

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Área de Concentração: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE CUSTOS NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS**

Autor: Gean Claudio de Souza Santana

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Tese de doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.

Campinas-São Paulo

Julho de 2008

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

Sa59s Santana, Gean Claudio de Souza
Simulação e análise de custos na produção de
biodiesel a partir de óleos vegetais / Gean Claudio de
Souza Santana.--Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biodiesel. 2. Simulação por computador. 3.
análise de valor (Controle de custo). 4. Processos
químicos. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Simulation and cost analyses in the biodiesel production
using vegetable oils

Palavras-chave em Inglês: Biodiesel, Process simulation, Cost assessment

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

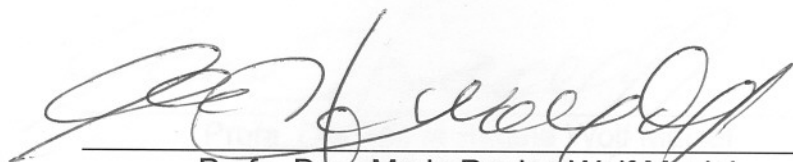
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Antonio José da Silva Maciel, Daniel Ibraim Pires
Atala, Eduardo Coselli Vasco Toledo, Tereza Massako
Kakuta Ravagnani

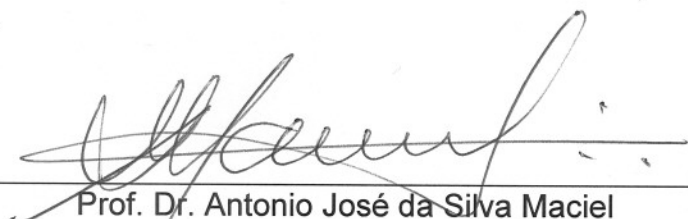
Data da defesa: 29/07/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia

Tese de Doutorado defendida por Gean Claudio de Souza Santana e aprovada em 29 de julho de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



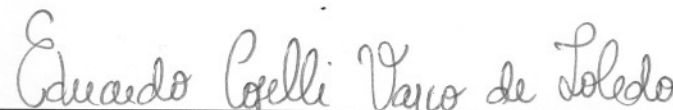
Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
FEQ/UNICAMP



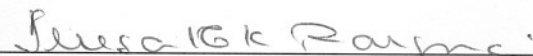
Prof. Dr. Antonio José da Silva Maciel
FEAGRI/UNICAMP



Dr. Daniel Ibraim Pires Atala
CTC



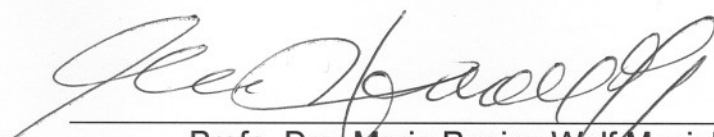
Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo
REPLAN/PETROBRAS



Profa. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani
FEQ/UNICAMP

2008 26344

Este exemplar corresponde à versão final Tese de Doutorado em Engenharia
Química.



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
FEQ/UNICAMP

Dedico este trabalho aos meus pais Jandira e Claudir

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais Jandira e Claudionor,

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à Professora Dra. Maria Regina Wolf Maciel pela orientação, ao Prof Dr. César Benedito Batistella pelas correções durante a elaboração deste trabalho e à ilustre Banca Examidora pelas valiosas contribuições.

Agradeço também à doutoranda Nívea de Lima da Silva pelas correções e contribuições a este trabalho.

Agradeço à Universidade Estadual de Feira de Santana, Instituição da qual eu sou docente, pelas passagens e diárias disponibilizadas, e aos meus colegas de trabalho do curso de Engenharia de Alimentos pela solidariedade nos momentos em que eu solicitei.

Agradeço também aos meus amigos Liza Earl Castille, à colega de trabalho Sarah Rios e aos meus alunos de iniciação científica, Flavia Maria dos Anjos e Antonio Carlos Freitas. Todos vocês, de certa forma, ajudaram na finalização desta minha caminhada.

Um agradecimento especial à Wilkens de Jesus Santos: você vivenciou os momentos bons e ruins na elaboração deste trabalho e, muitas vezes, teve paciência.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VIII
ABSTRACT	IX
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: OLEAGINOSAS E PRODUÇÃO DE BIODIESEL	6
2.1. BREVE HISTÓRICO DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS NO BRASIL	6
2.2 EXPANSÃO AGRÍCOLA, ALIMENTO E ENERGIA	8
2.3 OLEAGINOSAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	11
2.3.1 Dendê.....	11
2.3.2 Mamona e pinhão manso.....	19
2.4 BIODIESEL	21
2.4.1 Transesterificação alcalina homogênea	21
2.4.2 Transesterificação ácida homogênea.....	26
2.4.3 Transesterificação heterogênea.....	27
2.4.4 Transesterificação enzimática e supercrítica.	31
2.4.6 Comportamento de fases	35
CAPÍTULO 3 – PROPRIEDADES DO BIODIESEL E CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO	42
3.1 PROPRIEDADES DE ÓLEOS VEGETAIS E DO BIODIESEL	42
3.2. CONSTITUIÇÃO DAS MOLÉCULAS DE TRIGLICERÍDEOS E ÉSTERES ETÍLICOS.....	55
3.3 EQUILÍBRIO DE FASES	57
3.4. REAÇÃO	73
3.4 CONCLUSÃO.....	80
CAPÍTULO 4 – SIMULAÇÃO DAS PLANTAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	82
4.1. INTRODUÇÃO	82
4.2. SIMULAÇÃO	83
4.2.1 Etapa da construção do modelo estacionário	83
4.2.2 Especificação das variáveis de processo	85
4.2.3 Vazão de óleo e álcool e volume do(s) reator(s).....	85
4.2.4 Composição da matéria prima	86
4.2.5 Temperatura de reação.....	87
4.2.6 Temperatura e pressão da coluna de destilação	87

4.2.7 Vazão de topo e razão de refluxo.....	88
4.2.8 Carga térmica do refeedor.	88
4.2.9 Determinação do número de pratos da coluna de destilação.	88
4.3 SIMULAÇÃO DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA.....	89
4.3.1 Transesterificação.....	89
4.3.2 Recuperação do metanol	90
4.3.3 Separação da fase glicerol da fase biodiesel.	90
4.3.4 Retirada do catalisador do biodiesel.	92
4.3.5 Especificação do biodiesel.	92
4.4 SIMULAÇÃO DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE DENDÊ.....	97
4.4.1 Transesterificação.....	97
4.4.2 Recuperação do metanol	99
4.4.3 Separação da fase glicerol da fase biodiesel.	99
4.4.4 Retirada do catalisador do biodiesel.	100
4.4.5 Especificação do biodiesel.	100
4.5 SIMULAÇÃO DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO.....	105
4.6 SIMULAÇÃO DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE MAMONA.	114
4.7 ANÁLISE DOS RESULTADOS.	122
4.7 CONCLUSÕES	124
CAPÍTULO 5 – CÁLCULO DO CUSTO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL	127
5.1 INTRODUÇÃO	127
5.2. ESTIMATIVAS DE CUSTOS DE INVESTIMENTOS.....	127
5.3 CUSTOS OPERACIONAIS E DE MANUTENÇÃO	130
5.4 ESTIMATIVA DOS CUSTOS DE PRODUÇÃO PARA O BIODIESEL DE SOJA, DENDÊ E MAMONA.	131
5.7 CONCLUSÕES	141
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	143
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	146

RESUMO

O presente trabalho obteve, a partir de outros autores, dados da cinética de reações de transesterificação para os óleos de soja, dendê, mamona e pinhão manso que foram utilizados nas simulações realizadas nesta tese. Com esses dados cinéticos, verificou-se que o óleo de mamona apresentou velocidade de reação de transesterificação mais rápida que os outros óleos, sendo sugerido, então, uma explicação para este fato. Além disso, este trabalho realizou levantamento dos dados termodinâmicos existentes para o equilíbrio líquido-líquido dos componentes presentes no processo de produção de biodiesel. Para os dados encontrados foram realizadas a regressão e o ajuste dos parâmetros de interação binária para os modelos de coeficiente de atividade NRTL e UNIQUAC. Os parâmetros ajustados foram utilizados na simulação.

A partir dos resultados da simulação, foram obtidos os custos de produção do biodiesel, sendo constatado que custos de produção para o óleo de soja, dendê e mamona ficaram, respectivamente, em, R\$ 3,25, R\$ 4,66 e R\$ 5,78. Por outro lado, foi analisado o impacto do custo de produção do biodiesel no preço do diesel e constatou-se que o custo de produção causou um impacto no preço do diesel entre 1,28 e 10,57%.

Palavras chaves: Biodiesel, Simulação de Processos, Análise de custo.

ABSTRACT

Previous works on kinetic data of transesterification reactions of soy, palm, castor , and *jatropha curcas* oils were used as starting point for the simulation studies carried out in this thesis. It was found that the velocity of the castor bean oil transesterification reaction was higher than for the other oils analyzed, and an explanation for this fact was suggested. The study also obtained existing thermodynamic data for the liquid-liquid equilibria of the components present in the biodiesel production process. These experimental data were used for performing a regression of the results of the liquid-liquid equilibrium, and an adjustment was made for the binary interaction parameters for the NRTL and UNIQUAC activity coefficient models. These parameters were used in the simulations.

The simulation results were used to calculate the costs of biodiesel production, with the costs for soy, palm and castor bean oils being, respectively, R\$ 3.25/L, R\$ 4.66/L and R\$ 5.78/L. These costs increased between 1.28 and 10.57% on the price of diesel fuel.

Key word: Biodiesel, process simulation, cost analyses

LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fluxograma de produção de óleo de dendê (SUFRAMA, 2003)	18
Figura 2.2 – Fluxograma de produção de óleo de mamona (Andrade et al., 2006)	20
Figura 3.1 – Comparação entre os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido de Andreatta et al. (2008) e os obtidos pelo modelo NRTL ajustados por esses dados, neste presente trabalho, para o sistema ternário oleato de metila, metanol e glicerol a $T = 313,0\text{ K}$ e $P = 1\text{ atm}$	61
Figura 3.2 – Comparação entre os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido de Andreatta et al. (2008) e os obtidos pelo modelo UNIQUAC ajustados por esses dados, neste presente trabalho, para o sistema ternário oleato de metila, metanol e glicerol a $T = 333,0\text{ K}$ e $P = 1\text{ atm}$.	62
Figura 3.3 – Equilíbrio líquido-vapor para a mistura metanol glicerol a 1 atm obtido através do modelo UNIQUAC e pela equação Soave-Redlich-Kwong.	67
Figura 3.4 – Equilíbrio líquido-vapor para a mistura metanol –trioleína a 1 atm obtido através do modelo UNIQUAC e pela equação Soave-Redlich-Kwong.	68
Figura 3.5 – Equilíbrio líquido-vapor para a mistura metanol-oleato de metila a 1 atm obtido através do modelo UNIQUAC e pela equação Soave-Redlich-Kwong.	69
Figura 3.6 – Equilíbrio líquido-vapor para a mistura oleato de metila-trioleína a pressão de 1 atm obtido através do modelo UNIQUAC e pela equação Soave-Redlich-Kwong.	70
Figura 3.7 – Curvas variação temporal da concentração de reagentes e produtos da reação de transesterificação a partir Nouredini e Zhu (1997).	76
Figura 3.8 – Variação temporal da concentração do óleo de soja a partir das equações diferenciais proposta por Nouredini e Zhu (1997) e considerando que a cinética de reação é de 2ª ordem em relação ao óleo soja.	77
Figura 3.9 – Comparação da reação de transesterificação do óleo de soja ($T=50^{\circ}\text{C}$), óleo de dendê ($T=50^{\circ}\text{C}$) e pinhão manso ($T=45^{\circ}$).	79
Figura 4.1 - Representação da planta proposta para produção de biodiesel a partir do óleo de soja	91
Figura 4.2 - Representação da planta proposta para produção de biodiesel a partir do óleo de dendê	98
Figura 4.3 - Representação da planta proposta para produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso	106

Figura 4.4 - Representação da planta proposta para produção de biodiesel a partir do óleo de mamona

116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Consumo, importação e custo para o óleo diesel entre 2001 e 2007 (Santana et al. 2007, 2008; BEN, 2008).	3
Tabela 2.1 Distribuição de área para as principais culturas plantadas no Brasil nos de 1995, 2005, 2007 e 2008 (MAPA, 2006; IBGE, 2008) ¹	10
Tabela 2.2 - Produção mundial dos principais óleos vegetais comercializados em milhões de toneladas (MAPA, 2007a).....	13
Tabela 2.3 - Principais produtores de óleo de dendê, em milhões de tonelada (MAPA, 2007b).....	14
Tabela 2.4 - Produção nacional dos principais óleos vegetais comercializados em mil toneladas (Kaltner, 2007)	14
TABELA 2.5 – Alguns trabalhos sobre transesterificação alcalina.	24
Tabela 2.6 – Alguns trabalhos com enzima	34
Tabela 2.7 – Estimativa de custo para produção de biodiesel de óleo de mamona (Alves, 2007).	39
Tabela 2.8 – Expectativa de receita com co-produtos e custo de produção do biodiesel (Alves, 2007).	39
Tabela 2.9 – Custo de produção do biodiesel a partir da mamona da agricultura familiar e do mercado livre	40
Tabela 3.1 – Nomenclaturas IUPAC e técnica para alguns ácidos graxos (CRC, 2006).	43
Tabela 3.2 – Número de cetano para alguns ésteres (Graboski e McCormick, 1998).	46
Tabela 3.3 – Ponto de névoa e ponto de fluidez de biodiesel metílico de alguns óleos e do sebo (Benjumea et al., 2008; Knothe et al., 2006).	47
Tabela 3.4 – Composição de ácidos graxos para os óleos de dendê, mamona, pinhão manso e soja como para gordura bovina, suína e de frango, em percentagem mássica	48
Tabela 3.5 – Valores médios da viscosidade do óleo de mamona e da massa específica nas temperaturas 20, 40, 60 e 80°C	49
Tabela 3.6 – Valores médios da viscosidade do óleo de soja e da massa específica nas temperaturas 20, 40, 60 e 80°C	50
Tabela 3.7 – Valores médios da viscosidade do óleo de dendê e da massa específica nas temperaturas 40, 50, 60 e 70°C	50
Tabela 3.8 – Massa específica de alguns ésteres etílicos	51

Tabela 3.9 Temperatura de ebulição normal de ésteres metílicos (Yuan et al., 2005) e de biodiesel de alguns óleos vegetais (Goodrum, 2002; Conceição et al., 2007)	54
Tabela 3.10 – Distribuição de grupos por molécula através do método UNIFAC..	56
Tabela 3.11 – Massa molar, massa específica e ponto de ebulição dos ésteres etílicos (Goodrum, 2002; Conceição et al., 2007; Ndiaye et al., 2006).	56
Tabela 3.12 – Comparação entre os dados de equilíbrio líquido-líquido experimental obtidos por Tizvar ET AL. (2008) e os preditos utilizando o modelo termodinâmico UNIQUAC obtido neste trabalho.....	65
Tabela 3.13 – Comparação entre os dados de equilíbrio líquido-líquido experimental obtidos por Tizvar et al. (2008) e os preditos utilizando o modelo termodinâmico NRTL obtido neste trabalho.	66
Tabela 3.14 – Parâmetros da equação de Arrhenius	75
Tabela 3.15 – Parâmetros cinéticos da reação de transesterificação do óleo de pinhão manso utilizando metóxido de sódio Tapanes et al. (2008).	78
Tabela 4.1 - Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir de óleo soja de modelo NRTL.....	93
Tabela 4.2 - Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir de óleo soja de modelo UNIQUAC	95
Tabela 4.3- Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir do óleo de dendê obtidos através do modelo termodinâmico NRTL.....	101
Tabela 4.4 – Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir do óleo de dendê obtidos através do modelo termodinâmico UNIQUAC.....	103
Tabela 4.5 – Investigação de parâmetros da coluna de destilação T-101 no consumo de utilidades e concentração de triglicerídeos na corrente de biodiesel de pinhão manso utilizando o modelo NRTL	108
Tabela 4.6 – Investigação de parâmetros da coluna de destilação T-101 no consumo de utilidades e concentração de triglicerídeos na corrente de biodiesel de pinhão manso utilizando o modelo UNIQUAC.	109
Tabela 4.7 - Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir de óleo pinhão manso obtidos através do modelo termodinâmico NRTL.	1100
Tabela 4.8 - Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir de óleo pinhão obtidos através do modelo termodinâmico UNIQUAC.....	1122
Tabela 4.9 - Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir de óleo mamona	1177

Tabela 4.10– Taxas de calor para as correntes e processos utilizados nas simulações estudadas no presente trabalho.....	11919
Tabela 4.11– P e T para os diversos processos trabalhados nas simulações do presente trabalho.....	1200
Tabela 4.12– Especificação do biodiesel de acordo com a ANP (2008).....	1211
Tabela 5.1 – Estimativas de custo dos equipamentos para as plantas de produção de biodiesel.....	12929
Tabela 5.2 – Investimento total para cada planta simulada em moeda nacional (R\$).	1300
Tabela 5.3 – Custo da matéria-prima e outros insumos para produção de biodiesel	1311
Tabela 5.4 – Resultado dos custos de produção do biodiesel de soja.....	1344
Tabela 5.5 – Resultado dos custos de produção do biodiesel de dendê	1355
Tabela 5.6 – Resultado dos custos de produção do biodiesel de mamona	1366
Tabela 5.7 – Impacto do custo de produção de biodiesel no preço final ao consumidor nas regiões Nordeste e Sudeste.....	1388
Tabela 5.8 – Efeito da variação do custo da matéria-prima no preço do diesel, considerando B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel, em volume).....	13939
Tabela 5.9– Efeito do preço da glicerina na redução do custo de produção do biodiesel.....	1411

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

No final de 2004, o Governo Brasileiro lançou o Programa Brasileiro de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com o objetivo de reduzir a dependência do diesel importado, diversificar a matriz energética brasileira incorporando um combustível renovável e incluir sócio-economicamente Agricultores Familiares na cadeia produtiva do biodiesel. Na substituição do diesel mineral por biodiesel, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu a obrigatoriedade de 2% (B2) a partir de janeiro de 2008, 3% (B3) a partir julho de 2008 e 5% (B5) a partir de 2013.

O PNPB utiliza mecanismo direto e indireto para os Agricultores Familiares na cadeia produtiva do biodiesel. De forma direta, tem-se acesso à linha de crédito do Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar – PRONAF, por meio de instituições bancárias. De maneira indireta, tem-se o Selo Combustível Social que reúne um conjunto de requisitos visando à inclusão social ao longo da cadeia produtiva do biodiesel. O Selo Combustível Social é concedido aos produtores de biodiesel que:

- ✓ Compre matéria-prima da agricultura familiar em percentual mínimo de:
 - ✓ 50% região Nordeste e Semi-Árido
 - ✓ 10% região Norte e Centro-Oeste
 - ✓ 30% região Sudeste e Sul
- ✓ Façam contratos negociados com os agricultores familiares, constando, pelo menos:
 - ✓ O prazo contratual;
 - ✓ O valor de compra e critérios de reajuste do preço contratado;
 - ✓ As condições de entrega da matéria-prima;
 - ✓ As salvaguardas de cada parte;

- ✓ Identificação e concordância de uma representação dos agricultores que participou das negociações;
- ✓ Assegurem assistência e capacitação técnica aos agricultores familiares.

Somente podem e poderão participar dos leilões da Agência Nacional de Petróleo – ANP, os produtores que tiverem o selo social. Além disso, os produtores de biodiesel que comprarem a matéria prima do norte ou nordeste do país, sendo mamona ou dendê, terão isenção total da incidência do Programa de Integração Social (PIS)/ Programa de Formação do Patrimônio do Servidor Público (PASEP) e Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social (COFINS).

Segundo o PRONAF (2002), os agricultores familiares são produtores rurais que atendam aos seguintes requisitos:

- ✓ Sejam proprietários, posseiros, arrendatários, parceiros ou concessionários da Reforma Agrária;
- ✓ Residam na propriedade ou em local próximo;
- ✓ Detenham, sob qualquer forma, no máximo 04 módulos fiscais de terra, quantificados segundo a legislação em vigor;
- ✓ 80% da renda bruta, no mínimo, seja proveniente da exploração agropecuária ou não agropecuária do estabelecimento;
- ✓ A base da exploração do estabelecimento seja o trabalho familiar.

A agricultura familiar representa mais de 84% dos imóveis rurais do país e são responsáveis pela parcela significativa dos alimentos que é consumido nas mesas brasileiras: 70% do feijão, 84% da mandioca, 58% da carne de suínos, 54% do leite, 49% do milho e 40% de aves e ovos, dentre outros (MAPA, 2007a).

Aliado à inclusão dos agricultores familiares na cadeia produtiva do biodiesel, o PNPB, como já mencionado anteriormente, tem o objetivo de reduzir a dependência brasileira ao diesel importado que, em 2007, correspondeu a 5 milhões de litros dos 41,1 milhões de litros de diesel consumido nacionalmente, o

que, segundo Wehrmann et al. (2006), torna o país dependente dos humores do mercado internacional e gera um quadro de vulnerabilidade, além do dispêndio de cerca de 3,0 bilhões de dólares com a importação do diesel, no ano de 2007 (ANP, 2008). A Tabela 1.1 mostra o consumo, importação e dispêndio com a importação do óleo diesel entre 2001 e 2007.

Tabela 1.1 – Consumo, importação e custo para o óleo diesel entre 2001 e 2007 (Santana et al., 2007; BEN, 2008).

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Consumo (mil m³)	36.107	37.170	36.421	38.511	38.186	38.698	41.106
Importação (mil m³)	6.585	6.369	3.818	2.694	2.371	3.545	5.099
% Importação/Consumo	18	17	10	7	6	9	12
Custo com importação (bilhões de dólares)	1,214	1,084	0,791	0,826	1,019	1,746	3,019

Segundo a Tabela 1.1, em 2001, a dependência do diesel importado era de 18%, decrescendo para 6% em 2005, mas aumentando para 12% em 2007 o que, segundo o Balanço Energético Nacional (BEN, 2006), indica a necessidade de importações expressivas de óleo diesel, que apresentou crescimento de 43,8% em 2007.

Apesar da capacidade autorizada para produção industrial de biodiesel ser superior à demanda do B5 (Santana et al., 2007), a cadeia produtiva ainda não está consolidada e dificuldades estão presentes em toda a cadeia.

Até pouco tempo antes da finalização deste trabalho, eram indisponíveis dados sobre o equilíbrio de fases dos compostos presentes no processo de obtenção do biodiesel; dados sobre a cinética de reação para outros óleos além

do óleo de soja e dendê, por exemplo, o que dificulta a confiabilidade de modelagens e simulações já realizadas, pois não levaram em consideração dados experimentais. Um dos objetivos deste trabalho foi utilizar dados experimentais nas simulações realizadas por este trabalho.

Os objetivos desta Tese foram:

- ✓ Obter dados de equilíbrio líquido-líquido para os compostos presentes após a etapa reacional, a partir do levantamento bibliográfico;
- ✓ Realizar regressão dos dados experimentais encontrados para obter os parâmetros de interação binária dos modelos de coeficiente de atividade NRTL e UNIQUAC;
- ✓ Propor alternativa para obtenção dos parâmetros de interação binária quando os dados experimentais não estavam disponíveis;
- ✓ Realizar levantamento dos dados referentes à cinética de transesterificação disponíveis para os óleos de soja, dendê, pinhão manso e mamona, comparando-as;
- ✓ Realizar simulações com os dados experimentais encontrados acima;
- ✓ Realizar estudo sobre os custos operacionais envolvidos na produção do biodiesel a partir dos óleos: soja, dendê, mamona;
- ✓ Levantar os custos dos equipamentos utilizados nas simulações;
- ✓ Levantar o impacto do custo de produção do biodiesel no preço final do diesel;
- ✓ Realizar estudo sobre variação do preço de aquisição do óleo vegetal no biodiesel;
- ✓ Verificar o impacto da comercialização da venda do glicerol no custo de produção do biodiesel;

Para atender aos objetivos citados, esta Tese está organizada em Capítulos que são descritos a seguir.

No Capítulo 2, inicialmente, uma abordagem sobre as principais oleaginosas para produção de biodiesel na região Nordeste a partir da Agricultura Familiar foi apresentada e, em seguida, uma revisão bibliográfica dos métodos de obtenção de biodiesel. Assim, trabalhos realizados sobre a obtenção de custos de produção de biodiesel foram descritos.

No Capítulo 3, foi avaliada a estrutura dos principais ácidos graxos correlacionando sua estrutura com algumas propriedades importantes do diesel, além de realizar um levantamento das propriedades termodinâmicas que foram utilizadas na simulação da planta de biodiesel. Parâmetros de interação binária foram determinados para os modelos de coeficiente de atividade UNIQUAC e NRTL, realizando regressão de dados experimentais disponíveis na literatura para ajustar os parâmetros desses modelos, comparando-se os resultados obtidos com os experimentais. Ao final do capítulo, foi descrita a equação da cinética para o óleo de soja e dendê, assim como a comparação da reação de transesterificação dos óleos de soja, dendê, pinhão manso e mamona a partir de dados experimentais obtidos por outros autores.

No Capítulo 4, foram realizadas as simulações para a produção de biodiesel de óleo de soja, dendê, pinhão manso e mamona.

No Capítulo 5, foi proposto um modelo para obtenção dos custos operacionais da planta obtida no capítulo anterior a partir da simulação no Simulador de Processos HYSYS®. Em seguida, foi realizada análise de sensibilidade com variação de preço de matéria-prima e possibilidade de comercializar a glicerina e seu impacto nos custos operacionais.

No Capítulo 6, realizou-se análise dos resultados obtidos com esse trabalho, com as ponderações necessárias e algumas propostas para trabalhos futuros são sugeridas.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: OLEAGINOSAS E PRODUÇÃO DE BIODIESEL

2.1. Breve histórico da produção de biocombustíveis no Brasil

O Brasil acumula hoje uma experiência consolidada e diversificada no âmbito da produção e uso de biocombustíveis através do Proálcool, que é um programa de desenvolvimento de etanol a partir da cana-de-açúcar para substituir a gasolina, criado em 1975, em meio à crise do Petróleo. Antes, o Brasil tinha iniciado a adoção da mistura de etanol à gasolina em 1931 (Garcia, 2007), embora em escala não comercial e que não recebeu estímulo para aumentar a escala devido à disponibilidade e preço do petróleo (Silva e Sakatsume, 2007).

O Proálcool teve duas fases distintas: a 1ª fase que utilizava o etanol como aditivo à gasolina e a 2ª fase, iniciada em 1979, onde o Brasil iniciou a produção comercial de álcool hidratado e de automóveis movidos exclusivamente a álcool combustível em caráter experimental no início e, neste mesmo ano a produção comercial (Garcia, 2007) chegando a ter uma participação de 94,6% na quantidade de todo combustível líquido automotivo utilizado no Brasil em 1984 de acordo com os dados do Balanço Energético Nacional (BEN, 2008).

A princípio, o Proálcool tinha o objetivo de produzir álcool a partir cana-de-açúcar, de mandioca ou de qualquer outro insumo agrícola ou não (Garcia, 2007), onde a inserção da mandioca tinha como finalidade estimular a produção em pequenas propriedades agrícolas, fato que se assemelha ao Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, mas que não ocorreu com o Proálcool que viabilizou apenas a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.

Antes de o setor sucroalcooleiro alcançar a fase atual que se caracteriza por elevada competitividade e inovação tecnológica com baixos custos de produção, este setor, no período entre 1975 e 1986, conviveu com expedientes tais como reserva de mercado, concessão de subsídios, política de crédito o que fortaleceu a posição hegemônica de alguns empresários da agroindústria do álcool (Paulillo et al., 2007).

Entre os principais efeitos da utilização do etanol está a eliminação do chumbo na gasolina e a redução do monóxido de carbono, além dos compostos de enxofre, contribuindo para redução da poluição atmosférica; redução da dependência externa brasileira ao petróleo e, segundo Garcia (2007), consolidação de uma infra-estrutura de pesquisa, de produção e de comercialização do álcool.

Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de álcool, utilizando a cana-de-açúcar como matéria-prima, tendo 70 mil agricultores em todo o Brasil e 393 usinas, distribuídas, principalmente, nas regiões Centro-Sul (responsável por 89% da produção de álcool) e Norte-Nordeste (11% restantes) que vem sendo impulsionada pelo crescimento das vendas de veículos flexíveis (Paulillo et al., 2007) ou bicomcombustíveis (*flex fuel* – gasolina e álcool) cuja participação no mercado vem crescendo e representa mais que 50% dos veículos vendidos. São Paulo é o maior produtor de álcool da região Centro-Sul, possui os menores custos de produção e de logísticas e está mais próximo do mercado consumidor, dos centros de pesquisa e da indústria de máquinas e equipamentos para o setor (Paulillo et al., 2007).

Em relação à utilização brasileira de combustíveis originados de óleos vegetais, destacam-se as experiências brasileiras, que ensaiou nas décadas de 1970/80 o uso comercial de óleos vegetais como combustível visando à substituição parcial ou total do óleo diesel, criando, para isso, o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-óleo). Outra experiência com óleos vegetais foi o Programa de Óleos Vegetais – OVEG, que foi implementado na primeira metade da década de 80 e envolveu centros de pesquisa e diversos setores da indústria. Naquele período, foram testadas frotas de caminhões pesados que rodaram 1,5 milhão de Km utilizando biodiesel de várias oleaginosas, apresentando resultados satisfatórios (Fonseca, 1985).

2.2 Expansão agrícola, alimento e energia

Dos 850 M ha de extensão territorial que o Brasil possui, cerca de 35% estão ocupados pela agricultura (60 M ha) e pastagens (237 ha) (Macedo, 2007). Dos 60 M ha destinados à agricultura, 71% estão ocupados pela cultura da soja (21 M ha), milho (14 M ha) e cana de açúcar (7,6 M ha) (IBGE, 2008). Segundo Paes (2007), a expansão agrícola nos últimos 40 anos deu-se, principalmente, sobre áreas de pastagens degradadas, no entanto, o cerrado brasileiro vem tendo sua área reduzida a uma taxa acelerada, sendo que pelo menos 50% do cerrado original foram totalmente destruídos nestes últimos 40 anos (Macedo, 2007). Segundo Paes (2007), apesar da área ocupada pela plantação de cana-de-açúcar ser de 0,89%, as áreas aptas para este tipo de plantio corresponde a 12% do território nacional, sendo que, nos próximos anos, a expansão da cana-de-açúcar ocorrerá preferencialmente no Centro Sul com ênfase no Oeste de São Paulo, nas regiões limítrofes com Mato Grosso e em algumas áreas do Estado de Goiás. Para as culturas de ciclo anual, e, neste caso, a soja se inclui, existem, aproximadamente, 100 M ha aptos à expansão da agricultura (Macedo, 2007).

Segundo Miranda (2007), existe uma dinâmica diferenciada no uso do fogo na agricultura brasileira o que se torna um indicativo de regiões onde ocorre a expansão ou consolidação de ocupação agropecuária. Por exemplo, a redução de queimada do oeste baiano, Goiás, regiões sul e centrais do Mato Grosso do Sul e em diversas áreas do sudeste brasileiro indicam a consolidação das culturas de grãos (soja e algodão). Por outro lado, o aumento de queimadas em direção às regiões mais centrais da Amazônia, do Meio Norte e Sul de Goiás indicam a expansão da agricultura associada à demanda crescente de etanol e óleo vegetal.

Associado à expansão da agricultura e ao manejo, muitas vezes, não adequado às condições climáticas brasileiras simultaneamente com a ocorrência natural de chuvas intensas, o Brasil vem perdendo capacidade de produção de terras agricultáveis ao longo dos anos (Lombardi Neto e Drugowich, 1994) onde a erosão representa perdas de 8 a 20 toneladas de solo por ano (WWF, 2003). Nesse mesmo cenário de expansão agrícola, o Brasil já apresenta a segunda maior taxa

mundial de crescimento na utilização de agrotóxico (Spadotto e Gomes, 2004) e o consumo nacional representa 5% do mundial.

A expansão da agricultura para atender à demanda crescente de etanol e óleo, principalmente para produção de energia, poderá ocorrer pela expansão significativa de superfície agrícola sobre áreas de vegetação natural ou pela substituição de culturas, pastagens (criação de bovinos, ovinos...) por culturas energéticas (oleaginosas e cana de açúcar para biodiesel e etanol, respectivamente) ou a combinação destes dois componentes. Cada um deles poderá apresentar problemas: aumento de desmatamento sobre áreas de conservação da biodiversidade e competição alimento versus energia.

A expansão dos agroenergéticos sobre áreas de vegetação natural poderá implicar no aumento do desmatamento de parte da Amazônia, cerrado e pantanal com conseqüências para áreas prioritárias para conservação da biodiversidade além de outros impactos sócio-econômico-ambiental indesejáveis. Tal observação foi mencionada no trabalho de Arima et al. (2005) ao afirmar que a expansão dos plantios de bioenergéticas (cana de açúcar, palmáceas e outras espécies como o pinhão e a mamona) pode provocar um deslocamento da pecuária em direção à Amazônia, região que vem experimentando um aumento na taxa de crescimento do rebanho bovino 10 vezes maior que a média nacional (6,9% contra 0,67%) que pode ser constatado ao longo do eixo de desmatamento nos estados de Mato Grosso, Pará e Rondônia (Arima et al., 2005). Nesse sentido, é importante, como Machado et al. (2007) sugerem, que haja um envolvimento profundo do proprietário rural, empresas do agronegócio, governo e sociedades locais no sentido de planejar a ocupação racional das paisagens naturais assegurando a manutenção da biodiversidade através de um desenvolvimento sustentável.

Por outro lado, caso a expansão do agronegócio ocorrer pela substituição de outras culturas ou áreas de pastagens poderá haver competição entre produção de energéticos e alimentos tal como Paes (2007) constatou ao afirmar que o sistema (setor agropecuário) é bastante dinâmico e responde quase sempre aos preços (internacionais) e culturas são mudadas (e revertidas, em alguns casos)

em poucos anos. A Tabela 2.1 disponibiliza a distribuição de área por cultura entre os anos de 1995 e 2008.

Tabela 2.1 Distribuição de área para as principais culturas plantadas no Brasil nos de 1995, 2005, 2007 e 2008 (MAPA, 2006; IBGE, 2008).

Cultura	1995	2005	2007	2008
	Área (mil ha)			
Algodão herbáceo (em caroço)	1.104	1.258	1.121	1.080
Amendoim (em casca) - Total	95	136	103	113
Arroz (em casca)	4.374	3.916	2.895	2.861
Aveia (em grão)	165	368	110	111
Batata-inglesa - Total	177	141	142	144
Cacau (em amêndoa)	739	633	675	680
Café (em grão)	1.870	2.342	2.224	2.239
Cana-de-açúcar	4.559	6.172	6.692	7.601
Cebola	75	57	63	63
Cevada (em grão)	69	145	100	84
Feijão (em grão) - Total	5.006	3.748	3.834	3.828
Laranja	964	803	801	821
Mamona	120	231	154	163
Mandioca	1.946	1.944	1.913	1.809
Milho (em grão) - Total	13.946	11.559	13.817	14.423
Soja (em grão)	11.675	22.949	20.581	21.295
Sorgo (em grão)	154	788	636	782
Trigo (em grão)	995	1.973	1.850	2.361
Total	48.032	59.162	57.711	60.456

De uma maneira geral, percebe-se através da Tabela 2.1 que ocorreu uma expansão 22% em áreas para agricultura entre 1996 e 2006 se mantendo estável entre os anos de 2007 e 2008. A principal contribuição para o aumento destas áreas foram as culturas de soja (que, praticamente, dobrou a quantidade de área em 10 anos) seguido pela cana de açúcar. No cenário em que começou entrar os

biocombustíveis, 2007-2008, não se percebe alteração significativa nesta distribuição, somente uma tendência no aumento de áreas para soja, cana de açúcar e milho e estagnação ou decréscimo para as áreas destinadas às culturas alimentícias sendo que, se nos próximos anos ocorrer a consolidação desta tendência, poderá sim, haver uma substituição de áreas destinadas a alimentos para energia, configurando-se a competição alimento energia.

2.3 Oleaginosas para produção de biodiesel

Dentre as matérias primas para produção de biodiesel, destacam-se as oleaginosas, isso porque, além destas, sebo bovino, gordura de frango e algas marinhas podem ser fonte de triglicerídeos para produção de biodiesel. Dentre as oleaginosas para produção de biodiesel, destacam-se mamona, dendê e soja. A mamona é uma planta de fácil cultivo, resistente à seca e heliófila (adapta-se bem a regiões com elevada radiação solar), possui baixo custo de produção e é de fácil manejo, sendo uma das poucas opções para o semi-árido nordestino. Com isso, o incentivo do governo para a mamona origina-se, principalmente, da intenção de incluir sócio-economicamente o agricultor familiar do semi-árido através da cadeia produtiva do biodiesel. O dendê é uma das oleaginosas que necessita de uma maior quantidade de mão-de-obra por hectare para o seu cultivo. Associado a essa característica, o dendê adapta-se bem à região nordestina e possui elevada produtividade em óleo por hectare, chegando a 6 ton/ha. O óleo de soja é uma alternativa de suprimento de matéria-prima para as empresas produtoras de biodiesel devido, principalmente, à organização e solidez dos produtores de soja do País (Wehrmann et al., 2006). A seguir, serão descritas as características principais do dendê e da mamona, matérias-principais para produção de biodiesel a partir dos agricultores-familiares.

2.3.1 Dendê

O dendê (*Elaeis guineensis*) é uma palmeira originária da costa ocidental da África (Golfo do Guiné), sendo encontrada em povoamentos subespontâneos desde o Senegal até Angola chegando ao Brasil no século XVI, adaptando-se bem ao clima tropical úmido do litoral baiano. É uma planta de cultivo perene, que

começa a produzir após três anos de sua semeadura, alcançando uma vida econômica de 20 a 30 anos (Garcia, 2007). Essa planta tem um potencial de produtividade de óleo de, aproximadamente, 5 toneladas por hectare cultivado, mas é possível alcançar volumes superiores a 6 toneladas por hectare (BIODIESELBR, 2007). Dos seus frutos são extraídos dois tipos de óleo: o de palma, retirado da polpa ou mesocarpo e o de palmiste, obtido da amêndoa ou endosperma. Além desses óleos, obtém-se a torta de palmiste como subproduto resultante do processo de extração do óleo de palmiste. Em relação a outros óleos, o de dendê tem ocupado nos últimos anos destaque na produção mundial e atualmente ocupa a 2ª posição em produção de óleo. Seus principais produtores mundiais são a Malásia, Indonésia e a Nigéria e o Brasil ocupa a 11ª produção mundial. No Brasil, o Pará é o principal produtor, com 70% da produção nacional seguido dos estados da Bahia e Amapá. As Tabelas 2.2 e 2.3 mostram a produção mundial dos principais óleos vegetais comercializados no mundo e a produção dos principais países produtores do óleo de dendê, respectivamente. A Tabela 2.4 exhibe a série histórica da produção dos principais óleos vegetais, sebos e graxas do mercado brasileiro, entre os anos de 2001 e 2006.

Tabela 2.2 - Produção mundial dos principais óleos vegetais comercializados em milhões de toneladas (MAPA, 2007a)

Óleo	2002/03	2003/04	2004/05	2005/06	2006/07
Soja	30,54	29,97	32,49	34,22	35,71
Dendê	27,71	29,59	33,88	35,96	38,97
Canola (colza)	12,25	14,16	15,76	17,19	18,03
Girassol	8,12	9,13	8,99	10,34	10,83
Amendoim	4,65	5,04	5,07	5,17	4,99
Algodão	3,51	3,84	4,71	4,55	4,72
Palmiste	3,36	3,67	4,13	4,36	4,69
Coco	3,16	3,29	3,44	3,46	3,30
Oliva	2,51	3,06	2,97	2,59	2,99
Total	95,81	101,75	111,44	117,84	124,23

Tabela 2.3 - Principais produtores de óleo de dendê, em milhões de tonelada (MAPA, 2007b).

Safra/País	2002/03	2003/04	2004/05	2005/06	2006/07
Indonésia	10,30	11,50	14,00	15,40	17,20
Malásia	13,18	13,42	15,19	15,49	16,50
Tailândia	0,64	0,84	0,70	0,90	1,00
Nigéria	0,77	0,78	0,79	0,80	0,81
Colômbia	0,54	0,61	0,65	0,69	0,75
Demais países	2,28	2,43	2,54	2,68	2,71

Tabela 2.4 - Produção nacional dos principais óleos vegetais comercializados em mil toneladas (Kaltner, 2007)

Óleo	2003	2004	2005	2005
Soja	5347	5545	5736	5354
Dendê	129	142	160	170
Mamona	40	55	70	56
Girassol	23	28	22	37
Sebos e Graxas	493	508	532	545
Total ¹	6792	7092	7362	7022

¹: Incluindo outras oleaginosas.

Dentre as oleaginosas, três são produzidas em larga escala e têm importância no mercado mundial: dendê (ou palma), soja e canola (ou colza) e ocupam as

posições de 1º, 2º e 3º lugares em produção de óleos vegetais, respectivamente. A área mundial dedicada à produção do dendê, soja e canola são, respectivamente, em milhões de hectares, 38,2, 90,0 e 26,2 (Kaltner, 2007), o que evidencia a elevada produtividade do dendê em relação às outras oleaginosas, ou seja, a produção de óleo de dendê por hectare plantado é maior que para o óleo de soja ou canola. Dentre os países produtores de dendê, os maiores produtores mundiais são a Indonésia e a Malásia, representando 86,5% da produção mundial.

Ainda em relação aos dados das tabelas anteriores, percebem-se a partir da Tabela 2.4, que o Brasil produziu no ano de 2005, 7,4 milhões de toneladas de óleos vegetais e gorduras com predominância do óleo de soja que representou 77,6% do total e considerando apenas a produção de óleos vegetais, a participação do óleo de soja aumenta para 89%. A produção brasileira de óleos e gorduras representa 5% da produção mundial e os excedentes exportáveis totalizam 2 milhões de toneladas, o que representa 1,4 % do consumo mundial de óleos e gorduras (Kaltner, 2007). Além disso, a produção nacional de óleo de soja representa 16% da produção mundial desse tipo de óleo.

O processo de extração de óleo vem acompanhando mudanças ao longo do tempo nas comunidades na Bahia. Antes, a extração do óleo de dendê era realizada através de pilões (instrumentos artesanais, almofarizes) e causava tênue impacto sobre o meio ambiente por ser destinado, praticamente, ao autoconsumo (Couto et al., 2006).

Em seguida, a extração do óleo por esse modelo foi substituída por rodões, instrumentos movidos à tração animal que consiste em uma roda feita de pedra ou cimento que gira sobre um círculo cavado no chão, onde o peso da roda esmaga os frutos de dendê. A partir da difusão do motor (meados do século XX), abandona-se o rodão acionado por tração animal por motor a diesel e, em seguida, por eletricidade. Nesse processo, utiliza-se energia térmica proveniente da biomassa para aquecer os frutos, o que facilita a extração do óleo ao mesmo tempo em que provoca a inativação das enzimas que causa a degradação do óleo, a exemplo da produção de ácidos graxos livres (aumentando a acidez do

óleo). O sistema de rodão representa a grande maioria das unidades de processamento de óleo, localizadas no Território do Baixo Sul, na Bahia, sendo responsáveis por cerca de 3.000 empregos diretos e de parcela considerável da renda regional.

Apesar do avanço do sistema artesanal (utilização de pilão) para o sistema de rodões (utilizando motores e energia elétrica), os rodões apresentam baixo rendimento na extração do óleo, com perda da matéria-prima, além de produzirem um óleo com elevada acidez e provocarem impactos ambientais relevantes ao lançarem os efluentes do processo nos manguezais da região, o que demanda uma política de governo em articulação com diversas secretarias e agências financiadoras para transformar essa situação. Segundo documento elaborado pelo CONAB (2006), esse sistema de produção de óleo de dendê só existe na Bahia e é responsável pelo fornecimento de azeite de dendê para as “baianas de acarajé”, pequenos restaurantes espalhados por todo território baiano, especialmente em Salvador e no litoral sul e norte do estado. A produção industrial do óleo no Brasil se originou na década de 1950 no Recôncavo Baiano, sendo que somente na década de 1970, ocorreu a industrialização da cultura da palma no estado do Pará (Garcia, 2007).

A colheita do fruto do dendê é realizada durante todo o ano, se concentrando especialmente nos meses de outubro a janeiro (Santos, 2008) e, segundo Lima et al. (2000), a maneira como é conduzida e organizada tem grande impacto sobre o rendimento e a qualidade do óleo obtido: a palmeira tem produção contínua e o ponto de maturação dos cachos ocorre num intervalo de tempo muito curto. Os cachos, se colhidos verdes têm pouco teor de óleo e, se colhidos maduros demais, aumentam a acidez do óleo. Trata-se, assim, de uma operação que tem grande impacto no desempenho do sistema produtivo, influenciando tanto no rendimento como na qualidade do produto obtido (Lima et al., 2000).

O fluxograma abaixo (Figura 2.1) mostra o processo de produção do óleo de dendê. Inicialmente, os cachos são esterilizados, por cozimento, através de vapor proveniente de caldeira com controle de temperatura, pressão e tempo em uma

autoclave. Essa etapa inicial tem o objetivo de eliminar as enzimas responsáveis pela fermentação do fruto e produção de ácidos graxos livres, soltar os frutos dos cachos, amolecer a polpa para facilitar a extração do óleo e encolher parcialmente as amêndoas para facilitar a separação de sua casca. Esse processo produz um volume de efluente estimado em cerca de 2% do volume de cachos a ser processado.

No debulhamento, os frutos são despreendidos dos cachos esterilizados, os quais vazios saem do processo como resíduo sólido para utilização como adubo orgânico e para alimentar a caldeira. O volume estimado de resíduo nessa etapa é cerca de 22% da quantidade de cachos beneficiados.

Os frutos são direcionados para a etapa de digestão onde os frutos são continuamente umedecidos em cerca de 26% do volume de cachos beneficiados, amassados e aquecidos a uma temperatura de 96°C. O resultado dessa etapa é uma massa uniforme. Em seguida, a massa passa por uma prensa onde são originados o óleo bruto e uma torta. Essa torta contém o endocarpo ou amêndoa que será enviado para o processo de palmisteria, onde será retirado o óleo de palmiste.

O óleo bruto é enviado para o processo de clarificação e secagem e depois é estocado a uma temperatura de 50°C. A torta que contém as amêndoas segue para palmisteria, onde as nozes do endocarpo são trituradas e, em seguida, são prensadas para retirada do óleo de palmiste. Os efluentes do processo são utilizados na geração de calor, como adubo vegetal e/ou vendidos como insumos de indústrias de velas e sabões.

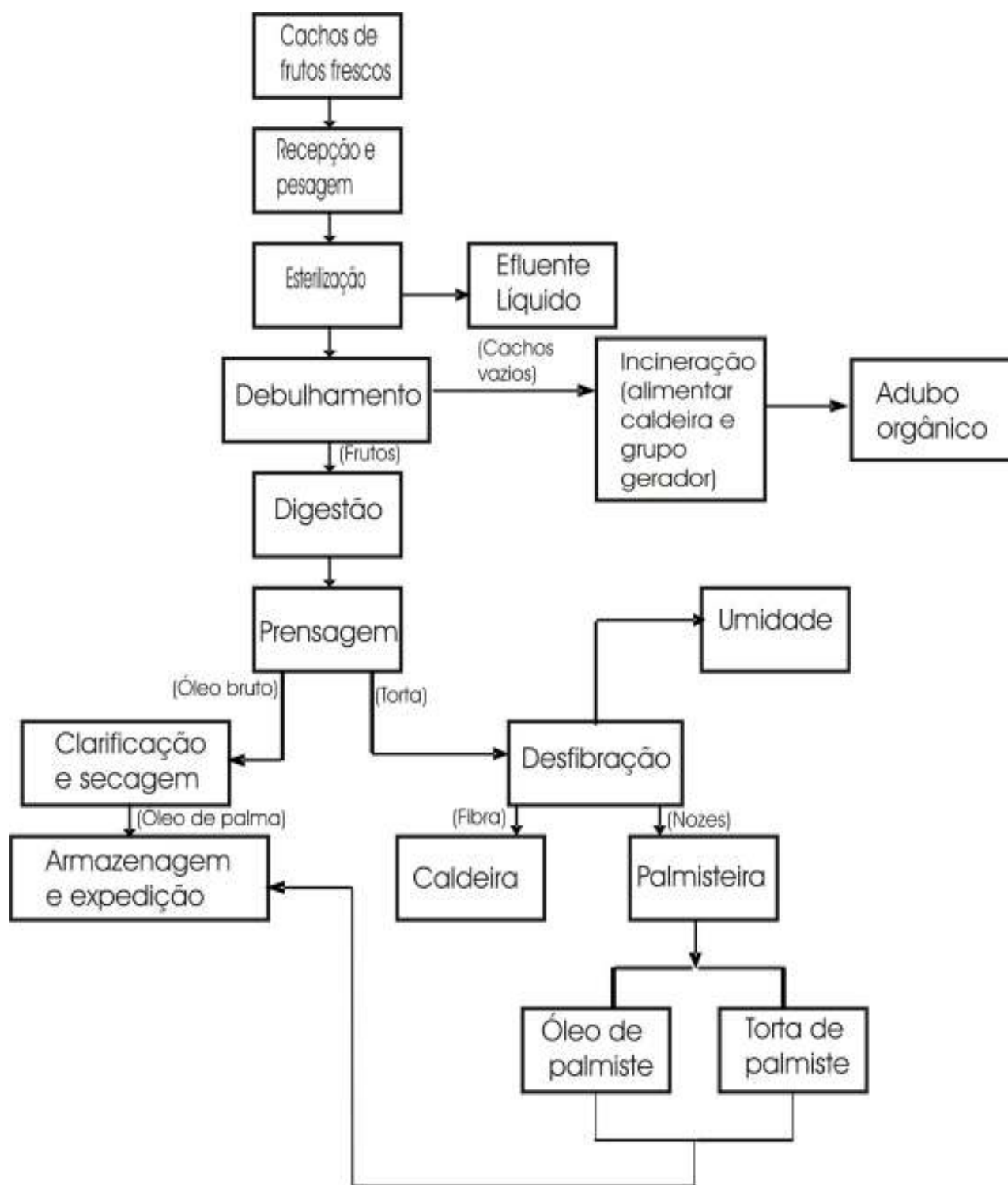


Figura 2.1 – Fluxograma de produção de óleo de dendê (SUFRAMA, 2003).

Um aspecto importante que merece atenção é o período entre a colheita e a extração do óleo que não pode ser superior a 24 horas. Isso porque após a colheita, as enzimas presentes nos frutos levam os triglicerídeos a formarem ácidos graxos livres. Esse processo é eliminado através da inativação enzimática o que é obtido através do aquecimento dos frutos. A produção de ácidos graxos livres eleva a acidez do óleo e na transesterificação alcalina ocorre a reação de saponificação o que provoca dificuldades na purificação do biodiesel.

Caso seja utilizada catálise ácida, enzimática ou catalisadores heterogêneos que envolvam hidrólise produzindo ácido graxos livres e, em seguida, a esterificação desses ácidos, essa produção de acidez não é um problema, podendo ser até investigada para aumentar a conversão de triglicerídeos para ácidos graxos livres.

2.3.2 Mamona e pinhão manso.

A mamona (*ricinus communis*), provavelmente, originária da Etiópia, leste da África, é uma planta de fácil cultivo, resistente à seca e heliófila e é bastante utilizada por pequenos produtores, em especial no estado da Bahia, principal produtor nacional.

A mamona passa por uma pré-limpeza onde são retiradas as impurezas e segue para o processo de cozimento onde o material é aquecido em vários estágios (Figura 2.2). Logo após o aquecimento, as bagas de mamona seguem para a prensa onde é retirado o óleo bruto mecanicamente que é aquecido em tacho de água e vapor direto. Após ser hidratada, a mistura segue para a centrifuga. O óleo é, então, clarificado, seco, polido e misturado com o óleo proveniente da extração por solvente. O principal subproduto da cadeia produtiva da mamona é a torta, que resulta do processo de extração do óleo. A torta apresenta um elevado teor de proteínas e é produzida, aproximadamente, na proporção de 1,2 toneladas para cada tonelada de óleo, o que corresponde a aproximadamente 55% do peso das sementes.

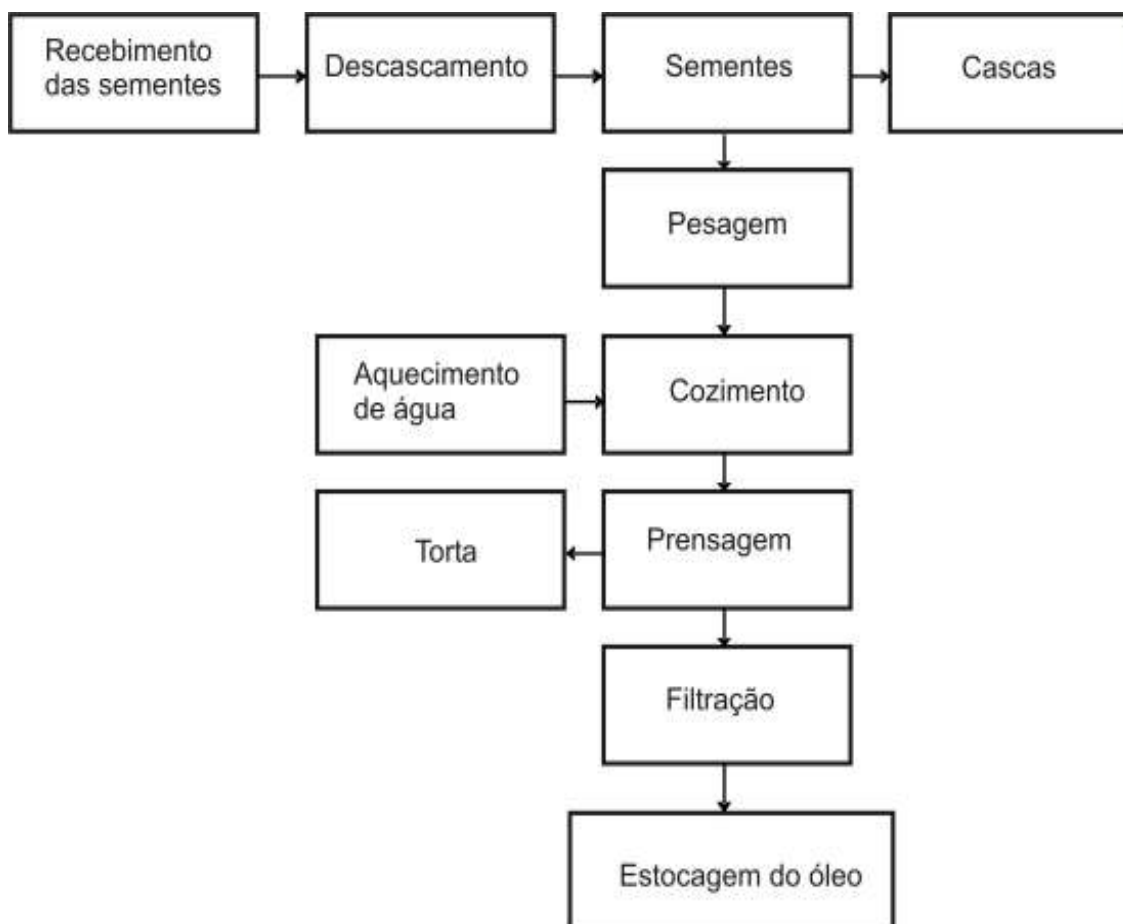


Figura 2.2 – Fluxograma de produção de óleo de mamona (Andrade et al., 2006).

A oleaginosa pinhão manso (*Jatropha curcas*) é uma espécie nativa do Brasil, da família das Euforbiáceas, a mesma da mamona e mandioca, sendo o seu nome científico, *jatropha*, originado de *jatrós* – doutor e *trophé* – alimento. O pinhão manso pode ser cultivado em solos poucos férteis e de clima desfavorável sendo bastante resistente à seca e facilmente adaptável ao semi-árido nordestino (Melo et al., 2007). Apesar de ser utilizada na medicina doméstica, a ingestão em excesso de suas sementes causa intoxicação podendo ser letal devido à presença do ácido jatrópico de toxicidade igual ou superior ao ácido ricinoléico (Arruda et al., 2004).

A extração do óleo das sementes de pinhão manso segue o mesmo procedimento que as bagas de mamona, isto é, cozimento prévio e esmagamento subsequente em prensas tipo *expeller*, para a extração do óleo que, em seguida, é filtrado,

centrifugado e clarificado, resultando em um produto livre de impurezas. A torta, que contém, ainda, aproximadamente 8% de óleo, é re-extraída com solventes orgânicos, geralmente hexano, sendo o farelo residual ensacado para aproveitamento como fertilizante natural, em virtude dos teores elevados de nitrogênio, fósforo e potássio. A semente do pinhão manso pode fornecer cerca de 50 a 52% de óleo extraído com auxílio de solventes e, no caso de trituração, seguido de aquecimento, 32 a 35%.

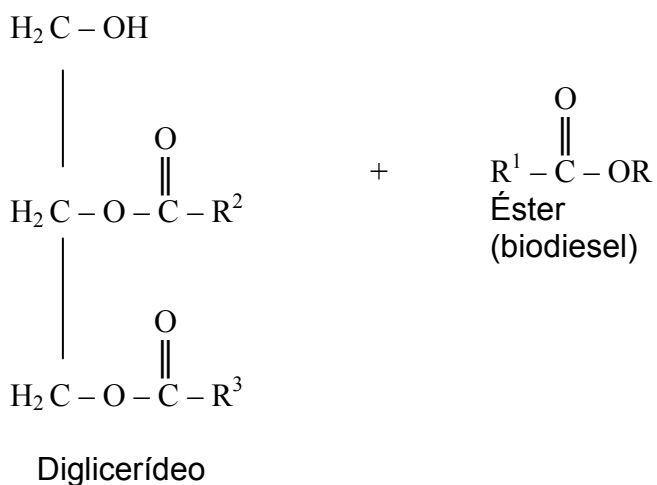
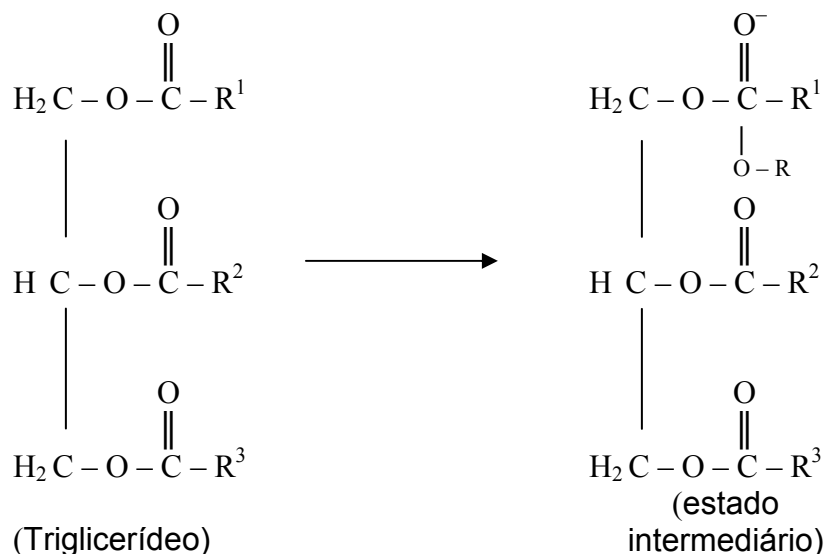
2.4 Biodiesel

Biodiesel é um composto de mono-alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa (Knothe et al., 2006; ANP, 2008) obtido, usualmente, a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcool, na presença ou não de catalisador. Os compostos mono-alquilésteres quando oriundo da reação com álcool metílico ou etílico (os álcoois mais utilizados na produção de biodiesel) são denominados de ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente. Este combustível, biodiesel, possui características físico-químicas bastante semelhantes ao diesel mineral, podendo, desta forma, ser utilizado em motores a combustão interna com ignição por compressão (ciclo diesel) na forma pura ou em misturas em diferentes proporções com o óleo diesel (Santos, 2008). A justificativa para transesterificar os óleos vegetais transformando-os em ésteres alquílicos é que estes apresentam propriedades (viscosidade, número de cetanos, dentre outros) semelhantes ao diesel mineral, podendo substituir parcialmente o diesel. A seguir, serão descritos os principais métodos de obtenção de biodiesel por transesterificação.

2.4.1 Transesterificação alcalina homogênea

Um mecanismo cinético para transesterificação alcalina descrito em Lopes (1983) indica que, inicialmente, ocorre a formação do metóxido ou etóxido através da reação entre o metanol ou etanol (outros álcoois também podem ser utilizados, mas o metanol e etanol são os mais comumente empregados) e o catalisador básico. Em seguida, o metóxido ou etóxido ataca diretamente o carbono

polarizado da carbonila, formando um estado intermediário e resultando no éster alquílico, conforme a reação 1 mostrada a seguir.



Os ácidos graxos livres no meio reacional são imediatamente saponificados, pois esta reação é cineticamente preferida (Lopes, 1983). Com isso, o catalisador alcalino será consumido nos primeiros momentos da reação, podendo ocasionar redução no rendimento da reação. Além disso, o óleo vegetal e o álcool devem ser

isentos de água devido ao risco de acontecer paralelamente a formação de ácidos graxos livres que reage com o catalisador produzindo sabão.

Alguns trabalhos têm sido realizados com diferentes óleos. Hartman (1956) analisou a transesterificação dos óleos de coco, sebo de boi e óleo de linhaça utilizando metanol com os catalisadores hidróxido de sódio, metóxido de sódio e os seguintes óxidos: alumínio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário. Para análise do rendimento, o autor calculou a formação de glicerol e sais de ácidos graxos (sabão) formados. Nos seus resultados, o metóxido de sódio e carbonato de potássio apresentaram os maiores rendimentos (maior conversão em glicerol e menor produção de sabão) para 2h de reação, diferindo na proporção mássica de catalisador utilizado: 0,2% e 10%, em relação à massa do óleo, de metóxido de sódio e carbonato de potássio, respectivamente. Em seguida, o hidróxido de sódio foi o mais eficiente e os óxidos de cálcio, estrôncio e bário apresentaram eficiência moderada e os de alumínio e magnésio, ineficientes.

Freedman et al. (1984) transesterificaram óleos de amendoim, algodão, girassol e soja utilizando metanol na razão molar 6:1, 0,5% de metóxido de sódio como catalisador e temperatura de 60°C. Após 1 min, foi observado um rendimento de 80% para o óleo de soja e girassol e após 1 hora, foi observado o rendimento na faixa de 93 – 98% para os quatro óleos. Ma et al. (1999) estudaram o efeito do tempo de reação na transesterificação do sebo bovino com metanol. A reação foi lenta nos primeiros minutos devido à dispersão do metanol na gordura bovina, alcançando um valor máximo de ésteres metílicos em cerca de 15 min de reação.

Um estudo para transesterificação para o óleo de mamona foi realizado por Lima Silva et al. (2008) onde foram analisadas as variáveis de processo que influenciam a etanolise do óleo de mamona utilizando um catalisador básico. O monitoramento das variáveis foi realizado utilizando cromatografia líquida por exclusão de tamanho. Os experimentos foram feitos utilizando planejamento experimental e os resultados foram interpretados de acordo com a metodologia da superfície de resposta. Neste trabalho, as variáveis estudadas foram temperatura de reação, concentração de catalisador e razão molar etanol: óleo de mamona. Os

experimentos foram feitos de acordo com o planejamento experimental completo 2^3 , mais três pontos centrais e quatro pontos axiais. Foram obtidos modelos codificados que descrevem a conversão em função da temperatura, concentração de catalisador e razão molar etanol:óleo de mamona. Uma rápida separação entre as fases éster e glicerina foi obtida com a metodologia desenvolvida. Foram obtidas concentrações de éster superiores a 90% em 10 minutos de reação, utilizando 1% em peso de hidróxido de sódio.

Em estudo posterior, Karmee et al. (2006) estudaram a cinética de transesterificação do óleo de Pongamia Pinnata, propondo o mecanismo e obtendo as constantes de equilíbrio para as reações intermediárias. Outros estudos para diferentes óleos, catalisadores, condições reacionais e propostas de mecanismo foram realizadas (Noureddini e Zhu, 1997; Darnako e Cheryan, 2000; Vicente et al., 2005; Vicente et al. 2006; Tapanes et al., 2008; Lima Silva et al., 2008). Um resumo é mostrado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Alguns trabalhos sobre transesterificação alcalina.

Óleo	Álcool	Catalisador /% do peso do óleo	Razão molar álcool/óleo	T, °C	Modelo cinético	Referência
Soja	butanol	NaOBu/0,5	30:1	20-60	Reação direta de pseudo-primeira ordem e inversa de 2ª ordem	Freedman et al. (1984)
	butanol	NaOBu/1	6:1	20-60	2ª ordem	Freedman et al. (1984)
	metanol	NaOBu/0,5	6:1	20-60	2ª ordem	Freedman et al. (1984)
	metanol	NaOH/0,2	6:1	30-70	2ª ordem	Noureddini e Zhu (1997)
Dendê	metanol	KOH/1,0	6:1	55-65	2ª ordem	Darnako e Cheryan (2000)

Continuação Tabela 2.5.

Girassol	metanol	KOH/0,5-1,5	6:1	25-65	2ª ordem	Vicente et al. (2005)
<i>Brassica carinata</i>	metanol	KOH/0,5-1,5	6:1	25-65	2ª ordem	Vicente et al. (2006)
Mamona	etanol	NaOH/1,0	12:1	30-70	1ª ordem	Lima Silva et al. (2008)
Pinhão manso	Metanol, etanol	NaOCH ₃ /0,8	9:1	45	-	Tapanes et al. (2008)

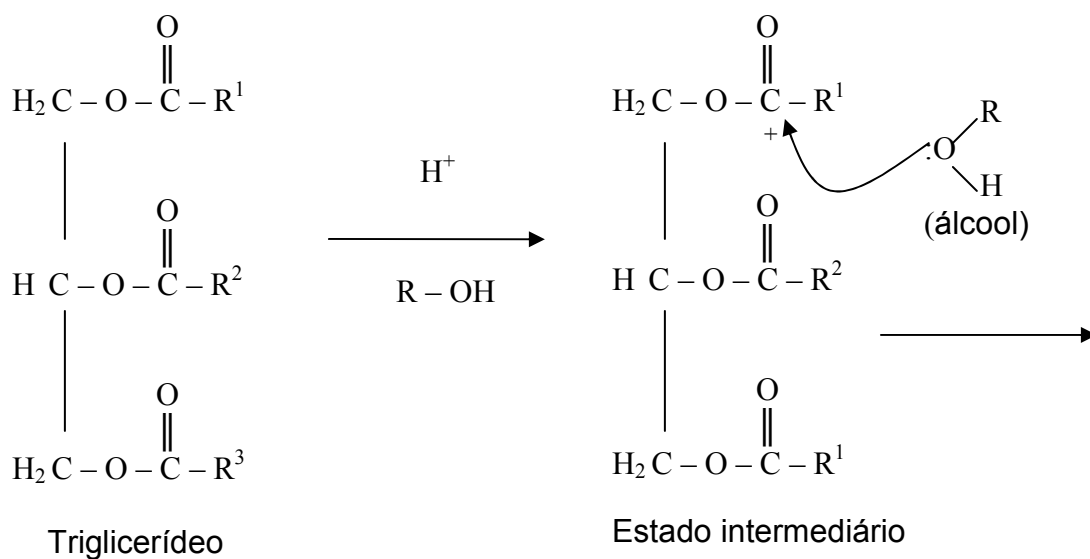
NaOBu – butóxido de sódio.

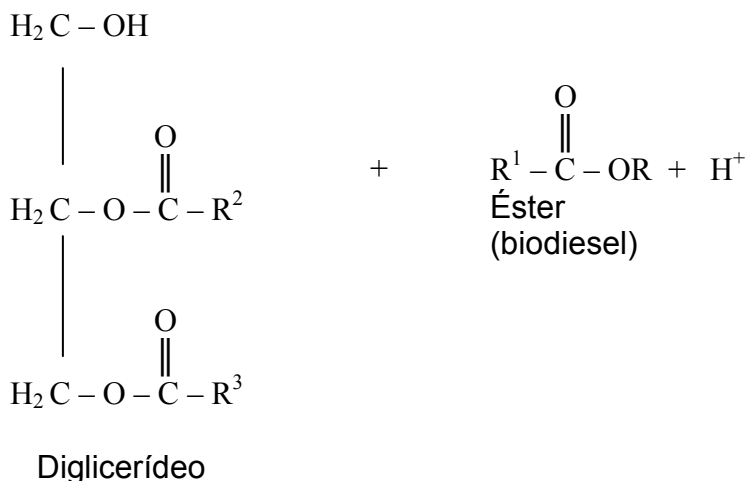
Percebe-se na Tabela 2.5 que, predominantemente, a razão molar álcool/óleo foi de 6:1, ordem proposta para a reação foi de 2ª ordem e o metanol foi o álcool utilizado. Em todas as reações, os catalisadores utilizados foram alcalinos e, segundo Schuchardt et al. (1998), esses catalisadores, além de serem menos corrosivos, apresentam taxa de conversão mais rápida que os catalisadores ácidos, tornando-os mais utilizados industrialmente.

Três etapas em reações de transesterificação têm sido observadas (Noureddini e Zhu, 1997; Vicente et al., 2005; Vicente et al. 2006; Stamenkovic et al., 2008; Stamenkovic et al., 2008): a primeira etapa controlada pela transferência de massa (lenta), seguida de uma segunda que é cineticamente ou quimicamente controlada (rápida), e uma última fase de equilíbrio (lenta). Na primeira etapa, duas fases imiscíveis estão presentes: a fase óleo e a fase álcool, sendo importante a agitação para transportar os triglicerídeos do óleo vegetal para a interface óleo/álcool. Nesta fase, que é lenta, a agitação torna-se essencial. Estes últimos autores citados anteriormente, observaram em seus trabalhos que o período controlado pela transferência de massa reduzia à medida que se aumentava a agitação. Os produtos intermediários, tais como mono e diglicerídeos, agem como um emulsificante facilitando a transferência de massa dando origem à etapa posterior que é cineticamente controlada, onde o aumento da temperatura favorece a formação dos produtos e a agitação não mais desempenha efeito importante na reação.

2.4.2 Transesterificação ácida homogênea

Ácidos utilizados na transesterificação incluem o sulfúrico, fosfórico, hidrolórico (Schuchardt et al., 1998). A primeira etapa da reação de esterificação na catálise ácida depende da concentração protônica do meio reacional e consiste no ataque do próton à carbonila do ácido graxo, formando um centro deficiente em elétrons. Na segunda etapa, o oxigênio do álcool, que possui uma alta capacidade eletrodadora, se liga ao carbono deficiente em elétrons (Lopes, 1983). Essa reação acontece simultaneamente, para os três ácidos graxos ligados à glicerina e conseqüentemente, ter-se-á uma maior concentração de mono e diglicerídeos nos primeiros minutos da reação. A reação a seguir mostra a reação catalisada por ácido.





2.4.3 Transesterificação heterogênea

A utilização de catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos é bem menos estudada que os sistemas homogêneos, apesar de 90% dos processos catalíticos na indústria química utilizarem catalisadores heterogêneos por vantagens significativas; no entanto, esses sistemas podem apresentar problemas de transferência de massa, sobretudo em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular. No entanto, alguns autores (Gryglewicz et al., 1999) têm estudado catalisadores heterogêneos e têm encontrado uma taxa de conversão maior que 95%.

A utilização de catalisadores sólidos em processos catalisados por ácidos tem recebido atenção especial nos últimos anos devido à facilidade de separação do produto do meio reacional, e ao fato de serem menos corrosivos e menos poluentes. Alguns sólidos de óxidos metálicos como estanho, magnésio e zinco têm sido estudados, mas agem como catalisadores homogêneos e formam sais dos ácidos graxos que complicam a purificação do biodiesel e glicerina formada. Ebiura et al. (2005) estudaram um processo contínuo utilizando o catalisador heterogêneo que consiste em uma mistura de óxido de zinco com alumínio, promovendo a reação sem perda do catalisador. Assim como na catálise

homogênea, foi utilizado excesso de metanol que era reciclado ao processo a partir da vaporização na mistura pós-reacional, mas com temperatura e pressão maiores.

Kim et al. (2004) prepararam um catalisador sólido de uma “superbase” Na/NaOH/Al₂O₃ que apresentou a mesma atividade catalítica do catalisador NaOH. Nas reações heterogêneas ocorre a formação de três fases, óleo/álcool/catalisador, e a resistência por difusão mássica pode dificultar a transesterificação aumentando o tempo de reação. Por outro lado, uso de catalisador heterogêneo tem a vantagem de reduzir o consumo de água e o custo operacional na especificação do biodiesel.

Jitputti et al. (2006) testaram cinco catalisadores (ZrO₂, ZnO, SO₄²⁻/SnO₂, SO₄²⁻/ZrO₂, KNO₃/KL zeolita e KNO₃/ZrO₂) para uma razão metanol/óleo de 6:1, a temperatura de 200°C e pressão de 50 bar para óleo de palma e de coco e obtiveram uma conversão máxima de 90,3% para SO₄²⁻/SnO₂ e SO₄²⁻/ZrO₂ com tempo de reação de 60 min.

A atividade do catalisador na reação de transesterificação está relacionada com o seu caráter básico. O aumento do caráter básico dos hidróxidos dos metais alcalinos terrosos ocorrem na seguinte ordem Mg(OH)₂<Ca(OH)₂<Ba(OH)₂. Isso acontece, pois nessa ordem, o raio iônico aumenta e a eletronegatividade diminui. De acordo com a teoria de Lewis, os óxidos dos metais alcalinos terrosos são bases mais fortes que os seus respectivos hidróxidos. Assim, os compostos de cálcio, e similarmente os compostos de magnésio e bário, podem ser ordenados de acordo com o potencial básico como a seguir: Ca(OH)₂<CaO<Ca(CH₃O), ou seja, o etóxido de cálcio é uma base mais forte que o óxido de cálcio, que por sua vez, é mais forte que o hidróxido de cálcio. Essa observação explica, em parte, a atividade catalítica dos metais alcalinos terrosos na alcólise dos triglicerídeos. Sem dúvida, a alcalinidade dos compostos acima é um fator que determina a atividade catalítica na alcoólise, mas não somente. Os compostos dos metais alcalinos terrosos são catalisadores heterogêneos e a atividade catalítica está

relacionada com o grau de dispersão no meio reacional que é determinada pela difusão.

Alcóxidos metálicos podem funcionar tanto como um catalisador homogêneo, quando solúveis no álcool utilizado na reação, como catalisador heterogêneo se forem insolúveis no álcool e possuírem centros ativos. Os alcóxidos metálicos são bastante ativos e em proporções baixas fornecem rendimentos alquílicos de até 98% (Silva, 2005). Mas, como desvantagens, requerem condições rigorosamente anidras para que não ocorra a sua hidrólise.

Comparando alguns compostos dos metais alcalinos terrosos tem-se, por exemplo, que o hidróxido de bário é uma base forte. As ligações HO-Ba-OH são fortemente polarizadas e apresentam caráter iônico, podendo dissociar-se facilmente, principalmente em metanol que apresenta um elevado poder de solvatação desse hidróxido, tornando o hidróxido de bário um catalisador homogêneo. No entanto, os compostos solúveis de bário são altamente tóxicos.

Por sua vez, o hidróxido de cálcio é praticamente insolúvel em metanol e etanol além de ser uma base mais fraca que o hidróxido de bário. O metóxido e o etóxido de cálcio são formados na superfície do CaO (Tanabe et al., 1989), sendo o catalisador de fato na alcoólise dos triglicerídeos. O metóxido de cálcio, que é uma base forte, é insolúvel em metanol agindo como um catalisador heterogêneo, mas apresenta uma superfície ativa bastante desenvolvida. O inconveniente do uso do CaO é sua baixa atividade catalítica em comparação com o hidróxido de sódio, que é considerado como um catalisador clássico. Segundo Gryglewicz (1999), o tempo de reação aumenta de duas a três vezes quando substitui o hidróxido de sódio pelo óxido de cálcio na reação de metanoálise dos triglicerídeos. Por outro lado, o CaO apresenta o baixo valor de mercado em comparação a outros catalisadores. Zhu et al. (2006) perceberam que, após o tratamento do CaO em solução de carbonato de amônia seguido de calcinação, tornou-o uma base mais forte e aumentou a quantidade de sítios ativos, melhorando o seu desempenho. Os autores obtiveram a maior taxa de 93 %, para uma temperatura de reação de 70°C, 1,5% de peso de catalisador em relação ao óleo, razão molar metanol/óleo,

6:1, e 90 min para o tempo de reação. Segundo os autores, no primeiro momento da reação, que eles consideraram de 60 min, a reação é controlada pela difusão mássica, mas que pode ser melhorada aumentando-se a turbulência da mistura reacional.

Suppes et al. (2001) utilizaram pedra calcária pulverizada, devidamente tratada, em um reator contínuo, a 200°C e tempo de residência de 18 min, para transesterificação do óleo de soja e etanol, alcançando conversão maior que 95%. Silva e Hampton (2006) patentearam um processo de transesterificação do biodiesel utilizando etanol hidratado na proporção de 2:1 em relação ao óleo utilizando e alcançando rendimentos em torno de 96%. O processo consistiu em dois reatores onde é realizada a hidrólise e a esterificação do óleo vegetal e dos ácidos graxos livres, respectivamente. Segundo os autores, a reação de hidrólise aconteceu em 2,5 segundos, à temperatura de 60°C e à pressão atmosférica.

Em catalisadores como MgO, La₂O₃ ou KF/*alumina*, a adsorção do álcool é assumida como a etapa limitante da esterificação do acetato de etila, enquanto que a reação na superfície do catalisador é a etapa limitante para catalisador com caráter básico mais elevado tais como BaO, CaO ou SrO (Bancquart et al., 2001). Em seu trabalho, Bancquart et al. (2001) estudaram os compostos MgO, CeO₂, La₂O₃ e ZnO na reação de transesterificação e perceberam que a atividade desses sólidos decresciam na seguinte ordem: La₂O₃>MgO>>ZnO>CeO₂, o que mostra que a atividade está relacionada com o caráter básico do composto utilizado. Os autores perceberam, ainda, que o método de preparo do catalisador influencia na área superficial, caráter básico e, conseqüentemente, na atividade do catalisador. Quanto à atividade, eles perceberam que o La₂O₃ possui as melhores propriedades catalíticas, mas sua preparação é difícil devido à formação de carbonato e oxicarbonato a partir da reação com CO₂. Por outro lado, o óxido de magnésio é de fácil obtenção, apesar de sua atividade ser menor que os catalisadores alcalinos homogêneos, mas apresenta seletividade similar a esses compostos e pode ser facilmente retirado do meio reacional e reutilizado, além de ter baixos custos.

2.4.4 Transesterificação enzimática e supercrítica.

As enzimas são em sua grande maioria, proteínas que desempenham o papel de catalisar reações químicas nos organismos (Voet et al., 2000) e são encontradas em células animais ou de plantas, bem como em microorganismos.

A aplicação desses biocatalisadores em processos de escala industrial é objeto de inúmeras investigações, devido principalmente à especificidade, à regioseletividade e à enantioseletividade que permitem que as reações por elas catalisadas tenham uma pequena quantidade de produtos, baixos custos no tratamento dos resíduos e condições brandas de pressão e de temperatura no decorrer da reação (Lehninger et al. 2002).

A enzima utilizada nas reações de produção de biodiesel são as lipases (glicerol éster hidrolase EC 3.1.1.3). As lipases são enzimas que catalisam a hidrólise de acilgliceróis em ácidos graxos, diacil gliceróis, monoacil gliceróis e glicerol (transesterificação ou alcoólise) (Mahadik et al., 2002) e são produzidas intra ou extracelularmente em diversos microrganismos, tais como fungos *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Thermomyces lanuginosus*, *Rhizomucor miehei* e bactérias *Bukholdeira cepacia*, *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas mendocina*, *Pseudomonas fluorencens*, *Chromobacterium viscosum*, dentre inúmeros outros.

O interesse do estudo da utilização das lipases em reações de produção de biodiesel é referente ao fato destas enzimas apresentarem boa atividade catalítica, mesmo em substratos que contenham elevado teor de ácidos graxos livres e elevado teor de água, tais como os óleos residuais de fritura. Costa Neto (2002) estudou a produção de biodiesel a partir do óleo de soja puro e degomado e a partir de óleos residuais de fritura, utilizando lipase de *Candida rugosa* imobilizada em carvão ativo da casca de coco, de pinus, bauxita ativada e por aprisionamento em gel de ágar. Ainda segundo Costa Neto (2002), o ágar foi o meio de imobilização que se mostrou mais adequado, inclusive, com possibilidade de reutilização, sem que ocorresse uma perda significativa no rendimento da reação. Contudo, a sua aplicabilidade em nível industrial fica bastante comprometida devido aos baixos rendimentos e aos elevados tempos de reação, quando comparados a rota catalítica básica homogênea, além do custo que, segundo

Kroumov et al. (2007), será uns dos principais desafios para viabilizar sua utilização industrialmente na produção de biodiesel.

Alguns estudos analisaram a imobilização das enzimas de forma que seja possível a reutilização destas. Segundo Soumanou e Bornscheuer (2003), a reutilização da lipase de *R. miehei* imobilizada em fosfato de potássio pode ocorrer por até cinco vezes sem que ocorra uma perda significativa da atividade da enzima. A imobilização confere as enzimas uma maior resistência às condições do sistema reacional, minimizando a desnaturação e ainda facilitam a recuperação destas do sistema reacional (Duran et al, 2002).

Hama et al. (2007) imobilizaram células do fungo *Rhizopus oryzae* e utilizaram como leito catalítico de um bioreator que operava em forma de um ciclo: os reagentes saíam do reservatório, passavam pelo reator e retornavam para o reservatório, completando o ciclo. Foram utilizados óleo de soja e metanol. Como lipase catalisa a reação na interface fase hidrofóbica fase hidrofílica (Nielsen et al., 1990), água foi adicionada ao sistema, sendo verificada o efeito da emulsificação no rendimento da reação: a emulsificação aumentava o rendimento da reação em torno de 10%. A reação ocorreu na temperatura de 30°C mantendo-se a razão molar álcool/óleo em 1 para evitar inativação da enzima, e acrescentando-se mais metanol à medida que a reação transcorria. A conversão máxima encontrada foi de 90,9% em 50 horas de operação.

Teores elevados de água favorecem a reação de hidrólise dos triglicerídeos que compete com a reação de transesterificação. A reação de hidrólise produz ácidos graxos livres que podem ser convertidos em ésteres alquílicos através da reação de esterificação. No entanto, a reação de esterificação é favorável em baixos teores de água. Assim, a determinação de quantidades ótimas de água é importante para minimizar a hidrólise e maximizar a atividade enzimática para reação de transesterificação.

Investigações sobre o efeito inibidor do álcool nas enzimas são encontradas em Kaieda et al. (1999), Samuka et al. (2000) e Nouredдини et al. (2005), por exemplo. Soumanou e Bornscheuer (2003) estimaram que a razão molar álcool/óleo capaz de inativar enzimas lipase é acima de 3:1 e Al-Zuhair et al. (2007) confirmaram

esse valor experimentalmente. Uma maneira de se utilizar razões de álcool/óleo acima de 3 na reação e evitar que ocorra a inativação da enzima é utilizar o procedimento adotado por Dizge e Keskinler (2008) e Hama et al. (2007) que adicionaram o álcool ao sistema reacional paulatinamente.

A temperatura tem efeito importante no rendimento da reação utilizando lipases. A taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura até um limite (que é a temperatura de desnaturação da enzima) e, em seguida, ocorre redução na taxa de reação e no rendimento (Al-Zuhair et al., 2007). Muitos trabalhos têm encontrado que a temperatura ótima para a reação está em torno de 40°C (Soumanou e Bornscheuer, 2003; Dizge e Keskinler, 2008; Al-Zuhair et al., 2007; Nouredini et al. 2005), porém, cada enzima possui uma temperatura específica de atividade ótima, que deve ser caracterizada para cada processo.

Soumanou e Bornscheuer (2003) e Nie et al. (2006) compararam a atividade da lipase imobilizada em vários solventes orgânicos e concluíram que em solventes apolares obtêm-se maiores conversões.

Apesar de muitos trabalhos sobre o levantamento cinético para enzimas serem para esterificação (produção de ésteres alquílicos a partir de ácidos graxos livres) e não para transesterificação (Al-Zuhair et al., 2007), o interesse industrial é na conversão de triglicerídeos em ésteres e não ácidos graxos livres em ésteres porque é o substrato mais disponível, salvo quando o substrato utilizado são óleos ou gorduras com alto teor de ácidos graxos livres. Em Al-Zuhair et al. (2007) é encontrada uma proposta detalhada para o mecanismo de transesterificação enzimática do óleo de soja utilizando a lipase *Mucor miehei* além de um modelo matemático para a cinética que, segundo os autores, poderá ser utilizado na modelagem de bioreatores em batelada ou contínuo. A Tabela 2.6 relaciona alguns trabalhos realizados com enzimas assim com os principais parâmetros reacionais.

Tabela 2.6 – Alguns trabalhos com enzima.

Óleo	Álcool	Lipase	Tempo	Razão molar álcool/óleo	T (°C)	Rendimento	Referência
Óleo de amêndoa do dendê	etanol	Candida antarctica imobilizada	6h	3	40	77,5	Oliveira e Oliveira (2001)
Óleo de amêndoa do dendê	etanol	Rhizomucor miehei imobilizada	6h	10	40	58,3	
soja	etanol	Pseudomonas cepacia imobilizada	1h	15,2	35	65,0	Noureddini et al. (2005)
soja	metanol	Pseudomonas cepacia imobilizada	1h	7,5	35	67,0	
Pinhão manso	etanol	Pseudomonas cepacia imobilizada	8h	4	50	98,0	Shah e Gupta (2007)
Mamona	etanol	Rhizomucor miehei imobilizada	6h	3	65	100,0	Oliveira et al. (2004)
Canola	metanol	T lanuginosus imobilizada	24h	6	40	90,0	Dizge e Keskinler (2008)

Na reação supercrítica, álcool e triglicerídeos reagem formando ésteres alquílicos sem utilização de catalisador, mas são realizadas sob condições supercríticas com temperatura e pressão na faixa de 45-65 MPa e 350-400°C, respectivamente, o que torna esse processo inviável industrialmente (Cao et al. 2005). Segundo Han et al. (2005), além da não utilização de catalisador, a reação supercrítica não necessita de equipamento de homogeneização dos reagentes, pois se apresentam em uma única fase. Além disso, a presença de ácidos graxos livres não é um fator limitante para sua utilização (Kusdiana e Saka, 2001) e nem água (Kusdiana e Saka, 2001). Além do tempo de reação ser menor que na catálise homogênea (Masdras et al., 2004), a parte de purificação do biodiesel necessita de menor quantidade de operações unitárias, pois não tem a presença de

catalisador e nem sabão para ser retirado. No entanto, segundo Cao et al. (2005), elevadas pressões e temperatura ocasionam elevados custos de processo e de equipamento, mas de acordo com Saka e Kusdiana (2001), o custo de produção do biodiesel supercrítico é inferior ao obtido pela catálise homogênea, além de possuir menor gasto de energia por litro de biodiesel produzido .

2.4.6 Comportamento de fases

Em relação ao estudo do comportamento das fases no processo de produção de biodiesel foram realizados alguns estudos. Zhou e Boocock (2006a) estudaram o comportamento das fases existentes durante a reação de transesterificação alcalina do óleo de soja. Os autores investigaram o efeito do tempo de mistura no início da reação sobre o comportamento de fase durante a reação e perceberam que sem agitação, as fases álcool e óleo não se misturam e, conseqüentemente, não ocorre a reação.

Em relação ao tamanho da cadeia do álcool, os autores perceberam que na reação com etanol, forma-se uma emulsão mais rápida e mais estável que na reação com metanol, mas a estabilidade da emulsão dificulta a separação da fase biodiesel da fase glicerol. Uma observação importante na comparação entre metanol e etanol é que o íon metóxido é um nucleófilo melhor que o íon etóxido, o que favorece a formação de biodiesel quando se utiliza metanol como álcool, no entanto, o etanol forma uma emulsão mais rápida favorecendo o transporte de massa que é um fator limitante no início da reação.

Em outro trabalho, Zhou e Boocock (2006b) estudaram e obtiveram experimentalmente, a temperatura de 23°C e 1 atm, a distribuição de ésteres etílicos, glicerol e etanol na mistura pós reacional da transesterificação do óleo de soja. A razão molar álcool/óleo utilizada foi de 6:1, a mesma utilizada no presente trabalho para transesterificação do óleo de soja e dendê.

Negi et al. (2006) determinaram experimentalmente e compararam com dados obtidos por métodos preditivos UNIFAC e UNIFAC-Dortmund, os dados de equilíbrio líquido-líquido das misturas ternárias glicerol-metanol-oleato de metila e glicerol-monoleína-oleato de metila. Para a temperatura de 60°C, os autores

perceberam que os dados obtidos pelos modelos UNIFAC e UNIFAC-Dortmund apresentaram valores coerentes e próximos aos obtidos experimentalmente. No entanto, os dados obtidos a 135°C apresentaram desvios significativos em relação aos dados experimentais.

Chiu et al. (2005) examinaram a distribuição dos catalisadores ácido e básico nas fases glicerol e biodiesel para diferentes razões molares de metanol, glicerol e metanol. Os resultados mostraram que o catalisador KOH distribui-se em maior quantidade na fase glicerina e, de acordo com o trabalho de Zhou e Boocock (2006a), o catalisador alcalino não interfere na distribuição das fases glicerol e éster ao contrário do metanol cuja quantidade interfere.

Zhou et al. (2006) perceberam a partir dos dados experimentais que a temperatura não interfere no comportamento de fases da mistura biodiesel de *Jatropha curcas* L. (pinhão manso) – metanol – glicerol. Nesse trabalho, estes autores estudaram quatro sistemas ternários: biodiesel + glicerol + metanol, óleo + glicerol + metanol, biodiesel + glicerol + óleo e óleo + biodiesel + metanol. Uma das conclusões que os autores obtiveram foi que biodiesel e glicerol são quase que completamente insolúveis entre si: a solubilidade do biodiesel em glicerol é levemente maior que a solubilidade do biodiesel em glicerina.

Outros trabalhos recentes que disponibiliza dados de equilíbrio são o de Andreatta et al. (2008) e Lanza et al. (2008). Andreatta et al. (2008) obtiveram dados de equilíbrio para o sistema ternário oleato de metila-glicerol-metanol nas temperaturas de 313K, 333K, 353K, 373K e 393K. Lanza et al. (2008) obtiveram os dados de equilíbrio experimental para o sistema óleo vegetal-etanol-hexano na temperatura de 293K. Foram trabalhados os óleos de: algodão, soja, canola e milho.

Comparando a solubilidade do metanol em biodiesel do óleo de pinhão manso e biodiesel de canola, verifica-se que a solubilidade do metanol em biodiesel de pinhão manso é maior que no biodiesel de canola, de acordo com Makareviciene et al. (2006). Essa diferença é devido à maior quantidade de ligações insaturadas no biodiesel de pinhão manso o que lhe confere uma maior polaridade em relação

ao óleo de canola. Com isso, espera-se que a solubilidade do etanol em biodiesel de soja seja maior que a solubilidade do etanol em biodiesel de dendê devido à maior quantidade de ligações insaturadas no primeiro.

2.5 Análise de custo na produção de biodiesel

Alguns estudos foram realizados para se estimar o custo do biodiesel. Nelson et al. (1994) analisaram a viabilidade econômica de uma planta de produção de biodiesel com capacidade de 100 mil ton/ano utilizando metanol e óleo de canola. Noordam e Withers (1996) analisaram uma planta de produção de 7,8 mil ton/ano de biodiesel e farelo como co-produto a partir de semente de canola, ao invés do óleo vegetal, o que reduz o custo da matéria-prima, mas incorpora outros elementos na planta para realizar a extração do óleo vegetal e, mesmo assim, essa configuração possibilitava uma redução no custo de produção do biodiesel. Para essa análise, foi considerado o valor da planta sem especificar os valores de cada equipamento presente na planta e nem o custo de gerenciamento, patente, *royalties*, pesquisa e desenvolvimento.

Korus et al. (1993) estudaram a transesterificação alcalina em batelada do óleo de canola com metanol e etanol em escala piloto e perceberam que o custo de estocagem tem um papel importante na determinação da viabilidade econômica de uma planta de biodiesel. Similarmente, Nelson et al. (1994) comentaram que um fator significativo na determinação do custo do biodiesel era o custo de estocagem, o tamanho da planta e o valor de mercado da glicerina. Noordam e Withers (1996) realizaram uma análise de sensibilidade da influência da variação do preço das matérias-primas e dos co-produtos no preço final do biodiesel produzido. Eles perceberam que o aumento de \$0,01/kg de semente de canola provocava um aumento de \$ 0,03/L no preço do biodiesel, enquanto que o aumento de \$0,11/kg no preço da glicerina provocava uma redução de \$0,01/kg no custo do biodiesel.

Zhang et al. (2003a) realizaram um estudo de viabilidade econômica e sensibilidade em quatro plantas de produção de biodiesel a partir dos resultados obtidos da simulação em HYSYS, em um trabalho anterior. No estudo de Zhang et

al. (2003a), foi realizado o levantamento do custo de capital fixo, custo total de produção, taxa de retorno e cálculo do custo de produção de biodiesel no ponto de equilíbrio, sem levar em consideração os custos com instrumentação, tubulação e controle.

Kasteren e Nisworo (2007) estimaram o custo de produção do biodiesel a partir de óleo de frituras utilizando transesterificação supercrítica. Neste estudo, os autores obtiveram o preço mínimo de comercialização do biodiesel de US\$ 0,71/L, US\$ 0,24/L e US\$ 0,52/L para uma produção anual de 125.000 toneladas, 80.000 toneladas e 8.000 toneladas, respectivamente. Para o processo, utilizou-se o simulador comercial ASPEN PLUS versão 11.1.1 e foi utilizado o modelo termodinâmico UNIQUAC para representar o coeficiente de atividade da fase líquida dos equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido, no entanto, os autores não utilizaram os parâmetros de interação binários a partir da regressão de dados experimentais e nem realizaram qualquer ponderação a cerca da utilização desses dados que foram preditos. A temperatura e pressão de operação no reator foram, respectivamente, 280°C e 128 bar e uma razão molar óleo e álcool de 24:1, além da utilização de propano como solvente a uma razão molar propano e álcool de 20:1 que, em comparação às simulações realizadas neste trabalho de tese (capítulo anterior), apresenta condições operacionais tais como temperaturas, pressão e relação molar álcool:óleo vegetal maiores. De acordo com os resultados, o biodiesel obtido atendia às normas padrão do biodiesel europeu e tinha a seguinte composição mássica: 99,82% de biodiesel, 0,17% de metanol, 0,01% de glicerol.

Khalil (2003) realizou um estudo para estimar o custo de produção do biodiesel para uma planta piloto com capacidade de processar 10.000 kg/dia de semente de mamona e originava uma produção diária de 5.600 litros de biodiesel, 500 kg de glicerina bruta, 2.000 kg de casca de mamona e 3.000 kg de torta da extração de óleo. Os resultados da estimativa de custo e expectativa de receita a partir dos co-produtos da planta piloto são apresentados nas Tabelas 2.7 e 2.8..

Tabela 2.7 – Estimativa de custo para produção de biodiesel de óleo de mamona (Alves, 2007).

Insumo	Unidade	Quantidade	Preço (R\$)	
			Unitário	Total
Semente	L	10.000	0,80	8.000,00
Etanol	kg	750	1,00	750,00
Catalisador	kg	50	2,00	100,00
Processo	% (insumos)-	10	-	900,00
Total	-	-	-	9.750,00

Tabela 2.8 – Expectativa de receita com co-produtos e custo de produção do biodiesel (Alves, 2007).

Co-produto	Unidade	Quantidade	Preço (R\$)	
			Unitário	Total
Glicerina	kg	500	2,00	1.000,00
Torta	kg	3.000	0,40	1.200,00
Casca	kg	2.000	-	0,00
Biodiesel	L	5.600	1,35	7.550,00
Total	-	-	-	9.750,00

O estudo acima foi realizado em 2003 quando o preço de venda de diesel ao consumidor era de R\$ 2,00. Segundo Alves (2007), o custo de produção do diesel em 2003 era de R\$ 0,50/litro, ou seja, o custo de produção de biodiesel era 2,7 vezes maior que o do diesel.

Outro trabalho sobre obtenção de custo de produção de biodiesel é apresentado pela Petrobrás (2005) que considerou duas rotas na análise:

- ✓ A oleaginosa é oriunda da agricultura familiar e é direcionada para produção de biodiesel, em monopólio estatal, de modo que o óleo, no caso o de mamona, não era demandado para outros concorrentes no mercado;
- ✓ O óleo de mamona é adquirido no mercado livre.

Realizando o estudo com essas duas alternativas de compra de matéria-prima, o custo mínimo de produção de biodiesel alcançado foi de R\$ 0,79 por litro. Os resultados estão na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Custo de produção do biodiesel a partir da mamona da agricultura familiar e do mercado livre.

		Agricultura Familiar		Mercado livre	
		Tipo de Extração			
		Solvente	Prensagem	Solvente	Prensagem
Óleo de mamona		0,87	1,02	1,44	1,69
Processo	de	0,32	0,32	0,32	0,32
transesterificação					
Biodiesel sem refino		1,19	1,34	1,76	2,01
Biodiesel	com	0,94	1,08	1,51	1,77
recuperação do álcool e glicerina bruta					
Biodiesel	com	0,79	0,94	1,38	1,63
recuperação do álcool e glicerina pura					

Na Tabela 2.9, é comparado o custo do biodiesel com e sem a etapa de recuperação do álcool e purificação da glicerina, assim como, é comparado o custo do óleo de mamona oriundo da agricultura familiar e mercado livre, com e sem a utilização de solvente. Por exemplo, o óleo oriundo da Agricultura Familiar extraído com solvente foi de R\$ 0,87 e quando obtido apenas por prensagem, o custo foi de R\$ 1,02. O processo de transesterificação contribuiu com R\$ 0,32. Além disso, percebe-se que a recuperação do álcool e a possibilidade de comercializar a glicerina reduziram o custo da glicerina. Na segunda coluna,

observa-se que o custo de produção do biodiesel era de R\$ 1,19 (sem recuperação de álcool e nem comercialização da glicerina) caindo para R\$ 0,79 com recuperação de álcool e purificação da glicerina para comercializar.

2.6 Conclusão

Realizou-se, nesse capítulo, um estudo do estado da arte para produção de biodiesel. Inicialmente, foi mencionada a matéria prima dendê com suas características e método de obtenção, assim como produtividade e produção. Em seguida, foi descrito o óleo de mamona e de pinhão manso que é a oleaginosa que melhor se adapta ao semi-árido e, por isso, tem recebido atenção especial dos governos federal e estaduais da região Nordeste.

Após essa descrição inicial, foi realizada uma revisão dos principais métodos de obtenção do biodiesel: catálise homogênea, heterogênea, enzimática e em estado supercrítico.

CAPÍTULO 3 – PROPRIEDADES DO BIODIESEL E CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO

3.1 Propriedades de Óleos Vegetais e do Biodiesel

Os óleos vegetais são substâncias líquidas insolúveis em água e que em seu estado bruto consistem predominantemente de triglicerídeos (Gonçalves, 2004). No caso das gorduras, semelhantemente aos óleos vegetais, são constituídos de triglicerídeos, mas o seu estado físico, à temperatura ambiente, é o estado sólido, pois apresenta maior participação de ácido graxo saturado em comparação com a maioria dos óleos vegetais. Estruturalmente, uma molécula de triglicerídeo seria formada por uma molécula de glicerol sem o hidrogênio ligado ao oxigênio e em seu lugar três radicais de ácidos graxos ligados, RCO- , o que vem conferir as propriedades do óleo vegetal. Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais apresentam, em menor proporção, pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfatídeos e proteínas (Gonçalves, 2004).

Quando o radical de ácido graxo está ligado ao grupo OH, ao invés de ligado à estrutura do glicerol, passa-se a ser denominado de ácido graxo livre (AGL). Esse composto também está presente nos óleos vegetais e gorduras e é responsável por sua acidez, o que se torna um fato limitante da utilização da transesterificação alcalina homogênea, a depender da acidez, pois ocorre a reação entre os AGL e o catalisador alcalino formando sais orgânicos (sabão), dificultando a separação e purificação do biodiesel, além de reduzir o rendimento da reação de produção de biodiesel.

Em oleoquímica, os ácidos graxos se identificam com nomes comuns, aplicando uma nomenclatura simples que usa o número de átomos de carbono (n) e de insaturações (I) da cadeia graxa como descritivos moleculares. As gorduras naturais apresentam, geralmente, de 6 a 10 diferentes ácidos graxos em diversas proporções chamadas de perfil graxo (Tabela 3.1). Como 95% da molécula do óleo e gorduras são constituídas por ácidos graxos, eles são responsáveis pelas

suas propriedades. São estes mesmos ácidos (ligados à estrutura do glicerol) que se transesterificam a álcoois de cadeia curta (na grande maioria dos casos, metanol e etanol) para formar o biodiesel. Muitas das propriedades físicas dos óleos, gorduras e biodiesel podem ser estimadas em função dos números n e l devido à previsibilidade na variação das propriedades das substâncias das séries homólogas. Uma propriedade (P) qualquer fica definida, então, como uma simples correlação do tipo $P = f(n,l)$. A Tabela 3.1 relaciona, para alguns ácidos graxos, fórmula, massa molar, número de carbono (n), número de ligações insaturadas (l), nome comum desses ácidos graxos e nome a partir da nomenclatura da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada – organização internacional não governamental responsável por estabelecer normas e padrões para nomear compostos e elementos químicos).

Tabela 3.1 – Nomenclaturas IUPAC e características para alguns ácidos graxos (CRC, 2006).

Nomenclatura IUPAC	Fórmula	MM (kg/kmol)	Nome técnico	$n:l$
Butanoico	$C_4H_8O_2$	88,12	Butírico	4:0
Hexanoico	$C_6H_{12}O_2$	116,16	Capróico	6:0
Octanoico	$C_8H_{16}O_2$	144,21	Caprílico	8:0
Decanoico	$C_{10}H_{20}O_2$	172,27	Cáprico	10:0
Dodecanoico	$C_{12}H_{24}O_2$	200,32	Láurico	12:0
Tetradecanoico	$C_{14}H_{28}O_2$	228,38	Mirístico	14:0
Hexadecanoico	$C_{16}H_{32}O_2$	256,43	Palmítico	16:0
Octadecanoico	$C_{18}H_{36}O_2$	284,48	Estearico	18:0
Eicosanoico	$C_{20}H_{40}O_2$	312,54	Aráquico	20:0
Docosanoico	$C_{22}H_{44}O_2$	340,59	Behênico	22:0
Tetracosanoico	$C_{24}H_{48}O_2$	368,64	Lignocerico	24:0
Hexacosanoico	$C_{26}H_{52}O_2$	396,70	Cerótico	26:0
Octacosanoico	$C_{28}H_{56}O_2$	424,75	Montânico	28:0
cis-9-Hexadecenoico	$C_{16}H_{30}O_2$	254,41	Palmitoleico	16:1
cis-9-Octadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$	282,47	Oléico	18:1
12-hidroxi-9-octadecenóico	$C_{18}H_{34}O_3$	298,00	Ricínoléico	18:1 (OH)*
cis-13-Docosenoico	$C_{22}H_{42}O_2$	338,57	Erúico	22:1
cis-15-Tetracosenoico	$C_{24}H_{42}O_2$	366,63	Nervônico	24:1
cis,cis-9,12-Octadecadienoico	$C_{18}H_{32}O_2$	280,45	Linoleico	18:2
cis,cis,cis-9,12,15-Octadecatrienoico	$C_{18}H_{30}O_2$	278,44	Linolênico	18:3
5,8,11,14-Eicosatetraenoico, (todos-trans)	$C_{20}H_{32}O_2$	304,47	Araquidônico	20:4

*Representa a presença da hidroxila OH no 12º carbono, como o próprio nome IUPAC indica, 12-hidroxi-9-octadecenóico.

Muitas tabelas de composição de ácidos graxos presentes em óleos e gorduras apresentam apenas a quantidade de carbonos (n) e números de insaturações (I).

Como já mencionado anteriormente, muitas propriedades do biodiesel estão relacionadas com a estrutura dos ésteres que o compõe, sendo possível, em alguns casos, prever essas propriedades a partir da estrutura dos ácidos graxos que originaram esses ésteres, pois nem sempre existe uma correlação entre a estrutura do éster, ou ácido graxo, e a propriedade em análise. Uma dessas propriedades que pode ser estimada a partir da estrutura do ácido graxo é a estabilidade do biodiesel à oxidação e, apesar do desencadeamento da reação de oxidação, não está plenamente elucidada (Domingos, 2005). Sabe-se que a presença de ligações insaturadas e o armazenamento inadequado contendo presença de: luz, ar, umidade, calor e metais tais como ferro, níquel e cobre, dentre outros fatores, facilitam a oxidação, sendo que presença de ligações insaturadas no biodiesel tem papel de destaque (Knote, 2005; Freedman e Bagby, 1999).

Segundo Gustone (1995) apud Dunn (2005), compostos com mais de uma ligação insaturada são duas vezes mais reativos que os compostos monoinsaturados. Assim, biodiesel com maior quantidade de oleato e linoleato estará mais susceptível à oxidação que o biodiesel contendo palmitato, por exemplo. O biodiesel dos óleos de soja e de pinhão manso terá maior vulnerabilidade à oxidação que o do óleo de dendê, necessitando de maiores cuidados e quantidades de antioxidante em forma de aditivos.

A lubricidade é outra propriedade importante e que está associada à estrutura de um composto. Lubricidade é um termo qualitativo que descreve a propriedade de um combustível em evitar, ou reduzir, a fricção e o desgaste entre superfície metálica em movimento relativo e sob pressão (Dantas, 2006). Segundo Mitchel (2001), a presença de nitrogênio, enxofre e oxigênio nos combustíveis fornece essa propriedade ao combustível. Nesse caso, a presença de oxigênio deverá conferir lubricidade ao biodiesel, assim como a presença de enxofre no diesel. Anastopoulos et al. (2005) analisaram biodiesel de óleo de milho, girassol, fritura

(residual) e de oliva e constataram aumento da lubricidade no diesel com quantidades reduzidas de enxofre ao se adicionar biodiesel. Redução de enxofre no diesel provoca redução na sua lubricidade.

Outra propriedade importante para os combustíveis é o número de cetano que é uma medida da qualidade de ignição do óleo diesel, determinado experimentalmente, e representa diretamente o atraso de ignição do combustível dentro da câmara de combustão, de modo que, quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição e, conseqüentemente, maior será a quantidade de combustível que permanecerá na câmara sem queimar no tempo certo. Isso leva a um mau funcionamento do motor, pois, quando a queima acontecer, gerará uma quantidade de energia superior àquela necessária. Esse excesso de energia força o pistão a descer em alta velocidade pelo sistema, o que provoca esforços anormais sobre o pistão, podendo causar danos mecânicos, perda de potência e trepidação. Valores muito altos de número de cetano são indicativos de que a combustão poderá ocorrer antes que combustível e ar estejam apropriadamente misturados, resultando em uma combustão incompleta e na emissão de fumaça. O composto n-hexadecano, também conhecido como cetano, representa o combustível padrão para número de cetano elevado, sendo atribuído o valor para o número (índice) de cetano igual 100. Por outro lado, o 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (HMN) é o combustível padrão para baixo número de cetano tendo valor atribuído para o referido índice, 15. Os fabricantes de motores diesel recomendam que o número de cetano esteja situado entre 40 e 50 (Knothe et al., 2003).

O número de cetano para ésteres aumenta com o tamanho da cadeia e ramificações e reduz com a quantidade de insaturações (Graboski e McCormick, 1998); com isso, o número de cetano palmitato de metila é maior que o estereato de metila e o oleato de metila terá número de cetano maior que o linoleato de metila o que pode ser conferido na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Número de cetano para alguns ésteres (Graboski e McCormick, 1998).

Éster	Número de cetano
Lauritato de metila	60,8
Miristato de metila	66,2
Miristato de etila	66,9
Palmitato de metila	74,3
Estereato de metila	75,6
Estereato de etila	76,8
Oleato de metila	55,0
Oleato de etila	53,9
Linoleato de metila	42,2
Linoleato de etila	37,1
Linoleneato de metila	22,7
Linoleneato de etila	26,7

Ainda em relação ao número de cetano e a estrutura da cadeia, percebe-se que a utilização de metanol ou etanol para a produção do biodiesel deverá ter pouca influência no número de cetano, o que também pode ser observado na Tabela 3.2.

Também relacionado com o tipo de ligação presente nos ácidos graxos formadores dos ésteres, está o ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio, todos relacionados com o tamanho da cadeia e com a presença de insaturações. Quando cai a temperatura, ocorre a formação de

núcleos de cristais no óleo, sendo invisíveis sem a utilização de instrumentos ópticos de ampliação de tamanho, no início do processo. O ponto de névoa é definido como a temperatura em que a quantidade de cristais formados durante a redução de temperatura é suficiente para se tornar visível formando uma suspensão túrbida ou enevoadada no combustível analisado (Lewtas et al., 1991; Park et al., 2008). Por sua vez, em temperaturas abaixo do ponto de névoa, acontece a formação de grandes aglomerados de cristais podendo restringir ou impedir o fluxo livre dos combustíveis em tubulações e filtros (Lewtas et al., 1991). A temperatura em que esse fenômeno ocorre, ou seja, quando a aglomeração de cristais é suficiente para impedir o escoamento livre do fluido, é denominado de ponto de fluidez podendo causar problemas de partida ou de desempenho em motores nas regiões que apresentem temperaturas ambiente próxima ao ponto de névoa, em algum período do ano. O ponto de entupimento de filtro a frio é definido como a menor temperatura em que 20 mL do óleo passa com segurança ou sem impedimento através do filtro em um tempo de 60 s (Park et al., 2008). Na Tabela 3.3, estão os valores de algumas dessas propriedades para alguns tipos de biodiesel.

Tabela 3.3 – Ponto de névoa e ponto de fluidez de biodiesel metílico de alguns óleos e do sebo (Benjumea et al., 2008; Knothe et al., 2006)

Óleo ou gordura	Ponto de névoa (°C)	Ponto de fluidez (°C)
Canola	1	-9
Dendê	16	12
Colza	-2	-9
Soja	0	-2
Girassol	2	-3
Sebo	17	15

A Tabela 3.3 relaciona o ponto de névoa e de fluidez de biodiesel de alguns óleos vegetais e do sebo. A presença de cadeias saturadas aumenta o ponto de fluidez

e de névoa desses compostos, assim como as cadeias insaturadas os reduz; com isso, os óleos de dendê e o de sebo que apresentam maiores quantidades de ésteres com cadeias saturadas apresentam os maiores valores para essas propriedades. A Tabela 3.4 apresenta a composição de ácidos graxos em alguns óleos vegetais e gorduras animais.

Tabela 3.4 – Composição de ácidos graxos para os óleos de dendê, mamona, pinhão manso e soja como para gordura bovina, suína e de frango, em percentagem mássica.

Óleo e gordura/ácido graxo	Dendê	Mamona	Pinhão manso	Soja	Boi	Porco	Frango
Láurico (12:0)	0,1	-	-	-	-	-	--
Mirístico (14:0)	1,0	-	0,4	0,1	3,7	3,1	-
Palmítico (16:0)	44,3	1,4	16,0	10,6	25,1	29,1	25,2
Esteárico (18:0)	4,6	0,9	4,9	4,0	22,7	18,9	5,9
Oléico (18:1)	38,7	3,8	43,5	23,3	39,8	44,0	40,5
Ricínoléico (18:1) (OH)	-	88,2	-	-	-	-	-
Linoléico (18:2)	10,2	4,9	34,4	53,7	2,6	0,3	18,4
Linolênico (18:3)	0,3	0,3	0,2	7,6	-	-	-

A Tabela 3.4 apresenta a composição de ácidos graxos para óleos de dendê, soja, mamona (Gunstone e Hamilton, 2001), pinhão manso (Zhou et al., 2006) e algumas gorduras animais (Lee e Foglia, 2000 apud Pereira, 2004). Nesta Tabela, percebe-se que o óleo de dendê é rico no ácido palmítico o que explica sua denominação por óleo de palma por alguns autores. Além disso, o óleo de mamona é rico no ácido ricinoléico que apresenta uma hidroxila (OH) que está representado pela presença do OH logo abaixo da relação carbono e ligações insaturadas na Tabela 3.2. Os óleos de soja e de pinhão manso apresentam maiores quantidades de ligações insaturadas em relação ao óleo de dendê. Os traços (“-“) desta indicam a ausência do ácido graxo para o óleo a que está se referindo.

As Tabelas 3.5, 3.6 e 3.7 apresentam os valores da viscosidade cinemática (cSt) e de massa específica para os óleos de mamona, soja e dendê, respectivamente.

Tabela 3.5 – Valores médios da viscosidade do óleo de mamona e da massa específica nas temperaturas 20, 40, 60 e 80°C (Costa Neto et al., 2000)

Temperatura (°C)	Massa específica (m ³ /kg)	Viscosidade (cSt)
20	964,00	1029,04
40	964,30	201,63
60	965,00	69,58
80	965,83	26,42

Tabela 3.6 – Valores médios da viscosidade do óleo de soja e da massa específica nas temperaturas 20, 40, 60 e 80°C (Inoue et al., 2006).

Temperatura (°C)	Massa específica (m ³ /kg)	Viscosidade (cSt)
20	908,18	78,04
40	903,67	38,76
60	895,67	25,66
80	883,50	19,12

Tabela 3.7 – Valores médios da viscosidade do óleo de dendê e da massa específica nas temperaturas 40, 50, 60 e 70°C (Inoue et al., 2006).

Temperatura (°C)	Massa específica (m ³ /kg)	Viscosidade (cSt)
20	911,06	64,42
40	899,82	37,80
60	888,58	20,75
80	877,34	13,63

Para o óleo de pinhão manso, a massa específica é 914,9 kg/m³ a 20°C e a viscosidade, a 40°C, situa-se no intervalo de 27,37 a 32,61 cSt, a depender do método de extração do óleo. Dentre os óleos, o de mamona apresenta maior viscosidade e o de pinhão manso a menor. No entanto, todos apresentam valor distante da viscosidade do diesel que deve apresentar valor entre 2,5 a 5,5 (ANP,

2008), o que pode ser obtido através da obtenção de ésteres alquílicos ou biodiesel. Percebe-se, também, que as viscosidades variam inversamente com a temperatura. Em relação à massa específica, todos apresentam valores próximos.

Como são escassos dados sobre massa específica para alguns tipos de biodiesel, principalmente o etílico, uma alternativa é utilizar a massa específica dos ésteres individuais e aplicar uma regra de mistura para obter a massa específica média do biodiesel. Para os ésteres etílicos mais comuns, foram utilizados os valores obtidos por (Mórron-Villarreyes et al., 2005) e que estão presentes na Tabela 3.8, a seguir. A Tabela 3.8 relaciona a massa específica de alguns ésteres etílicos em função da temperatura.

Tabela 3.8 – Massa específica de alguns ésteres etílicos.

Composto	Massa específica – T em °C e ρ (g/cm ³)
Laurato de etila	$\rho_1 = 0,877 - 6,83E-4T - 8,52E-8T^2$
Palmitato de etila	$\rho_2 = 0,874 - 6,43E-4T - 7,70E-8T^2$
Estereato de etila	$\rho_3 = 0,871 - 6,37E-4T - 7,58E-8T^2$
Oleato de etila	$\rho_4 = 0,8877 - 7,84E-4T - 1,07E-8T^2$
Linoleato de etila	$\rho_5 = 0,899 - 9,69E-4T - 1,52E-8T^2$

Propriedades como ponto de ebulição ou volatilidade do biodiesel e dos óleos vegetais são dependentes da composição dos ácidos graxos presentes nos ésteres (metílicos e etílicos) e nos triglicerídeos, respectivamente, variando com o comprimento da cadeia e do número de insaturações presentes. Essas propriedades são importantes na definição da operação unitária a ser utilizada na purificação do biodiesel, pois representam a diferença de volatilidade entre os ésteres de biodiesel e os outros compostos presentes na mistura pós-reacional e que precisam ser retirados a fim de que o biodiesel atenda às especificações

definida pelo órgão regulador (ANP). Em outras palavras, essa diferença vem definir quais componentes podem ser retirados do biodiesel utilizando a destilação.

Segundo Yuan et al. (2005), a determinação experimental do ponto normal de ebulição dos principais triglicerídeos dos óleos vegetais, assim como seus respectivos ésteres metílicos e etílicos, é de difícil obtenção devido à decomposição térmica destes compostos em temperaturas abaixo do ponto de ebulição normal. No entanto, segundo Goodrum (2002), não há evidências de decomposição térmica dos óleos vegetais quando se realiza análise termogravimétrica¹ a pressão de 1 atm. Em seu trabalho, Lima et al. (2007) realizaram análise termogravimétrica do óleo de babaçu e dos ésteres metílicos e etílicos desse óleo. Para o óleo de babaçu, Lima et al. (2007) encontraram uma perda de massa de 94,46% na temperatura de 397,26°C e que pode ser atribuída a uma única substância ou a uma mistura com pequenas diferenças de massa moleculares e, segundo os autores, representam a temperatura de ebulição do óleo de babaçu ou do(s) principais triglicerídeos desse óleo. Os ácidos graxos predominantes no óleo de babaçu são os ácidos graxos láurico, mirístico e oléico com composição mássica, em percentual, de 44%, 17% e 14%, respectivamente. Para o biodiesel metílico deste olé, foram encontradas duas temperaturas em que ocorreu perda de massa: 218,29°C e 379,63°C, totalizando 91,06% de perda de massa. Para o biodiesel etílico ocorreram perdas de massas nas seguintes temperaturas: 235,47°C e 388,48°C totalizando uma perda de massa de 86,69%. Comparando esses valores com os pontos de ebulição desses ésteres que estão na faixa de 193°C a 366°C (linoleato de etila), além dos ésteres de cadeias insaturadas (C18:1, C18:2 e C18:3) que possuem pontos de ebulição na faixa de 350°C a 380°C, percebe-se que essas perdas de massa provavelmente são

¹ A análise termogravimétrica utiliza a variação de massa em função do aumento da temperatura em que uma amostra é submetida através da transferência de calor. Essa variação de massa é devido à transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação). A análise termogravimétrica é utilizada na determinação de pressão de vapor e ponto de ebulição de compostos orgânicos tais como triglicerídeos e ésteres etílicos e metílicos. Nos gráficos de análise de resultado desse método estão representadas a variação de massa em função do aumento de temperatura.

devido à volatilização dos ésteres do óleo de babaçu e não à decomposição. Essa propriedade, ponto de ebulição e volatilização dos ésteres, está diretamente relacionada com a resolução nº 3 da ANP de 2008 que estabelece uma recuperação de 90% da massa destilada a uma temperatura máxima de 360°C, ou seja, que 90% do biodiesel volatilize até essa temperatura.

Em outro trabalho semelhante, Dantas (2006) realizou análises termogravimétricas para o óleo de milho e seus ésteres metílicos e etílicos. A composição mássica dos principais ácidos graxos do óleo de milho analisado por Dantas (2006) é a seguinte: 1,56% de palmítico, 19,79% de esteárico e oléico e 66,05% de linoléico. Para o óleo de milho analisado, os autores obtiveram perda de 100% de massa para faixa de temperatura de 335,7°C a 475,6°C, que foi atribuída à volatilização e/ou decomposição. Para o biodiesel metílico, as curvas obtidas por Dantas (2006) apresentaram dois intervalos de temperatura; a primeira no intervalo de 145°C a 281,35°C com perda de 94,08% e a segunda etapa no intervalo de 308,68°C a 391,03°C com perda de massa 4,13%, sendo as mesmas atribuídas ao processo de volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos. Para os ésteres etílicos do óleo de milho, a curva da análise termogravimétrica apresentou apenas um único intervalo de temperatura correspondente a 129,07°C a 406,78°C para uma perda de massa de 98,57% referente à volatilização e/ou decomposição desses ésteres, segundo o autor.

Embora Dantas (2006) não concluísse que a redução de massa na análise termogravimétrica do óleo de milho fosse devido, predominantemente, à volatilização dos triglicerídeos, percebe-se que essa variação é devido, principalmente, à volatilização, quando se comparam esses resultados com o realizado por Lima et al. (2007). No óleo de babaçu analisado por Lima et al. (2007) ocorre a predominância de ácidos graxos com peso molar menor que os ácidos graxos participantes do óleo de milho analisado por Dantas (2006). Com isso, é de se esperar que o óleo de babaçu apresente faixa de temperatura referente à perda mássica por volatilização com valores menores que para o óleo de milho, o que aconteceu comparando estes dois trabalhos: o de Dantas (2006) e Lima et al. (2007). Como se sabe, os óleos vegetais constituem uma mistura de

ácidos graxos presa à cadeia do glicerol nas diversas combinações possíveis, e, como a perda de massa analisada por Dantas (2006) está na faixa de temperatura de 335,7 a 475,6°C, indicando que a menor temperatura corresponde aos triglicerídeos constituídos de ácidos graxos com menores quantidades de carbono e a maior temperatura aos que possuem maiores quantidades de carbono (ácido linolênico). Para o óleo de babaçu, a temperatura de 395°C indica que o ponto de ebulição do triglicerídeo contendo o ácido láurico deverá estar próximo a essa temperatura.

A Tabela 3.9 mostra as temperaturas de ebulição de alguns ésteres metílicos e etílicos de biodiesel para os óleos de colza, canola e soja. Os pontos de ebulição dos ésteres metílicos estão disponíveis em Yuan et al. (2005) e para o biodiesel de alguns óleos vegetais em Goodrum (2002), sendo este determinado pela análise termogravimétrica. Nesta Tabela, percebe que o ponto de ebulição dos ésteres aumenta com a massa molar e os ésteres etílicos apresentam valores ligeiramente maiores que os homólogos ésteres metílicos. O biodiesel metílico do óleo de soja e canola apresentam valores ligeiramente menores que o etílico.

Tabela 3.9 Temperatura de ebulição normal de ésteres metílicos (Yuan et al., 2005) e de biodiesel de alguns óleos vegetais (Goodrum, 2002; Conceição et al., 2007).

Composto	T (°C)	Composto	T (°C)
Laurato de metila (C12:0)	262,0	Éster metílico de colza	369,0
Miristato de metila (C14:0)	295,0	Éster metílico de canola	338,1
Palmitato de metila (C16:0)	328,0	Éster metílico de soja	347,6
Palmitato de etila	338,0	Éster etílico de colza	362,2
Estearato de metila (C18:0)	352,0	Éster etílico de canola	358,5
Oleato de metila (C18:1)	349,0	Éster etílico de soja	355,2

Continuação Tabela 3.9.

Oleato de etila	349,0	Éster metílico de mamona	334,0
Linoleato de metila (C18:2)	366,0	Linoleato de etila (C18:2)	nd
Linolenato de metila (C18:3)	366,0		

nd – não disponível.

Os resultados acima foram utilizados na definição do ponto de ebulição dos óleos de pinhão manso, dendê e soja que foram estudados neste trabalho.

3.2. Constituição das moléculas de triglicerídeos e ésteres etílicos.

De um modo geral, os óleos vegetais são compostos por diversos componentes, sendo que em torno de 96% do total é formado de ácidos orgânicos saturados e insaturados, denominados de ácidos graxos. A parte restante é formada por traços de metais e componentes de estrutura complexa como os esteróis, tocoferóis, esqualenos e ácidos graxos livres. Todas estas estruturas obviamente interferem, individualmente, nas propriedades físico-químicas da solução (miscela).

Mas, devido à quantidade relativamente pequena e também às estruturas complexas dos outros componentes presentes no óleo, neste trabalho foram considerados apenas os triglicerídeos formados pelos radicais (ácidos graxos) oléico, linoléico, palmítico, oléico e ricinoléico nos óleos vegetais estudados, salientando que nos óleos reais uma molécula de triglicerídeos pode conter diferentes ácidos graxos, mas no presente trabalho os triglicerídeos foram constituídos de apenas um ácido graxo. Com isso, foram construídas moléculas hipotéticas para os seguintes triglicerídeos: tripalmitina, trioleína, trilinoleína e triricinoleína, que estão presentes nos óleos vegetais, de acordo com a distribuição presente na Tabela 3.10. Os seguintes compostos, que foram utilizados na simulação, já estavam disponíveis no HYSYS®: glicerol, etanol, metanol, hidróxido de sódio, água, palmitato de metila, oleato de metila e linoleato de metila. Os números presentes na Tabela 3.10 referem-se à quantidade do

grupo presente no composto/molécula em análise e os traços (-) a ausência do grupo.

Tabela 3.10 – Distribuição de grupos por molécula através do método UNIFAC.

	CH ₃	CH ₂	CH	CH ₂ COO	OH	CH=CH
Palmitato de etila	2	14	-	1	-	-
Oleato de etila	2	14	-	1	-	1
Linoleato de etila	2	12	-	1	-	2
Tripalmitina	3	41	1	3	-	-
Trioleína	3	41	1	3	-	3
Trilinoleína	3	35	1	3	-	6
Triricinoleína	3	38	4	3	1	3

Complementado a Tabela 3.9, é apresentada a Tabela 3.11 com informações sobre massa específica e molar e ponto normal de ebulição para alguns ésteres metílicos e etílicos. Essas informações foram utilizadas quando elas não estavam disponíveis no simulador comercial HYSYS®.

Tabela 3.11 – Massa molar, massa específica e ponto de ebulição dos ésteres etílicos (Goodrum, 2002; Conceição et al., 2007; Ndiaye et al., 2006).

	fórmula	Massa molar (kg/kmol)	ρ (kg/m ³)	T _{eb} (°C)
Oleato de etila	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310,51	870,0	nd
Oleato de metila	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	253,4	875,0	349,0
Palmitato de etila	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,48	864,0	338,0
Palmitato de metila	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	270,45	825,0	328,0

Continuação Tabela 3.11.

Linoleato de etila	$C_{20}H_{36}O_2$	308,49	882,8	nd
Linoleato de metila	$C_{19}H_{34}O_2$	294,46	882,8	366,0
Ricinoleato de etila	$C_{20}H_{38}O_3$	326,52	919,0	344,0

nd – não disponível.

3.3 Equilíbrio de Fases

Para a predição do equilíbrio de fases e cálculo do coeficiente de atividade, neste trabalho, foram utilizados os modelos termodinâmicos UNIQUAC e NRTL. Segundo Sandler (2003), estas equações são muito utilizadas nestes equilíbrios (líquido-líquido e líquido-vapor). Elas são empiricamente usadas para misturas líquidas não eletrolíticas, representando as propriedades de misturas fortemente não ideais melhor que outras equações tais como Margules e Van Lar.

O modelo termodinâmico molecular NRTL (non-random two-liquids), proposto por Renon e Prausnitz (1968), é uma extensão da equação de Wilson e utiliza a mecânica estatística e o conceito de composição local para representar a estrutura líquida, mas a diferença com o modelo de Wilson é que o modelo NRTL é aplicável a sistemas com miscibilidade parcial, o que permite representar os equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. As equações do modelo NRTL para o coeficiente de atividade são:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (3.1)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (3.2)$$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij}T}{RT} \quad (3.3)$$

onde :

γ_i = coeficiente de atividade do componente i;

x_i = fração molar do componente i;

T = temperatura (K);

n = número total de mols;

a_{ij} = parâmetro energético de interação entre os componentes i e j, não dependente da temperatura (cal/g mol);

b_{ij} = parâmetro energético de interação entre os componentes i e j, dependente da temperatura (cal/g mol -K);

α_{ij} = representa a não aleatoriedade da mistura, ou seja, supõe que os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente e seguem um padrão ditado pela composição local.

O modelo NRTL apresenta três parâmetros ajustáveis por binário: a_{ij} , b_{ij} e α_{ij} , sendo que $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$.

Neste trabalho de tese, também foi utilizado o modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC (*Universal Quase Chemical*) que foi proposto por Abrams e Prausnitz (1975) e utiliza a mecânica estatística e a teoria quase química de Guggenheim (1952). Essa equação consiste de duas partes: uma parte combinatorial, que descreve as contribuições entrópicas dos componentes, e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia da mistura. A parte combinatorial depende apenas da composição, do tamanho e da forma das moléculas. Essa parte necessita apenas de dados dos componentes puros, no entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, de onde

aparecem os dois parâmetros ajustáveis. O modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC é expresso como:

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 0,5 q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + L_i - \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) \sum_j L_j x_j + q_i \left(1 - \ln \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{ki}} \right) \quad (3.4)$$

onde

$$L_i = 0,5 Z (r_i - q_i) - r_i + 1$$

$$\theta_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}$$

$$\tau_{ij} = \exp \left[- \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT} \right]$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{2,5 \cdot 10^9}$$

$$r_i = \frac{V_{wi}}{15,17}$$

Z é o número de coordenação é igual a 10;

a_{ij} (cal/gmol) está associado à energia de interação entre os componentes i e j, não dependente da temperatura,

b_{ij} (cal/gmol-K) é um parâmetro que representa a energia de interação entre os componentes i e j, sendo fortemente dependente da temperatura;

q_i é um parâmetros da estrutura molecular dos componentes puros e depende do tamanho da componente;

r_i é um parâmetro estrutura molecular dos componentes puros e depende do volume da molécula;

A_{wi} é área de van der Waals;

V_{wi} o volume de volume de van der Waals.

Este trabalho realizou ajustes dos parâmetros dos modelos NRLT e UNIQUAC para o cálculo do equilíbrio de fases líquido-líquido, utilizando os dados experimentais presentes em Andreatta et al. (2008), Negi et al. (2006) e Zhou et al. (2006). Dentre os dados experimentais trabalhados para obtenção dos parâmetros dos modelos NRLT e UNIQUAC, o que apresentou melhor resultado foi do de Andreatta et al. (2008).

No trabalho de Andreatta et al. (2008), foram obtidos dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário oleato de metila-metanol-glicerol nas temperaturas de 313 e 333 K, todos à pressão atmosférica. cujo resultados dos ajustes estão representados nas Figuras 3.1 a 3.2.

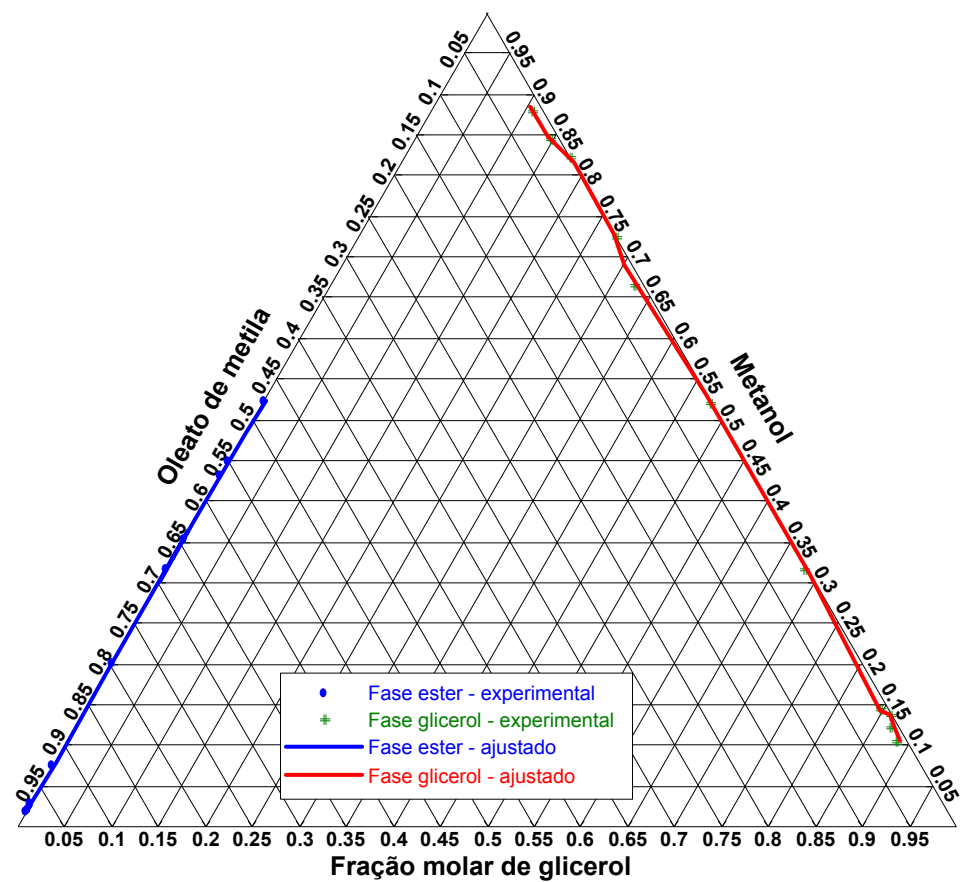


Figura 3.1 – Comparação entre os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido de Andreatta et al. (2008) e os obtidos pelo modelo NRTL ajustados por esses dados, neste presente trabalho, para o sistema ternário oleato de metila, metanol e glicerol a $T = 313,0 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ atm}$.

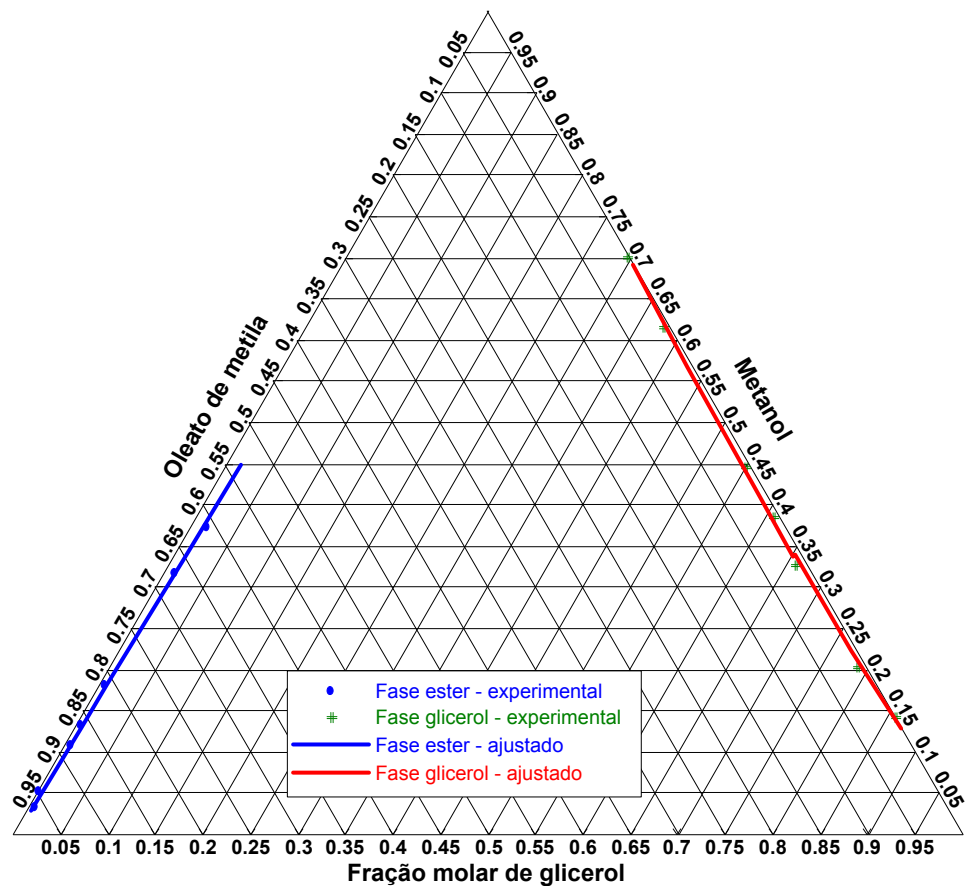


Figura 3.2 – Comparação entre os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido de Andreatta et al. (2008) e os obtidos pelo modelo UNIQUAC ajustados por esses dados, neste presente trabalho, para o sistema ternário oleato de metila, metanol e glicerol a $T = 333,0 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ atm}$.

Com os parâmetros ajustados, comparações entre as composições calculadas e as experimentais das duas fases do sistema foram feitas através do desvio rms (*root mean square*), dado por:

$$\Delta x = 100 \left(\frac{\sum_i^M \sum_j^{N-1} (x_{ij}^{I \text{ exp}} - x_{ij}^{I \text{ cal}})^2 + (x_{ij}^{II \text{ exp}} - x_{ij}^{II \text{ cal}})^2}{2MN} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

Onde M e N representam o número de componentes e a quantidade de dados de equilíbrio (*tie line* ou linha de amarração), respectivamente; os sobrescritos I e II referem-se às duas fases em equilíbrio (fase éster e fase glicerol); os sobrescritos 'exp' e 'cal' são os valores experimentais e calculados na fase líquida.

Os desvios rms entre as composições experimentais e calculadas pelo ajuste dos parâmetros do modelo NRTL foi de 1,74% e para o modelo UNIQUAC foi 2,36%. Esses baixos valores dos desvios indicam que os resultados foram satisfatórios. Com isso, os parâmetros de interação binários para estes dois modelos, NRTL e UNIQUAC, foram utilizados para representar o equilíbrio de fases líquido-líquido nas simulações realizadas por este trabalho disponíveis no próximo Capítulo.

Além dos dados experimentais citados acima, este trabalho utilizou os dados de equilíbrio obtidos por Tizvar et al. (2008) que obtiveram dados experimentais para o sistema oleato de metila-glicerol-metanol-hexano. Este trabalho comparou estes dados experimentais com os calculados pelos modelos NRTL e UNIQUAC a partir do método de contribuição de grupo UNIFAC, utilizando o simulador comercial HYSYS®.

Os resultados deste estudo comparativo estão nas tabelas 3.12 e 3.13 e mostram que os dados experimentais e calculados apresentaram valores próximos ou iguais indicando que, na ausência de dados de interação binária obtidos a partir de resultados experimentais, os modelos preditivos tornam-se uma alternativa confiável para esses sistemas ou sistemas que apresentem esses componentes/compostos. Após as Tabelas 3.12 e 3.13, estão as Figuras 3.3 a 3.6

referentes às curvas de equilíbrio líquido-vapor para alguns binários presentes no sistema pós reacional das simulações realizadas por este trabalho.

Tabela 3.12 – Comparação entre os dados de equilíbrio líquido-líquido experimental obtidos por Tizvar et al. (2008) e os preditos utilizando o modelo termodinâmico UNIQUAC obtido neste trabalho.

		Fase oleato de metila				Fase glicerol			
		Oleato de metila	glicerol	Hexano	metanol	Oleato de metila	glicerol	hexano	metanol
1	a	0,261	0,005	0,734	nd	0,011	0,936	0,002	0,051
	b	0,261	0,001	0,736	0,002	0,002	0,926	0,013	0,059
2	a	0,422	nd	0,575	0,003	0,024	0,827	0,012	0,137
	b	0,412	0,001	0,582	0,005	0,001	0,839	0,007	0,153
3	a	0,477	0,009	0,512	0,003	0,008	0,891	0,002	0,099
	b	0,463	0,002	0,532	0,003	0,003	0,871	0,005	0,121
4	a	0,542	0,005	0,440	0,014	0,013	0,824	nd	0,163
	b	0,515	0,001	0,474	0,001	0,001	0,780	0,005	0,214
5	a	0,469	nd	0,531	nd	0,007	0,938	0,002	0,053
	b	0,453	0,003	0,543	0,001	0,003	0,931	0,006	0,060
6	a	0,573	nd	0,420	0,006	0,021	0,816	0,005	0,158
	b	0,552	0,002	0,439	0,007	0,001	0,814	0,004	0,181
7	a	0,590	nd	0,405	0,005	0,008	0,888	0,002	0,102
	b	0,562	0,003	0,431	0,004	0,003	0,875	0,003	0,119
8	a	0,650	0,011	0,331	0,008	0,009	0,809	0,001	0,181
	b	0,627	0,003	0,363	0,007	0,002	0,814	0,003	0,181
9	a	0,607	nd	0,391	0,002	0,028	0,919	nd	0,051
	b	0,585	0,006	0,408	0,001	0,009	0,928	0,003	0,006
10	a	0,667	nd	0,329	0,004	0,019	0,876	0,002	0,102
	b	0,641	0,005	0,351	0,003	0,006	0,872	0,002	0,120
11	a	0,701	0,008	0,277	0,014	0,073	0,878	0,005	0,004
	b	0,687	0,008	0,303	0,002	0,014	0,924	0,002	0,006

a – Dados experimentais obtidos por Tizvar et al. (2008), b – Dados obtidos por UNIQUAC utilizando o simulador HYSYS, neste trabalho.

Tabela 3.13 – Comparação entre os dados de equilíbrio líquido-líquido experimental obtidos por Tizvar et al. (2008) e os preditos utilizando o modelo termodinâmico NRTL obtido neste trabalho.

		Fase Oleato de metila				Fase glicerol			
		Oleato de metila	glicerol	hexano	metanol	Oleato de metila	glicerol	hexano	metanol
1	a	0,261	0,005	0,734	nd	0,011	0,936	0,002	0,051
	b	0,262	0,000	0,734	0,004	0,000	0,926	0,019	0,055
2	a	0,422	nd	0,575	0,003	0,024	0,827	0,012	0,137
	b	0,419	0,000	0,571	0,008	0,000	0,827	0,028	0,144
3	a	0,477	0,009	0,512	0,003	0,008	0,891	0,002	0,099
	b	0,470	0,000	0,523	0,007	0,000	0,860	0,005	0,135
4	a	0,542	0,005	0,440	0,014	0,013	0,824	nd	0,163
	b	0,529	0,000	0,459	0,012	0,000	0,759	0,035	0,206
5	a	0,469	nd	0,531	nd	0,007	0,938	0,002	0,053
	b	0,459	0,000	0,537	0,004	0,000	0,926	0,019	0,005
6	a	0,573	nd	0,420	0,006	0,021	0,816	0,005	0,158
	b	0,564	0,000	0,426	0,010	0,000	0,797	0,030	0,173
7	a	0,590	nd	0,405	0,005	0,008	0,888	0,002	0,102
	b	0,572	0,000	0,422	0,006	0,000	0,866	0,023	0,111
8	a	0,650	0,011	0,331	0,008	0,009	0,809	0,001	0,181
	b	0,639	0,000	0,351	0,001	0,000	0,798	0,028	0,174
9	a	0,607	nd	0,391	0,002	0,028	0,919	nd	0,051
	b	0,596	0,000	0,401	0,004	0,000	0,927	0,018	0,005
10	a	0,667	nd	0,329	0,004	0,019	0,876	0,002	0,102
	b	0,652	0,000	0,342	0,006	0,000	0,866	0,021	0,113
11	a	0,701	0,008	0,277	0,014	0,073	0,878	0,005	0,004
	b	0,699	0,000	0,298	0,003	0,000	0,929	0,015	0,005

a – Dados experimentais obtidos por Tizvar et al. (2008), b – Dados predito por NRTL utilizando o simulador HYSYS, neste trabalho.

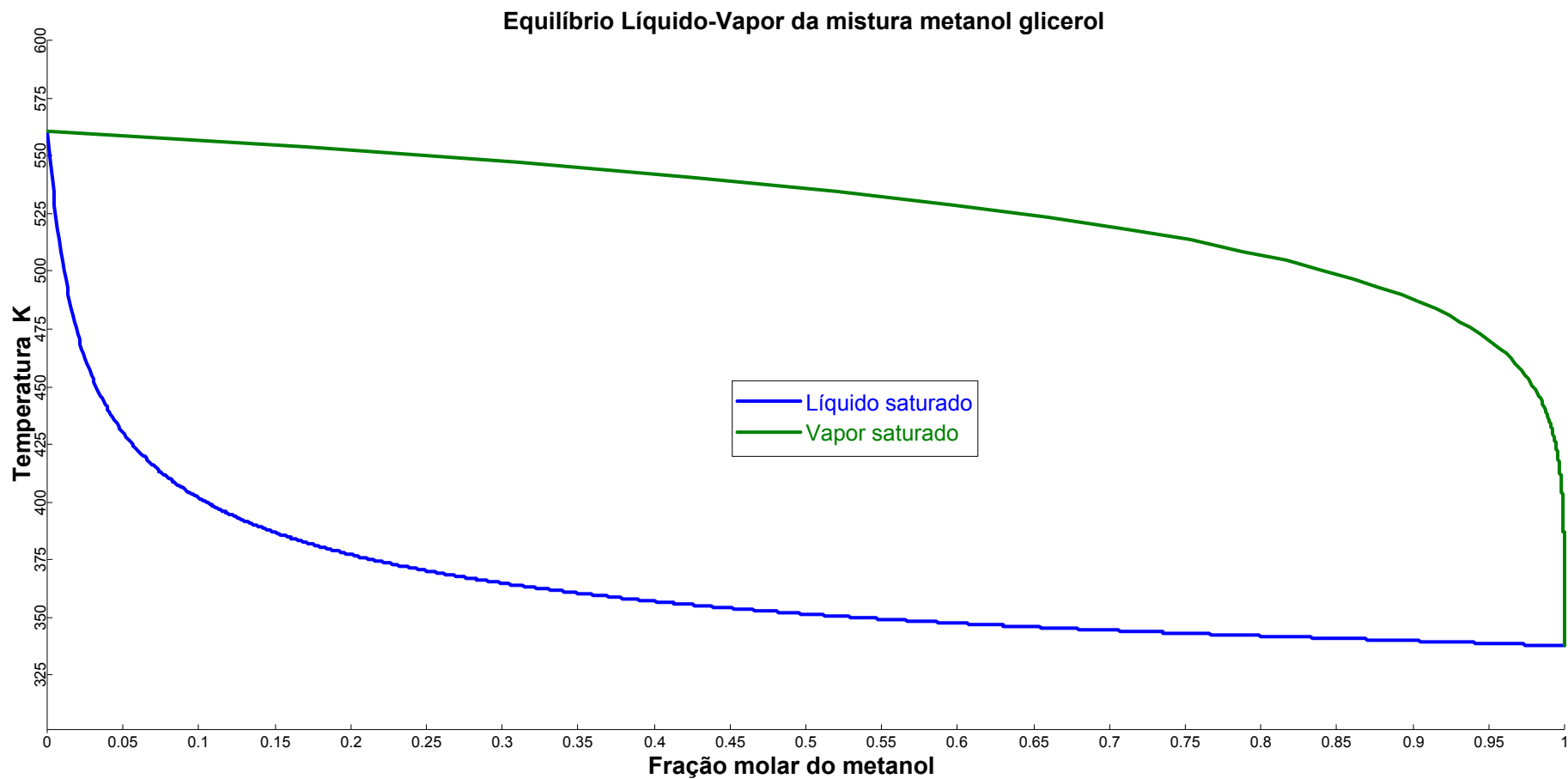


Figura 3.3 – Equilíbrio líquido-vapor para a mistura metanol glicerol a 1 atm obtido através do modelo UNIQUAC (fase líquida) e pela equação Soave-Redlich-Kwong (fase vapor).

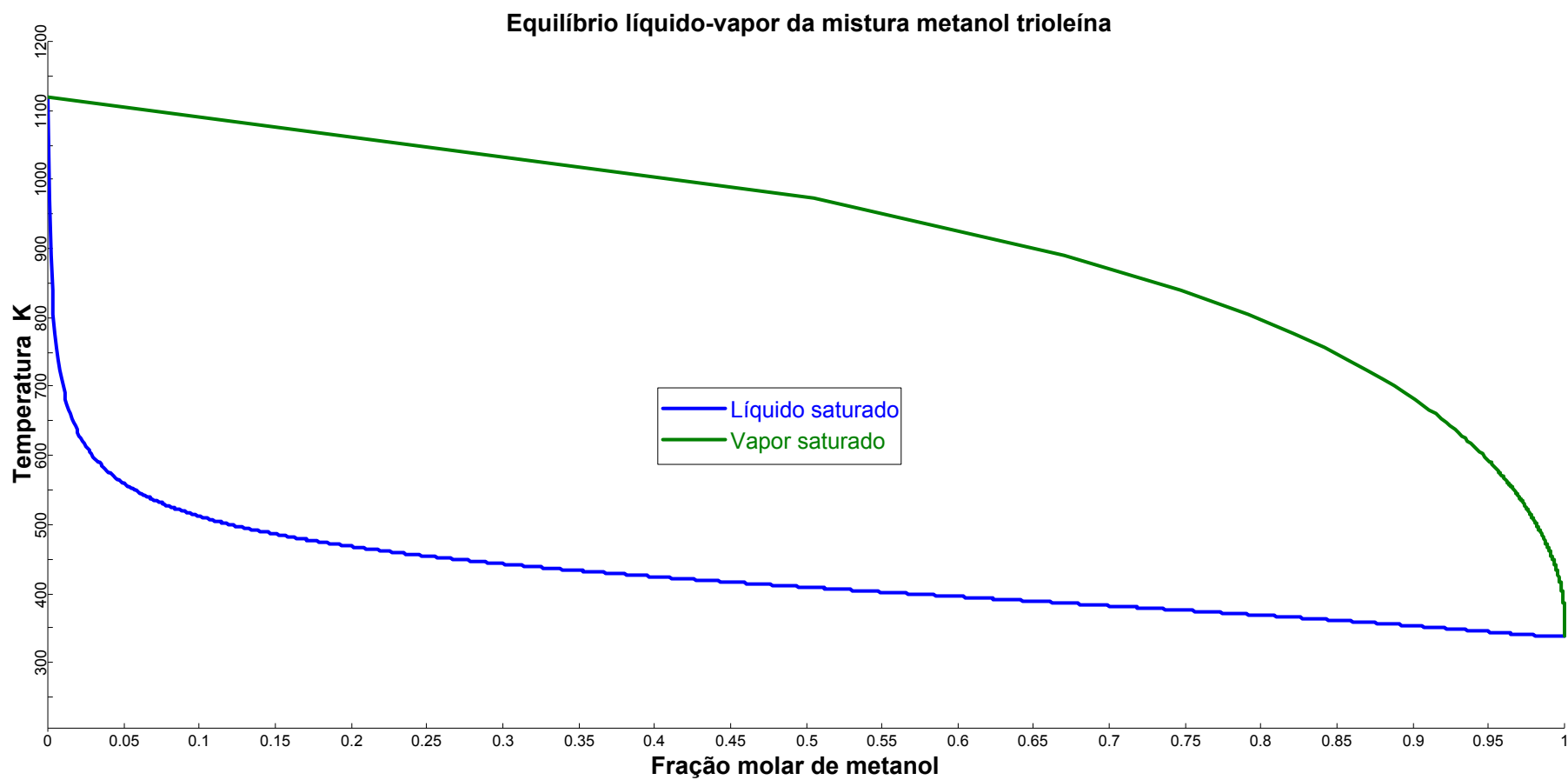


Figura 3.4 – Equilíbrio líquido-vapor para a mistura metanol –trioleína a 1 atm obtido através do modelo UNIQUAC (fase líquida) e pela equação Soave-Redlich-Kwong (fase vapor).

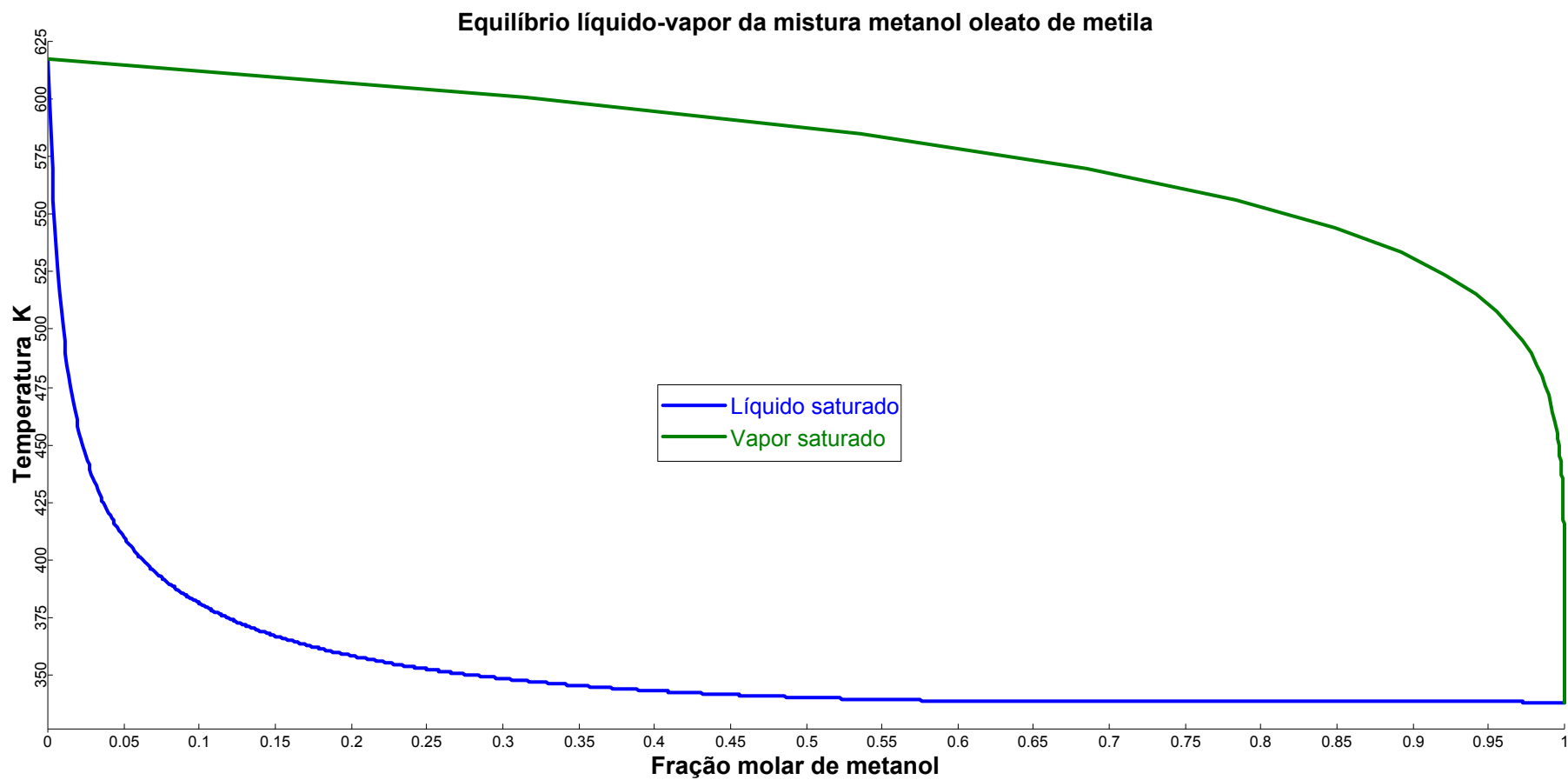


Figura 3.5 – Equilíbrio líquido-vapor para a mistura metanol-oleato de metila a 1 atm obtido através do modelo UNIQUAC (fase líquida) e pela equação Soave-Redlich-Kwong (fase vapor).

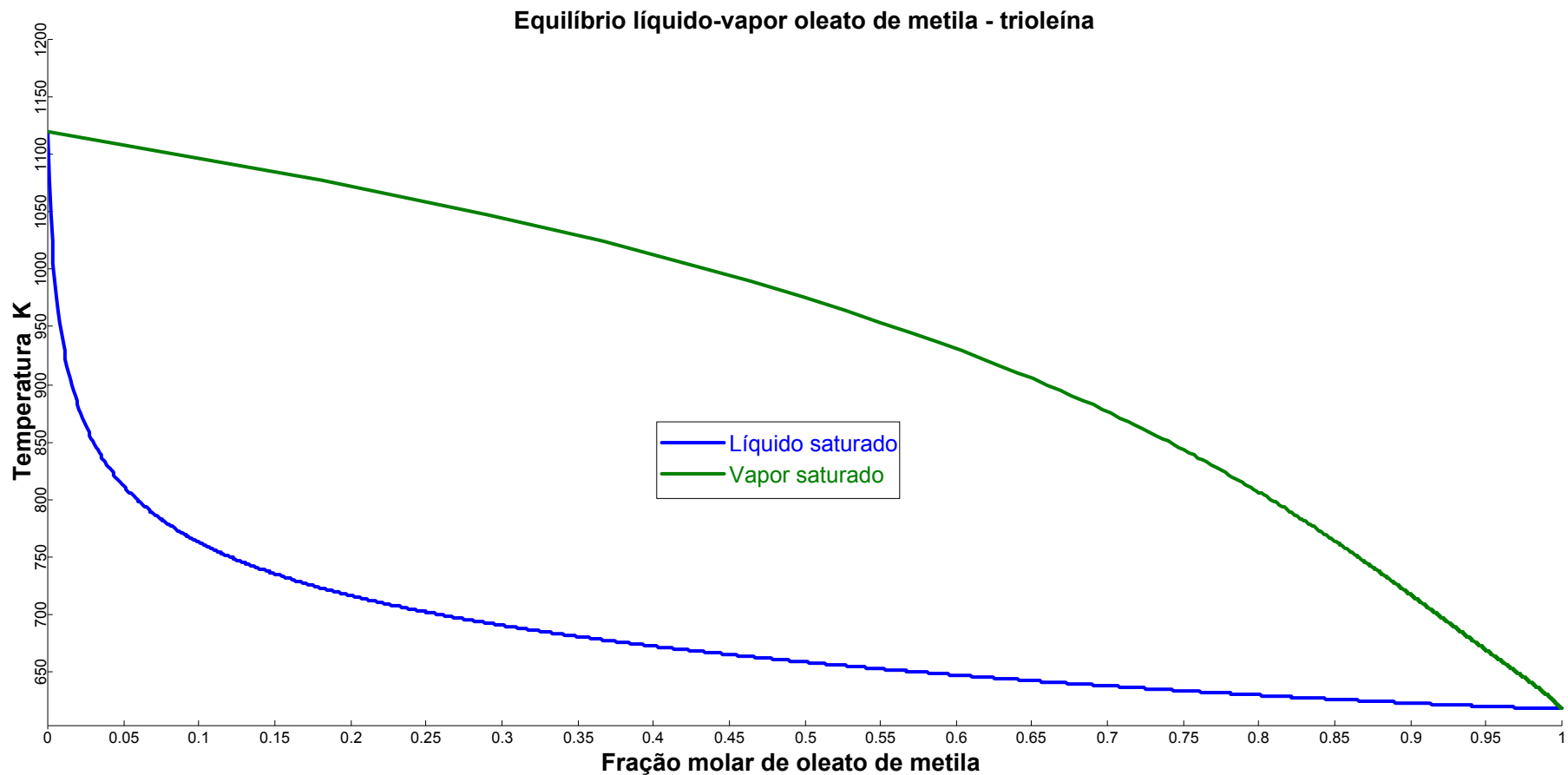


Figura 3.6 – Equilíbrio líquido-vapor para a mistura oleato de metila-trioleína a pressão de 1 atm obtido através do modelo UNIQUAC (fase líquida) e pela equação Soave-Redlich-Kwong (fase vapor).

As Figuras 3.3 a 3.6 mostram o comportamento do equilíbrio líquido-vapor dos seguintes binários: metanol e glicerol, metanol e trioleína, metanol e oleato de metila, oleato de metila e trioleína. Para a representação da fase vapor dessas figuras, foi utilizada a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) que, segundo Seader e Henley (2005), tem sido muito empregada para representar a fase vapor de compostos orgânicos polares, embora não tendo sido desenvolvida originalmente para esses compostos.

Em nenhum dos equilíbrios líquido-vapor representados nas curvas das Figuras 3.3 a 3.6 houve a formação de azeótropos, indicando a possibilidade de separar cada um deles (metanol do glicerol, oleato de metila e trioleína; oleato de metila da trioleína) por destilação. Essa análise é importante porque é necessário separar o metanol que não reagiu do glicerol, óleo vegetal (triglicerídeos) e biodiesel; separar o biodiesel formado do óleo vegetal não reagido. Todas essas separações têm o objetivo de fazer com que o biodiesel atenda à pureza determinada pela ANP (2008) e minimizar os reagentes utilizados (a recuperação do metanol). A norma nº7 de 2008 da ANP (2008) publicada em março de 2008 especifica a concentração máxima de etanol e metanol, mono, di e triglicerídeos, glicerol e água, dentre outros compostos e, segundo essa norma, a pureza mínima do biodiesel, ou seja, a quantidade de ésteres etílicos e/ou metílicos deve ser de 96,5% em massa, para poder ser adicionado ao diesel.

Outro aspecto importante é a temperatura de destilação que não deverá ser superior às temperaturas de decomposição/degradação do biodiesel e do óleo vegetal. A temperatura de degradação do biodiesel adotada no presente trabalho foi 250°C o mesmo valor considerado por (West et al., 2008) e que está de acordo com Lima et al. (2007). A temperatura de degradação do óleo vegetal é superior a 250°C e o trabalho de Lima et al. (2007) e Dantas (2006) que trabalharam com óleo de babaçu e milho, respectivamente, indicam que a temperatura de volatilização/decomposição do óleo vegetal trabalhados ser acima de 335 °C.

Em relação ao estudo de fase entre glicerol e ésteres metílicos, percebe-se a partir das Figuras 3.1 e 3.2 e das Tabelas 3.12 e 3.13 que glicerol e oleato de

metila são praticamente insolúveis e, segundo Zhou et al. (2006), os ésteres etílicos apresentam maior solubilidade em glicerol, mas para ambos os álcoois (metanol e etanol), são formadas duas fases: uma rica em glicerol e outra rica em ésteres, sendo que os ésteres são mais solúveis em glicerol que o contrário. Além disso, Zhou et al. (2006) observaram que os ésteres com insaturações favorecem a solubilidade do metanol e etanol na fase éster; nesse caso, o metanol e etanol devem apresentar maior solubilidade nos ésteres alquílicos dos óleos de soja e pinhão manso e menor nos de dendê. Com isso, a separação biodiesel – glicerol deve ser realizada, preferencialmente, por decantação ou centrifugação, devido à miscibilidade parcial entre eles; a retirada do etanol ou metanol das fases biodiesel e glicerol deve ser realizada através do processo de destilação (os gráficos do equilíbrio líquido-vapor do glicerol-metanol e oleato de metila-glicerol sinalizam essa opção), conforme já mencionado acima. O mesmo ocorre para a retirada dos triglicerídeos não reagidos presentes no biodiesel que deve ser feita pelo processo de destilação.

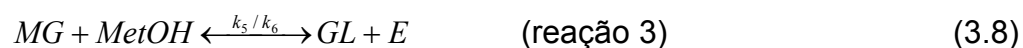
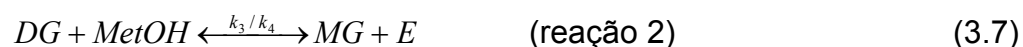
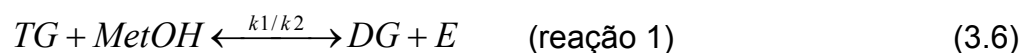
Os parâmetros de interação binária líquido-líquido para os modelos NRTL e UNIQUAC obtidos a partir da regressão dos dados experimentais disponíveis em Andreatta et al. (2008) foram utilizados nas simulações disponíveis no próximo Capítulo para representar as interações do sistema oleato de metila – glicerol e metanol. Para o linoleato de metila, foram utilizados os parâmetros de interação binária entre o oleato de metila e glicerol e oleato de metila e metanol para representar a interação entre o linoleato de metila e glicerol e linoleato de metila e metanol, respectivamente. Isto porque não existem dados experimentais disponíveis para o linoleato e, além disso, a estrutura do linoleato de metila é semelhante ao oleato de metila.

Batista et al. (1999) obtiveram dados experimentais do sistema contendo óleo de canola, ácido oléico e metanol e os parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC. Os resultados ou dados de interação binária destes autores, que foram utilizados neste trabalho, foram: óleo de canola-ácido oléico e óleo de canola-metanol que representaram, respectivamente, óleo de soja (ou pinhão manso) – oleato de metila (ou linoleato de metila) e óleo de soja (ou pinhão manso)-metanol. As

explicações para utilização desses parâmetros de interação binária são: o óleo de canola apresenta composição em ácido graxo semelhante aos óleos de soja e pinhão manso e, além disso, a estrutura do ácido oléico, linoléico e palmítico são semelhantes à do oleato de metila, linoleato de metila e palmitato de metila, respectivamente, como observado por Gonçalves (2004). Para a interação binária entre o óleo de dendê – água e óleo de dendê – palmitato de metila foi utilizado os resultados de Gonçalves e Meireles (2004) que obtiveram para o sistema óleo de dendê, ácido palmítico, etanol e água. O restante dos parâmetros serão estimados pelo método de contribuição de grupos UNIFAC disponível no Simulador de Processos HYSYS.

3.4. Reação

A reação entre triglicerídeos presentes no óleo vegetal ou gordura animal com um álcool, freqüentemente metanol e etanol, para formar ésteres graxos (biodiesel) é denominada reação de transesterificação. Nouredini e Zhu (1997) e Narváez et al. (2007) estudaram a cinética da reação de transesterificação entre o óleo de soja e dendê, respectivamente, com o metanol e propuseram três etapas intermediárias. Na primeira etapa, representada pela equação 3.6, o triglicerídeo (TG) reage com o metanol (MeOH) formando uma molécula de diglicerídeo (DG) e uma molécula de éster metílico (E). Em seguida, na segunda etapa, o diglicerídeo, formado na etapa anterior, reage com o metanol formando o monoglicerídeo (MG) e mais uma molécula de metil éster. Na última etapa, o monoglicerídeo reage com o metanol formando glicerina e mais uma molécula de metil éster. Estas reações são reversíveis, embora muitos modelos desprezem o efeito das reações reversas.



onde,

k_1 = constante cinética da reação direta 1,

k_2 = constante cinética da reação inversa 1,

k_3 = constante cinética da reação direta 2,

k_4 = constante cinética da reação inversa 2,

k_5 = constante cinética da reação direta 3,

k_6 = constante cinética da reação inversa 3.

A taxa de formação e consumo de cada espécie envolvida nas reações acima pode ser descrita em termos de equações diferenciais 3.9 a 3.13, podendo ser resolvidas e utilizadas na modelagem de reatores.

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 C_{TG} C_{MeOH} + k_2 C_{DG} C_E \quad (3.9)$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_1 C_{TG} C_{MeOH} - k_2 C_{DG} C_E - k_3 C_{DG} C_{MeOH} + k_4 C_{MG} C_E \quad (3.10)$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_3 C_{DG} C_{MeOH} - k_4 C_{MG} C_E - k_5 C_{MG} C_{MeOH} + k_6 C_{GL} C_E \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_E}{dt} = & k_1 C_{TG} C_{MeOH} - k_2 C_{DG} C_E + k_3 C_{DG} C_{MeOH} - k_4 C_{GL} C_E \\ & + k_5 C_{MG} C_{MeOH} - k_6 C_{GL} C_E \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\frac{dC_{MeOH}}{dt} = -\frac{dC_E}{dt} \quad (3.13)$$

$$\frac{dC_{GL}}{dt} = k_5 C_{MG} C_{MeOH} - k_6 C_{GL} C_E \quad (3.14)$$

Onde:

$\frac{dC_{TG}}{dt}$, $\frac{dC_{DG}}{dt}$, $\frac{dC_{MG}}{dt}$, $\frac{dC_E}{dt}$, $\frac{dC_{GL}}{dt}$ e $\frac{dC_{MeOH}}{dt}$ representam a variação da concentração molar temporal de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos, éster metílico, glicerol e metanol, respectivamente;

C_{TG} , C_{DG} , C_{MG} , C_E , C_{GL} e C_{MeOH} representam a concentração molar de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos, éster metílico, glicerol e metanol, respectivamente.

Similarmente, Narváez et al. (2007) utilizaram o mesmo modelo para reação de transesterificação acima para o óleo de dendê e metanol utilizando o catalisador básico hidróxido de sódio. Os parâmetros da reação estão na Tabela 3.14.

Tabela 3.14 – Parâmetros da equação de Arrhenius*.

Reação	Óleo de soja (Noureddini e Zhu, 1997)		Óleo de dendê (Narváez et al., 2007)	
	E_a	k_o	E_a	k_o
TG → DG	13.145	$3,44 \cdot 10^7$	13.500	$5,83 \cdot 10^7$
DG → TG	9.932	$5,23 \cdot 10^5$	10.300	$9,41 \cdot 10^5$
DG → MG	19.860	$4,83 \cdot 10^{12}$	17.400	$1,13 \cdot 10^{12}$
MG → DG	14.639	$8,49 \cdot 10^9$	16.200	$1,03 \cdot 10^{10}$
MG → GL	6.421	$5,02 \cdot 10^3$	6.200	$1,80 \cdot 10^3$
GL → MG	9.588	$1,95 \cdot 10^4$	11.900	$1,60 \cdot 10^6$

*Equação de Arrhenius, $k = k_o e^{E_a / RT}$, E_a = energia de ativação e k_o = constante. A unidade de concentração utilizada para o cálculo da velocidade de reação é mol/L.

Os parâmetros das reações de transesterificação com o óleo de soja e dendê com metanol apresentam valores muito próximos. Para as duas reações, algumas observações podem ser realizadas: as reações intermediárias TG → DG e DG → MG apresentam valores da energia de ativação maiores que DG → TG e MG → DG sugerindo que o aumento da temperatura favorece a formação do diglicerídeos e monoglicerídeos. Por outro lado, a energia de ativação da reação

GL $\rightarrow$ MG é maior que MG $\rightarrow$ GL indicando que o aumento de temperatura favorece a formação do glicerol. Para a reação global, TG + 3M $\leftrightarrow$ E + GL, a energia de ativação da reação direta é maior que a reação inversa o que indica que temperaturas elevadas favorecem a formação dos ésteres metílicos. Os autores Nouredini e Zhu (1997) e Narváez et al. (2007) não encontraram temperatura ótima para a reação de transesterificação dos óleos por eles estudada.

A partir das equações anteriores e das constantes de reação presentes na Tabela 3.14, foram resolvidas numericamente as equações diferenciais 3.9 a 3.13 utilizando o método de Runge-Kutta de quarta ordem, onde a variação temporal dos compostos são mostradas na Figura 3.7, considerando a concentração inicial de triglicerídeos igual a 1 mol/L e de metanol igual a 6 mol/L.

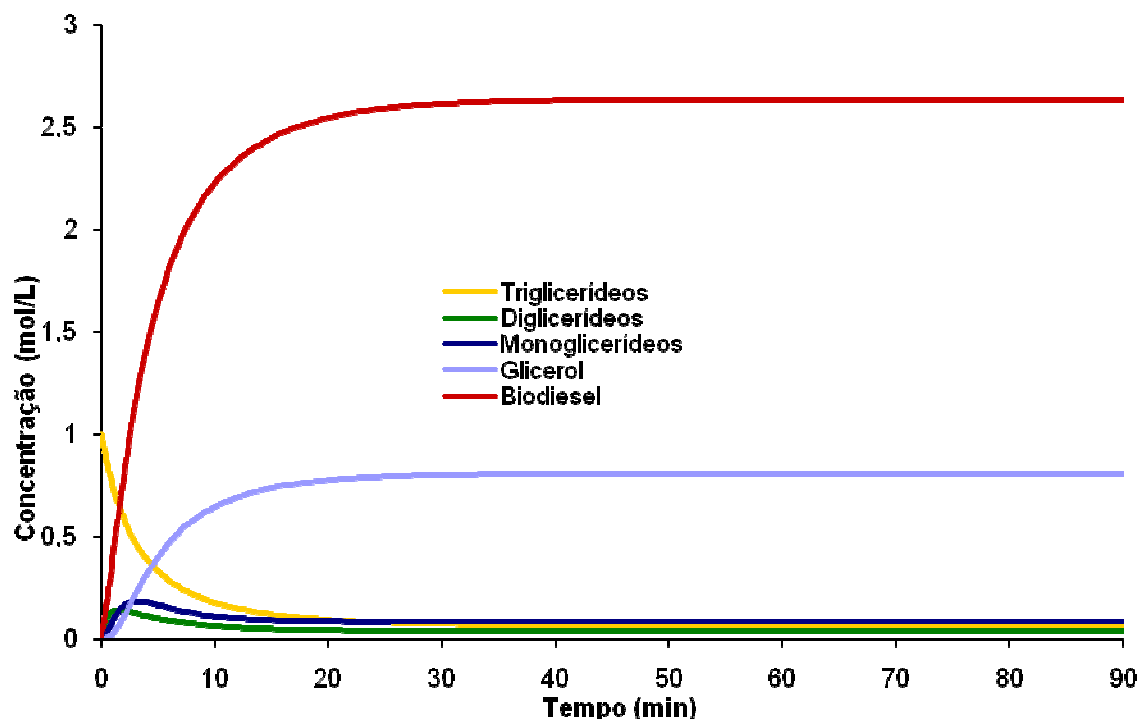


Figura 3.7 – Curvas variação temporal da concentração de reagentes e produtos da reação de transesterificação a partir Nouredini e Zhu (1997).

Segundo Darnoko e Cheyan (2000), a reação de transesterificação com excesso de álcool apresenta uma cinética de segunda ordem em relação ao óleo, ou seja:

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -kC_{TG}^2 \quad (3.16)$$

onde k é a constante de reação.

A partir da equação 3.15, que considera a reação de transesterificação de 2ª ordem em relação à concentração de triglicerídeos, foi obtido o perfil temporal de concentração de triglicerídeo e comparado com o perfil de concentração obtido pelas equações 3.9 – 3.14. A Figura 3.8 representa a comparação destes resultados.

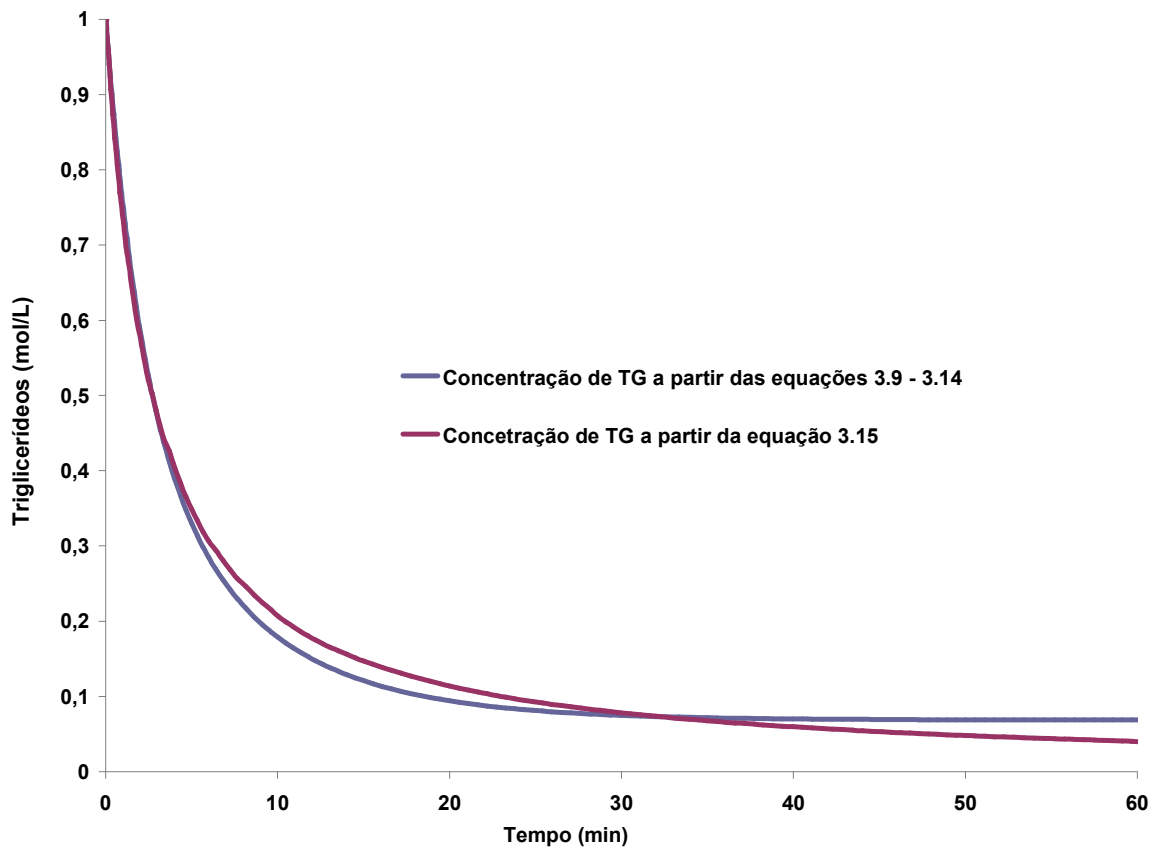


Figura 3.8 – Variação temporal da concentração do óleo de soja a partir das equações diferenciais proposta por Nouredдини e Zhu (1997) e considerando que a cinética de reação é de 2ª ordem em relação ao óleo soja.

Com já mencionado anteriormente, na Figura 3.7 estão representadas os perfis de concentração temporal de triglicerídeos para o óleo de soja a partir da resolução das equações diferenciais 3.9 a 3.14 utilizando o método numérico Runge-Kutta

de 4ª ordem e a partir equação 3.15. O desvio rms (*root mean square*) entre os dois resultados foi de 3,51%. Com isso, a partir da Figura 3.7 e do rms, entre estes dois resultados, percebe-se que é aceitável a consideração da reação ser de 2ª ordem em relação ao óleo soja e dendê.

Para o óleo de pinhão manso, serão utilizados dados obtidos experimentalmente por Tapanes et al. (2008) a partir da modelagem da reação de transesterificação desse óleo utilizando metanol e etanol, separadamente, com catalisador metóxido de sódio. A razão molar entre álcool e óleo foi de 9:1 e a reação ocorre a 45°C. Os autores propuseram que a reação de transesterificação obedeça à seguinte lei:

$$-r_{TG} = k_1 [C_{TG}]^\alpha \quad (3.16)$$

Onde $-r_{TG}$ é a taxa de consumo do óleo de pinhão manso, k_1 a constante de reação, C_{TG} a concentração de óleo e α a ordem da reação. A Tabela 3.15 mostra os parâmetros cinéticos levantados por Tapanes et al. (2008).

Tabela 3.15 – Parâmetros cinéticos da reação de transesterificação do óleo de pinhão manso utilizando metóxido de sódio Tapanes et al. (2008).

parâmetro	metanol	etanol
k(1/min)	2,4364	0,1832
α	2,403	1,266

Os parâmetros da Tabela 3.16 indicam que a formação do biodiesel na reação de transesterificação utilizando metanol é mais rápida que na reação utilizando etanol. A Figura 3.11 abaixo realiza uma comparação para os óleos de pinhão manso, mamona, dendê e soja.

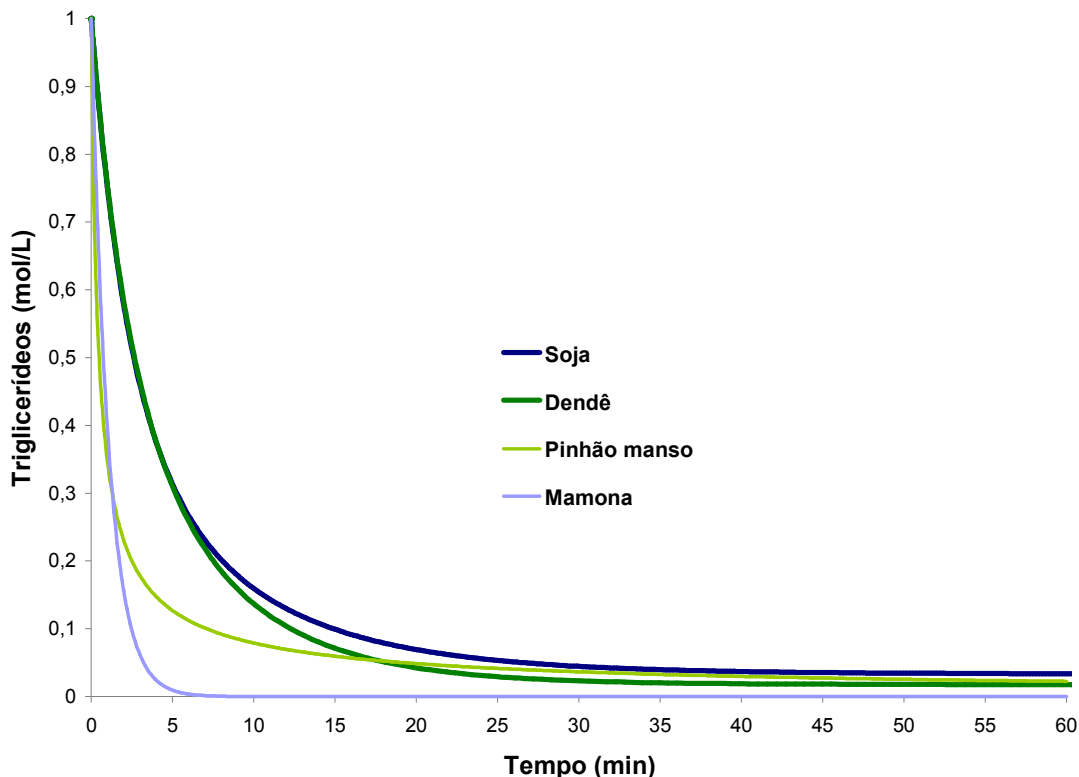


Figura 3.9 – Comparação da reação de transesterificação do óleo de soja ($T=50^{\circ}\text{C}$), óleo de dendê ($T=50^{\circ}\text{C}$) e pinhão manso ($T=45^{\circ}$).

Na Figura 3.9, observa-se que a velocidade de conversão do óleo de mamona é maior que os outros óleos, além de apresentar maior taxa de conversão. Por sua vez, a velocidade de conversão do óleo de pinhão manso é maior que os outros óleos (dendê e soja) e o dendê apresenta velocidade ligeiramente maior que o óleo de soja. Isso indica que as dimensões dos reatores para conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos/etílicos crescem na seguinte ordem: mamona < pinhão manso < dendê < soja.

Para o óleo de mamona, a cinética utilizada foi a desenvolvida por Lima Silva et al. (2008). Segundo os autores, a cinética de transesterificação do óleo de mamona é de primeira ordem em relação à concentração molar da matéria prima. A energia de ativação, E_a , obtida experimentalmente foi de $70.635,74 \text{ J/mol}$ ($16.874,28 \text{ cal/mol}$) sendo a constante k_0 , da equação de Arrhenius igual a $1,06 \cdot 10^{10} (\text{s}^{-1})$.

3.4 Conclusão

O presente capítulo relacionou, inicialmente, as principais propriedades requeridas para o biodiesel com as estruturas dos principais ácidos graxos, assim como de alguns óleos vegetais. Dentre essas propriedades, estão a estabilidade à oxidação, lubricidade, número de cetano, ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio, todas sendo relacionadas à estrutura dos ácidos graxos.

Em seguida, foram analisados alguns trabalhos que realizaram trabalhos sobre estabilidade térmica de óleos vegetais e biodiesel com o objetivo de analisar as temperaturas de decomposição térmica e as referentes à volatilização dos compostos presentes na mistura. A análise desses trabalhos permitiu fazer estimativas sobre o ponto de ebulição para alguns óleos vegetais ou triglicerídeos, parâmetro importante na decisão sobre a escolha do processo de separação a ser utilizado na simulação.

Foram realizados ajustes dos parâmetros dos modelos NRLT e UNIQUAC para o equilíbrio de fases líquido-líquido, utilizando os dados experimentais presentes em alguns trabalhos como Andreatta et al. (2008), Negi et al. (2006) e Zhou et al. (2006), onde os resultados dos parâmetros regredidos para os dados experimentais de Negi et al. (2006) não foram satisfatórios. Entre os dados experimentais de Andreatta et al. (2008) e Zhou et al. (2006), os primeiros apresentaram menores desvios rms (*root mean square*) entre as composições experimentais e calculadas pelo ajuste dos parâmetros do modelo NRLT e UNIQUAC. Com isso, os parâmetros de interação binária obtidos a partir da regressão dos dados de Andreatta et al. (2008) foram utilizados nas simulações realizadas por este trabalho. Além disso, foi testada a predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema oleato de metila-glicerol-metanol-hexano comparando com os dados experimentais de Tizvar et al. (2008) utilizando os modelos NRLT e UNIQUAC, disponíveis no Simulador HYSYS®, os quais apresentaram excelentes resultados demonstrando capacidade preditiva desses modelos para os binários desse sistema. Finalizando a análise do equilíbrio de

fases, foram realizados gráficos TXY (temperatura, fração molar na fase líquida e fração molar na fase vapor, respectivamente) para os binários presentes na mistura pós-reacional.

A partir dos dados e das análises para os equilíbrios de fases, algumas conclusões podem ser feitas: a separação biodiesel – glicerol deve ser realizada, preferencialmente, por decantação ou centrifugação, devido à insolubilidade de um pelo outro; a retirada do etanol ou metanol das fases biodiesel e glicerol deve ser realizada através da destilação (os gráficos do equilíbrio líquido-vapor do glicerol-metanol e oleato de metila-glicerol sinalizam essa opção). O mesmo ocorre para a retirada dos triglicerídeos não reagidos presentes no biodiesel que deve ocorrer pela utilização de destilação *flash*.

Em relação à cinética de reação, foram obtidos, a partir de outros autores, dados experimentais das cinéticas da reação de transesterificação para todos os óleos para os quais serão realizadas simulações no próximo capítulo. A partir da Figura 3.11, conclui-se que a reação de transesterificação utilizando o óleo de pinhão manso é mais rápida que o óleo de dendê, que por sua vez é mais rápida que o óleo de soja. Além disso, a temperatura de reação para o pinhão manso foi de 45°C para uma maior velocidade e conversão de triglicerídeos em biodiesel que os óleos de soja e de dendê. Entre todos os óleos, a reação de transesterificação utilizando o óleo de mamona foi o que apresentou taxa de conversão mais rápida.

CAPÍTULO 4 – SIMULAÇÃO DAS PLANTAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

4.1. Introdução

A análise de um processo químico nas mais diversas formas envolve a representação matemática dos fenômenos físicos e químicos que constituem o processo real. Neste sentido, os simuladores comerciais constituem-se em importante ferramenta para o engenheiro químico de processo e de projeto. Atualmente, com a alta capacidade de cálculo, interface gráfica, extenso banco de dados e relativamente baixo custo, os programas de simulação são amplamente difundidos para análise, projeto, otimização, controle e treinamento de operadores nos processos/plantas químicas. Possibilitam, na verdade, a construção de Plantas Virtuais.

O simulador de processos utilizado neste trabalho foi o HYSYS®. Este programa de simulação é utilizado em muitas empresas brasileiras/estrangeiras e universidades tanto para a atividade de análise quanto para a de projeto. Dentre as suas características, podem-se destacar:

- ✓ Ambiente Windows;
- ✓ Serviço DDE (*dynamic data exchange*) para transferência dinâmica de dados entre programas, por exemplo MATLAB;
- ✓ Operação modular;
- ✓ Algoritmo de solução não seqüencial.

Nesse capítulo, foram realizadas simulações nas plantas de produção de biodiesel a partir dos óleos de soja, dendê, pinhão manso e mamona, utilizando os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC para o cálculo do equilíbrio de fases líquido-vapor e líquido-líquido.

4.2. Simulação

4.2.1 Etapa da construção do modelo estacionário

Os seguintes aspectos devem ser verificados quando da elaboração do modelo estacionário a ser estudado:

- ✓ Definição dos compostos presentes no processo;
- ✓ Obtenção das propriedades termodinâmicas e dados de equilíbrio de fases e utilização/construção de modelos preditivos na ausência de dados experimentais disponíveis;
- ✓ Levantamento dos dados cinéticos das reações envolvidas nos processos estudados;
- ✓ Definição das operações unitárias envolvidas no processo;
- ✓ Especificação das variáveis de processo;
- ✓ Definição dos estudos da simulação estática.

A definição dos compostos e a obtenção e a estimativa das propriedades termodinâmicas e modelos de equilíbrio de fases para os compostos presentes no processo foram descritos no Capítulo anterior. Os modelos de coeficiente de atividade utilizados foram o NRTL e o UNIQUAC, que foram analisados e para os quais foram obtidos alguns parâmetros de interação binária a partir de trabalhos de outros autores (Andreatta et al. 2008; Gonçalves e Meireles, 2004; Batista et al. 1999). Para a fase vapor, será utilizada a equação Soave-Redlich-Kwong, conforme já definido e discutido no capítulo anterior.

Para a cinética do óleo de soja foram utilizados os parâmetros obtidos por Nouredini e Zhu (1997) que trabalharam com a transesterificação do óleo de soja e metanol. Para o óleo de dendê foram utilizados os resultados obtidos por (Narváez et al., 2007) que trabalharam com a reação do óleo de dendê e metanol e obtiveram os parâmetros cinéticos, assim como Nouredini e Zhu (1997) para o óleo de soja. Para o pinhão manso, foi utilizado na simulação o trabalho de Tapanes et al. (2008) que obtiveram os parâmetros cinéticos da transesterificação

do óleo de pinhão manso e metanol. Para o óleo de mamona, os resultados da cinética da transesterificação do óleo de mamona e etanol obtidos por Lima Silva et al.(2008) foram utilizados neste trabalho.

De modo a tornar o modelo do sistema unívoco em termos de condições operacionais, devem ser especificados os graus de liberdade do sistema. Na especificar a corrente de alimentação do primeiro reator, por exemplo, definiu-se a vazão, temperatura, pressão e composição.

Para os trocadores de calor, definidas as condições da corrente de entrada (pressão, temperatura, vazão e composição), definem-se as condições da corrente de saída, especificando a pressão e temperatura. Com isso, o simulador calcula a potência e o calor necessário para esses equipamentos. No caso da torre de lavagem, empregada para retirar o catalisador e parte do glicerol, foram definidas vazão, temperatura e pressão da água, sendo que a corrente contendo o biodiesel, glicerol, metanol e catalisador já estavam especificados na composição e vazão mássica (ou molar) sendo que a pressão e temperatura dessa corrente podem ser modificadas através da passagem desta por um trocador de calor e/ou válvula antes de entrar na torre de lavagem.

No caso da coluna de destilação, definidas as condições de entrada da corrente de alimentação, números de pratos e posição de alimentação, restam dois graus de liberdade e devem ser especificadas duas variáveis (no caso de uma coluna com uma entrada e duas saídas). Nos processos em estudo, foram especificadas as razões de refluxo e a taxa molar de destilado, além do número de pratos e posição de alimentação. Para os decantadores, que foram utilizados na separação da fase biodiesel da fase glicerol, foi suficiente especificar as correntes de entrada (composição, temperatura, pressão e vazão) e temperatura de processo.

Após a especificação das variáveis, é necessário determinar a região de operação dos equipamentos utilizados na simulação tais como os reatores, coluna de destilação e decantadores, ou seja, quais são os valores que elas devem assumir de maneira que seja alcançado um biodiesel com qualidade definida pela Resolução nº7 de 2008 da ANP (2008), além de minimizar o consumo de energia,

matérias-primas e outros insumos. Toda essa análise foi feita para a simulação em estado estacionário. Para o processo em estudo, sabendo-se que a conversão aumenta com a temperatura, foi escolhida a temperatura para a transesterificação do óleo de soja e dendê em torno de 65°C que é próxima à temperatura de mudança de fase do metanol à pressão atmosférica. Para o óleo de pinhão manso, a reação ocorreu na temperatura de 45°C, pois o único dado cinético para este óleo era o de Tapanes et al. (2008) que trabalhou nesta temperatura com conversão próxima a 100%. Para o óleo de mamona, a reação ocorreu na temperatura próxima à temperatura de ebulição do etanol.

4.2.2 Especificação das variáveis de processo

A qualidade dos produtos, sob aspectos operacionais, é dependente das variáveis:

- ✓ Vazão de óleo e etanol e concentração do catalisador;
- ✓ Temperatura de reação do processo e, em consequência, da pressão;
- ✓ Composição do óleo;
- ✓ Pressão da coluna de destilação;
- ✓ Temperatura de refluxo da coluna de destilação;
- ✓ Vazão e razão de refluxo da coluna de destilação;
- ✓ Carga térmica do refeedor e condensador da coluna de destilação;
- ✓ Vazão de água para o processo de retirada do catalisador.

4.2.3 Vazão de óleo e álcool e volume do(s) reator(s)

A vazão, apesar de poder ser modificada, foi mantida em um valor constante, o que definiu a capacidade do reator. O volume do reator, além da vazão de entrada, foi definido em função da especificação ao biodiesel e da quantidade máxima de triglicerídeos no biodiesel conforme resolução nº 7 de 19 de março de 2008 da ANP (2008) que estabelece a concentração mínima de ésteres metílicos ou etílicos dentre outras especificações e na norma européia que estabelece a concentração máxima de triglicerídeos no biodiesel. A norma brasileira não estabelece a concentração máxima de triglicerídeos no biodiesel. A vazão de óleo

vegetal foi de 1000 kg/h utilizando uma relação molar álcool/óleo de 6:1 (metanol:óleo de soja ou dendê), 9:1 (metanol:óleo de pinhão manso) e 12:1 (etanol:óleo de mamona). Nesse caso, a vazão mássica de metanol no reator para as reações com os óleos de soja, dendê e pinhão manso foram, respectivamente, 220,90 kg/h, 227,28 kg/h e 331,84 kg/h. Para a reação com óleo de mamona, a razão de etanol foi de 592,25 kg/h na corrente que alimentava o reator. Para essa situação, foram utilizados dois reatores de 5m³ e um reator de 1m³ para as reações com óleo de soja e dendê; para a reação com óleo de pinhão manso foi utilizado um reator de 5m³ e para a reação do óleo de mamona foi utilizado um reator com volume de 1m³. A definição dos volumes esteve diretamente relacionada com a cinética da reação e, conforme já mencionado anteriormente, foram utilizados dados experimentais obtidos por outros autores. A concentração de catalisador utilizada foi de 2% em relação à vazão mássica do óleo vegetal.

4.2.4 Composição da matéria prima

A composição da matéria prima interfere na qualidade do produto. A quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo consome o catalisador básico e reduz o rendimento da reação e a quantidade de água presente no óleo ou no álcool também reduz o rendimento da reação. Para este trabalho, foram considerados ausentes os ácidos graxos livres e água no óleo e no álcool, respectivamente, conforme os trabalhos mencionados acima que trabalharam com a obtenção da cinética e dos parâmetros cinéticos com essas considerações. Além disso, a reação entre hidróxido de sódio e álcool produz água e uma alternativa seria utilizar metóxido ou etóxido de sódio, o que eliminaria a formação de água. No entanto, segundo Lima Silva (2008), que realizou experimentos com essas duas alternativas, não há variação de rendimento em ésteres quando se utiliza etóxido de sódio no lugar de hidróxido de sódio. Com isso, neste trabalho, também foi desprezada a formação de água durante a reação entre o álcool e o hidróxido de sódio.

Para os óleos de soja, dendê e pinhão manso foram considerados presentes os triglicerídeos tripalmitina, trioleína e trilinoleína com composições definidas no

capítulo anterior. No caso do óleo de mamona, foi considerado apenas o triricinoléico.

4.2.5 Temperatura de reação

O rendimento da reação de transesterificação aumenta com a temperatura de reação até o limite máximo de conversão. No entanto, para o processo em estudo, a temperatura de reação foi limitada em 66°C para as reações com óleo de soja e dendê; 45°C para o óleo de pinhão manso e 75°C para o óleo de mamona. A pressão de trabalho foi de 1 atm.

4.2.6 Temperatura e pressão da coluna de destilação

No presente trabalho, a destilação foi utilizada para separar os triglicerídeos não reagidos do biodiesel sendo que a temperatura não podia ser superior à temperatura de degradação do biodiesel, nas correntes em que estava presente. No presente trabalho, foi adotado o valor de 250°C para temperatura de degradação do biodiesel, conforme já discutido no capítulo anterior. Com isso, nas torres de destilação, a pressão foi mantida abaixo de 1 atm para garantir que a temperatura de degradação não fosse alcançada.

Já as colunas de destilação *flash* foram utilizadas para recuperação do metanol e etanol (na simulação com o óleo de mamona) e a temperatura definida, nesse processo, foi a mínima possível para se obter a maior recuperação do álcool, sendo limitada em 160°C para evitar a temperatura de degradação térmica do glicerol. A pressão de operação nessas colunas de destilação *flash* para recuperação do metanol e etanol foi mantida em 1 atm.

Para as colunas de destilação *flash* que tem o objetivo de retirar água do biodiesel após o processo de lavagem que utilizou água, a pressão e temperatura foram combinadas de maneira que maximizassem sua retirada para alcançar a concentração de água no biodiesel de acordo com a especificação da ANP (2008). Além disso, a pressão foi mantida abaixo de 1 atm para evitar a temperatura de degradação do biodiesel.

4.2.7 Vazão de topo e razão de refluxo.

Na corrente de topo foram retirados os compostos mais leves. No presente trabalho, a coluna de destilação foi empregada para separar o biodiesel dos triglicerídeos não reagidos. Nesse caso, o composto mais leve são os ésteres metílicos presente no biodiesel. Além disso, a razão de refluxo está relacionada com a pureza do produto de topo, ou seja, quanto maior a razão de refluxo, maior é a qualidade do produto de topo. Nas colunas de destilação foram especificadas a vazão de topo e a razão de refluxo, conforme já mencionado anteriormente e o valor especificado foi realizado de acordo com um estudo disponível nas Tabelas 4.1 e 4.2, onde foram verificados alguns valores da razão de refluxo e seu efeito na carga térmica do condensador e refeedor, assim como na concentração de triglicerídeos no biodiesel.

4.2.8 Carga térmica do refeedor.

A carga térmica do refeedor, ou vazão do fluido de aquecimento do mesmo, contribui indiretamente para a recuperação do biodiesel. Por agir diretamente no L/V (relação entre vazão de líquido e vazão de vapor) da região de esgotamento, é variável importante para manter o produto de fundo com reduzida concentração biodiesel. Essa será definida de acordo com o seguinte critério: seu valor foi o mínimo possível para que o biodiesel apresente a concentração de triglicerídeos de acordo com a resolução da ANP (2008).

4.2.9 Determinação do número de pratos da coluna de destilação.

O número de pratos na coluna de destilação foi definido a partir da limitação da quantidade de triglicerídeos no biodiesel, que no presente trabalho foi considerado 0,25% em massa na corrente de biodiesel. Para essa limitação, foram realizadas variações na quantidade de pratos, assim na razão de refluxo e posição de alimentação, verificando a qualidade do biodiesel na corrente final. Com isso, a quantidade de pratos assim como a razão de refluxo e posição de alimentação definida para cada simulação estudada neste capítulo foram resultados dessa investigação, sendo que os critérios para definição dessas variáveis são apresentar o menor valor para que a concentração de triglicerídeos tenha o

máximo de 0,20% em massa na corrente de biodiesel, considerando as cargas térmicas do condensador e refeedor que deverão ser as mínimas possíveis para as condições avaliadas. Somente na simulação que utilizou óleo de pinhão manso foi utilizada coluna de destilação.

4.3 Simulação da planta de produção de biodiesel a partir de óleo de soja.

A planta proposta para realizar a simulação do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de soja é apresentada na Figura 4.1. Em resumo, a planta proposta para ser simulada no HYSYS® consiste de: dois reatores de 5m³ e um de 1m³; duas torres *flash* para recuperar o metanol em excesso e a outra para retirar água presente na corrente de biodiesel; um decantador para separar a fase biodiesel da fase glicerol; uma torre para lavagem do biodiesel com o objetivo de retirar o catalisador, mas que também funciona na redução da concentração de metanol e glicerol, caso esteja presente na fase biodiesel.

4.3.1 Transesterificação

Inicialmente, metanol de reciclo (corrente 118) é misturado ao metanol fresco (corrente 102) e ao catalisador (corrente 101) através dos misturadores MIX-101 e MIX-102, formando a corrente 104 (metanol e catalisador). Em seguida, essa corrente (104) é misturada à corrente 100 (óleo vegetal) originando a mistura reacional (corrente 105) que segue aproveitando parte do calor disponibilizado pelas correntes 119 e 115. A mistura reacional (corrente 107) está pré aquecida, mas necessita de calor adicional, que é disponibilizado pelo trocador de calor E-102, para alcançar a temperatura da reação. Após passar pelo trocador de calor E-100, a mistura reacional, agora corrente 108, é direcionada para os reatores: CSTR-100, CSTR-101, CSTR-102. Nos reatores, a reação alcança uma conversão de quase 100% em ésteres metílicos. Em seguida, a corrente que sai do último reator (corrente 114) segue para torre *flash* SEP-1, onde metanol é recuperado. As saídas dos reatores representadas pelas correntes 109, 111 e 113 são utilizadas para retirada de vapor de metanol ou para segurança do sistema caso a pressão aumente.

4.3.2 Recuperação do metanol

Após a etapa de reação, a corrente 114 sai do último reator do processo e segue para o *flash* SEP-1 onde metanol é recuperado. A temperatura do *flash* é mantida a 140°C, quando o modelo utilizado para fase líquida é o NRTL, porque essa é a temperatura que possibilita a maior recuperação do metanol sem ter uma volatilização significativa de outros componentes, principalmente dos ésteres metílicos. A presença de ésteres metílicos na mistura reacional pode deslocar o equilíbrio da reação de transesterificação e reduzir a conversão de triglicerídeos em biodiesel. A recuperação do metanol é de 82% da quantidade do álcool que entra nesse *flash*.

Para o modelo UNIQUAC, a temperatura de operação encontrada para a coluna de destilação *flash* é de 150°C sendo a recuperação alcançada para o metanol em 62%. A fase vapor e líquida do *flash* saem através das correntes 115 e 119. A corrente 115 (metano) é reciclada e a corrente 119 (biodiesel e glicerol) segue para o decantador.

4.3.3 Separação da fase glicerol da fase biodiesel.

Antes de entrar no decantador D-100, a corrente 119 disponibiliza calor para a mistura reacional. No decantador é realizada a separação das fases biodiesel e glicerol. A fase biodiesel sai através da corrente 122 e glicerol pela corrente 123 e a temperatura de operação do decantador é mantida em 60°C.

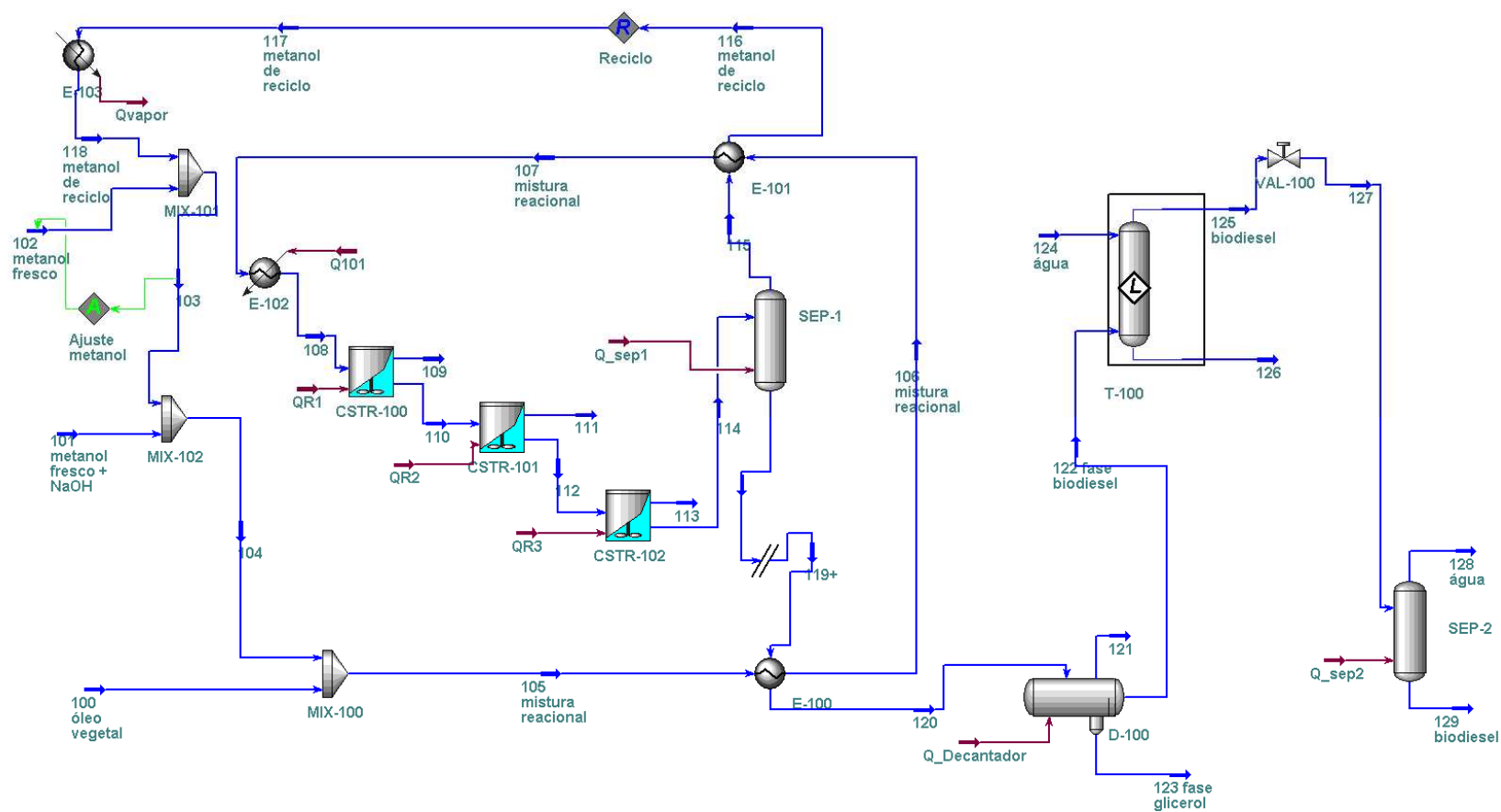


Figura 4.1 - Representação da planta proposta para produção de biodiesel a partir do óleo de soja.

4.3.4 Retirada do catalisador do biodiesel.

A fase biodiesel contém metanol, glicerol, hidróxido de sódio, óleo vegetal e precisam ser retirados para que o biodiesel atenda à resolução nº 7/2008 da ANP (2008). Com isso, o catalisador é retirado através da torre de lavagem. Nesta torre de lavagem, água entra pelo topo através da corrente 124 e a fase biodiesel pelo fundo da coluna. Biodiesel sem catalisador sai através da corrente 125 e água com catalisador e pequena quantidade de glicerol sai através da corrente 126. A corrente de água é mantida em 1000 kg/h, nos dois modelos de atividade utilizados (NRTL e UNIQUAC).

4.3.5 Especificação do biodiesel.

A purificação do biodiesel é finalizada através da torre *flash* (SEP-2). Para os dois modelos utilizados, a pressão da coluna *flash* é especificada no valor de 0,4 atm. A pressão é especificada nesse valor reduzido para promover a separação numa temperatura que evite a degradação do biodiesel. O biodiesel sai através da corrente 128. A concentração mássica do biodiesel é de 99,87 (NRTL) e 99,85% (UNIQUAC). Nas Tabelas 4.1 e 4.2 estão as propriedades das principais correntes para os modelos NRTL e UNIQUAC utilizados, respectivamente.

Tabela 4.1 - Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir de óleo soja de modelo NRTL

	Corrente							
	105	106	108	114	115	116	119	120
T(°C)	31,3	50,0	65,0	66,0	140,0	70,0	140,0	122,5
P (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1
Vazão mássica (kg/h)	1201,0	1201,0	1201,0	1201,0	57,71	57,70	1143,0	1143,0
Vazão molar (kmol/h)	7,269	7,269	7,269	7,269	1,787	1,787	5,483	5,483
Fração mássica								
Triglicerídeos	0,8329	0,8329	0,8329	0,0010	0,0001	0,0001	0,0010	0,0010
Metanol	0,1499	0,1499	0,1499	0,0580	0,9891	0,9891	0,0110	0,0110
NaOH	0,0167	0,0167	0,0167	0,0167	0,0000	0,0000	0,0175	0,0175
Palmitato de metila	0,0001	0,0001	0,0001	0,1135	0,0018	0,0018	0,1191	0,1191
Oleato de metila	0,0001	0,0001	0,0001	0,2185	0,0011	0,0011	0,2295	0,2295
Linoleato de metila	0,0000	0,0000	0,0000	0,5039	0,0004	0,0004	0,5294	0,5294
Água	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0004	0,0004	0,0004	0,0884	0,0074	0,0074	0,0925	0,0925

Continuação Tabela 4.1.

	Correntes						
	122	123	124	125	126	128	129
T(°C)	60,0	60,0	30,0	30,3	48,6	140,0	140,0
P (atm)	1	1	1	0,40	0,40	0,40	0,40
Vazão mássica (kg/h)	1028,0	115,3	1000,0	1297,0	730,3	16,33	3,462
Vazão molar (kmol/h)	4,066	1,416	55,51	19,79	39,78	298,7	998,6
Fração mássica							
Triglicerídeos	0,0011	0,0000	0,0000	0,0008	0,0002	0,0005	0,0009
Metanol	0,0066	0,0502	0,0000	0,0000	0,0092	0,0000	0,0000
NaOH	0,0156	0,0344	0,0000	0,0000	0,0211	0,0000	0,0000
Palmitato de metila	0,1325	0,0003	0,0000	0,1047	0,0014	0,0082	0,1335
Oleato de metila	0,2552	0,0005	0,0000	0,2022	0,0000	0,0052	0,2611
Linoleato de metila	0,5876	0,0100	0,0000	0,4654	0,0000	0,0019	0,6041
Água	0,0000	0,0000	1,0000	0,2270	0,9662	0,9842	0,0005
Glicerol	0,0014	0,9046	0,0000	0,0000	0,0019	0,0000	0,0000

Tabela 4.2 - Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir de óleo soja de modelo UNQUAC

	Corrente							
	105	106	108	114	115	116	119	120
T(°C)	31,7	60,0	65,0	66,0	150,0	70,0	150,0	123,0
P (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1
Vazão mássica (kg/h)	1247,0	1247,0	1247,0	1247,0	81,96	81,96	1165,0	1073,0
Vazão molar (kmol/h)	8,718	8,718	8,718	8,718	2,530	2,530	6,188	4,842
Fração mássica								
Triglicerídeos	0,8017	0,8017	0,8017	0,0010	0,0000	0,0000	0,0011	0,0011
Metanol	0,1813	0,1813	0,1813	0,1045	0,9847	0,9847	0,0301	0,0301
NaOH	0,0160	0,0160	0,0160	0,0158	0,0000	0,0000	0,0172	0,0172
Palmitato de metila	0,0001	0,0001	0,0001	0,1078	0,0016	0,0016	0,1168	0,1168
Oleato de metila	0,0001	0,0001	0,0001	0,2076	0,0015	0,0015	0,2250	0,2250
Linoleato de metila	0,0000	0,0000	0,0000	0,4786	0,0006	0,0006	0,5191	0,5191
Água	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0007	0,0007	0,0007	0,0845	0,0116	0,0116	0,0907	0,0907

Continuação Tabela 4.2.

	Corrente						
	122	123	124	125	126	128	129
T(°C)	60,0	60,0	30,0	30,0	49,1	140,0	140,0
P (atm)	101	101	101	1,00	1,00	0,40	0,40
Vazão mássica (kg/h)	1073,0	92,17	1000,0	1297,0	776,2	298,2	998,8
Vazão molar (kmol/h)	4,812	1,346	55,51	19,76	40,56	16,31	3,452
	Fração mássica						
Triglicerídeos	0,0009	0,0037	0,0000	0,0007	0,0000	0,0002	0,0009
Metanol	0,0189	0,1612	0,0000	0,0000	0,0260	0,0000	0,0000
NaOH	0,0155	0,0368	0,0000	0,0000	0,0213	0,0000	0,0002
Palmitato de metila	0,1268	0,0000	0,0000	0,1043	0,0013	0,0083	0,1328
Oleato de metila	0,2442	0,0016	0,0000	0,2021	0,0001	0,0052	0,2608
Linoleato de metila	0,5635	0,0014	0,0000	0,4663	0,0001	0,0019	0,6049
Água	0,0000	0,0000	1,0000	0,2267	0,9095	0,9844	0,0005
Glicerol	0,0302	0,7953	0,0000	0,0000	0,0417	0,0000	0,0000

4.4 Simulação da planta de produção de biodiesel a partir de óleo de dendê

As plantas propostas para a obtenção do biodiesel de óleos de soja e de dendê são idênticas na disposição das operações unitárias e reatores presentes nessas plantas simuladas diferindo nas temperaturas e pressão de operações *flash*. Na Figura 4.2 está a configuração utilizada na simulação.

Como a planta proposta para realizar a simulação da produção do biodiesel de óleo de soja, a de óleo de dendê consiste em: dois reatores de 5 m³ e um de 1m³, duas operações *flash*: uma para recuperar o metanol em excesso e a outra para retirar água presente na corrente de biodiesel; um decantador para separar a fase biodiesel da fase glicerol; uma torre para lavagem do biodiesel com o objetivo de retirar o catalisador, mas que também funcionava na redução da concentração de metanol e glicerol, caso esteja presente na fase biodiesel.

4.4.1 Transesterificação

Inicialmente, metanol de reciclo (corrente 118) é misturada ao metanol “fresco” (corrente 102) formando a corrente 103. Na seqüência, esta corrente de metanol (corrente 102) é misturada ao catalisador formando a corrente 104. A corrente metanol e catalisador (corrente 104) é misturada ao óleo vegetal (corrente 100) e segue para a etapa de pré aquecimento que consiste na recuperação do calor proveniente das correntes de topo e fundo que saem do *flash*. Após a recuperação de calor, a mistura reacional (agora corrente 107) segue para o trocador de calor E-102 e para os três reatores: CSTR-100, CSTR-101, CSTR-102. Nos reatores, a reação alcança uma conversão de quase 100% em ésteres metílicos. Em seguida, a corrente que sai do último reator (corrente 114) segue para torre *flash* SEP-1, onde metanol é recuperado. As saídas dos reatores representadas pelas correntes 109, 111 e 113 são utilizadas para retirada de vapor de metanol ou para segurança do sistema caso a pressão aumente.

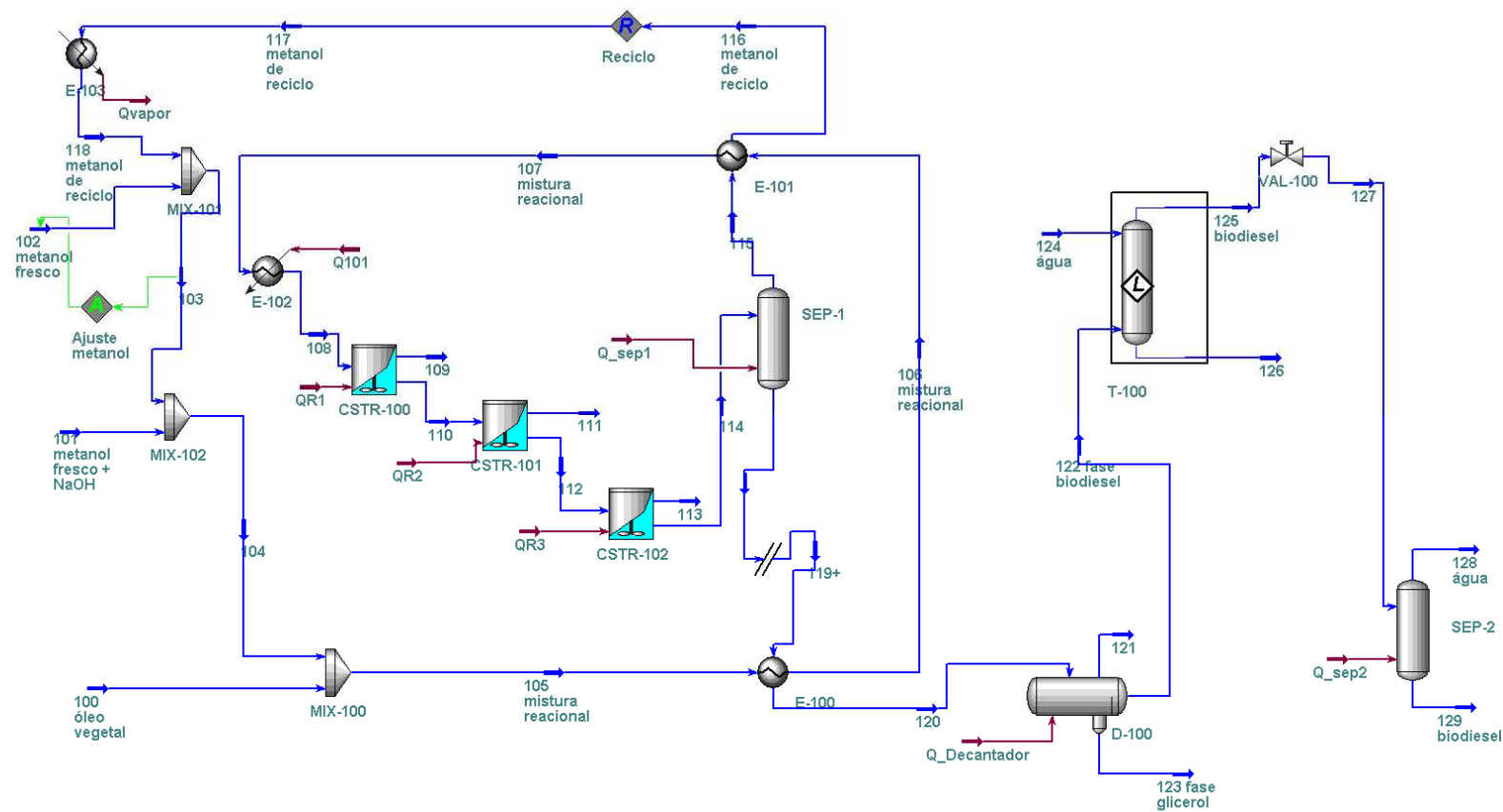


Figura 4.2 - Representação da planta proposta para produção de biodiesel a partir do óleo de dendê.

4.4.2 Recuperação do metanol

Após a etapa de reação, a corrente 114 sai do último reator do processo e segue para o *flash* SEP-1 onde metanol é recuperado. A temperatura do *flash* é mantida a 140°C, quando o modelo utilizado para fase líquida é o NRTL, porque essa é a temperatura que possibilita a maior recuperação do metanol sem ter uma volatilização significativa de outros componentes, principalmente dos ésteres metílicos. A recuperação do metanol é de 81% da quantidade de álcool que entra no *flash* para os dois modelos de atividades utilizados para representar a fase líquida: NRTL e UNIQUAC. Para o modelo UNIQUAC, a temperatura especificada do *flash* é de 150°C. Essa temperatura é especificada nesse valor para garantir a maior recuperação do metanol evitando a decomposição térmica do glicerol.

As fases vapor e líquido dessas operações saem através das correntes 115 e 119 retornando para o processo reacional e indo para a separação das fases biodiesel e glicerol, respectivamente.

4.4.3 Separação da fase glicerol da fase biodiesel.

Antes de entrar no decantador D-100, a corrente 119 disponibiliza calor para a mistura reacional. No decantador é realizada a separação das fases biodiesel e glicerol. A fase biodiesel sai através da corrente 122 e glicerol pela corrente 123 e a temperatura de operação do decantador é mantida em 60°C.

4.4.4 Retirada do catalisador do biodiesel.

A fase biodiesel contém metanol, glicerol, hidróxido de sódio, óleo vegetal e precisam ser retirados para que o biodiesel atenda à resolução nº 7/2008 da ANP (2008). Com isso, o catalisador é retirado através da torre de lavagem. Nesta torre de lavagem, água entra pelo topo através da corrente 124 e a fase biodiesel pelo fundo da coluna. Biodiesel sem catalisador sai através da corrente 125 e água com catalisador e pequena quantidade de glicerol sai através da corrente 126. A corrente de água é mantida em 1000 kg/h, nos dois modelos de atividade utilizados (NRTL e UNIQUAC).

4.4.5 Especificação do biodiesel.

A purificação do biodiesel é finalizada através do *Flash* (SEP-2) onde é retirada a umidade. A pressão é mantida em 0,40 atm para evitar que a temperatura alcance a de degradação do biodiesel. Nas Tabelas 4.3 e 4.4 estão as propriedades das principais correntes para produção de biodiesel a partir do óleo de dendê.

Tabela 4.3- Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir do óleo de dendê obtidos através do modelo termodinâmico NRTL.

	Corrente							
	105	106	108	114	115	116	119	120
T(°C)	32,0	50,0	65,0	66,0	140,0	70,0	140,0	123,0
P (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1
Vazão mássica (kg/h)	1201,0	1201,0	1201,0	1201,0	54,81	54,81	1146,0	1146,0
Vazão molar (kmol/h)	7,313	7,313	7,313	7,313	1,690	1,690	5,622	5,622
Fração mássica								
Triglicerídeos	0,8326	0,8326	0,8326	0,0008	0,0001	0,0001	0,0008	0,0008
Metanol	0,1500	0,1500	0,1500	0,0555	0,9847	0,9847	0,0111	0,0111
NaOH	0,0167	0,0167	0,0167	0,0167	0,0000	0,0000	0,0174	0,0174
Palmitato de metila	0,0003	0,0003	0,0003	0,3977	0,0060	0,0060	0,4165	0,4165
Oleato de metila	0,0001	0,0001	0,0001	0,3471	0,0017	0,0017	0,3636	0,3636
Linoleato de metila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0913	0,0001	0,0001	0,0957	0,0957
Água	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0003	0,0003	0,0003	0,0909	0,0074	0,0074	0,0949	0,0949

Continuação Tabela 4.3.

	Corrente						
	122	123	124	125	126	128	129
T(°C)	60,0	60,0	30,0	29,9	45,8	140,0	140,0
P (atm)	1	1	1	1	1	0,40	0,40
Vazão mássica (kg/h)	1027,0	119,3	1000,0	1108,0	918,5	119,6	988,9
Vazão molar (kmol/h)	4,136	1,486	55,51	9,788	49,86	6,283	3,502
	Fração mássica						
Triglicerídeos	0,0008	0,0000	0,0000	0,0008	0,0000	0,0008	0,0007
Metanol	0,0060	0,0544	0,0000	0,0000	0,0068	0,0000	0,0000
NaOH	0,0152	0,0368	0,0000	0,0000	0,0170	0,0000	0,0000
Palmitato de metila	0,4645	0,0029	0,0000	0,4224	0,0097	0,4224	0,0429
Oleato de metila	0,4058	0,0006	0,0000	0,3760	0,0000	0,3760	0,0125
Linoleato de metila	0,1067	0,0011	0,0000	0,0988	0,0000	0,0988	0,0005
Água	0,0000	0,0000	1,0000	0,1020	0,9656	0,1020	0,9435
Glicerol	0,0009	0,9042	0,0000	0,0000	0,0010	0,0000	0,0000

Tabela 4.4 – Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir do óleo de dendê obtidos através do modelo termodinâmico UNIQUAC.

	Corrente							
	105	106	108	114	115	116	119	120
T(°C)	31	60	65	66,0	150,0	70,0	150,0	126,8
P (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1
Vazão mássica (kg/h)	1210,0	1210,0	1210,0	1210,0	62,32	62,32	1168,0	1168,0
Vazão molar (kmol/h)	7,585	7,585	7,585	7,585	1,281	1,281	6,304	6,304
Fração mássica								
Triglicerídeos	0,8266	0,8266	0,8266	0,0008	0,0000	0,0000	0,0008	0,0008
Metanol	0,1562	0,1562	0,1562	0,0623	0,9805	0,9805	0,0296	0,0296
NaOH	0,0165	0,0165	0,0165	0,0165	0,0000	0,0000	0,0171	0,0171
Palmitato de metila	0,0002	0,0002	0,0002	0,3948	0,0054	0,0054	0,4087	0,4087
Oleato de metila	0,0001	0,0001	0,0001	0,3446	0,0024	0,0024	0,3568	0,3568
Linoleato de metila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0907	0,0001	0,0001	0,0939	0,0939
Água	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0004	0,0004	0,0004	0,0903	0,0115	0,0115	0,0931	0,0931

Continuação Tabela 4.4.

	Corrente						
	122	123	124	125	126	128	129
T(°C)	60,0	66,0	30,0	30,0	46,3	140,0	140,0
P (atm)	1,0	1,0	1,0	1	1	0,4	0,4
Vazão mássica (kg/h)	1080,0	88,06	1000,0	1109,0	971,2	117,7	991,1
Vazão molar (kmol/h)	4,99	1,313	55,51	9,835	50,66	6,315	3,52
	Fração mássica						
Triglicerídeos	0,0005	0,0036	0,0000	0,0005	0,0000	0,0005	0,0002
Metanol	0,0178	0,1743	0,0000	0,0000	0,0198	0,0000	0,0000
NaOH	0,0154	0,0387	0,0000	0,0000	0,0171	0,0000	0,0000
Palmitato de metila	0,4420	0,0001	0,0000	0,4220	0,0097	0,4220	0,0276
Oleato de metila	0,3858	0,0011	0,0000	0,3758	0,0001	0,3758	0,0080
Linoleato de metila	0,1016	0,0000	0,0000	0,0989	0,0000	0,0989	0,0003
Água	0,0000	0,0000	1,0000	0,1028	0,9123	0,1028	0,9639
Glicerol	0,0369	0,7822	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

4.5 Simulação da planta de produção de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso.

A diferença na configuração da planta de pinhão manso e as plantas de dendê e soja é o menor volume de reator, apenas de um de 5 m³, a utilização de uma coluna de destilação para retirar os triglicerídeos não reagidos e a não recuperação de calor da corrente de topo do *Flash* SEP-1. A conversão de triglicerídeos em biodiesel é de 99,5%. Após a reação, a mistura pós reacional representada pela corrente 119 segue para o *Flash* SEP-1 onde é realizada a recuperação do metanol. Na utilização do modelo NRTL é especificada a temperatura de 130°C, o que permite a recuperação de 92,6% do metanol. Em temperaturas superiores a este valor, não ocorre aumento na recuperação do metanol. Com a utilização do modelo UNIQUAC, a temperatura é especificada no valor de 140°C, o que possibilita uma recuperação de 81% do metanol. A Figura 4.3 mostra a configuração utilizada para a simulação da planta de produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso.

A separação da fase glicerol e biodiesel acontece no decantador DEC-100. A corrente de fundo do *flash* SEP-1 antes de seguir para o decantador, disponibiliza calor para a mistura reacional e em seguida entra no decantador através da corrente 120. A fase biodiesel sai através da corrente 122 e glicerol pela corrente 123. A temperatura de operação do decantador é mantida em 60°C.

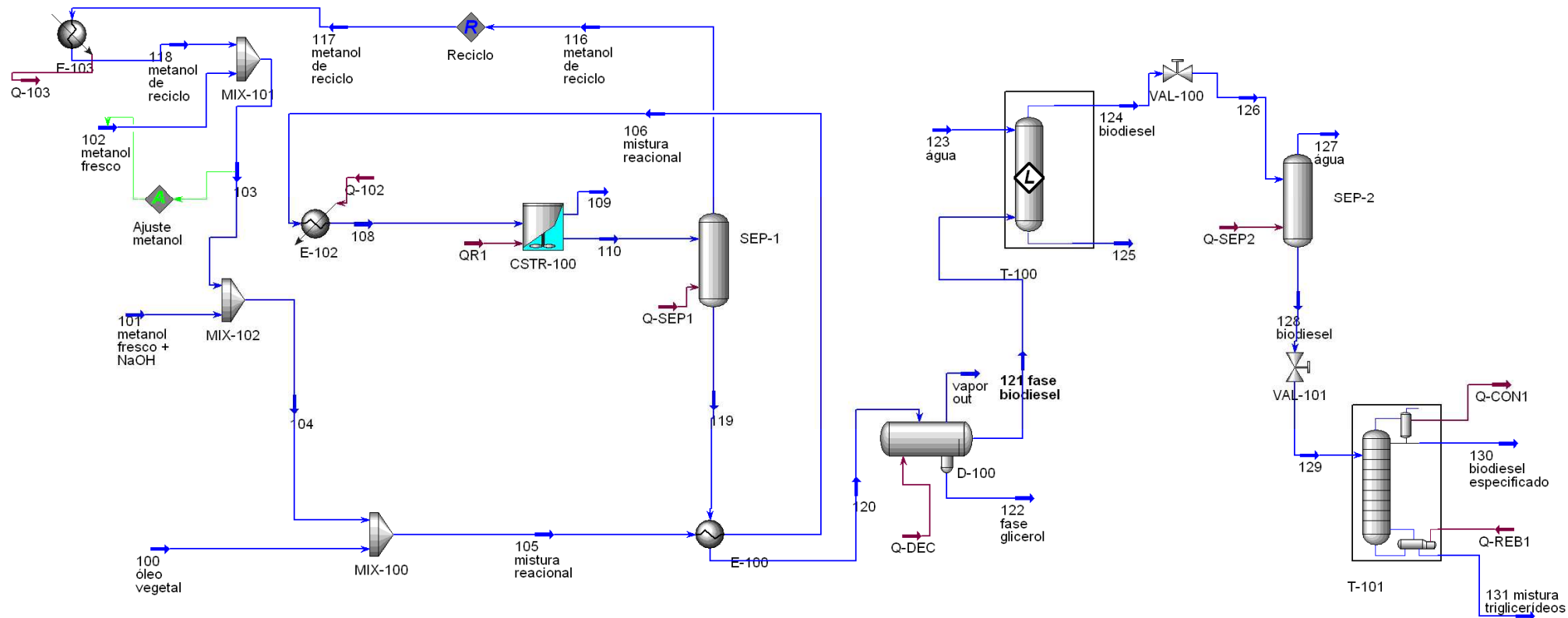


Figura 4.3 - Representação da planta proposta para produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso.

Após a separação das fases, a fase biodiesel (corrente 121) segue para a torre T-100 onde o catalisador é retirado. Para o modelo de atividade NRTL utilizado, a vazão de água é especificada em 900 kg/h e 1000 quando o modelo UNIQUAC é utilizado. Esses valores de vazão de água são os menores valores que possibilita a retirada do catalisador do biodiesel.

Após a retirada do catalisador, a corrente de biodiesel, 124, segue para o *Flash* SEP-2 para retirar água. Nesse processo, a pressão é especificada em 0,40 atm e as temperaturas de 130°C e 160°C para os modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente.

Para a especificação da quantidade de pratos, razão de refluxo e ponto de alimentação da coluna de destilação foi realizado um estudo cujos resultados estão na Tabela 4.5. Nesta tabela, percebe-se que tem-se até 7 pratos; o aumento da quantidade de pratos não altera nem a carga térmica do refeedor nem a carga térmica condensador mas provoca redução na quantidade de triglicerídeos não reagidos na corrente de biodiesel (corrente 130). Para colunas com quantidades de pratos menor que 7 e razão de refluxo 2, a quantidade de triglicerídeos retirada do biodiesel é insuficiente para especificar o biodiesel cujo valor máximo adotado neste trabalho foi de 0,20 em concentração mássica. Em colunas acima de 8 pratos são alcançadas concentrações mássicas de triglicerídeos menores que 0,20% para algumas condições. A configuração que apresenta menor consumo de energia (utilidades), para as condições analisadas e que garante a especificação do biodiesel, é uma coluna com 7 pratos, alimentação no 2º prato e uma razão de refluxo igual a 1,6. Para colunas com essas especificações são obtidos biodiesel com 99,73% e 0,20% de triglicerídeos em concentração mássica.

Tabela 4.5 – Investigação de parâmetros da coluna de destilação T-101 no consumo de utilidades e concentração de triglicerídeos na corrente de biodiesel de pinhão manso utilizando o modelo NRTL.

Nº pratos	Posição da alimentação	Razão de refluxo	Calor cedido para o refeedor (kW)	Calor retirado pelo condensador (kW)	Concentração mássica de triglicerídeos na corrente 130.
3	2	2	475	488	0,37
4	2	2	475	488	0,33
5	2	2	475	488	0,28
6	3	2	475	488	0,24
7	4	2	475	488	0,21
7	2	1,6	408	416	0,19
7	2	2	409	406	0,20

Como anteriormente, foi realizado o mesmo procedimento para o modelo UNQUAC. Os resultados da Tabela 4.6 mostram que à medida que se aumenta a quantidade de pratos, reduz-se a concentração de triglicerídeos na corrente de biodiesel, não se alterando a carga térmica do refeedor e condensador. A condição que possibilita obter o biodiesel especificado é a coluna com 9 pratos e alimentação no 4º prato com razão de refluxo igual 1,6. Para essas condições, a concentração mássica na corrente 130 foi de 99,79% de ésteres metílicos e 0,19% de triglicerídeos.

Tabela 4.6 – Investigação de parâmetros da coluna de destilação T-101 no consumo de utilidades e concentração de triglicerídeos na corrente de biodiesel de pinhão manso utilizando o modelo UNIQUAC.

Nº pratos	Posição da alimentação	Razão de refluxo	Calor cedido para o refeedor (kW)	Calor retirado pelo condensador (kW)	Concentração mássica de triglicerídeos na corrente 130.
4	2	2	277	239	0,44
7	4	2	276	239	0,33
8	4	2	276	239	0,28
9	4	1,6	272	237	0,18

Nas Tabelas 4.8 e 4.9 estão as propriedades das principais correntes obtidas a partir dos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente. Analisando os resultados presentes nas Tabelas 4.7 e 4.8, percebe-se que as concentrações mássicas para os dois modelos utilizados são próximos e com resultados semelhantes.

Tabela 4.7 - Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir de óleo pinhão manso obtidos através do modelo termodinâmico NRTL.

	Corrente								
	105	106	108	114	115	116	119	120	121
T(°C)	35	45	45	45,0	130,0	130,0	130,0	118,0	60,0
P (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Vazão mássica (kg/h)	1353,0	1353,0	1353,0	1353,0	206,5	206,5	1146,0	1146,0	1029,0
Vazão molar (kmol/h)	12,01	12,01	12,01	12,01	6,410	6,410	5,598	5,598	4,117
Fração mássica									
Triglicerídeos	0,7392	0,7392	0,7392	0,0037	-	-	0,0044	0,0044	0,0049
Metanol	0,2450	0,2450	0,2450	0,1637	0,9936	0,9936	0,0143	0,0143	0,0085
NaOH	0,0148	0,0148	0,0148	0,0148	-	-	0,0174	0,0174	0,0155
Palmitato de metila	0,0002	0,0002	0,0002	0,1259	0,0013	0,0013	0,1483	0,1483	0,1651
Oleato de metila	0,0002	0,0002	0,0002	0,3427	0,0010	0,0010	0,4042	0,4042	0,4501
Linoleato de metila	-	-	-	0,2707	0,0001	0,0001	0,3194	0,3194	0,3551
Água	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Glicerol	0,0006	0,0006	0,0006	0,0786	0,0040	0,0040	0,0092	0,0092	0,0008

Continuação Tabela 4.7.

	Corrente							
	122	123	124	125	126	127	130	131
T(°C)	60,0	30,0	31,0	49,2	31,0	130,0	128,5	314,9
P (atm)	1	1	1	1	0,40	0,40	0,40	0,40
Vazão mássica (kg/h)	117,3	900,0	1300,0	729,5	1300,0	300,8	980,9	17,81
Vazão molar (kmol/h)	1,481	49,96	19,98	39,7	19,98	16,5	3,40	0,07
Fração mássica								
Triglicerídeos	0,0000	0,0000	0,0036	0,0005	0,0036	0,0016	0,0020	0,5679
Metanol	0,0655	0,0000	0,0000	0,0119	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0345	0,0000	0,0000	0,0211	0,0000	0,0000	0,0000	0,000
Palmitato de metila	0,0006	0,0000	0,1294	0,0026	0,1294	0,0059	0,1671	0,1509
Oleato de metila	0,0011	0,0000	0,3570	0,0000	0,3570	0,0049	0,4630	0,0017
Linoleato de metila	0,0059	0,0000	0,2811	0,0000	0,2811	0,0005	0,3672	0,2794
Água	0,0000	1	0,2289	0,9627	0,2289	0,9872	0,0006	0,0000
Glicerol	0,8925	0,0000	0,0000	0,0011	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 4.8 - Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir de óleo pinhão obtidos através do modelo termodinâmico UNIQUAC.

	Corrente								
	105	106	108	114	115	116	119	120	121
T(°C)	33	45	45	45,0	140,0	140,0	140,0	128,0	60,0
P (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Vazão mássica (kg/h)	1353,0	1353,0	1353,0	1353,0	181,0	181,0	1172,0	1172,0	1078,0
Vazão molar (kmol/h)	12,01	12,01	12,01	12,01	5,605	5,605	6,406	6,406	4,7972
Fração mássica									
Triglicerídeos	0,7390	0,7390	0,7390	0,0048	-	-	0,0055	0,0055	0,0059
Metanol	0,2449	0,2449	0,2449	0,1637	0,9902	0,9902	0,0362	0,0362	0,0231
NaOH	0,0148	0,0148	0,0148	0,0148	-	-	0,0171	0,0171	0,0151
Palmitato de metila	0,0001	0,0001	0,0001	0,12550	0,0010	0,0010	0,1448	0,1448	0,1575
Oleato de metila	0,0002	0,0002	0,0002	0,3422	0,0014	0,0014	0,3948	0,3948	0,4291
Linoleato de metila	-	-	-	0,2702	0,0001	0,0001	0,3119	0,3119	0,3392
Água	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Glicerol	0,0010	0,0010	0,0010	0,0788	0,0072	0,0072	0,0898	0,0898	0,0301

Continuação Tabela 4.8.

	Corrente								
	122	123	124	125	127	128	130	131	131
T(°C)	60,0	30,0	30,0	49,7	160,0	160,0	160	213,7	269,9
P (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0	0,40	1,0	0,40	0,10	0,10
Vazão mássica (kg/h)	94,45	1000,0	1300,9	777,0	319,41	981,5	319,41	969,3	12,21
Vazão molar (kmol/h)	1,434	55,51	20,02	40,5	16,63	3,38	16,63	3,34	0,04
Fração mássica									
Triglicerídeos	0,0000	0,0000	0,0045	0,0003	0,0044	0,0046	0,0044	0,0018	0,8083
Metanol	0,1862	0,0000	0,0000	0,0320	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0395	0,0000	0,0000	0,0202	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Palmitato de metila	0,0000	0,0000	0,1289	0,0026	0,0267	0,1621	0,0267	0,1627	0,1602
Oleato de metila	0,0024	0,0000	0,3555	0,0001	0,0285	0,4619	0,0285	0,4635	0,0128
Linoleato de metila	0,0002	0,0000	0,2811	0,0001	0,0064	0,3704	0,0064	0,3717	0,0186
Água	0,0000	1	0,2296	0,9026	0,9341	0,0003	0,9341	0,0003	0,0000
Glicerol	0,7716	0,0000	0,0000	0,0418	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

4.6 Simulação da planta de produção de biodiesel a partir de óleo de mamona.

A diferença entre a planta simulada para o óleo de mamona e as plantas de biodiesel de soja e de dendê é que nessa configuração apenas um reator de 1 m^3 é utilizado cujo volume foi obtido a partir dos parâmetros cinéticos obtidos a partir de dados experimentais por Lima Silva et al. (2008). Outro aspecto que diferencia esse processo dos outros é a razão molar entre álcool e óleo: a razão molar etanol e óleo de mamona é mantida em 12:1. Os parâmetros de interação binária para os modelos NRTL foram estimados através do modelo UNIFAC tanto para o equilíbrio líquido-vapor quando para o líquido-líquido através do simulador comercial HYSYS®. Isso é devido à ausência de dados experimentais disponíveis para o equilíbrio de fases envolvendo os componentes presentes no processo de obtenção do biodiesel de mamona. Não foi utilizado o modelo UNIQUAC pois este modelo de coeficiente de atividade não prevê a formação das fases éster e glicerol.

Para o reator utilizado CSTR 100 com volume de 1 m^3 , a conversão alcançada para o óleo de mamona em ésteres etílicos é acima de 99%. Após a reação, a corrente 109 sai do reator e segue para a torre *Flash* SEP-1 promovendo a recuperação do etanol. Como nas simulações anteriores, a equação para a fase vapor utilizada é a Soave-Redlich-Kwong. A recuperação do etanol é de 72%, que está na faixa de recuperação das outras simulações estudadas neste trabalho. O etanol recuperado segue, através das correntes 110, 111 e 112, e retorna ao processo.

Após a recuperação do etanol, a mistura biodiesel e glicerol segue para o decantador D-100 para que seja promovida a separação das fases, que ocorre na temperatura de 50°C . A fase biodiesel segue para a torre T-100 onde é retirado o catalisador NaOH do biodiesel. Após esse processo, a corrente de biodiesel, 118, sai pelo topo e segue para o *Flash* SEP-2. Neste *flash*, são retirados água e etanol. A temperatura do SEP-1 foi 155°C e a pressão 0,20 atm, com o objetivo de evitar a degradação térmica do biodiesel. O biodiesel que sai do SEP-1 já sai

especificado em relação à norma da ANP (2008) e com concentração mássica de triglicerídeos em 0,18%.

A Figura 4.4 mostra a configuração proposta neste trabalho para obtenção de biodiesel do óleo de mamona e a Tabela 4.9 mostra as propriedades das correntes para esta simulação obtidas a partir do modelo termodinâmico NRTL. Para a fase vapor, como mencionado anteriormente, foi utilizada a equação Soave-Redlich-Kwong.

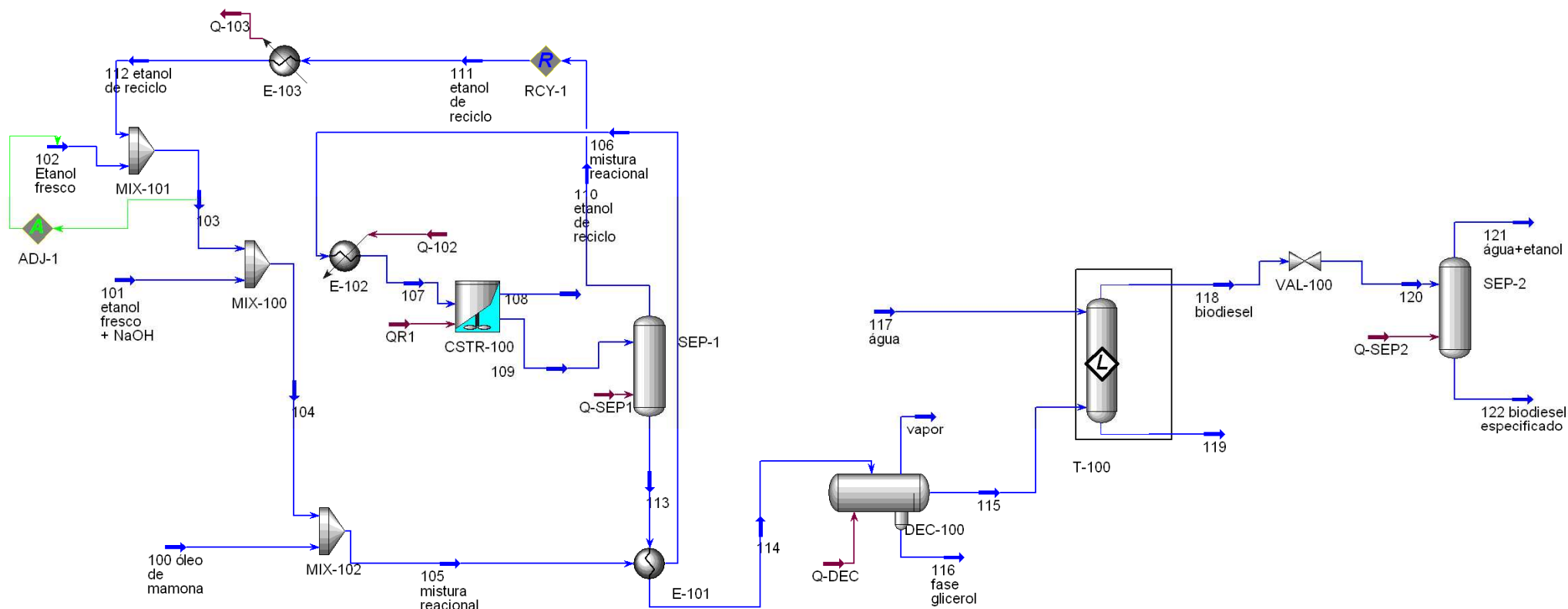


Figura 4.4 - Representação da planta proposta para produção de biodiesel a partir do óleo de mamona.

Tabela 4.9 - Propriedades das principais correntes da planta de produção de biodiesel a partir de óleo mamona obtidos através do modelo termodinâmico NRTL.

	Correntes								
	105/106/107	109	110	113/114	115	116	117	118/120	122
T(°C)	33/60/70	70,0	150	110,0	150,0/118,0	50,0	50,0	30,0	155,0
P (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0/0,20	0,20
Vazão mássica (kg/h)	1538,0	1538,0	352,8	1185,0	1087,0	98,07	450,0	1218,0	1031,0,
Vazão molar (kmol/h)	12,7	12,7	7,527	5,130	3,968	1,161	24,95	12,17	3,155
Fracão mássica									
Triglicerídeos	0,6501	0,0021	-	0,0027	0,0029	-	-	0,0020	0,0018
Etanol	0,3392	0,2433	0,9818	0,0235	0,0196	0,0665	-	0,0102	0,0001
NaOH	0,0065	0,0065	-	0,0084	0,0073	0,0206	-	-	-
Ricinoleato de etila	0,0013	0,6813	0,0057	0,8824	0,9616	0,0038	-	0,8592	0,9980
Água	-	-	-	-	-	-	1	0,1286	0,0001
Glicerol	0,0029	0,0668	0,0124	0,0830	0,0085	0,9091	-	-	-

A Tabela 4.10 mostra a energia de todos os equipamentos presentes nas simulações anteriores. A energia está subdividida em energia para aquecimento e energia retirada para promover o resfriamento. Os processos ou correntes que demandavam aquecimento são os *Flash* SEP-1 e SEP-2 cuja fonte de calor (ou corrente de calor) são Q-SEP1 e Q-SEP2, respectivamente. O calor referente à recuperação de calor da corrente de topo do *Flash* SEP-1 é representado por Q-101 e da corrente de fundo é representada por Q-100. Para o processo que tem coluna de destilação, o calor do refeedor é representado por Q-REB1.

Os processos ou corrente que demandam resfriamentos são: os três reatores, a corrente de topo da coluna de destilação, o decantador e a corrente de topo que saiu do *Flash* SEP-1. As correntes de resfriamentos dos reatores estão representadas por QR1, QR2 e QR3 para os reatores CSTR1, CSTR2 e CSTR3, respectivamente; Q-103 refere-se à corrente de resfriamento para o álcool de reciclo antes de retornar para o processo e Q-DEC refere-se à corrente de resfriamento do decantador.

Na Tabela 4.11 estão as pressões e temperaturas especificadas e/ou calculadas para os diversos processos trabalhados nas simulações no presente trabalho para os dois modelos utilizados. Já na Tabela 4.12 está a especificação para o biodiesel de acordo com a Resolução ANP nº 7/2008 (ANP, 2008). Percebe-se nesta tabela, que a concentração mássica de triglicerídeos pode ser no máximo de 3,5%, cálculo a partir da concentração mínima de ésteres que é 96,5%. A concentração mássica máxima estabelecida pela norma europeia EN 14213 para os triglicerídeos é 0,20% (Knote et al., 2006), que foi considerada nas simulações realizadas anteriormente.

Tabela 4.10– Calor para as correntes e processos utilizados nas simulações estudadas no presente trabalho.

Parâmetro		Soja		Dendê		Pinhão manso		Mamona
		NRTL	UNIQUEAC	NRTL	UNIQUEAC	NRTL	UNIQUEAC	NRTL
Aquecimento (kW)	Q-102	8,14	0,64	8,05	1,58	-	-	9,41
	Q-SEP1	70,4	94,0	71,52	77,04	-	133,50	135,10
	Q-SEP2	275,9	73,4	146,4	146,6	271,6	84,51	372,00
	Q-REB1	-	-	-	-	409,3	243,8	-
Resfriamento (kW)	Q-103	18,36	31,03	17,56	12,92	72,81	64,68	86,29
	Q-DEC	42,5	43,97	44,97	48,95	39,86	49,51	46,45
	Q-CON1	-	-	-		424,6	207,6	-
	QR1	32,2	34,6	47,9	57,0	40,78	40,72	28,05
	QR2	0,54	0,63	0,58	0,68	-	-	-
	QR3	0,03	0,04	0,03	0,04	-	-	-

Tabela 4.11 – Pressão e Temperatura para os diversos processos trabalhados nas simulações do presente trabalho.

Equipamento	Variável	Soja		Dendê		Pinhão Manso		Mamona
		NRTL	UNIQUEAC	NRTL	UNIQUEAC	NRTL	UNIQUEAC	NRTL
SEP-1	T(°C)	140,0	150	140,0	150,0	130,0	150,0	150,0
	P(atm)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
SEP-2	T(°C)	140,0	160	140,0	140,0	130,0	160,0	155,0
	P(atm)	0,40	0,40	0,25	0,40	0,40	0,40	0,20
D-100	T(°C)	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
T-100	T _{topo}					128,5	213,0	
	T _{fundo}					314,9	269,0	
	P(atm)					0,20	0,10	

Tabela 4.12 – Especificação do biodiesel de acordo com a ANP (2008).

Característica	Unidade	Limite
Massa específica	kg/m ³	850 - 900
Viscosidade cinemática	mm ² /2	3,0 – 6,0
Teor de água	mg/kg	500
Contaminação total	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín	°C	100,0
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Resíduo de carbono	% massa	0,050
Cinzas sulfatadas, máx	% massa	0,020
Enxofre total, máx	mg/kg	50
Sódio+potássio, máx	mg/kg	5
Cálcio+magnésio, máx	mg/kg	5
Fósforo, máx	mg/kg	5
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	-	1
Número de cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx	°C	19
Índice de acidez, máx	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre	% massa	0,02
Glicerol total	% massa	0,25
Mono, di, triacilglicerol	% massa	Anotar
Metanol ou Etanol, máx	% massa	0,20
Índice de Iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6

4.7 Análise dos resultados.

Os resultados das simulações dos processos de produção de biodiesel indicam a viabilidade técnica de se produzir biodiesel dos óleos de soja, dendê, pinhão manso e mamona que atenda aos padrões em relação à concentração de água, triglicerídeos e álcool, de acordo com a Resolução nº7/200 (vide Tabela 4.12) e a norma européia em relação à concentração máxima de triglicerídeos que é 0,20% em percentagem mássica. Para os triglicerídeos, a norma brasileira é mais flexível que a norma européia, com isso, o biodiesel de pinhão manso estaria especificado sem a utilização da coluna de destilação para retirar os triglicerídeos. É importante salientar que o presente trabalho não realizou estudo em relações às especificações de outras propriedades exigidas por essa resolução, tais como viscosidade, ponto de fulgor e fluidez, dentre outras. Algumas importantes considerações foram realizadas tais como a ausência de água e ácidos graxos livres na matéria-prima, o que altera a reação de transesterificação e a etapa de separação, mas essas considerações podem ser alcançadas em um processo real. Outra observação importante é o tipo de álcool empregado na simulação: o metanol. Esse álcool é o utilizado no processo pelos maiores produtores de biodiesel do Brasil.

Comparando os quatro óleos para produção de biodiesel, observa-se que o óleo de mamona apresenta cinética mais rápida para a conversão de triglicerídeos em biodiesel, fato que pode ser explicado pela maior solubilidade desse óleo em álcool o que facilita o contato entre as moléculas dos reagentes na reação. Devido a esse fato (cinética ser mais rápida), a quantidade e o volume do reator necessário para a reação é menor em relação a outros óleos. A configuração obtida para o processo com o óleo de mamona foi o que demandou menor quantidade de reator, apenas 1, além do menor volume em comparação aos outros processos estudados por este trabalho.

O segundo óleo que apresentou conversão mais rápida foi o de pinhão manso, o que origina questionamento. Sabe-se que o aumento da solubilidade aumenta a velocidade da reação, o que justifica a maior velocidade da conversão do óleo de

mamona. Comparando-se os três óleos, percebe-se, a partir do Capítulo anterior, que o óleo de dendê apresenta cinética de conversão ligeiramente mais rápida que o óleo de soja. Verificando a estrutura desses três óleos, percebe-se que a quantidade de ácido oléico do óleo de pinhão manso é maior que no óleo de dendê que, por sua vez, é ligeiramente maior que no óleo de soja. O ácido ricinoléico, principal componente dos triglicerídeos do óleo de mamona, tem uma estrutura semelhante ao oléico, diferindo apenas na presença da hidroxila. Esses resultados e essas comparações indicam que a presença do ácido oléico está relacionada com a velocidade de reação desses três óleos pelo menos nos primeiros minutos da reação onde a transferência de massa é um fator limitante nas reações de transesterificação. Para o óleo de mamona a solubilidade é facilitada devido a presença da hidroxila. Estes resultados indicam que os triglicerídeos que apresentarem maior quantidade de ácido oléico serão mais solúveis em etanol ou metanol que os óleos com menores quantidades ácidos. Por outro lado, o ácido linoléico apresenta maior quantidade de insaturações que o oléico, mas a disposição das duas insaturações faz com que a estrutura do ácido linoléico apresente menor polaridade que a do oléico. Fato que precisa ser melhor investigado por outros trabalhos.

O fato do óleo de pinhão manso apresentar maior velocidade de conversão em relação ao óleos de soja e dendê, justifica a menor quantidade de reator, apenas um de 5 m³. No entanto, a temperatura utilizada para a reação com óleo de pinhão manso foi menor que para os óleos de soja e dendê limitando a conversão máxima do óleo de pinhão manso em biodiesel a valores ligeiramente inferiores às conversões obtidas nas simulações que utilizaram o óleo dendê e soja. Como já justificado anteriormente, a temperatura na reação com óleo de pinhão manso ficou limitada a 45°C porque o único trabalho encontrado que possuía dados experimentais para cinética desse óleo estava nessa temperatura.

Em relação aos modelos utilizados (NRTL e UNIQUAC) para simulação com o óleo de dendê, os resultados convergiram na maioria dos resultados óbitos. Para o óleo de soja e pinhão manso, aconteceram divergências na etapa de lavagem do biodiesel que é a etapa que utiliza água e onde os parâmetros de interação binária

entre os compostos presentes nessa etapa e a água são importantes. Dentre os parâmetros de interação binária entre os ésteres metílicos e água, apenas entre água e o palmitato de metila foi encontrado e que está disponível no trabalho de GONÇALVEZ E MEIRELLES (2004), que, por sua vez, obtiveram os parâmetros de interação para o equilíbrio líquido-líquido (NRTL e UNIQUAC) entre o ácido palmítico e a água. O ácido palmítico e palmitato de metila apresentam estruturas muito semelhantes de maneira que o comportamento desses dois compostos em água devam ser também semelhante, o que pode ser evidenciado em GONÇALVEZ (2004). Como o palmitato de metila apresenta composição predominante no biodiesel do óleo de dendê, isso explica a convergência dos resultados para ambos os modelos utilizados.

Por outro lado, os resultados da simulação para a produção de biodiesel de óleo de soja e pinhão utilizando o modelo NRTL para a torre de lavagem, T-100, apresentaram resultados coerentes com os encontrados na simulação do óleo de dendê, indicando a coerência do modelo NRTL na representatividade desse sistema. Nos processos *flash* e na torre de destilação, que envolvem o equilíbrio líquido-vapor, foi utilizada a equação de Soave-Redlich-Kwong para representar a fase vapor, conforme discutido e decidido no capítulo anterior.

4.7 Conclusões

O presente trabalho propôs e simulou plantas de produção de biodiesel a partir dos óleos de soja, dendê, pinhão manso e mamona, utilizando os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC. A maioria dos parâmetros de interação binária foi obtida a partir de dados experimentais: ou de outros autores ou a partir da regressão dos dados de equilíbrio líquido-líquido realizado no capítulo anterior através do simulador comercial ASPEN®. A fase vapor presentes no equilíbrio líquido-vapor foi representada pela equação de Soave-Redlich-Kwong. Além disso, a representação da reação de transesterificação e os parâmetros cinéticos para todos os óleos estudados foram obtidos de trabalhos que obtiveram esses parâmetros através de experimentos.

Alguns autores como Zhang et al. (2003b), e Kasteren Nisworo (2007) e West et al. (2008) realizaram simulações para planta de produção de biodiesel: os dois primeiros para o óleo canola e o terceiro autor estudou o processo com óleo de soja. No entanto, nenhum desses autores utilizou parâmetro cinético obtido a partir de dados experimentais, apenas rendimentos da conversão de óleo em biodiesel, o que não leva em consideração efeito da concentração dos reagentes e/ou produtos e temperatura na reação, apesar de realizarem estudos de plantas contínuas. Com isso, a falta de dados cinéticos experimentais e sua utilização não inviabilizam a análise da parte reacional da obtenção de biodiesel, mas a limita. Por exemplo, somente com dados de conversão não se é possível dimensionar um reator. O presente trabalho, além de estudar outros tipos de óleo além do óleo de soja para obtenção de biodiesel, utilizou os parâmetros cinéticos a partir de dados experimentais disponibilizados por outros autores, conforme descrito no Capítulo anterior.

Os parâmetros cinéticos utilizados neste trabalho foram importantes para verificar a mudança na configuração da planta em relação à quantidade de reatores necessários para se realizar a conversão de óleo vegetal em biodiesel que somente a partir de dados de conversão de óleo em biodiesel não seria suficiente. Por exemplo, a quantidade de reatores para a obtenção de óleo de soja e dendê, simulados neste trabalho, são 2 reatores de 5m^3 e 1 de 1m^3 , enquanto que para o óleo de pinhão manso é necessário apenas 1 reator de 5m^3 e para o óleo de mamona 1 reator de 1m^3 . Ou seja, é evidente que esses resultados sobre a quantidade de reatores irá influenciar na quantidade de equipamentos e custo de instalação da planta de biodiesel cuja previsão torna-se mais confiável a partir de dados experimentais da cinética.

Em relação aos modelos termodinâmicos, nenhum dos últimos três autores citados anteriores utilizou algum parâmetros de interação binária dos modelos NRTL e/ou UNIQUAC a partir da regressão de dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido ou líquido-vapor, somente a partir da predição, além de não realizarem ponderações acerca da utilização desses parâmetros. Os dados experimentais dos equilíbrios líquido-líquido descritos no Capítulo anterior permitiu

obter os parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC de alguns componentes presentes no processo de produção de biodiesel, além de utilizar esses parâmetros já obtidos por outros autores a partir de dados experimentais. Na ausência desses dados (ou dos próprios parâmetros de interação binária), estes foram estimados pelo método UNIFAC. A Tabela 3.12 a 3.14 compara os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema glicerol-metanol-oleato de metila-hexano e mostram que os resultados utilizando o modelo NRTL e UNIQUAC com os parâmetros preditos, e não regredidos, convergem com os resultados experimentais.

CAPÍTULO 5 – CÁLCULO DO CUSTO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

5.1 Introdução

A análise de um processo industrial envolve avaliações das etapas reações, separações, geração de produtos e co-produtos, consumo de utilidades e análise de viabilidade econômica. Sobre as reações, é necessário determinar as cinéticas das reações envolvidas na transformação da matéria-prima e sobre as etapas de purificação ou especificação é necessário levantar ou estimar dados de equilíbrio de fases líquido-vapor, líquido-líquido e outros possíveis equilíbrios, a depender das fases envolvidas no processo em análise. O presente capítulo tem o objetivo de analisar os custos de produção de biodiesel a partir das simulações realizadas no capítulo anterior, analisando e quantificando os custos das matérias-primas, equipamento, utilidades, dentre outros.

5.2. Estimativas de custos de investimentos

Segundo Perlingeiro (2005), o investimento total corresponde ao montante de recursos necessários para implementar o processo resultante das etapas de projeto, conhecido como investimento fixo, e para iniciar as suas atividades de produção e mantê-lo em funcionamento, ou seja, o capital de giro. O investimento fixo corresponde aos recursos necessários à construção da planta, incluindo o investimento direto e o investimento indireto. O investimento direto inclui os recursos para o material necessário para a montagem das instalações dentro e fora dos “limites de bateria”. Bateria aqui é tradução de *battery* do ISBL (*inside battery limits*) e OSBL (*outside battery limits*) e é utilizado para diferenciar os itens relacionados diretamente com o processo industrial (ISBL) e aqueles não relacionados diretamente, mas necessários para o seu funcionamento como o prédio de administração da empresa, o refeitório, vestuário dentre outros itens, e que são denominados de OSBL.

Os investimentos relacionados com o ISBL referem-se à aquisição, transporte e instalação de equipamentos, que estão diretamente relacionados com o processo

industrial. Inclui, ainda, suportes estruturais, isolamento, pintura, instrumentação, tubulações, válvulas e material elétrico. Quando não se tem o valor desses custos, podem ser utilizadas as correlações que permitem estimar os valores desses custos.

Os investimentos relacionados com o OSBL referem-se aos investimentos realizados em itens relacionados com o processo, porém localizados fora da área de processamento. Incluem, por exemplo, edificações para abrigar os equipamentos (estrutura, escadas, elevadores, etc.) edificações auxiliares (refeitório, administração, etc.), melhorias da área da planta, facilidades (poços, tratamento de água) e investimento de aquisição do terreno onde será construída a planta. O valor da variável OSBL pode ser estimado como sendo igual a 45% do valor da variável ISBL.

Por sua vez, o investimento indireto inclui custos próprios eventuais, podendo ser estimado como sendo correspondente a 25% do investimento direto. A soma dos investimentos direto e indireto é definida como a parte correspondente ao investimento fixo de um processo. Dessa forma, o investimento total fica estabelecido somente em função dos valores de ISBL como apresentado na equação a seguir.

$$I_{TOTAL} = 2,13 \cdot ISBL \quad (5.1)$$

Na Tabela 5.1 está o custo dos equipamentos para as plantas de produção de biodiesel que foram trabalhadas no capítulo anterior. Com esses valores, foi possível encontrar o ISBL, OSBL e o investimento total necessário para viabilizar a construção de cada planta.

Tabela 5.1 – Estimativas de custo dos equipamentos para as plantas de produção de biodiesel.

Equipamento	Valor (R\$)	Descrição	Fonte
Reator 5m ³	243.088,98	Reator CSTR de 5m ³ , aço inoxidável	Walerko et al. (2006)
Reator 1m ³	96.115,23	Reator CSTR de 1m ³	Walerko et al. (2006)
Coluna <i>Flash</i>	350.000,00	Coluna Flash com capacidade de processamento de 1,5 m ³ /h, com todos acessórios, aço inoxidável	MFRURAL (2008)
Coluna <i>Flash</i>	550.000,00	Coluna Flash com capacidade de processamento de 1,5 m ³ /h, com todos acessórios, aço inoxidável, operando em vácuo.	MFRURAL (2008)
Torre de lavagem	152.000,00	Torre de lavagem para processar 1100 kg/h de biodiesel.	West et al. (2008)
Caldeira 500 kg/h	20.000,00	Caldeira de produção de vapor com capacidade de 500 kg/h, pressão máxima 10 bar	MFRURAL (2008)
Decantador	9205,90	Decantador com capacidade de processar 1200 kg/h de biodiesel e glicerol	Equação 5.2

Para um decantador, a correlação para estimativa de custo proposta por Frare et al. (2006) é:

$$C_{BM,dec} = 8.375,40 + 830,50 \cdot Q \quad (5.2)$$

Na Tabela 5.2, está a estimativa de investimento necessária para cada planta trabalhada no capítulo anterior.

Tabela 5.2 – Investimento total para cada planta simulada em moeda nacional (R\$).

Parâmetro	Planta simulada	
	Soja e Dendê	Mamona
Custo total dos equipamentos ISBL (R\$)	1.663.499,00	1.197.321,00
Investimento Total (R\$) –I (eq.5.1)	3.543.253,06	2.550.294,01

Na Tabela 5.2, observa-se que a planta de produção de biodiesel de mamona apresentou o menor investimento necessário para sua implantação devido à menor quantidade de reatores.

5.3 Custos operacionais e de manutenção

Os custos operacionais considerados são oriundos das matérias-primas utilizadas, catalisador, utilidades e mão-de-obra, reparos e manutenção.

Para o custo de mão-de-obra, considerou-se que a planta trabalha com 2 operadores para cada turno e um engenheiro o que totaliza anualmente R\$ 408.000,00. O custo de reparos e manutenção será de 6% dos custos totais de investimentos (Zhang et al, 2003a) e os custos de matérias-primas, reagentes e catalisador a partir da cotação diária (ABOISA, 2008) e ANP (2008). A Tabela 5.3 apresenta os custos das matérias primas utilizadas e outros insumos para produção de biodiesel.

Tabela 5.3 – Custo da matéria-prima e outros insumos para produção de biodiesel.

Especificação	Unidade	R\$/unidade
Óleo soja degomado	ton	2.150,00
Óleo dendê bruto	ton	3.400,00
Óleo de mamona	ton	4.800,00
Metanol	m ³	564,42
Etanol anidro	m ³	762,20
NaOH	ton	990,00
Energia elétrica	MWh	200,00
Energia térmica ¹	kJ	2,405E-5
Água de resfriamento	m ³	0,01246

1 – Considerando o combustível gás natural, PCI = 8.500 kcal/m³, preço = 0,8563 R\$/m³ (BAHIAGÁS)

Outro item a ser considerado na estimativa dos custos operacionais é a depreciação, que possui um papel importante na análise econômica, porque é um custo que é levado em consideração no cálculo do imposto de renda, reduzindo a incidência. Para esse estudo, será considerada a taxa de depreciação de 10% ao ano e uma vida útil dos equipamentos para esse cálculo igual a 10 anos. A alíquota de ICMS foi de 11,75% que é o valor praticado no Estado da Bahia para produtores de biocombustíveis (etanol e biodiesel).

5.4 Estimativa dos custos de produção para o biodiesel de soja, dendê e mamona.

A seguir, são apresentados os valores de cada item que contribuem para o custo de produção do biodiesel, todos calculados neste trabalho. Os parâmetros

necessários para esta estimativa de custos foram obtidos nas simulações realizadas no capítulo anterior (quantidades de matéria e energia envolvidas nos processos) e no presente capítulo (custo de equipamento, matérias-primas e insumos, manutenção e reparos, mão de obra e outros) todos obtidos e estimados por este trabalho. Não foi realizada a estimativa de custo do biodiesel a partir de pinhão manso, pois ainda não existe produção de pinhão manso em escala comercial que é consequência do não domínio tecnológico para plantação em grande escala. Com isso, ainda não se tem estimativa do custo de produção do pinhão manso e consequentemente do seu óleo.

Outra informação importante para o cálculo do custo de produção do biodiesel é o valor da incidência do PIS (Programa de Integração Social) e CONFINS (Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social) regulamentado pelo Decreto 5.297 de 6 de dezembro de 2004 (ANP, 2008). Para biodiesel, em geral, a incidência total é de R\$ 217,96 por m³ de biodiesel vendido pelo produtor. Para biodiesel de mamona e de dendê, a incidência é de R\$ 151,06 por metros cúbicos de biodiesel comercializado pelo produtor, caso a matéria-prima seja oriunda dos estados do Norte/Nordeste. No caso do biodiesel ser de qualquer matéria-prima, mas da Agricultura Familiar, a incidência é de 70,07 por m³ de biodiesel comercializado pelo produtor. A incidência do PIS/COFINS será nula quando o biodiesel for de origem de mamona ou dendê oriundo dos estados do Norte/Nordeste e da Agricultura Familiar. Vale lembrar que somente poderão participar dos leilões da ANP os produtores que tenham o Selo Combustível Social de acordo com a Portaria N° 483 de 2005 do Ministério de Minas e Energia (ANP, 2008). Com isso, é interessante para os produtores possuírem o Selo tanto para participar dos Leilões e venderem o biodiesel quanto para obter a redução na alíquota do PIS e CONFINS. Nesse caso, para o biodiesel de soja estudado no presente trabalho, foi considerado que 50% do óleo vegetal era de origem da Agricultura Familiar.

Para a estimativa do custo de produção de biodiesel, é necessário estimar o custo anual do investimento realizado na construção da planta. Uma metodologia para anualizar esse custo é através do método do Custo Anual Equivalente – CAE

(Samanez, 2006) que permite encontrar o custo anual equivalente ao investimento inicial que é obtido pela equação (5.9):

$$CAE = I_{TOTAL} \cdot \left[\frac{(1+j)^t \cdot j}{(1+j)^t - 1} \right] \quad (5.9).$$

Na equação (5.9), CAE representa o custo anual equivalente, em R\$ ou US\$, t é a vida útil média dos equipamentos em anos e j o juros anuais praticados no mercado financeiro. Segundo Frare et al. (2006), o tempo de vida útil de um projeto é uma decisão voluntária, baseada na identificação do possível resultado econômico financeiro do empreendimento. Mesmo que se imagine uma vida útil infinita, para fins de estudo, é necessário fixar um horizonte temporal, não muito distante, que permita efetuar as análises desejadas e verificar se os empreendimentos são economicamente viáveis. Normalmente, este período pode coincidir com o tempo de vida útil dos principais equipamentos a serem utilizados.

O custo de produção do biodiesel será calculado a partir da equação (5.11):

$$C_{biodiesel} = \frac{CAE + C_{\text{custo operacional por ano}}}{\text{produção anual de biodiesel}} \quad (5.11)$$

Nas Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6, a seguir, são mostrados os resultados do cálculo dos custos de produção de biodiesel para as plantas simuladas no capítulo anterior.

Tabela 5.4 – Resultado dos custos de produção do biodiesel de soja.

Item	NRTL		UNIQUEAC	
	Valor (R\$)	%	Valor (R\$)	%
CAE	576.648,12	2,3	576.648,12	2,3
Óleo de soja	18.576.000,00	73,5	18.576.000,00	73,4
Metanol	754.491,10	3,0	893.366,53	3,5
NaOH	171.072,00	0,7	171.072,00	0,7
Energia térmica (calor e resfriamento)	211.559,68	0,8	100.910,38	0,4
PIS/COFINS	1.380.608,44	5,5	1.380.884,95	5,5
Manutenção	212.595,18	0,8	212.595,18	0,8
Mão-de-obra	408.000,00	1,6	408.000,00	1,6
ICMS	2.967.920,12	11,8	2.971.477,04	11,7
Total	25.258.894,64	100,0	25.290.954,21	100,0
Custo do biodiesel (R\$/L)	3,25		3,25	

Tabela 5.5 – Resultado dos custos de produção do biodiesel de dendê.

Item	NRTL		UNIQUEAC	
	Valor (R\$)	%	Valor (R\$)	%
CAE	576.648,12	1,6	576.648,12	1,6
Óleo de dendê	29.376.000,00	81,8	29.376.000,000	81,5
Metanol	771.298,46	2,1	910.909,98	2,5
NaOH	171.072,00	0,5	171.072,00	0,5
Energia térmica (calor e resfriamento)	135.432,50	0,4	134.986,67	0,4
PIS/COFINS	0,00	0,0	0,00	0,0
Manutenção	212.595,18	0,6	212.595,18	0,6
Mão-de-obra	408.000,00	1,1	408.000,00	1,1
ICMS	4.255.498,17	11,9	4.264.721,36	11,8
Total	35.906.544,43	100,0	36.054.933,32	100,0
Custo do biodiesel (R\$/L)	4,66		4,67	

Tabela 5.6 – Resultado dos custos de produção do biodiesel de mamona

Item	NRTL	
	Valor (R\$)	%
CAE	415.048,61	0,9
Óleo de mamona	38.016.000,00	82,3
Metanol	1.424.767,52	3,1
NaOH	171.072,00	0,4
Energia térmica (calor e resfriamento)	308.262,44	0,7
PIS/COFINS	0,00	0,0
Manutenção	153.017,64	0,3
Mão-de-obra	408.000,00	0,9
	5.273.470,80	11,4
Total	46.169.639,01	100,0
Custo do biodiesel (R\$/L)	5,78	

Nos resultados acima referentes aos custos de produção de biodiesel, percebe-se que o óleo vegetal contribui significativamente com participação entre 73% (óleo de soja) e 82% (óleo de dendê e mamona) no valor final. Nesse sentido, qualquer redução no custo de produção de biodiesel deve iniciar pela redução do custo do óleo vegetal, cuja solução seria a verticalização do processo produtivo, ou seja, a compra de semente, bagas e grãos de oleaginosas ao invés do óleo já extraído, sem, portanto, a participação de intermediários entre os produtores da matéria-prima e o produtor de biodiesel.

Após o custo do óleo vegetal, a maior contribuição foi para o ICMS que ficou em torno de 12%, ressaltando-se que na Bahia, o governo estadual reduziu a alíquota para produtores de biocombustíveis cujo valor é 11,75% e que foi a alíquota considerada no presente trabalho. Para o biodiesel de soja, a incidência do PIS/COFINS foi a terceira maior participação no custo de produção o que incentiva os produtores de biodiesel adquirirem óleo vegetal a partir dos Agricultores Familiares.

Retirando-se o custo do óleo vegetal, o que passou a contribuir significativamente com o custo do biodiesel foi o álcool e o CAE. Nesse caso, a redução de ambas as contribuições estão relacionadas com a tecnologia a ser utilizada, ou seja, processos com menores quantidades de equipamento e que utilizem menor quantidade de álcool é alcançável quando se utilizam tecnologias que demandem menores etapas de purificações, com maiores rendimentos na reação de transesterificação ou na conversão de triglicerídeos em biodiesel. Uma alternativa seria a utilização de catálise heterogênea, catálise alcalina ou reação em estado supercrítico.

É importante avaliar o impacto do custo de produção no preço final do diesel comercializado nos distribuidores ou nos postos combustíveis. Segundo a ANP (2008), o preço médio do diesel comercializado nas regiões Centro-Oeste, Nordeste, Sudeste e Sul foram, respectivamente em reais, 1,957, 1,849, 1,985 e 1,880. Considerando a menor e a maior média, correspondente às regiões Nordeste e Sudeste, respectivamente, será analisado o impacto do custo de produção do biodiesel no preço do diesel. Os resultados estão na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Impacto do custo de produção de biodiesel no preço final ao consumidor nas regiões Nordeste e Sudeste.

Origem do biodiesel	2%		5%	
	Diesel NE	Diesel SE	Diesel NE	Diesel SE
Soja	1,52	1,28	3,80	3,19
Dendê	3,05	2,70	7,63	6,76
Mamona	4,23	3,80	10,57	9,50

A partir da Tabela 5.7, observa-se que o menor impacto no preço final ao consumidor pela adição do biodiesel ao diesel refere-se ao biodiesel do óleo de soja para a região Sudeste e o maior corresponde ao biodiesel do óleo de mamona para a região Nordeste, todos considerando a substituição de 2% de biodiesel e 98% de diesel, na proporção em volume. Para o B5 (5% de biodiesel e 95% de diesel, ambos em volume) o impacto, ficou entre 3,80 e 10,57%. Todos esses impactos referem-se somente aos efeitos do custo de produção de biodiesel, sem considerar o lucro dos produtores de biodiesel. Na Tabela 5.8 é mostrada uma análise da variação da matéria-prima no preço do diesel comercializado na região sudeste, considerando os resultados obtidos pelo modelo NRTL nas simulações do capítulo anterior.

Tabela 5.8 – Efeito da variação do custo da matéria-prima no preço do diesel, considerando B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel, em volume).

Variação na matéria prima em %	Variação no diesel comercializado em %		
	Soja	Dendê	Mamona
-50	-0,09	0,52	2,76
-40	0,18	0,96	4,11
-30	0,46	1,39	5,46
-20	0,73	1,83	6,81
-10	1,00	2,27	8,16
0	1,28	2,70	9,50
+10	1,55	3,14	10,85
+20	1,82	3,58	12,20
+30	2,00	4,01	13,55
+40	2,37	4,45	14,90
+50	2,64	4,89	16,50

A partir da Tabela 5.8, nota-se que a variação no custo do óleo de soja na faixa de -50 a 50%, em relação ao preço atual de mercado, provocou uma variação de -0,09 a 2,64% no preço do diesel comercializado na região Sudeste. Na eventual redução de 50% no valor atual do óleo de soja, o impacto da adição do biodiesel será a redução no preço do diesel sem considerar o lucro do produtor e outros custos (distribuição, estocagem, por exemplo). Para uma mesma variação no preço do óleo de dendê e mamona, -50 a 50%, o impacto do custo de produção do biodiesel encontrado foi de 0,52 a 4,89% e 2,76 a 16,508% no preço final do diesel comercializado na região Sudeste, ou seja, o preço do diesel apresentará uma variação de preço nestas faixas. Isso indica que essa é a menor variação que o

diesel analisado apresentará; o valor do biodiesel refere-se apenas ao custo de produção.

No cálculo do custo de produção do biodiesel acima não foi considerada a possibilidade de comercialização da glicerina produzida. Para a análise do impacto da possibilidade da comercialização da glicerina produzida, é necessário se analisar a cotação da glicerina no mercado. O preço da glicerina em 2005 chegou a custar R\$ 3,00/kg e em maio de 2007 o preço caiu para R\$ 0,70/kg. Dados da Associação Brasileira da Indústria Química revelam que a capacidade de produção brasileira é de 35,8 mil toneladas ao ano de glicerina, mas a produção situa-se em torno de 12,9 mil toneladas para um consumo de 13,5 mil toneladas. Desse volume, 48,9% são destinados à produção de cosméticos, 14,5% para indústria farmacêutica, 11,9% pelo setor de tintas e vernizes e o restante é vendido a outros segmentos. Isso sugere que a produção da glicerina precisa de um mercado para escoar essa produção garantida através da indústria de biodiesel sob o risco de desestabilizar o mercado. Nesse caso, uma alternativa em curto prazo seria o mercado internacional através da articulação de uma política que viabilize a exportação dessa produção. A médio e longo prazos é necessária a criação de alternativas para utilização dessa glicerina.

Para o cálculo do custo de produção, considerando a comercialização da glicerina foi utilizada a equação (5.12), abaixo:

$$C_{\text{biodiesel}} = \frac{CAE + C_{\text{custo operacional por ano}} - m_{\text{glicerina}} \cdot P_{\text{glicerina}}}{\text{produção anual de biodiesel}} \quad (5.12)$$

$m_{\text{glicerina}}$ e $P_{\text{glicerina}}$ representam a produção e o preço de mercado da glicerina, respectivamente. Realizando o estudo considerando o preço da glicerina variando entre 0,70 a 3,00 reais por quilo de glicerina, obtém-se o custo de produção do biodiesel que está disponibilizado na Tabela 5.9 considerando os resultados da simulação a partir do modelo NRTL realizadas no capítulo anterior.

Tabela 5.9– Efeito do preço da glicerina na redução do custo de produção do biodiesel

Preço da glicerina (R\$)	Redução no custo de produção do biodiesel (%)		
	Soja	Dendê	Mamona
0,7	1,8	1,3	1,1
1,16	3,1	2,1	1,7
1,62	4,3	3,0	2,4
2,08	5,5	3,8	3,1
2,54	6,7	4,7	3,8
3,00	7,9	5,5	4,5

A partir dos resultados, percebe-se que a maior redução no custo de produção do biodiesel ocorre quando existe a possibilidade da glicerina ser comercializada a R\$ 3,00, provocando uma redução de 7% no custo que ficará em R\$ 2,99 por litro de biodiesel produzido.

5.7 Conclusões

Esse capítulo teve o objetivo de realizar a estimativa do custo de produção do biodiesel de soja, dendê e mamona. Os resultados das simulações e configurações obtidas no capítulo anterior foram utilizados. Os resultados obtidos apontam que o preço do óleo vegetal contribui significativamente no valor dos custos de produção do biodiesel calculados no presente trabalho, entre 73% (biodiesel de soja) e 82% (biodiesel de dendê e mamona). Isso indica que qualquer esforço para redução do custo de produção do biodiesel tem que ser, inicialmente, pela redução do custo dos óleos vegetais.

Os custos de produção para o óleo de soja, dendê e mamona ficaram ,respectivamente, em, R\$ 3,25, R\$ 4,66 e R\$ 5,78, considerando os resultados da simulação utilizando o modelo NRTL que são valores superiores à maior média de preço para o diesel comercializado no Brasil no ano de 2007, que foi de R\$ 1,985, sem considerar o custo de distribuição, transporte e outros, que tornarão o biodiesel com valor superior ao calculado nesse trabalho. Ou seja, no cenário atual, o custo de produção do biodiesel é maior que o preço de comercialização do diesel no Brasil. Além do custo de produção, tem-se o custo de distribuição, com logística adequada à cadeia produtiva do biodiesel e o lucro do produtor.

Por outro lado, analisando-se o impacto do custo de produção no valor do preço do diesel comercializado nos postos de combustíveis percebe-se que o preço do diesel apresenta um aumento no preço entre 1,28 e 10,57%, considerando apenas o custo de produção sem considerar outros componentes do preço do biodiesel.

A opção da comercialização da glicerina permite uma redução máxima de 7,9% no custo de produção de biodiesel se a glicerina for comercializada em R\$ 3,00/kg. É importante ressaltar que para o cálculo desse custo não foram considerados os equipamentos necessários para a purificação da glicerina, o que reduzirá ainda mais a possibilidade de redução do custo de produção de biodiesel. Antes que as plantas de biodiesel entrassem em operação, a indústria de produção de glicerina já operava com pequena ociosidade, de maneira que o mercado atual não terá como absorver a glicerina produzida pela produção de biodiesel.

Uma alternativa às empresas produtoras de biodiesel é a integração da agricultura familiar na verticalização da cadeia produtiva do biodiesel com acordos realizados entre agricultores familiares e produtores de biodiesel que garanta, além do preço que seja competitivo para produção de biodiesel, o fornecimento da matéria prima.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

Os resultados das simulações dos processos de produção de biodiesel indicaram a viabilidade técnica de se produzir biodiesel dos óleos de soja, dendê, pinhão manso e mamona que atenda aos padrões em relação à concentração de água, triglicerídeos e álcool, de acordo com a resolução nº7/2008 da ANP (2008). É importante salientar que o presente trabalho não realizou estudo em relações às especificações de outras propriedades exigidas por essa resolução tais como viscosidade, ponto de fulgor e fluidez, dentre outras.

Comparando os quatro óleos para produção de biodiesel, observa-se que o óleo de mamona apresenta cinética mais rápida para a conversão de triglicerídeos em biodiesel, fato que pode ser explicado pela maior solubilidade desse óleo em álcool o que facilita o contato entre os reagentes na reação. Devido a esse fato (cinética ser mais rápida), a quantidade e o volume do reator necessários para a reação são menores em relação aos outros óleos. A configuração obtida para o processo com o óleo de mamona foi a que apresentou menor quantidade de equipamento para obtenção do biodiesel especificado de acordo a resolução da ANP.

O segundo óleo que apresentou conversão mais rápida foi o de pinhão manso o que originou questionamento. Sabe-se que o aumento da solubilidade aumenta a velocidade da reação o que justifica a maior velocidade da conversão do óleo de mamona. Comparando-se os três óleos constata-se, a partir do capítulo anterior, que o óleo de dendê apresenta cinética de conversão ligeiramente mais rápida que o óleo de soja. Verificando a estrutura desses três óleos, se percebe que a quantidade de ácido oléico do óleo de pinhão manso é maior que no óleo de dendê, que, por sua vez, é ligeiramente maior que no óleo de soja. O ácido ricinoléico, principal componente dos triglicerídeos do óleo de mamona, tem uma estrutura semelhante ao oléico diferindo apenas na presença da hidroxila. Esses resultados e essas comparações indicam que a presença do ácido oléico está relacionada com a velocidade de reação desses três óleos, pelo menos no início da reação cujo fator limitante é a transferência de massa. Para o óleo de mamona,

além do ácido ricinoléico que apresenta estrutura semelhante ao oléico, tem-se a presença da hidroxila o que vem contribuir significativamente para o aumento da velocidade da reação do óleo de mamona. Por outro lado, o ácido linoléico apresenta maior quantidade de insaturações que o oléico, mas a disposição das duas insaturações faz com que a estrutura do ácido linoléico apresente menos polaridade que a do oléico. Fato este que precisa ser melhor investigado em outros trabalhos.

Em relação à análise dos custos de produção, verifica-se que o custo do óleo vegetal contribuiu significativamente no valor dos custos de produção do biodiesel calculados no presente trabalho, entre 73 e 82%. Isso indica que qualquer esforço para redução do custo de produção do biodiesel tem que ser, inicialmente, pela redução do custo dos óleos vegetais.

O valor dos custos de produção para o óleo de soja, dendê e mamona ficaram, respectivamente, em R\$ 3,25, R\$ 4,66 e R\$ 5,78, considerando os resultados da simulação utilizando o modelo NRTL. Estes custos são superiores à maior média de preço para o diesel comercializado no Brasil no ano de 2007, que foi de R\$ 1,985, sem considerar o custo de distribuição, transporte e outros, que tornarão o biodiesel com valor superior ao calculado neste trabalho. Ou seja, no cenário atual, o custo de produção do biodiesel é maior que o preço de comercialização do diesel no Brasil. Além do custo de produção, tem-se o custo de distribuição, com logística adequada à cadeia produtiva do biodiesel e o lucro do produtor.

Por outro lado, analisando-se o impacto do custo de produção no valor do preço do diesel comercializado nos postos de combustíveis, percebe-se que o preço do diesel apresenta um aumento no preço entre 1,28 e 10,57% considerando apenas o custo de produção sem considerar outros componentes do preço do biodiesel.

A opção da comercialização da glicerina permite uma redução máxima de 7% no custo de produção de biodiesel se a glicerina for comercializada a R\$ 3,00/kg. É importante ressaltar que para o cálculo desse custo não foram considerados os equipamentos necessários para a purificação da glicerina, o que reduzirá ainda mais a possibilidade de redução do custo de produção de biodiesel.

Uma alternativa às empresas produtoras de biodiesel é a integração da agricultura familiar na verticalização da cadeia produtiva do biodiesel, com acordos realizados entre agricultores familiares e produtores de biodiesel que garanta, além do preço competitivo para produção de biodiesel, o fornecimento da matéria prima. Nesse caso, a extração do óleo vegetal pelos agricultores familiares é uma alternativa, pois possibilita a redução do custo de produção do óleo vegetal.

Para trabalhos futuros, este trabalho sugere que sejam realizadas simulações com outras alternativas de produção de biodiesel tais como processos supercríticos, enzimáticos e utilizando catalisadores heterogêneos. É importante também que trabalhos sejam realizados na obtenção de dados cinéticos das reações (enzimática, supercrítica e catálise heterogênea), assim como na obtenção de mais dados de equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido para ácidos graxos diferentes do oléico tais como linoleato de metila e etila, palmitato de metila e etila e etc. Esses dados experimentais são importantes na simulação desses processos.

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOISSA. 2008. Disponível em www.aboissa.com.br. Acesso em 20 de maio de 2008.

Abrams, D.S., Prausnitz, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of early or completely miscible substances. *AIChE Journal*, v. 21, p. 116 – 128, 1975.

Alves, J.O. Eco-eficiência na produção de energia com biomassa da mamona: além do biodiesel. Universidade Salvador, 2007. 115p. Dissertação de mestrado.

Al Zuhair, S., Ling, F.W., Jun, L.S. Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase. *Process Biochemistry*, v. 42, p. 951–960, 2007.

Anastopoulos, G., Lois, E., Karonis, D., Kalligeros, S., Zannikos, F. Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuel. *Energy*, v.30, p. 415 – 426, 2005.

Andrade, T.C.Q., Torres, E.A., Lemos, H.B., Machado, G.B. Viabilidade técnica e econômica para implantação de uma micro usina de extração de óleo de mamona. *Bahia Análise & Dados*, Salvador, v.16, nº 1, p. 133-141, 2006.

Andreatta, A.E., Casás, L.M., Hegel, P., Bottini, S.B., Brignole, E.A. Phase equilibria in ternary mixtures of methyl oleate, glycerol, and methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 47, p. 5157 – 5164, 2008.

ANP – Agência do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, www.anp.gov.br. Acesso em 25 de março de 2008.

Arima, E., Barreto, P. Brito, M. Pecuária na Amazônia: tendências e implicações para a conservação. Imazon - Instituto do Homem e do Meio Ambiente da Amazônia, Belém, PA. 2005. Avzaradel, A.C. A Contribuição da Política Estadual para Viabilizar a Participação da Agricultura Familiar no Programa Nacional de

Produção e Uso de Biodiesel: O Caso da Bahia. Rio de Janeiro, RJ. COPPE/UFRJ. 2008. 224p. Dissertação de mestrado.

Arruda, F.P., Beltrão, N.E.M., Andrade, A.P., Pereira, W.E., Severino, L.S. Cultivo do pinhão manso (*Jatropha curcar* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. *Revista Brasileira Ol. Fibras*. v.8, n 1, p. 789-799, 2004.

BAHIAGÁS, www.bahiagas.com.br. Acesso: 26 de março de 2008.

Bancquart, S., Vanhove, C., Pouilloux, Y., Barrault, J. Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts. *Applied Catalysis A*: v.218, p 1-11, 2001.

Batista, E., Monnreat, S., Kato, K., Stagevitch, L., Meirelles, A.J.A. Liquid-Liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short-chain alcohols. *J. Chem. Eng. Data*, v. 44, p. 1360 – 1364, 1999.

BEN: Balanço Energético Nacional. 2008. Disponível em www.ben.epe.gov.br. Acesso em 20 de maio de 2008.

Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A. Basic properties of palm oil biodiese-diesel blends. *Fuel*, v. 87, nº 10-11, p. 2069-2075, 2008.

BIODIESELBR. Palma. 2007. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/plantas/palma/palma.htm>. Acesso em 25 de maior de 2007.

Cao, W. Han, H., Zhang, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*, v. 84, n 4, 2005.

Chiu, C-W., Goff, M.J., Suppes, G.J. Distribution of methanol anda catalysts between biodiesel and glycerin phases. *Chemical Engineering Journal*: v. 51, p. 1274 – 1278, 2005.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Dendeicultura na Bahia. 2006. Disponível em: http://www.conab.gov.br/conabweb/download/sureg/BA/dendeicultura_na_bahia.pdf. Acesso em 20 de março de 2007.

Conceição, M.M., Candeia, R.A., Silva, F.C., Bezerra, A.F., Fernandes, V.J., Souza, A.G. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.11, p.964 – 975. 2007.

Costa Neto, P.R., Rossi, L.F.S., Zagonel, G.F., Ramos, L.P. Produção de biocombustível ao óleo diesel através da transesterificação do óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*: Nº 23, V.4, p. 531-537. 2000.

Costa Neto, P.R. Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja. Universidade Federal de Santa Catarina. 2002. 118p. Tese de doutorado.

Couto, V.A., Rocha, A.S., Silva, E.M., Santos, G.P., Souza, G.C.M., Baptista, L.M., Silva, M.M., Gusmão, M.V.A., Silva, P.H.C., Santos, R.V., Dias, W.L.S.N. Viabilidade do biodiesel de dendê para a agricultura familiar. *Bahia Análise & Dados*, Salvador, v.16, nº 1, p. 107-108, 2006.

CRC Handbook of Chemistry & Physics, 82nd , CD ROM, 2006.

Dantas, M. B.; Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho. Dissertação (Mestrado em Química), 205 . Departamento, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2006.

Darnoko, D., Cheryan, M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in Batch Reactor. *JAOCS*, v. 77, p. 1263 –1267, 2000.

Dizge, N., Keskinler, B. Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase. *Biomass and Bioenergy*, 2008. Artigo em impressão.

Domingos, A.K. Otimização da etanólise de óleo de *Raphanus sativus* L. e avaliação de sua estabilidade à oxidação. Curitiba-PR: Universidade Federal do Paraná. 2005. 113p. Dissertação de mestrado,

Dunn, R.O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology*, v. 86, n 10, p. 1071-1085. 2005.

Duran, N., Rosa Maria, A.; D'Annibal, A., Gianfreda, L., Applications of laccases and tyrosinases (phenoloxidases) immobilized on different supports: a review. *Enzyme and Microbial Technology*, v.31, p. 907-931, 2002.

Ebiura, T., Echizen, T., Ishikawa, A., Murai, K., Baba, T. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*: V. 283, P. 111-116. 2005

Fonseca, M.A.N. Pesquisa de óleo vegetal como combustível em motores diesel Programa OVEG I. Em: XIII Encontros dos Centros de Apoio Tecnológico (CAT), Secretaria de Tecnologia Industrial (STI). Brasília, 1985.

Frare, L.M., Gimenes, M.L., Pereira, N.C. Correlação para estimativas de custos na remoção de ácido sulfúrico de biogás. *Acta Science Technology*, v. 28, nº 1, p. 29-37. 2006.

Freedman, B., Bagby, M.O., Heat of combustion of fatty esters and triglycerides. *Journal of American Oil Chemists' Society*, Vol. 66, p. 1601 –1605, 1999.

Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L. Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils, *Journal of American Oil Chemists' Society*, Vol. 10, p. 1638 –1643. 1984.

Garcia, Junior Ruiz. O Programa nacional de produção e uso de biodiesel brasileiro e a agricultura familiar na região nordeste. Campinas, SP: Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campina. 165 p. 2007. Dissertação de mestrado.

Gonçalves, C.B. Equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleos vegetais, ácidos graxos e etanol hidratado. FEA/UNICAMP. Campinas – SP. 2004. s/n. Tese de doutorado.

Gonçalves, C.B., Meirelles, A.J.A. Liquid-liquid equilibrium data for system palm oil+fatty acids+ethanol+water at 318,02 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 221, p. 139-150, 2004.

Goodrum, J.W. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass and Bioenergy*, V. 22, Nº 3, p. 205-211, 2002.

Graboski, M.S., McCormick, R.L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.24, p. 125 – 164, 1998.

Gryglewicz, S., “Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts”, 1999, *Bioresource Technology*: v. 70, p. 249-253, 1999.

Guggenheim, E.A. The theory of the equilibrium properties. of some simple classes of mixtures solutions and alloys. Clarendon Press, 1952, 270 p

Gunstone, F.D., Hamilton, R.J., *Oleochemical manufacture and applications*. CRC Press, 2001.

Hama, S., Yamaji, H., Fukumizu, T. Numata, T., Tamalampudi, S., Kondo, A., Noda, H., Fukuda, H. Biodiesel-fuel production in a packed-bed reactor using lipase-producing *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles. *Biochemical Engineering Journal*, v. 34, p. 273–278, 2007.

Han, H. Cao, w. Zhang, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. *Process Biochemistry*, v 40, v.9 p. 3148-3151, 2005.

Hartman, L. Methanolysis of triglycerides. *JAOCS*, v. 33, p. 129-132, 1956.

HYSYS. Simulador comercial, ASPENTECH.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento sistemático da produção agrícola. 2008. Disponível em:<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/defaulttab.shtm>. Acesso em 31 de maio de 2008.

Inoue, G.H., Lacerda Filho, A.F., Vieira, L.B., Resende, R.C. Variação da viscosidade cinemática de óleos vegetais bruto em função da temperatura. Em: *Anais do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, Varginha-MG, 2006.

Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., Jenvanitpanjakul, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal*: v. 116, p. 61-66, 2006.

Kaieda, M., Samukawa, T., Matsumoto, T., Ban, K., Kondo, A., Shimada, Y., Noda, H., Nomoto, F., Ohtsuka, K., Izumoto, E., Fukuda, H. Biodiesel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase In a water-containing system without an organic solvent. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 6, n 88, p. 627-631, 1999.

Kaltner, F. O biodiesel no Brasil. Em: Workshop: A expansão da agroenergia e seus impactos sobre os ecossistemas brasileiros. 2007. Disponível em: http://www.fbds.org.br/article.php3?id_article=409. Acesso em: 30 de março de 2008.

Karmee, S.K., Chandana, D., Ravi, R., Chadha, A. Kinetics of base-catalyzed transesterification of triglycerides from pongamia oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*: v. 83, n 10, p. 873 – 877, 2006.

Kasteren, J.M.N., Nisworo, A.P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources, Conservation and Recycling*: v. 50, n 4, p. 442-458. 2007.

Khalil, C. N. Economicidade e sustentabilidade do processo de produção de biodiesel a partir da semente de mamona. *Cadernos de Altos Estudos, Biodiesel e Inclusão Digital*. Brasília, nº 107, 2003. Disponível em: <http://www.camara.gov.br/internet/infdoc/Publicacoes/html/pdf/Biodiesel06a.pdf> Acesso em 19 de junho de 2007.

Kim, H.J., Kang, B.O., Kim, M.J., Park, Y.M., Kim, W.K., Lee, J.S., Lee, K.Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today*: v.93, p. 315-320, 2004.

Knothe, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1059 – 1070, 2005.

Knothe, G., Matheus, A.C., Ryan, T.W. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. *Fuel*, v. 82, p. 971 – 975, 2003.

Knothe, G., Van Gerpen, J., Kahl, J. *Manual de biodiesel*. Editora Edgard Blücher. 2006.

Korus, R.A., Hoffman, D.S., Bam, N., Peterson, C.L., Drown, C., Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil. In: *The Proceedings of the First Biomass Conference of the Americas: Energy, Environment, Agriculture and Industry*, vol. II. National Renewable Energy Laboratory, Golden Co., p. 815–826. 1993.

Kroumov, A.D., Módenes, A.N., Wenzel, B.M. Desenvolvimento de um modelo da cinética enzimática da transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel. *Acta Scientiarum Technology*, v. 29, nº 1, p. 9-16. 2007

Kusdiana, D., Saka, S. Methyl Esterification of Free Fatty Acids of Rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 34, n 3, 383-387, 2001.

Kusdiana, Dandan e Saka, Shiro. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, v.91, n 3, p. 289-295, 2003.

Lanza, M. Borges Neto, W. Batista, E. Poppi, R.J. Meirelles, J.A. Liquid-liquid equilibrium data for reactional systems of ethanolysis at 298,3 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 53, n 1, p. 5-15, 2008.

Lehninger, A. L.; Nelson, David, L.; Cox, M.M. *Princípios de bioquímica*. 3 ed. São Paulo: Sarvier, 2002, 975p.

Lewtas, K., Tack, R.D., Beiny, D.H.M., Mullin, J.W. Wax crystallization in diesel fuel: habit modifications and growth on n-alkane crystals. *Advances in industrial crystallization*. Butterworth-Heinemann. Oxford UK, p. 166 – 179, 1991.

Lima, J.R.O., Silva, Rondenelly, B.S., Silva, C.M., Santos, L.S.S., Santos Jr., J.R., Mouro, E.M., Moura, L.S. Biodiesel de babuçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Química Nova*, V. 30, Nº 3, p. 600-603. 2007.

Lima, S.M.V., Freitas Filho, A. Castro, A.M.G, Souza, H.R. Desempenho da Cadeia Produtiva do Dendê na Amazônia Legal. SUDAM/Fundação do Desenvolvimento da UFPE, 2000.

Lima Silva, N. Comunicação Pessoal. 2008.

Lima Silva N., Wolf Maciel M.R, Batistella C.B e Maciel Filho R., Kinetics Parameters of Castor oil, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2008. Artigo em impressão.

Lombardi Neto, F., Drugowich, M. I. Manual técnico de manejo e conservação de solo e água. Campinas: Coordenadoria de Assistência Técnica Integral. V. 2. 1994.

Lopes, O.C. Novos catalisadores para transesterificação de óleos vegetais. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1983. 98p. Dissertação de mestrado.

MA, F., Clements, L.D., Hanna, M.A. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. *Biosource Technology*: v. 69, pg. 289-293. 1999.

Macedo, I. A energia da cana-de-açúcar. Em: Workshop: A expansão da agroenergia e seus impactos sobre os ecossistemas brasileiros. 2007. Disponível em: http://www.fbds.org.br/article.php3?id_article=409. Acesso em: 30 de março de 2008.

Machado, R.B., Paglia, A.P., Fonseca, R.L. Áreas e paisagens prioritárias no cerrado, pantanal e amazônia. Em: Workshop: A expansão da agroenergia e seus impactos sobre os ecossistemas brasileiros. 2007. Disponível em:

http://www.fbds.org.br/article.php3?id_article=409. Acesso em: 30 de março de 2008.

Madras, G. Kolluru, C. Kumar, Rajnish. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. Fuel, v. 83, nº 14-15, p. 2029-2033, 2004.

Mahadik, N.D., Puntambekar, U.S., Bastawde, K.B., Khire, J.M., Gokhale, D.V., Production of acidic lipase by *Aspergillus niger* in solid state fermentation. Process Biochemistry, v. 38: p. 715-721, 2002.

Makareviciene, V., Sendzikiene, E., Janulis, P. Solubility of multi-component biodiesel fuel systems. Bioresource Technology, n 96, p. 611 – 616, 2006.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Agricultura brasileira em números. 2006. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/portal/page?_pageid=33,969647&_dad=portal&_schema=PORTAL. Acesso em 20 março de 2008.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011. 2007a. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/portal/page?_pageid=33,969647&_dad=portal&_schema=PORTAL. Acesso em 20 março de 2008.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Balanço nacional da cana-de-açúcar e agroenergia. 2007b. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/pls/portal/docs/PAGE/MAPA/MENU_LATERAL/AGRICULTURA_PECUARIA/CANA_DE_ACUCAR_AGROENERGIA/SR_ESTATISTICAS/PDF%20-%20BALAN%20NACIONAL_0.PDF. Acesso em 31 de maio de 2007.

Melo, J.C., Brander, W., Campos, R.J.A. Avaliação preliminar do potencial do pinhão manso para a produção do biodiesel. Anais do II Congresso Brasileiro de Biodiesel. 2007.

MFRURAL. 2008. Disponível em www.mfrural.com.br. Acesso em 20 de maio de 2008.

Miranda, E.E. Gestão e monitoramento territorial da agroenergia brasileira. Em: Workshop: A expansão da agroenergia e seus impactos sobre os ecossistemas brasileiros. 2007. Disponível em: http://www.fbds.org.br/article.php3?id_article=409. Acesso em: 30 de março de 2008.

Mitchell, K. Diesel fuel lubricity – Base fuel effect. SAE Technology. 2001.

Mórron-Villarreyes, J.A., D’oca, M.G.M., Mendonça Jr., A.P., Rosa, C.F.C., Santos, E. Produção Batch de Biodiesel por Catálise Alcalina I: Estimativa de Propriedade de Óleos Vegetais e Ésteres Etilícos. 2º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha-MG. 2005.

Narváez, P.C., Rincón, S.M., Sánchez, F.J. Kinetic of palm oil methanolysis. Journal of American Oil Chemist’s Society: v. 84, nº 10 p. 971 – 977, 2007.

Ndiaye, P.M., Franceschi, E. Oliveira, D., Dariva, C., Tavares, F.W., Oliveira, J.V. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures The Journal of Supercritical Fluids: v. 37, n 1, p. 29-37. 2006.

Negi, D.S., Sobotka, F, Kimmel, T., Wozny, G., Schomäcker, R. Liquid-liquid phase equilibrium in glycerol-methanol-methyl oleate and glycerol-monoolein-methyl oleate ternary systems. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 45, p. 3693 – 3696. 2006.

Nelson, R.G., Howell, S.A., Weber, J.A.,. Potential feedstock supply and costs for biodiesel production. In: Bioenergy_94, Proceedings of the Sixth National Bioenergy Conference. Reno/Sparks, Nevada. 1994.

Nie, K., Xie, F., Wang, F., Tan, T. Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: Optimization of the biodiesel production. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 43, nº 1-4, p. 142-147, 2006.

Nielsen, T.R, Pedersen, L.S., Villadsen, J. Thermodynamics and kinetics of lipase catalyzed hydrolysis of oleyl oleate. J. Chem. Technol. Biotechnol. v. 48, p. 467–482, 1990.

Noordam, M., Withers, R.,. Producing biodiesel from canola in the inland northwest: an economic feasibility study. Idaho Agricultural Experiment Station Bulletin N°. 785. University of Idaho College of Agriculture, Moscow, Idaho, p. 12. 1996.

Noureddini, H., Gao, X., Philkana, R.S. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresource Technol.* V. 96, p. 769–777, 2005.

Noureddini, H., Zhu, D. Kinetic of transesterification of soybean oil. *Journal of American Oil Chemist's Society*: v.. 74, nº11, p. 1457 – 1463. 1997.

Oliveira, D., Oliveira, J.V. Enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in n-hexane and SCCO₂. *Journal of Supercritical Fluids* v. 19, p 141–148, 2001.

Oliveira, D., Oliveira, J.V., Faccio, C., Menoncin, S., Amroginski, C. Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona. *Ciência Tecnologia Aliment.*, v. 24, nº 2, p. 178-182, 2004.

Paes, L.A.D. Áreas de expansão do cultivo da cana. Em: Workshop: A expansão da agroenergia e seus impactos sobre os ecossistemas brasileiros. 2007. Disponível em: http://www.fbds.org.br/article.php3?id_article=409. Acesso em: 30 de março de 2008.

Park, J.Y., Kim, D.K., Lee, J.P., Park, S.C., Kim, Y.J., Lee, J.S. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 1196 – 1203, 2008.

Paulillo, L.F., Vian, C.E.F., Shikida, P. F.A., Mello, F.T. Álcool combustível e biodiesel no Brasil: quo vadis?. *Rev. Econ. Sociol. Rural*, v. 45, n. 3, pp. 531-565, 2007.

Pereira, E.B. Tratamento enzimático para remoção de gorduras dos resíduos gerados por indústrias de produtos avícolas. Florianópolis-SC: Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. 154p. 2004. Tese de Doutorado

Perlingeiro, C.A.G. Engenharia de processos – análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos. São Paulo:Edgar Blücher, 2005.

Petrobrás. Programa Tecnológico de Energias Renováveis. 2005. Disponível em: http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/portugues/programas_tecnologicos/progrer.stm. Acesso em: 20 de janeiro de 2006.

PRONAF: Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar. 2002. Disponível em www.pronaf.gov.br. Acesso em 20 de julho de 2007.

Renon H. Prausnitz, J.M. Local composition in thermodynamic excess function for liquid mixtures. *AIChE Journal*. v.14, p. 135-144, 1968

Saka, S., Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*: v.80, p.225-231, 2001.

Samanez, C.P. Matemática financeira – aplicações à análise de investimentos. Editora Prentice Hall, 4 edição. 2006, 273p.

Samukawa, T., Kaieda, M., Matsumoto, T., Ban, K., Kondo, A., Shimada, Y., Noda, H., Fukuda, H. Pretreatment of immobilized *Candida antarctica* lipase for biodiesel fuel production from plant oil. *Journal Bioscience Bioeng.* v. 90, nº 2, p. 180 -183, 2000.

Sandler, S.I. Chemical and engineering thermodynamics. Editora Wiley. 2003. 580 p.

Santana, G.C.S., Andrade. T.Q.C. Florêncio, A. Oleaginosas para produção de biodiesel no Estado da Bahia a partir agricultura familiar. In: *Anais do IV Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*. 2007.

Santos, A.M. Análise do potencial do biodiesel de dendê para a geração elétrica em sistemas isolados da Amazônia. Rio de Janeiro, RJ. COPPE/UFRJ, 224p, 2008. Tese de doutorado.

Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.* v.9, nº 9, p. 199 – 210, 1998. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50531998000300002&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 30 de março de 2008.

Seader, J.D., Henley, E.J. Separation Process Principles. Editora Wiley. 2005. 800p.

Shah, S., Gupta, M.N. Lipase catalyzed preparation of biodiesel from Jatropha oil in a solvent free system. Process Biochemistry, v. 42, p. 409–414, 2007.

Silva, E.M.P., Sakatsume, F. A política brasileira de biocombustíveis. Em: Workshop: A expansão da agroenergia e seus impactos sobre os ecossistemas brasileiros. 2007. Disponível em: http://www.fbds.org.br/article.php3?id_article=409. Acesso em: 30 de março de 2008.

Silva, C.L.M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. Campinas – São Paulo. Universidade Estadual de Campinas. 2005. Tese de doutorado.

Silva, R.D.M., Hampton, K. Continuous production process for ethyl esters (biodiesel). United States Patent Application Publication. 2006.

Soumanou, M.M. Bornscheuer, U.T. Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil Enzyme and Microbial Technology, v. 33, n 1, p. 97-1032, 2003.

Spadotto, C.A., Gomes, M.A.F. Impactos Ambientais de agrotóxicos: monitoramento e avaliação. In: Avaliação e contabilização de impactos ambientais. Romeiro, A.R. (organizador). Campinas, SP: Editora da UNICAMP, São Paulo, SP. 2004.

Stamenkovic, O.S., Todorovic, Z.B., Lazic, M.L., Veljkovic, V.B., Skala, D.U. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. Bioresource Technology, v. 99, nº 5, p. 1131-1140, 2008.

Suppes, G.J., Bockwinkel, K., Lucas, S., Botts, J.B., Mason, M.H., Heppert, J.A. Calcium Carbonate Catalyzed Alcoholysis of Fats and Oils. Journal of American Oil Chemists' Society: v. 2, n. 78, p. 139 -145. 2001.

SUFRAMA Superintendência da Zona Franca de Manaus, Projeto potencialidades regionais: Estudo de viabilidade econômica do dendê, 2003.

Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., Hattori, H., New Solid Acids and Bases. Elsevier, Amsterdam. 1989.

Tapanes, N.C.O., Aranda, D.A.G., Carneiro, J.W.M, Antunes, O.A.C. Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. Fuel, 2008. Artigo em impressão.

Tizvar, R., McLean, D.D., Kates, M., Dubé, M.A. Liquid-liquid equilibria of methyl oleate-glycerol-hexane-methanol system. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 47, p. 443-450, 2008.

Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, Vol. 92, p. 297 – 305, 2004.

Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J. Esteban, A. Kinetic of sunflower oil methanolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* V. 44, p. 5447-5454, 2005.

Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J. Esteban, A. Kinetics of Brassica carinata oil methanololysis. *Energy Fuel*, v. 20, n 4, p. 1722-1726, 2006.

Voet, J. G.; Pratt, C. W., Voet, D. Fundamentos de Bioquímica, Porto Alegre: Artes Médicas Sul, 2000., cap. 4.

Walerko, R.S., Secchi, A.R., Tessaro, I.C. Otimização da produção continua de biodiesel de catálise alcalina em um reator tanque agitado. Em: Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Santos-SP. 2006.

Ward, T.J. Predesign estimation of plant capital cost. *Chemical Engineering*, New York, v. 91, p. 121-124. 1984.

Wehrmann, M.E.S., Vianna, J.N.S., Duarte, L.M.G. Biodiesel de soja: política energética, contribuição das oleaginosas e sustentabilidade. Em Anais do III Encontro da Associação Nacional de Pós Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade. 2006. Disponível em: http://www.anppas.org.br/encontro_anual/encontro3/GT4.html. Acesso em 25 de maio de 2007.

WWF. Soy Expansion – Losing Forests to Fields. 2003. Disponível em: <http://assets.panda.org/downloads/wwfsoyexpansion.pdf>. Acesso em 20 de março de 2008.

West, A.H., Posarac, D., Ellis, N. Assessment of biodiesel production process using HYSYS.Plant. Bioresource Technology. 2008.

Yuan W., Hansen, A.C., Zhang, Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuel. Fuel, v. 84, p. 943 – 950, 2005.

Zhang, Y. Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis Bioresource Technology, v. 89, p. 229-240, 2003a.

Zhang, Y. Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. process design and technological assessment. Bioresource Technology, v. 89, p. 1-16. 2003b.

Zhou, H., Lu, Houfang, L., Liang, B. Solubility of multicomponent systems in the biodiesel production by transesterification of *Jatropha curcas* L. oil with methanol. Journal Chem. Eng., v. 51, p. 1130 – 1135, 2006.

Zhou, W., S.K., Boocock, D.G.B. Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil. Journal of American Oil Chemists' Society: v. 83, n 12 p. 1041 – 1045, 2006a.

Zhou, W., Boocock, D.G.B. Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil. Journal of American Oil Chemists' Society: v. 83, nº 12 p. 1047 – 1052, 2006b.

Zhu, H., Wu, Z., Chen, Y., Zhang, P., Duan, S., Liu, X., Mao, Z. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining Process. Chinese Journal of Catalysis: V. 27, P. 391-396, 2006.