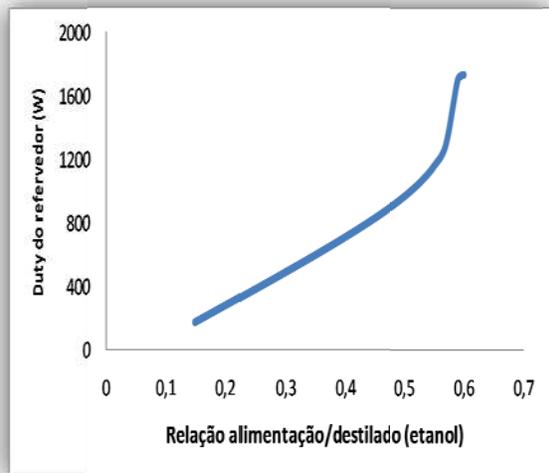


Figura 79. Energia do refeedador Vs d:f (soja)

Os resultados sugerem que um valor de 0,509 para a variável d:f permite atingir um 2% em massa de etanol na corrente de fundo da coluna o que permite cumprir com o requerimento de qualidade do biodiesel. Aliás, pode ser visto que um aumento nesta variável, até certo ponto, traz um efeito positivo no rendimento. No entanto, um valor maior de 0,59 provoca diminuição no rendimento. Por outro lado, a energia do refeedador e do condensador aumentam sempre com o aumento da variável d:f.

Foi determinada, ainda, a dependência da variável d:f com as variáveis razão de refluxo (rf) e relação molar (rm). Para isto, foi realizada uma análise de sensibilidade variando a rf e d:f para dois relações molares fixas de 4,5 e 6 respectivamente.

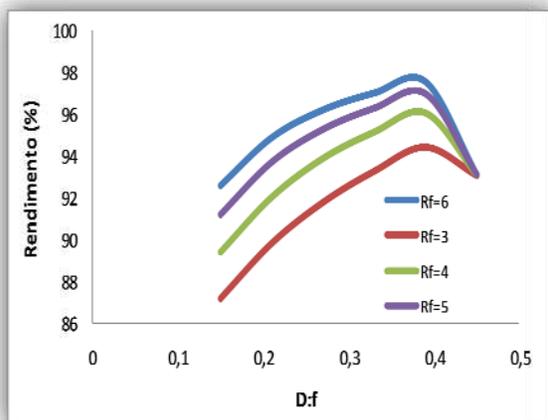


Figura 80. Dependência de d:f com rm e rf (rm = 4,5) (soja)

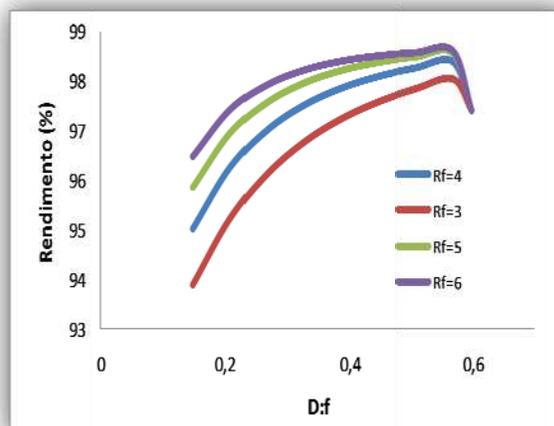


Figura 81. Dependência de d:f com rm e rf (rm = 6) (soja)

Nas Figuras 80 e 81, se observa que o valor da variável relação molar entre o destilado/alimentação com base no etanol (d:f) que conduzirá ao maior rendimento em biodiesel depende do valor da variável rm. Para cada valor de relação molar existe um valor determinado da variável d:f que provoca diminuição do rendimento sem importar qual que é o valor da variável rf. No caso de se trabalhar com uma relação molar de 4,5:1 entre etanol e óleo, o valor de d:f que terá o efeito descrito anteriormente no processo corresponde a um número maior do que 0,4. No caso de se trabalhar com uma relação molar etanol:óleo de 6:1 este valor corresponde a 0,59 como foi comentado antes.

4.6.2.4.2 Variação da posição de alimentação

Usando o simulador *Aspen plus*[®], foi feita a avaliação do efeito que tem a posição de alimentação sobre o rendimento do processo, a energia do condensador e do refeedor, e sobre as purezas do produto do topo e do fundo

da coluna. As Figuras 82, 83, 84, 85 e 86 apresentam os resultados obtidos em cada caso.

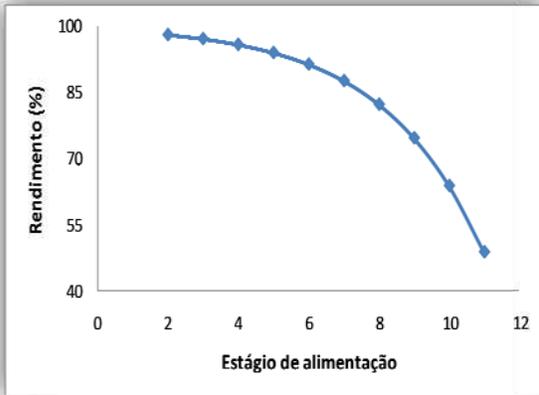


Figura 82. Rendimento Vs posição de alimentação (soja)



Figura 83. Energia do refeedor Vs posição de alimentação (soja)

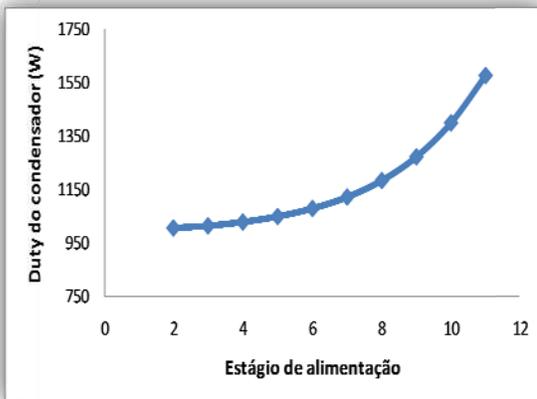


Figura 84. Energia do condensador Vs posição de alimentação (soja)

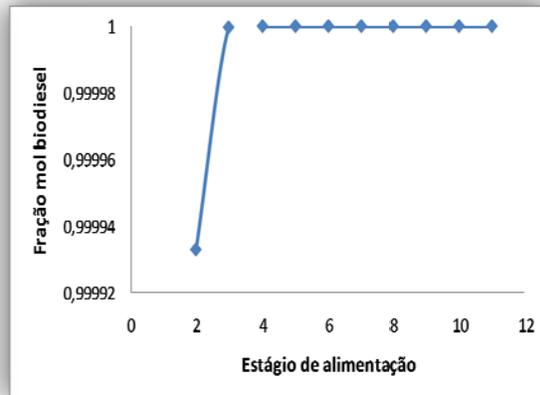


Figura 85. Fração molar de etanol no topo Vs posição de alimentação (soja)

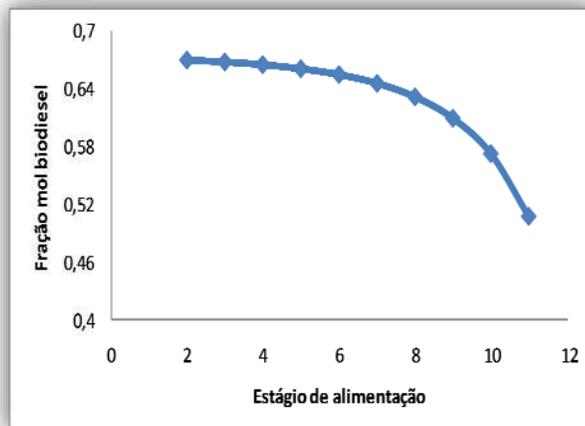


Figura 86. Fração molar de biodiesel no fundo Vs posição de alimentação (soja)

Segundo os resultados obtidos das simulações, uma diminuição no rendimento do processo e um aumento na energia do condensador e do refeedor são provocados enquanto a alimentação da coluna reativa é feita mais para o fundo da coluna. Isto ocorre por causa do tamanho da zona de reação. Na destilação reativa com catalisador homogêneo, a zona de reação é determinada por os estágios que se encontram entre o estágio de alimentação e o refeedor da coluna, assim, ao alimentar mais para o topo, mais estágios reativos terá a coluna e, por conseguinte, mais álcool reagirá; isto se traduz numa maior produção de moles de biodiesel e um menor requerimento de recuperação de etanol no processo, o que representa um aumento no rendimento do processo e uma diminuição na carga energética do refeedor e do condensador, respectivamente.

Por outro lado, se observa que a pureza do etanol recuperado no topo da coluna não é influenciada enquanto a pureza de biodiesel na corrente do fundo diminui quando a posição de alimentação está mais perto do fundo. A primeira situação se dá por causa da grande diferença entre os pontos de ebulição do etanol e os outros compostos do sistema, isto faz com que recuperar o álcool com alta pureza seja uma tarefa bastante fácil. Esta análise, aliás, permitiu concluir que no processo de destilação reativa para produção de biodiesel, não é necessária uma zona de retificação na coluna para recuperar álcool de alta pureza. Por outro lado, a diminuição da pureza do biodiesel na corrente do fundo da coluna reativa se deve ao tamanho da zona de reação. Quanto mais perto do topo da coluna é feita a alimentação, maior é a zona reativa, em consequência, mais etanol reagirá, será produzido mais biodiesel e uma quantidade menor de reagentes será encontrada no fundo.

O conjunto de observações anterior permite concluir que a posição ótima de alimentação no processo de estudo é o estágio 2 da coluna reativa. Os resultados apresentados mostram que realizar a alimentação nesse estágio provoca um

efeito positivo na economia do processo já que se tem um maior rendimento, um melhor aproveitamento da matéria prima e um menor requerimento energético.

4.6.2.4.3 Variação do número de estágios da coluna reativa

Com o intuito de avaliar o efeito do número de estágios da coluna reativa sobre o rendimento do processo, neste trabalho, foram feitas simulações variando este número e mantendo a posição de alimentação no estágio superior. A Figura 87 representa os resultados obtidos.

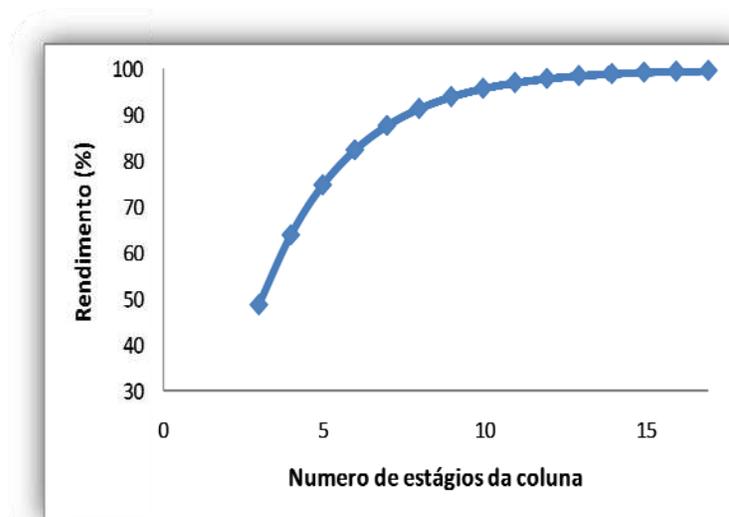


Figura 87. Rendimento Vs número de estágios da coluna reativa (soja)

Como era de se esperar, quanto maior o número de estágios da coluna, maior é o rendimento do processo. A figura indica que uma coluna de mais de 13 estágios não oferece vantagens econômicas já que o rendimento aumenta muito pouco, e pelo contrário incorreria em gastos desnecessários.

4.6.2.4.4 Variação do fluxo de alimentação de óleo

Foi analisada com estudos de simulação, a variação do rendimento do processo com o fluxo de alimentação de óleo. A Figura 88 ilustra o resultado desta análise.

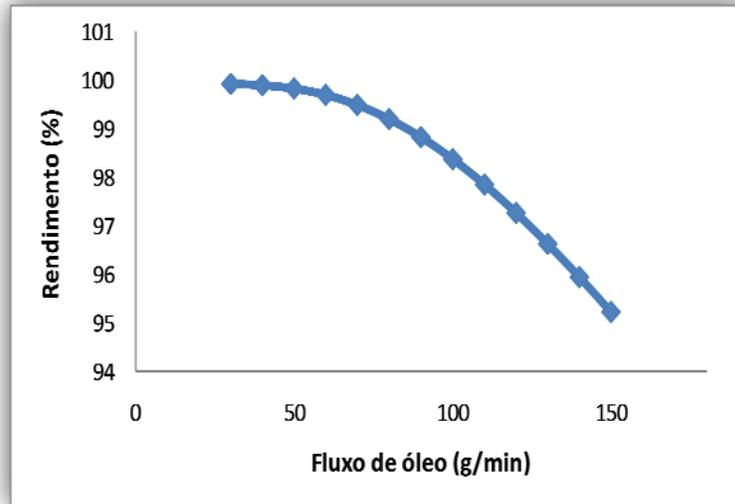


Figura 88. Variação do rendimento Vs fluxo de óleo (soja)

A figura mostra que um aumento do fluxo de óleo traz um efeito negativo sobre o rendimento do processo. Isto se deve a que os estágios da coluna reativa possuem um *holdup* determinado, um alimento de um fluxo muito grande daria um tempo de residência muito baixo por estágio, o que conduziria a reações incompletas.

4.6.2.4.5 Variação da razão de refluxo

Foi realizada uma análise de sensibilidade com o objetivo de ter conhecimento de como se veriam afetados o rendimento do processo e a energia requerida pelo refeedor da coluna reativa com a variação da razão de refluxo, quando as variáveis restantes ficam constantes. As Figuras 89 e 90 apresentam os resultados obtidos.

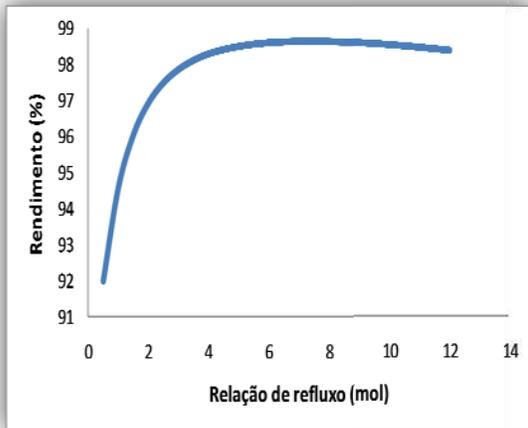


Figura 89. Rendimento Vs razão de refluxo (soja)

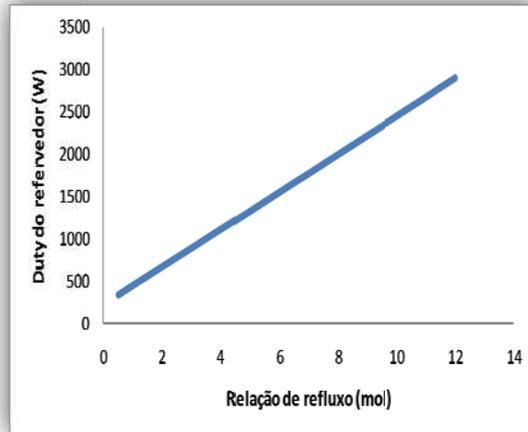


Figura 90. Energia do refervedor Vs razão de refluxo (soja)

Nos resultados pode ser visto que uma mudança na razão de refluxo de 3,47 para 6,5 conduziria a um aumento no rendimento de 98,08 para 98,60 %, no entanto, o requerimento energético do refervedor aumentaria de 995,31 para 1665,28 Watt.

Aprecia-se, ainda, que um valor da razão de refluxo maior do que 8 provoca uma queda no valor do rendimento do processo, isto se deve a que são impulsionadas as reações de consumo de biodiesel para produzir óleo.

4.6.2.4.6 Variação da relação molar etanol:óleo

Nesta seção, são apresentados os resultados do caso de estudo desenvolvido com o objetivo de saber se é possível atingir rendimentos similares aos obtidos até agora utilizando uma relação molar etanol:óleo menor do que 6:1. A relação molar etanol:óleo elegida para esta análise foi de 4,5:1.

Para efeitos de comparação entre os resultados obtidos usando a relação molar etanol:óleo 6:1 e a relação molar 4,5:1, se calculou qual que deveria ser o fluxo de óleo alimentado ao processo para que utilizando uma relação molar 4,5:1

se produzisse um fluxo volumétrico igual ao fluxo volumétrico que foi alimentado quando usada a relação molar 6:1. Uma vez calculado este valor, foi desenvolvida a análise da variação do rendimento do processo e do requerimento energético do refervedor da coluna com a relação de refluxo, mantendo o cumprimento do requerimento de qualidade de 2% em massa de etanol na corrente do fundo da coluna e 1 minuto de tempo de residência no pré-reator (condições ensaio 6 planejamento 2).

As Figuras 91 e 92 e a Tabela 44 resumem os resultados obtidos no estudo.

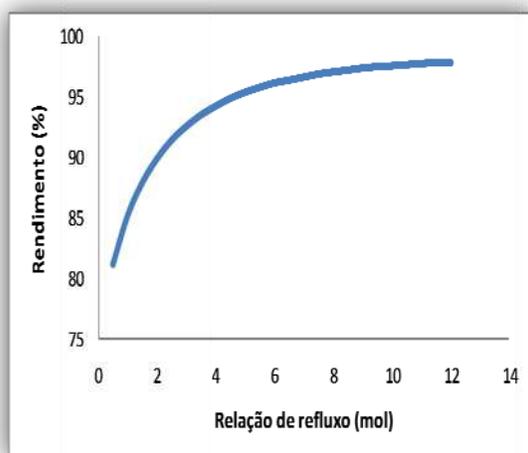


Figura 91. Rendimento Vs razão de refluxo (rm= 4,5:1) (soja)

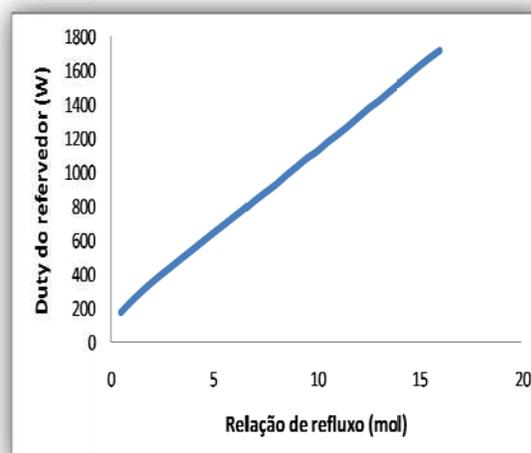


Figura 92. Energia do refervedor Vs razão de refluxo (rm= 4,5:1) (soja)

Nas figuras, se observa que o maior rendimento que poderia ser atingido usando uma relação molar 4,5-1 está por volta de 98%. No entanto, para atingir este rendimento, seriam necessárias uma razão de refluxo e uma energia no refervedor muito maior quando comparada com a razão de refluxo e a energia necessária quando empregada uma relação molar 6:1.

Tabela 44. Comparação entre resultados obtidos usando relação molar etanol:óleo 6:1 e 4,5:1

	Relação molar 6-1	Relação molar 4,5-1
Fluxo de óleo alimentado (g/min)	110,00	116,690

Fluxo de diacilglicerol na corrente de saída (g/min)	0,149	0,155
Fluxo de monoacilglicerol na corrente de saída (g/min)	0,380	0,373
Moles gerados de biodiesel	0,367	0,390
Rendimento (%)	97,84	97,91
Relação de refluxo	3,00	12,00
Energia do refeedor (Watt)	890,67	1312,20

Observando-se os resultados reportados na Tabela 44, se conclui que neste caso uma análise econômica deveria ser realizada dado que usando uma relação molar 4,5:1 se alimenta um fluxo de óleo maior que no caso de relação molar 6:1 e os rendimentos são próximos; isto implica que uma quantidade maior de moles de biodiesel é gerada no caso de 4,5:1. No entanto, a energia necessária no refeedor da coluna quando usada a relação de 4,5:1 é cerca de 1,48 vezes a energia necessária quando usada a relação de 6:1. Adicionalmente, uma razão de refluxo muito maior implica um projeto da coluna muito maior e uma maior dificuldade para fazer o refluxo do material. A decisão de qual relação molar deveria ser usada só pode ser efetuada sabendo qual que é a relação custo/benefício do processo.

4.6.2.4.7 Variação da temperatura de alimentação no decantador

Com o intuito de recuperar a maior quantidade de glicerol no processo, foi feita uma análise de sensibilidade para elucidar como a temperatura de alimentação ao decantador afeta a recuperação. Adicionalmente, foi feita a análise para calcular a energia que o equipamento *cooler* precisaria retirar da corrente biod+gli para cada atingir as temperaturas de alimentação ao decantador.

As Figuras 93 e 94 ilustram os resultados obtidos na análise.

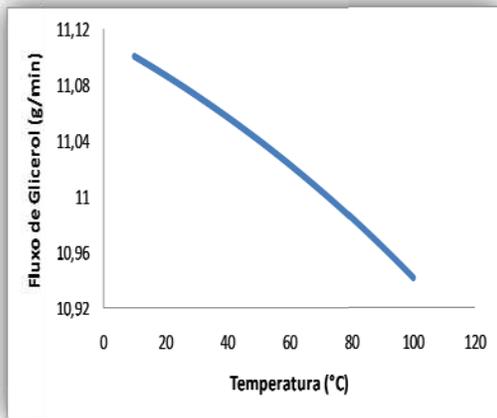


Figura 93. Fluxo de glicerol na fase pesada Vs T de alimentação ao decantador (soja)

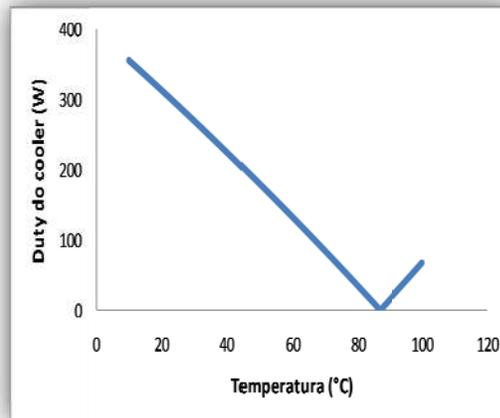


Figura 94. Energia do cooler Vs T de alimentação ao decantador (soja)

Os resultados indicam que para ter a maior quantidade de glicerol na fase pesada, ou seja, para ter uma boa separação das fases biodiesel e glicerol, a corrente de alimentação ao decantador deve ser resfriada até 10°C, com isto se obtém uma corrente de saída com 92,3% em massa de glicerol. O calor que deve retirar o *cooler* para resfriar a corrente bio+gli desde 86 até 10 °C é de 356,61 watts.

4.6.2.5 Introdução da eficiência de Barros e Wolf

Nesta seção vão ser apresentados os resultados obtidos nas simulações do processo de destilação reativa para produção de biodiesel quando introduzidos os valores de eficiência de Barros e Wolf. Os valores de eficiência de Barros e Wolf foram calculados por tentativa e erro utilizando a equação 6, iniciando com um valor de eficiência de 100%. As simulações foram desenvolvidas utilizando as condições do ensaio 6 do planejamento fatorial 2.

A Figura 95 mostra os valores das eficiências por componente introduzidas no simulador.

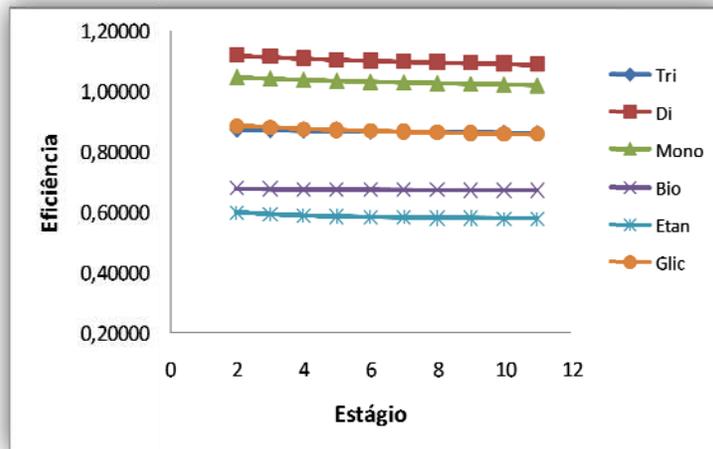


Figura 95. Eficiência de Barros e Wolf por Componente

Da figura pode ser visto que a eficiência de Barros e Wolf introduzida no simulador esteve na faixa de 0,57 a 1,12.

A Figura 96 apresenta a comparação dos resultados obtidos nas simulações com a introdução da eficiência de Barros e Wolf.

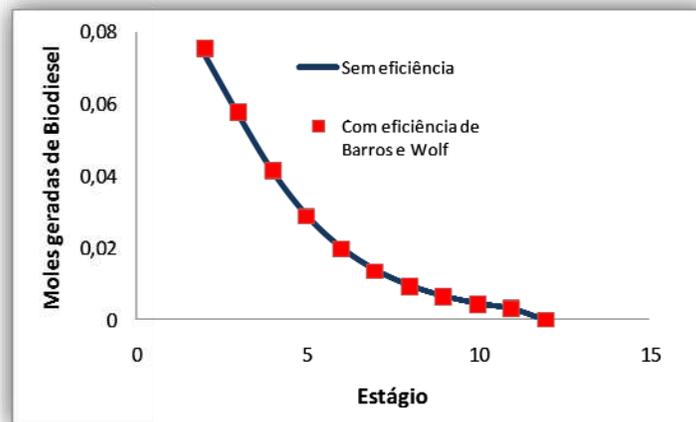


Figura 96. Comparação entre as moles produzidas de biodiesel com e sem a introdução de eficiência (soja)

A Tabela 45 compara alguns dos resultados obtidos com a introdução dos valores de eficiência de Barros e Wolf com os resultados obtidos sem a introdução desses valores.

Tabela 45. Comparação entre os resultados obtidos nas simulações com e sem a introdução de eficiência (soja)

	Sem eficiência	Com eficiência
Rendimento (%)	97,84	98,02
Relação alimentação/destilado (etanol)	0,510	0,509
Fração mássica etanol no topo (%)	100	100
Energia do refeedor (Watt)	890,67	889,40

Como pode ser visto, os resultados obtidos com e sem a introdução de valores de eficiência são muito próximos; a introdução dos valores de eficiência não teve um efeito notório no desempenho do processo, um perfil similar de geração de moles de biodiesel e, por conseguinte, rendimentos do processo muito próximos foram obtidos. A pureza do etanol recuperado no topo da coluna reativa e a energia necessária no refeedor da coluna não foram afetados pela introdução dos valores de eficiência. Todos os fatos anteriores se dão por causa da grande diferença que existe nos pontos de ebulição entre o etanol e os outros compostos do sistema de produção, o que faz com que recuperar o etanol seja uma atividade de fácil desenvolvimento.

Os resultados das simulações com a introdução das eficiências por estágio calculadas pela equação de Barros e Wolf não são apresentadas, dado que se obteve o mesmo comportamento.

4.7 Simulação da coluna de recheio

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos na simulação da coluna de recheio utilizada no estudo experimental. Dado que no estudo experimental foram utilizadas quantidades de catalisador maiores que a empregada na obtenção do modelo cinético disponível deste estudo (1% em massa com base na massa de óleo vegetal alimentado no processo), o processo foi simulado sob as condições que produziram a maior quantidade de biodiesel usando 1% de catalisador (ensaio 8, planejamento fatorial 2, parte experimental).

A coluna foi simulada como uma coluna de estágios, onde foram calculados o *holdup* e a queda de pressão da coluna utilizando as propriedades do recheio. O número de estágios da coluna foi calculado usando o HETP (Altura Equivalente ao Prato Teórico) do recheio. Assim, uma coluna de 8 estágios teóricos incluindo um condensador total e o revededor foi introduzida *no Aspen plus®*. O *flowsheet* da simulação é apresentado na Figura 97.

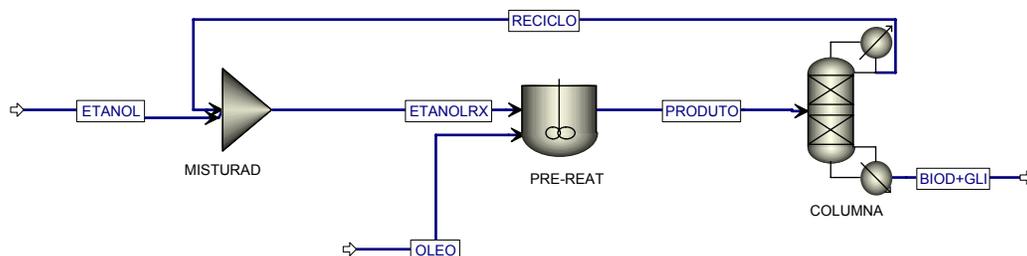


Figura 97. Flowsheet de simulação produção de biodiesel usando uma coluna de recheio

Na simulação, a alimentação foi feita no estágio superior (estágio 2); desta forma, a zona reativa foi a zona enquadrada entre o estágio 2 e o estágio 7. Foi utilizada uma taxa de refluxo de 0,083ml/min e foi utilizada uma especificação de *design* para conseguir que a corrente de fundo da coluna saia do processo com 2% em massa de etanol. As Tabelas 46 e 47 apresentam as condições das correntes envolvidas no processo.

Tabela 46. Condições das correntes de processo usando uma coluna de recheio

	Óleo	Etanol rxn	Produto	Reciclo	Biod+Gli
Temperatura (°C)	55,00	55,00	55,00	54,00	88,20
Pressão (kPa)	101,325	101,325	101,325	35,76	36,06
Vazão molar (mol/min)	0,040	0,358	0,398	0,233	0,165
Fluxo volumétrico (l/min)	0,040	0,022	0,079	0,014	0,050

Tabela 47. Fração molar das correntes de processo usando uma coluna de recheio

	Óleo	Etanol rxn	Produto	Reciclo	Biod+Gli
Trilinoleína	1,00	--	0,056	3,35e-9	0,020

Dilinoleína	--	--	0,005	1,25e-7	0,002
Monolinoleína	--	--	0,010	2,41e-8	0,008
Etil linoleato	--	--	0,112	5,99e-5	0,651
Etanol	--	1,00	0,788	0,999	0,108
Glicerol	--	--	0,029	7,06e-7	0,211

Das tabelas, pode ser visto que na simulação foi alimentado na coluna um fluxo volumétrico muito menor que o reportado na parte experimental (0,250 l/min). Isto foi necessário com o intuito de atingir altas conversões; quando foi alimentado o fluxo de 0,25 l/min baixas conversões foram obtidas. Isto sugere que o *holdup* do recheio da coluna não oferece o tempo de residência necessário para reação na simulação. Essas diferenças em conversões e fluxos se dão por causa da diferença entre a temperatura a qual está sendo simulada a coluna (40 – 55°C) e a temperatura a qual foram realizados os ensaios experimentais ($\approx 78^\circ\text{C}$). Nos experimentos, uma temperatura maior foi utilizada, o que conduz a uma maior velocidade de reação. Comparado com a simulação, isto permite ter uma maior quantidade de matéria reagindo num mesmo volume.

As Figuras 98, 99, 100 e 101 representam os perfis de temperatura, pressão, fração molar do líquido da coluna e o consumo e geração de moles da coluna.

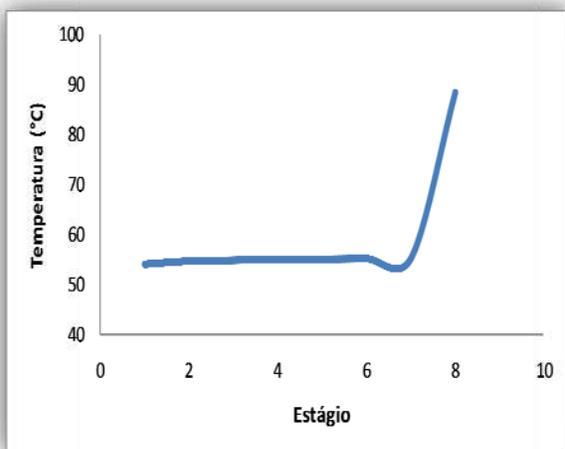


Figura 98. Perfil de temperatura (recheio)

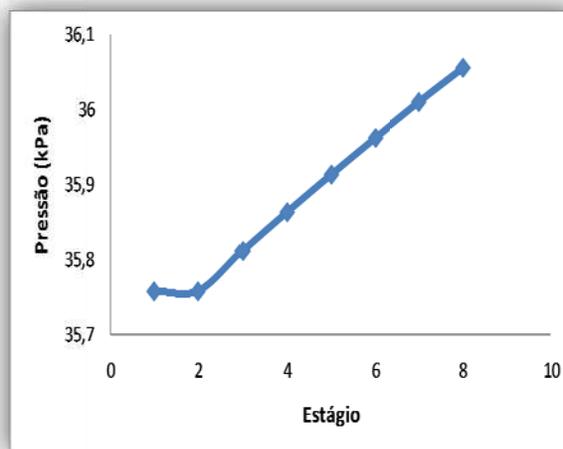


Figura 99. Perfil de pressão (recheio)

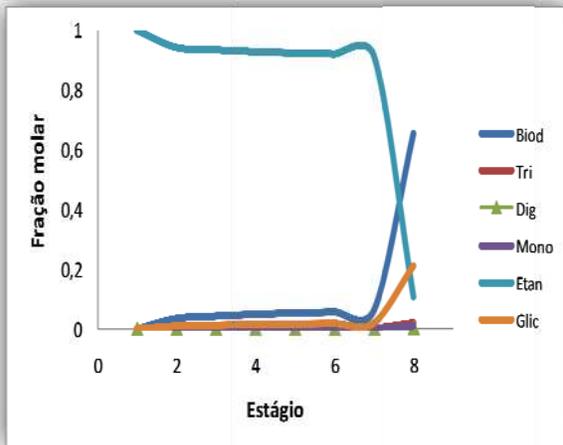


Figura 100. Perfil de composição (fase líquida) (recheio)

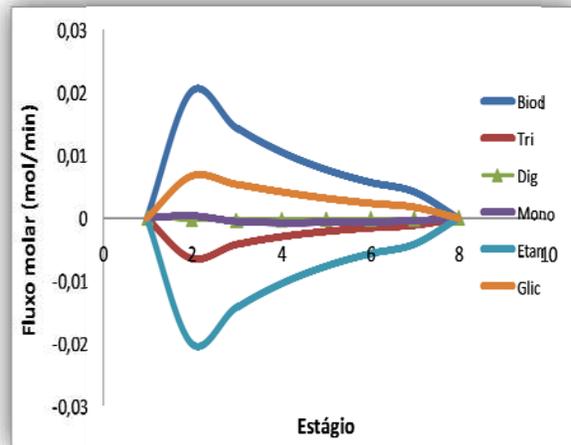


Figura 101. Perfil de geração e consumo de compostos (recheio)

Como se observa na Figura 98, o perfil de temperatura dos estágios reativos sempre esteve entre 40 e 55 °C. Por sua parte, como mostra a Figura 99 a queda de pressão calculada pelo *Aspen plus*[®] para o recheio foi muito menor que a queda de pressão suposta (3 kPa) para realizar a simulação da coluna de estágios. A pressão foi a variável utilizada para garantir que o perfil de temperatura da coluna reativa não ultrapassasse os limites de temperatura impostos pelo modelo cinético, assim, uma especificação de *design* foi introduzida no simulador com o objetivo de ajustar a pressão no topo da coluna para cumprir sempre com os requerimentos de temperatura das etapas reativas.

O Perfil de geração de compostos permite ver que no início do processo uma alta quantidade de biodiesel é produzida, e à medida que o número de estágios aumenta a produção diminui. Isto se deve ao detrimento da quantidade de matéria prima para produção de biodiesel na coluna. Adicionalmente, é para chamar atenção que a concentração de Trilinoleína no final da coluna é desprezível, o que indica um adequado aproveitamento da matéria prima no processo.

Como se observa na Figura 100, o emprego de uma coluna de destilação com recheio cumpre como as colunas de estágios com o fundamento do processo de destilação reativa para produção de biodiesel, o qual consiste na criação de um alto excesso de álcool por etapa reativa, o que irá provocar que a reação seja deslocada para o lado dos produtos (princípio de Le Chatelier), conduzindo à obtenção de rendimentos elevados. Neste estudo, no perfil de composições, pode ser visto que o composto com a maior fração molar na zona reativa é o etanol, o que concorda com o fundamento do processo e explica o porquê das conversões atingidas no estudo experimental.

Comparando as simulações efetuadas para o sistema de produção de biodiesel que envolve o óleo de soja, se observa que a massa alimentada para a coluna de estágios é maior do que a alimentada na coluna de recheio e os resultados obtidos de produção de biodiesel são similares. Isto se deve a que as colunas de recheio proporcionam um *holdup* muito menor do que as colunas de destilação de estágios, razão pela qual só podem ser usadas para efetuar reações homogêneas em fase líquida muito rápidas [80]. Neste estudo, o *holdup* total calculado para o recheio é apresentado na Tabela 48.

Tabela 48. *Hold up* calculado para o recheio

Estágio	<i>Hold up</i> (ml)
2	31,58
3	28,61
4	27,18
5	26,28
6	25,67
7	24,98
Total	164,30

Comparado com o *holdup* (1000 ml) das colunas de destilação de estágios utilizadas neste estudo, pode ser visto que se precisaria de uma coluna de recheio de grande altura para se ter um *holdup* similar. Deve-se lembrar que na indústria, elevados *holdups* podem ser conseguidos usando estágios do tipo *bubble caps* [72].

A conversão atingida na simulação foi calculada pela equação 10 tendo como resultado 91,4%. O requerimento energético no refeedor da coluna foi de 1147,03 W. O resultado obtido para a conversão se encontra em concordância com os dados experimentais obtidos no ensaio 8 do planejamento fatorial 2 (estudo experimental). Isto mostra que os simuladores comerciais descrevem adequadamente o comportamento das operações envolvidas nos processos de produção. Assim, esses softwares constituem uma ferramenta importante de análise e proposição de diferentes configurações de um processo e adicionalmente podem se converter em uma ferramenta interessante na identificação e correção de problemas operacionais assim como também na identificação de condições ótimas de operação.

5. Conclusões

- A determinação experimental de algumas propriedades é de grande importância em um processo de simulação quando se estudam sistemas que envolvem compostos hipotéticos, uma vez que são diminuídos os erros causados pelo uso de métodos de estimação de propriedades.
- O desenvolvimento dos planejamentos fatoriais foi uma ferramenta efetiva para o entendimento do comportamento do sistema de estudo, já que permitiu a análise do efeito de diferentes variáveis em diferentes níveis ao mesmo tempo.
- A máxima inclinação é uma metodologia que permite chegar de forma rápida e simples à região onde as variáveis conduzem ao maior rendimento do processo.
- A relação de refluxo é a variável de maior importância no processo já que é o refluxo o que provoca que se apresente uma alta quantidade de álcool dentro da coluna como pode ser visto no perfil de composições.
- Neste processo, a alimentação deve ser introduzida no primeiro estágio já que desta forma se requer uma carga energética menor na coluna e se atinge o maior rendimento. Adicionalmente, neste processo é possível obter álcool de alta pureza no destilado sem precisar fazer uso de uma zona de retificação na coluna de destilação reativa.
- Neste processo é possível atingir altos rendimentos usando relações molares baixas e altas relações de refluxo, no entanto, os requerimentos energéticos da coluna aumentam consideravelmente.
- A introdução de valores de eficiência calculados pela equação de Barros & Wolf não apresentou efeito significativo no rendimento do processo nem nas purezas dos produtos de fundo e topo da coluna; isto se deve à grande diferença entre os valores dos pontos de ebulição do álcool e os outros compostos.

- Especial cuidado deve se ter na escolha dos valores das variáveis que afetam a destilação reativa, devido a que, como mostraram os resultados das simulações, existem valores de r_f e $d:f$ limites depois dos quais o rendimento é afetado negativamente.
- A destilação reativa se apresenta como uma alternativa promissora para a produção de biodiesel, uma vez que se atingiram altos rendimentos usando uma planta mais compacta e uma relação molar etanol: óleo menor que no processo convencional.
- Antes de realizar a separação das fases biodiesel-glicerol, é necessário resfriar a mistura com o fim de diminuir a solubilidade das substâncias e atingir a maior quantidade de glicerol na fase pesada.
- Para se atingir altos rendimentos na produção de biodiesel por destilação reativa, é recomendado utilizar as colunas de estágios de equilíbrio ao invés de colunas de recheio, devido a que as colunas de estágios conseguem proporcionar um *holdup* maior.
- A destilação reativa consegue atingir altos rendimentos em biodiesel em um curto tempo de operação como foi demonstrado nos resultados experimentais reportados aqui. Adicionalmente, as simulações parecem concordar com estes resultados, já que, altos rendimentos foram obtidos tendo um tempo de reação no pré-reator de só 1 minuto.
- O uso de simuladores comerciais é de grande ajuda no estudo e reconhecimento das vantagens e desvantagens oferecidas por um processo. Por meio do seu emprego, é possível testar rapidamente diferentes cenários de operação permitindo a identificação de condições ótimas de produção e a previsão e correção de problemas operacionais. Tudo isto conduz a uma redução do tempo e custos na projeção de um processo.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver as medições da pressão de vapor dos componentes envolvidos no processo, já que é uma propriedade importante na predição do equilíbrio de fases e no cálculo de outras propriedades, com o intuito de melhorar a caracterização deles no simulador e aprimorar os resultados.
- Realizar a medição das propriedades críticas dos componentes envolvidos no processo com o intuito de aprimorar a sua caracterização no software
- Realizar estudos comparando os rendimentos do processo intensificado e o processo convencional com respeito ao tempo de processo.
- Aprimorar os resultados iniciais aqui obtidos para o modelo cinético que descreve a transesterificação do óleo de soja com etanol usando hidróxido de sódio como catalisador.
- Desenvolver a obtenção dos modelos cinéticos aqui utilizados numa faixa maior de temperaturas (30-70 °C)
- Comparar os dados obtidos nas simulações das colunas de destilação reativa com estágios com dados experimentais obtidos na coluna existente no laboratório LDPS
- Realizar os estudos com base em especificações de uma coluna de projeto maior.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CANACKCI, M., The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 1, p. 183–190, January 2007.
2. MA, F., HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, n. 1, p. 1-15, October 1999.
3. SANTOS, G.L.D., POLEDNA, S.R.C. Resposta técnica Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas-SENAI, 2005.
4. CAMÚS, J.M.G., LABORDA, J.Á.G. Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos, 2006.
5. ALVES DE OLIVEIRA, LORENA CRISTINA. Oxidação parcial do metanol: Influência das relações molares água/metanol e oxigênio/metanol na seletividade, Campinas: Faculdade de Engenharia Química Universidade Estadual de Campinas, 1998. (Tese de mestrado)
6. ISSARIYAKUL, T., KULKARNI, M., DALAI, A., BAKHSHI, N. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system. *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 5, p. 429-436, May 2007.
7. ENCINAR, J.M., GONZÁLEZ, J.F., RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 5, p. 513-522, May 2007.
8. WANG, Y., OU, S., LIU, P., ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed proces. *Energy Conversion and Management*, v. 48, n.1, p. 184-188, January 2007.
9. CORTEZ, L.A.B., LORA, E.E.S., GÓMEZ, E.O. Biomassa para energia, Campinas: UNICAMP, 2008.
10. www.biodieselbr.com. Acessado em Maio de 2009.
11. KNOTHE, G., Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. *Industrial Oils*, v. 12, p. 1103-1107, November 2001.
12. CHING, W.H., RODRIGUES, C.W. Biodiesel, SEBRAE, 2007.
13. SUAREZ, P.A.Z., 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007..
14. DABDOUB, M.J., BRONZEL, J.L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

15. ARAÚJO, M.K., SELVAM, P.V.P., SANTOS,P.H., SANTIAGO,S.HB. Síntese e análise econômica de produção de biodiesel a partir de matérias primas regionais, in 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS. 2003.
16. LIMA, P.C.R., O biodiesel e a inclusão social. Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados 2004: Brasília.
17. www.petrobras.com.br. Acessado em Maio de 2009 [cited.
18. SAUER, I.L., SCHMITT DE QUEIROZ, M., MIRAGAYA, J., MASCARENHAS, R., QUINTINO JÚNIOR, A., Energias renováveis: ações e perspectivas na Petrobras. Bahia análise & dados, v.16, n. 1, p. 9-22, Junho 2006.
19. DE ALBUQUERQUE MENDES, R. Diagnostico, análise de governança e proposição de gestão para a cadeia produtivado biodiesel da mamona: o caso do Ceará, Fortaleza: Engenharia de transportes, Universidade Federal do Ceará 2005. (Tese de mestrado)
20. www.revistapesquisa.fapesp.br. Accesada em Julho de 2009.
21. www.portaldoagronegocio.com.br. Accesada em Junho de 2009
22. MONFORT, J., Despite obstacles, biofuels continue surge, in Vital Signs Online 2008, Worldwatch Insitute.
23. ANP, Boletim Mensal de Biodiesel – SRP, acessado em Maio. 2009.
24. ZHANG, Y., Desing and economic assessment of biodiesel production from waste cooking oil, Ottawa: Department of chemical engineering, University of Ottawa, 2002.
25. KOZERSKI, G.R., HESS, S.C. Estimativa dos poluentes emitidos pelos ônibus e microônibus de Campo Grande/MS, empregando como combustível diesel,biodiesel ou gás natural. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11, n. 2, p. 113-117, Junho 2006.
26. CASTRO, P., COELLO J., CASTILLO-LIMA, L. Opciones para la producción y uso del biodiésel en el Perú, S.P. ITDG, 2007. Cap 3: Situación actual del biodiesel en el mundo y en el Perú, p. 63-89.
27. MAIA DA SILVA, CLEBER LUIS. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol, Campinas: Departamento de Química Inorgânica, Unicamp, 2005. (Tese de mestrado)
28. DIMIAN, A.C., BILDEA, C.S. Chemical Process Design-Computer-Aided Case Studies, Wiley.-V.V.G. Co, 2008. Cap 14: Biodiesel manufacturing.
29. RATHMANN, R., BENEDETTI, O., PLÁ, J., PADULA, A. Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?, in II SEMINÁRIO DE GESTÃO DE NEGÓCIOS, UNIFAE, 2005.

30. PARENTE, E.J.D.S., Biodiesel: "Termos de referência do programa de implusão e difusão tecnológica", in Programa de Impulsão e Difusão Tecnológica do BioDiesel. 2003.
31. Camús, J.M.G., Laborda, J.Á.G. Informe de actualización: "Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol". Madrid: Universidad Rey Juan Carlos, 2008.
32. MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U., ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 6, p. 1300–1311, August 2007.
33. GARCÍA SANTANDER, CARLOS MARIO. Simulación de una planta de producción y purificación de biodiesel apartir de aceite de palma y etanol usando el simulador comercial Hysys Plant 3.2, Bucaramanga: Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, 2007. (Trabalho final de curso)
34. CRABBE, E., NOLASCO-HIPOLITO, C., KOBAYASHI, G., SONOMOTO, K., ISHIZAKI, K. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochemistry*, v. 37, n.1, p. 65–71, September 2001.
35. ROSA, M.S., et al., Produção de biodiesel a partir gordura suína, in 14º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE. 2007.
36. WANG, Y., OU, S., LIU, P., ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed proces. *Energy Conversion and Management*, v. 48, n.1, p. 184-188, January 2007
37. ZHANG, J., JIANG, L. Acid-catalyzed esterification of Zanthoxylum bungeanum seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 99, n.18, p. 8995–8998, December 2008.
38. GUAN, G., KUSAKABE, K., SAKURAI, M., MORIYAMA, K. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. *Fuel*, v. 88, n.1, p. 81–86, January 2009.
39. BHATTI, H.N., HANIF, M., D QASIM, M., REHMAN, A. Biodiesel production from waste tallow. *Fuel*, v. 87, n. 13-14, p. 2961–2966, October 2008.
40. FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of bioscience and bioengineering*, v. 92, n.5, p. 405-416, September 2001.
41. NELSON, L.A., FOGLIA, T.A., MARMER, W.N. Lipase-Catalyzed Production of Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.73, n.9, p. 1191-1195, 1996.

42. SUAREZ, P.A.Z., MENEGHETTI, S., MENEGHETTI, M., WOLF, C. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 667-676, June 2007.
43. DEMIRKOL, S., AKSOY, H., TÜTER, M., USTUN., G, SASMAZ, D. Optimization of Enzymatic Methanolysis of Soybean Oil by Response Surface Methodology. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n. 11, p. 929–932, 2006.
44. RODRIGUES, R.C., VOLPATO, G., AYUB, M., WADA, K. Lipase-catalyzed ethanolysis of soybean oil in a solvent-free system using central composite design and response surface methodology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 83, n.6, p. 849–854, June 2008.
45. SAKA, S., KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol Fuel processing technology, v. 80, n.2, p. 225-231, January 2001.
46. RIBEIRO DE MELO JÚNIOR, CARLOS AUGUSTO. *Esterificação catalítica e não catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas*, in *Engenharia de processos*, Aracaju : engenharia de processos, UNIT, 2008. (Tese de mestrado)
47. HAN, H., CAO, W., ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. *Process Biochemistry*, v. 40, n.9 p. 3148–3151, September 2005.
48. BUNYAKIAT, K., MAKMEE, S., SAWANGKEAW, R., NGAMPRASERTSITH, S. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy & Fuels*, v. 20, n. 2, p. 812-817, February 2006.
49. SILVA, C., WESCHENFELDER, T. A. , ROVANI, S., CORAZZA, F., CORAZZA, M. L. , DARIVA, C., OLIVEIRA, J. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in Compressed Ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 46, n. 16, p. 5304-5309, 2007.
50. HAWASH, S., KAMAL, N., ZAHER, F., KENAWI, O., EL DIWANI, G. Biodiesel fuel from *Jatropha* oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification. *Fuel*, v. 88, n. 3, p. 579–582, 2009.
51. GUI, M.M., LEE, K.T., BHATIA, S. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: process optimization studies. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 49, n.2, p. 286-292, June 2008.
52. NIMCEVICA, D., PUNTIGAM, R., WÖRGETTER, M., GAPES., J. Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols. *JAOCs*, v. 77, n.3, p. 275–280, 2000.

53. VICENTE, G., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology* v. 92, n.3 p. 297–305, May 2004.
54. JEONG, G.-T., et al., Production of biodiesel fuel by transesterification of Rapeseed oil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 114, n. 1-3, p. 757-758, 2004.
55. FELIZARDO, P., NEIVA CORREIA, M., RAPOSO, I., MENDES, J., BERKEMEIER, R., MOURA, J. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*, v. 26, n. 5, p. 487–494, 2006.
56. KARMEE, S.K., CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource Technology*, v. 96, n. 13, p. 1425–1429, September 2005.
57. ALAMU, O.J., WAHEED, M.A., JEKAYINFA, S.O. Effect of ethanol–palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield. *Fuel*, v. 87, n. 8-9, p. 1529–1533, July 2008.
58. YANG, F.-X., QUAN SU, Y., HONG LI, X., ZHANG, Q., SUN, R. Preparation of biodiesel from *Idesia polycarpa* var. *vestita* fruit oil. *Industrial Crops and Products*, v. 29, n. 2-3, p. 622-628, March 2009.
59. CHUNG, K.-H., KIM, J., YOUNGLEE, K. Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts. *Biomass and bioenergy*, v. 33, n.1, p. 155–158, January 2009.
60. FREEDMAN, B., PRYDE, E.H., MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *JAOCS*, v. 61, n. 10, p. 1638-1644, October, 1984.
61. MARCINIUK, LETICIA LEDO. Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais, Campinas : Departamento de Química Inorgânica, UNICAMP.2007. (Tese de mestrado)
62. JACOBSON, K., GOPINATH, R., MEHER, L., DALAI, A. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 85, n. 1-2, p. 86–91, December 2008.
63. PENG, B.-X., et al., Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. *Process Safety and Environment Protection*, v. 86, n. 6, p. 441–447, November 2008.
64. HAMEED, B.H., LAI, L.F., CHIN, L.H. Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 4, p. 606 – 610, April 2009.

65. KANSEDO, J., LEE, K.T., BHATIA, S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, n. 2, p. 271–276, February 2009.
66. MEHER, L.C., SAGAR, D.V., NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, n.3, p. 248–268, June 2006.
67. SRIVASTAVA, A., PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, n.2, p. 111-133, June 2000.
68. BAJPAI, D., TYAGI, V.K. Biodiesel: source, production, composition, properties and its benefits. *J.Oleo Sci*, v. 55, n. 10 p. 487-502, 2006.
69. BARNWAL, B.K., SHARMA, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, n. 4, p. 363–378, August 2005.
70. STANKIEWICZ, A.I. , MOULIJN, J.A. Process intensification: Transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*, v. 96, n. 1, p. 22-34, January 2000.
71. STANKIEWICZ, A., Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. *Chemical Engineering and Processing*, v. 42, n.3, p. 137-144, March 2003.
72. TAYLOR, R., KRISHNA, R. Modelling reactive distillation. *Chemical Engineering Science*, v. 55, n.22, p. 5183-5229, November 2000.
73. BACKHAUS, A.A., USA, Apparatus for Producing High Grade Esters. Patente 1403224. January 1922.
74. BACKHAUS, A.A., USA , Process for Producing High Grade Esters. Patente 1454462. August, 1923.
75. KEYES, D.B., Esterification Processes and Equipment. *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 24, n.10, p. 1096-1103, October 1932.
76. MIRANDA REIS, MIRIA HESPANHOL. *Desenvolvimento de modelagens de não equilíbrio para caracterização e aplicação em simulação de colunas de destilação complexas*. Campinas: Faculdade de engenharia Química, UNICAMP. 2006. (Tese de doutorado)
77. LUYBEN, W.L., YU, C.-C. Reactive distillation design and control. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2008.
78. TUCHLENSKI, A., BECKMANN, A., REUSCH, D., DÜSSEL, R., WEIDLICH, R., JANOWSK, R. Reactive distillation-industrial applications, process design & scale-up. *Chemical Engineering Science*, v. 56, n.2, p. 387-394, January 2001.

79. DOHERTY, M.F., BUZAD, G. Reactive distillation by design. *Trans IChemE* 1992, v. 70 Part A, n.A5, p. 448-458, 1992.
80. HARMSSEN, G.J., Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. *Chemical Engineering and Processing*, v. 46, n. 9, p. 774–780, September 2007.
81. BENNUN SERRANO, SANDRA VIVIANA. *Computer simulations studies for the production of 7-tetradecene by reactive distillation*. Mississippi : Faculty of Chemical Engineering, Mississippi State University. 2003. (Tese de mestrado)
82. SCHMIDT-TRAUB, H., GÓRAK, A. Catalytic distillation, in *Integrated Reaction and Separation Operations*. Germany : Springer, 2006.
83. SCHOENMAKERS, H.G., BESSLING, B. Reactive and catalytic distillation from an industrial perspective. *Chemical Engineering and Processing*, v. 42, n.3, p. 145-155, March 2003.
84. KAYMAK, D.B., LUYBEN, W.L. Quantitative comparison of reactive distillation with conventional multiunit reactor/column/recycle systems for different chemical equilibrium constants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, n.10, p. 2493-2507, April 2004.
85. HE, B.B., SINGH, A.P., THOMPSON, J.C. Experimental optimization of a continuous-flow reactive distillation reactor for biodiesel production. *American Society of Agricultural Engineers*, v. 48, n.6, p. 2237–2243, 2005.
86. HE, B.B., SINGH, A.P., THOMPSON, J.C. A novel continuous-flow reactor using reactive distillation for biodiesel production. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, v. 49, n. 1, p. 107–112, 2006.
87. HE, B.B., SINGH, A.P., THOMPSON, J.C. Function and performance of a pre-reactor to a reactive distillation column for biodiesel production. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, v. 50, n.1, p. 123–128, 2007.
88. LAI, I.-K., LIU, Y., YU, C., LEE, M., HUANG, H. Production of high-purity ethyl acetate using reactive distillation: Experimental and start-up procedure. *Chemical Engineering and Processing*, v. 47, n.9-10, p. 1831–1843, September 2008.
89. BHATIA, S., MOHAMED, A.R., AHMAD, A.L., CHIN, S.Y. Production of isopropyl palmitate in a catalytic distillation column: Comparison between experimental and simulation studies. *Computers and Chemical Engineering*, v. 31, n.10, p. 1187–1198, October 2007.

90. KISS, A.A., OMOTA, F., DIMIAN, A., ROTHENBERG, G. The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation. *Topics in Catalysis*, v. 40, n. 1-4, p. 141-150, 2006.
91. VENKATARAMAN, S., CHAN, W.K., BOSTON, J.F. Reactive distillation using Aspen plus. *Chem. Eng. Prog.* v. 86, n.8, p. 45–54, 1990.
92. CHIVANGA BARROS, ANTONIO ANDRE. *Desenvolvimento de modelo de estágios de não equilíbrio e proposição de correlações de eficiência para os processos de destilação convencional e extrativa*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP. 1997. (Tese de doutorado)
93. HARTMAN, L., LAGO, R.C.A. Rapid preparation of methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, v. 22, p. 475-476, 1973.
94. SCHOENFELDER, W., Determination of monoglycerides, diglycerides, triglycerides and glycerol in fats by means of gel permeation chromatography [C-VI 5b(02)]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 105, n.1, p. 45-48, January 2003.
95. NOUREDDINI, H., ZHU, D. Kinetics of the transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.74, n.11, p. 1457 – 1463, 1997.
96. AspenTech., Aspen plus V7 reference manual. Aspen Technology, Inc., Cambridge, MA 02141., 2009.
97. GOODRUM, J.W., SIESEL, E.M. Thermogravimetric analysis for boiling points and vapor pressures. *Journal of Thermal Analysis*, v. 46, n.5, p. 1251 – 1258, 1996.
98. MORAD, N.A., IDRESS, M., HASAN, A.A. Specific heat capacities of pure triglycerides by heat-flux differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis*, v.45, n.6, p. 1449 – 1461, 1995.
99. CERIANI, R., et al., Group contribution model for predicting viscosity of fatty compounds. *J. Chem. Eng. Data*, v.52, n.3, p. 965-972, March 2007.
100. SAVIOLI LOPES, MILENA. *Caracterizações especiais de combustíveis fóssil e renovável*. Campinas: Faculdade de engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. (Tese de mestrado)
101. NDIAYE, P.M., et al., Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. *J. of Supercritical Fluids*, v. 37, n.1, p. 29-37, February 2006.
102. KISTER, H.Z., *Distillation design*, I. Mc Graw- Hill, 1992. Cap. Packing efficiency and scale up.

103. DE LIMA DA SILVA, N., CCOPA RIVERA, E., BATISTELLA, C. B., RIBEIRO DE LIMA, D., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M. R. Biodiesel production from vegetable oils: Operational strategies for large scale systems, in 18TH EUROPEAN SYMPOSIUM ON COMPUTER AIDED PROCESS ENGINEERING – ESCAPE 18, B.B.a.X.J. (Editors), 2008.
104. DE LIMA DA SILVA, N., GARCIA SANTANDER, C.M., BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M. R. Biodiesel production from integration between reaction and separation system: Reactive distillation process. Appl Biochem Biotechnol, v.161, n.1-8, p. 245 – 254, 2010.
105. <http://www.cpa.unicamp.br/>. acessado em 12 de Junho de 2010.
106. YOUNG, S. Distillation Principles and Processes, C.U. Library, 1922. Cap. 2: The boiling point of a pure liquid.
107. GOODRUM, J.W., GELLER, D.P. Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium- and long-chain triglycerides. Bioresource Technology, v. 84, n.1, p. 75-80, August 2002.
108. SANTOS, N., et al., Thermogravimetric and calorimetric evaluation of Babassu biodiesel obtained by methanol route. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.87, n.3, p. 649-652, , 2007.
109. <http://chemicaland21.com/specialtychem/perchem/ISO-dMYL%20ALCOHOL.htm>, Accesada em 14 de Junho de 2010.
110. BARROS, B., SCARMIN, I. S., E.BRUNS, R. Como fazer experimentos. UNICAMP, 2003. Cap.5: Como construir modelos empíricos, p. 272 - 278.

ANEXO A – Resultados estimacão de propriedades

Tabela A1. Resultados estimacão viscosidade Etil ricinoleato (Cp)

T _c					
P _c	Joback	Fedors	Ambrose	Simple	Gani
Joback	60.08	32.83	49.34	25.65	61.26
Lydersen	70.56	38.91	60.26	29.96	76.23
Ambrose	72.72	39.86	61.99	30.62	78.65
Gani	52.85	30.86	45.90	24.24	56.61

Tabela A2. Resultados estimacão densidade Etil ricinoleato (Kg/m³)

T _c					
P _c	Joback	Fedors	Ambrose	Simple	Gani
Joback	1246.93	685.58	1026.07	537.10	1271.00
Lydersen	1463.99	812.40	1252.24	627.13	1580.49
Ambrose	1508.76	832.13	1288.18	641.01	1630.38
Gani	1097.71	644.49	954.66	507.58	1174.92

Tabela A3. Resultados estimacão viscosidade Trilinoleína (Cp)

T _c					
P _c	Joback	Fedors	Ambrose	Simple	Gani
Joback	93.85	172.23	364.44	163.94	257.59
Lydersen	189.63	443.46	2218.66	408.46	954.53
Ambrose	189.53	443,12	2214,90	408,16	953.45
Gani	124,20	250.00	699.70	235.09	424.88

Tabela A4. Resultados estimacão densidade Trilinoleína (Kg/m³)

T _c					
P _c	Joback	Fedors	Ambrose	Simple	Gani
Joback	110.91	202.47	425.92	192.81	301.83
Lydersen	224.07	520.58	2575.10	479.80	1114.30
Ambrose	223.95	520.19	2570.76	479,45	1113.08
Gani	146.77	293.74	815.82	276.36	497.17

ANEXO B – Resultados medição experimental da variação da viscosidade e a densidade com a temperatura

▪ Triricinoleína

T (°C)	20	25	30	35	40	43	45	47	50	55	60	65	70
Viscosidade e dinâmica (mPa*s)	988.51	665.31	458.66	324.26	230.45	194.22	172.72	153.60	129.97	99.55	77.58	61.44	49.51
	990.25	665.36	458.68	324.14	233.72	194.12	172.72	153.56	129.94	99.58	77.60	61.60	49.38
	990.43	664.98	458.81	324.05	233.60	194.27	172.70	153.59	129.94	99.57	77.62	61.49	49.51
Viscosidade e cinemática (mm²/s)	1029.60	695.41	481.17	341.41	247.77	205.67	183.19	163.12	138.35	106.35	88.18	66.12	53.48
	1031.40	695.48	481.20	341.30	246.98	205.50	183.19	163.08	138.31	106.38	83.20	66.28	53.33
	1031.60	695.08	481.33	341.20	246.85	205.70	183.19	163.11	138.31	106.37	83.22	66.17	53.47
Densidade (g/cm³)	0.9601	0.9567	0.9532	0.9498	0.9463	0.9443	0.9429	0.9416	0.9394	0.9361	0.9327	0.9293	0.9259
	0.9601	0.9567	0.9532	0.9497	0.9463	0.9444	0.9429	0.9416	0.9395	0.9361	0.9327	0.9293	0.9259
	0.9601	0.9567	0.9532	0.9497	0.9463	0.9444	0.9429	0.9416	0.9395	0.9361	0.9327	0.9293	0.9259

T (°C)	20	25	30	35	40	43	45	47	50	55	60	65	70
Media Visc. dinâmica (mPa*s)	989.73	665.22	458.81	324.15	232.59	194.20	172.71	153.58	129.95	99.56	77.26	61.51	49.47
Media Visc. cinemática (mm²/s)	1031.87	695.32	481.33	341.30	247.20	205.64	183.18	163.10	138.32	106.37	84.87	66.19	53.43
Media Densi (g/cm³)	0.9601	0.9567	0.9532	0.9497	0.9463	0.9444	0.9429	0.9416	0.9395	0.9361	0.9327	0.9293	0.9259

▪ Etil ricinoleato

T (°C)	20	25	30	35	40	43	45	47	50	55	60	65	70
Viscosidad e dinâmica (mPa*s)	33.79	26.69	21.39	17.31	14.23	12.74	11.85	11.04	9.95	8.40	7.27	6.30	5.49
	33.83	26.70	21.36	17.32	14.24	12.74	11.84	11.03	9.96	8.46	7.27	6.29	5.42
	33.82	26.69	21.55	17.32	14.23	12.73	11.83	11.02	9.95	8.47	7.27	6.29	5.44
Viscosidad e cinemática (mm²/s)	36.78	29.16	23.46	19.28	15.73	14.12	13.16	12.27	11.10	9.40	8.17	7.11	6.22
	36.82	29.17	23.43	19.07	15.75	14.12	13.15	12.27	11.10	9.47	8.17	7.10	6.14
	36.80	29.16	23.64	19.07	15.74	14.12	13.14	12.26	11.09	9.48	8.17	7.10	6.16
Densidade (g/cm³)	0.9189	0.9154	0.9117	-----	0.9045	0.9022	0.9007	0.8993	0.8970	0.8933	0.8896	0.8859	0.8821
	0.9189	0.9153	0.9118	0.9083	0.9041	0.9022	0.9008	0.8993	0.8970	0.8934	0.8896	0.8859	0.8822
	0.9189	0.9153	0.9117	0.9083	0.9044	0.9022	0.9008	0.8993	0.8970	0.8934	0.8896	0.8859	0.8823

T (°C)	20	25	30	35	40	43	45	47	50	55	60	65	70
Media Visc. dinâmica (mPa*s)	33.81	26.69	21.43	17.31	14.23	12.74	11.84	11.03	9.95	8.44	7.27	6.29	5.45
Media Visc. cinemática (mm²/s)	36.80	29.16	23.51	19.14	15.74	14.12	13.15	12.27	11.10	9.45	8.17	7.10	6.17
Media Densi (g/cm³)	0.9189	0.9153	0.9117	0.9083	0.9043	0.9022	0.9008	0.8993	0.8970	0.8934	0.8896	0.8859	0.8822