



ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATÁLISE ENZIMÁTICA

Shayane Pereira de Magalhães

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.

Setembro de 2008

ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATÁLISE ENZIMÁTICA

Shayane Pereira de Magalhães

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado por:

Eliôni Maria de A. Nicolaiewsky, D.Sc.

Ana Mehl, M.Sc.

Bruno Bôscaro França, M.Sc.

Orientado por:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2008

Magalhães, Shayane Pereira de.

Estudo do processo de produção de biodiesel via catálise enzimática/ Shayane Pereira de Magalhães. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008.

vii, 37 p.; il.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Pedro Wagner Falcão.

1. Biodiesel. 2. Lipase. 3. Transesterificação. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ).
5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Pedro Wagner de Carvalho Falcão. I. Estudo do processo de produção de biodiesel via catálise enzimática.

“Se o conhecimento pode criar problemas, não é através da ignorância que podemos solucioná-los” (Isaac Asimov).

AGRADECIMENTOS

Agradeço às seguintes pessoas pelo apoio, pelos conselhos e pela orientação: Fernando Pellegrini, Pedro Falcão, Reinaldo Mirre, e Cláudia Ferreira.

Agradeço imensamente aos membros da banca avaliadora: Prof. Eliôni, Ana Mehl, e Bruno Bôscaro. Muito obrigada por aceitarem meu convite!

Expresso também a minha imensa gratidão aos meus preciosos amigos por seu amor, carinho, paciência, e por partilharem comigo os momentos bons e ruins: Anna Eliza Zóboli, Isabelle Novais, Antônio Samel, Guilherme Cunha, Fernanda Almeida, Leonardo Nogueira, Fernanda Miziara, Stela Andrade, e Maira Gabriela. Sem vocês tudo teria sido dez vezes mais difícil. Amo muito vocês!

Não poderia deixar de agradecer ao pessoal do GIPQ, por todos os momentos em que estivemos juntos. Sem vocês os dias de trabalho não seriam tão divertidos, e a entropia seria muito baixa!

E por fim, agradeço à minha família: Edney Magalhães, por ter sido não somente um primo, e sim um irmão; minha tia, Cleonice Magalhães, por nunca me julgar e estar sempre torcendo por mim. À minha avó, Carmides Magalhães, por cuidar de mim e me iluminar com sua presença, e à minha incrível, corajosa, e paciente mãe, Clelia Magalhães, cujo amor e apoio são ilimitados.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATÁLISE ENZIMÁTICA

Shayane Pereira de Magalhães

(shyanerj@gmail.com)

Setembro, 2008

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.

O Biodiesel é um biocombustível que pode ser produzido a partir da reação de transesterificação de óleo vegetal ou gordura animal com álcool na presença de um catalisador. Os catalisadores utilizados podem ser alcalinos, ácidos ou uma enzima. As catálises alcalina e ácida são as mais utilizadas, porém devido à dificuldade de separação do produto, os estudos envolvendo a catálise enzimática têm aumentado, uma vez que facilita a remoção do glicerol, subproduto da reação.

O elevado custo da enzima ainda inviabiliza a sua utilização como catalisador do processo em escala industrial, porém, devido aos aspectos tecnológicos favoráveis desta tecnologia, diversas pesquisas têm sido feitas a fim de otimizar as condições de operação, no entanto, o conhecimento da cinética da reação ainda é um assunto pouco abordado.

Nesse contexto, o estudo da transesterificação enzimática é alvo de atenção do presente trabalho, no qual é feito um estudo preliminar da viabilidade de produção de biodiesel via catálise enzimática a partir do óleo de girassol, utilizando etanol e lipase imobilizada Novozym[®] 435 como catalisador.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - TRANSESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DE ÓLEOS VEGETAIS	5
2.1 – Revisão Bibliográfica.....	6
2.1.1 - Escopo da pesquisa bibliográfica.....	6
2.1.2 - Apresentação dos trabalhos	6
CAPÍTULO 3 - ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	13
3.1 – MODELAGEM CINÉTICA	13
3.1.1 – Obtenção dos parâmetros cinéticos	14
3.1.2 – Modelagem do reator semibatelada.....	17
3.1.3 – Simulação da planta de biodiesel	19
I.- Projeto de processo	21
CAPÍTULO 4 – VIABILIDADE ECONÔMICA DA PLANTA DE BODIESEL	27
i. Custo de bombas centrífugas (C_{PB}).....	29
ii. Custo de motores elétricos (C_{PM})	29
iii. Custo dos trocadores de calor (C_{PTC}).....	30
iv. Custo de colunas de destilação e separadores (C_{PT}).....	30
v. Custo dos internos de coluna (C_{PI}).....	31
vi. Custo do reator CSTR (C_{PR}).....	31
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	34
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimento de óleo em termos de 100 Kg de grão.	3
Tabela 2 - Parâmetros Cinéticos Obtidos por Ajuste dos Dados Experimentais.....	15
Tabela 3 - Comparação entre os Resultados Calculados e os Experimentais.	16
Tabela 4 - Resultados Calculados para o Reator Semibatelada.....	18
Tabela 5 - Condições e Composições das Correntes de Processo.....	24
Tabela 6 - Descrição e Condição de Operação dos Equipamentos.	25
Tabela 7 - Descrição e Condição de Operação das Bombas	26
Tabela 8 - Custos de equipamentos	32
Tabela 9 - Custos, investimentos, e lucro de empreendimento.	33

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema geral da transesterificação de triglicerídeos.	3
Figura 2 - Gráfico de Conversão x Tempo de Batelada.	16
Figura 3 - Conversão do óleo vegetal x Tempo para Reator Semibatelada.	18
Figura 4 - Comparação dos reatores Batelada e Semibatelada na Produção de Biodiesel.	19
Figura 5 - Conversão obtida nas primeiras horas de reação	19
Figura 6 - Processo de Produção de Biodiesel via catálise enzimática	23

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

O uso direto de óleos vegetais como combustível é uma alternativa para substituição do diesel de petróleo, porém, por possuírem alta viscosidade, formarem goma e depósitos de carbono, entre outros problemas, esse combustível não é utilizado. Nas décadas de 30 e 40, óleos vegetais eram utilizados apenas em caso de emergência (MA e HANNA, 1999). Entretanto, como os combustíveis fósseis são grandes poluidores do ambiente, seja pela emissão de gases de efeito estufa ou pelos eventuais derrames de óleo que ocorrem no mar e no solo, e devido à diminuição das reservas de petróleo, a busca por combustíveis alternativos tem aumentado nos últimos anos.

Na década de 70, o governo brasileiro lançou o programa Pró-Álcool como uma estratégia para reduzir o consumo de gasolina, lançando carros movidos a etanol extraído da cana-de-açúcar. O programa foi bem sucedido durante a década de 80, onde 90% dos carros produzidos no Brasil eram movidos a álcool (BRASIL, 2005). Porém, devido à dependência da cana-de-açúcar e à inexistência de um mercado externo de etanol, o programa tornou-se limitado, uma vez que não foi possível a regulamentação do preço do combustível por parte do governo.

Muitos estudos têm mostrado que os óleos vegetais podem ser usados como matéria-prima para obtenção de um combustível alternativo para motores do ciclo diesel. Em 2005, o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) lançou o Programa Nacional de Agroenergia e o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que prevêem a produção de combustíveis a partir de fontes renováveis.

O biodiesel é um combustível alternativo ao diesel de petróleo, produzido a partir da reação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool na presença de um catalisador, podendo ser utilizado puro, ou misturado ao diesel em diferentes proporções. É renovável e biodegradável, contribuindo menos para o aquecimento global que os combustíveis fósseis, uma vez que a quantidade de CO₂ liberado por sua queima é menor.

A designação para uma mistura é precedida pela letra B (do inglês *Blend*), seguida pela concentração de biodiesel presente, sendo então a mistura definida por "BX", onde X refere-se à percentagem (em volume) de participação do biodiesel misturado ao diesel de

petróleo. Assim, B5, B20 e B100 referem-se às misturas de biodiesel / diesel contendo 5, 20 e 100% (em volume) de biodiesel, respectivamente.

Quando as propriedades físico-químicas do diesel de petróleo são comparadas com as do biodiesel produzido a partir de diferentes óleos vegetais, nota-se que os valores de viscosidade são muito próximos aos do diesel. O biodiesel possui um elevado número de cetano que é uma medida da qualidade do produto, estando correlacionada com a capacidade de ignição do diesel. Uma outra característica importante do biodiesel é seu alto ponto de fulgor, definido como a menor temperatura na qual um produto libera vapor ou gás em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor.

Além das vantagens anteriormente citadas, existem outras razões para o crescente interesse no desenvolvimento de biodiesel:

- Reduz a necessidade de importação de petróleo.
- Contribui para a geração de empregos no setor primário, devido ao aumento do cultivo de oleaginosas como fonte de matéria-prima.
- Diminuem a emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, fuligem e materiais particulados.

A grande quantidade de glicerina obtida como subproduto da reação, a produção intensiva da matéria-prima de origem vegetal (levando a um esgotamento das capacidades do solo, o que pode levar à destruição da fauna e flora), e a possibilidade de uma elevação nos preços dos alimentos, ocasionado por um aumento da demanda de matéria-prima, são algumas das desvantagens encontradas na produção desse biocombustível.

Os óleos e gorduras são compostos por uma mistura de triacilgliceróis (chamados de triglicerídeos) que podem ser transformados quimicamente em espécies biocombustíveis de diversas maneiras, e entre elas está o processo de craqueamento ou pirólise, que ocorre em temperaturas elevadas (acima de 350 °C) podendo ou não utilizar catalisador. Essa reação leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares e/ou cíclicos, além de CO, CO₂ e água. Outra forma de obtenção é através da reação de esterificação, onde um ácido graxo reage com um mono-álcool de cadeia curta, em presença de um catalisador, liberando monoésteres de ácidos graxos.

Contudo, a rota mais comumente utilizada é a da reação de transesterificação, na qual os triglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta, também na presença de um

catalisador, dando origem a ésteres de ácidos graxos e glicerina. Como a reação é reversível, geralmente utiliza-se um excesso de álcool, a fim de deslocar o equilíbrio no sentido de formação dos produtos. A glicerina é um subproduto da reação, devendo ser purificada antes da sua comercialização a fim de aumentar a eficiência econômica do processo.

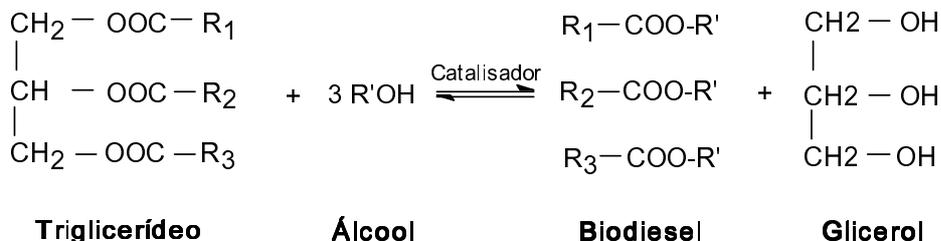


Figura 1 - Esquema geral da transesterificação de triglicerídeos. R1, R2, R3, R' representam grupamentos alquila.

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas fontes de ácidos graxos, porém nem todas viabilizam o processo a nível industrial. Uma grande variedade de óleos vegetais é utilizada como matéria-prima, tais como: óleo de soja, de palma, de girassol, de milho, de algodão, entre outros. O rendimento de óleo varia com o tipo de cultura, como pode ser visto na tabela apresentada a seguir:

Tabela 1- Rendimento de óleo em termos de 100 Kg de grão.

<i>Cultura</i>	<i>Óleo/100 kg de grãos</i>
Mamona	46,00
Coco	57,00
Semente de algodão	15,00
Amendoim	41,50
Canola	42,00
Milho	6,50
Óleo de palma	36,00
Soja	18,50
Jatropha (Pinhão-mansão)	15,00
Girassol	48,00

Fonte: <http://www.biodiesel.gov.br>

O metanol e o etanol são os álcoois usados com maior frequência, por possuírem menor cadeia reagindo mais rapidamente com os triglicerídeos, além de apresentarem menor custo. No Brasil, a utilização do etanol apresenta vantagem para a produção do biodiesel, devido à grande oferta deste álcool em seu território.

Os três principais tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel são: ácido, alcalino e o biocatalisador. A catálise alcalina é a mais rápida, e os catalisadores mais utilizados são hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio, etc. Quando a quantidade de água e ácidos graxos livres presentes no óleo é mais elevada, a catálise ácida deve ser preferida, podendo-se utilizar os ácidos sulfúrico, clorídrico ou fosfórico como catalisadores da reação.

O custo de produção do biodiesel ainda é um grande obstáculo variando de acordo com a matéria-prima e processo utilizado, e dependente também da região onde é produzido. Apesar dos estudos da transesterificação enzimática ainda serem muito recentes, eles já demonstram o grande potencial desta tecnologia na alcoólise de óleos vegetais.

A principal desvantagem da alcoólise enzimática é o alto custo das enzimas, porém, este processo possui diversas vantagens, tais como, um menor gasto energético (a temperatura e pressão são menores em relação aos outros processos), e a maior facilidade de remoção do glicerol formado, justificando assim, o investimento em pesquisa e desenvolvimento de tecnologia nacional.

Apesar da existência de diversos estudos envolvendo a produção de biodiesel via transesterificação enzimática de óleos vegetais com etanol, poucos são relacionados com modelagem cinética, e não foram encontrados na literatura, trabalhos contendo uma avaliação econômica do processo. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é fazer um estudo da cinética da reação e da viabilidade econômica do processo de produção do biodiesel via catálise enzimática, a partir da etanólise do óleo de girassol utilizando lipase *Novozyme*[®] 435 como catalisador.

Capítulo 2 -

TRANSESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DE ÓLEOS VEGETAIS

O interesse industrial por tecnologias enzimáticas vem aumentando gradativamente. Embora a aplicação das lipases esteja concentrada em indústrias de detergentes, elas vêm conquistando novos campos de atuação, como nas indústrias farmacêuticas, de química fina, cosméticos, oleoquímica, entre outras.

Pode-se destacar o uso de lipases para a produção de biodiesel. As lipases são enzimas capazes de catalisar reações de transesterificação dos triglicerídeos presentes nos óleos vegetais atuando sobre a ligação éster desses compostos. Apesar de catalisadores ácidos e alcalinos serem mais comumente usados nos processos de obtenção de biodiesel, devido à dificuldade encontrada na recuperação do glicerol formado e da difícil remoção destes catalisadores, diversos estudos relacionados com a utilização de enzimas têm sido realizados, uma vez que estas são capazes de contornar esses problemas.

Por outro lado, como o custo da enzima é elevado, ainda estão sendo feitas pesquisas a fim de avaliar as condições ótimas de reação, onde o foco principal tem sido o estudo da utilização de enzimas imobilizadas, que podem ser reutilizadas, diminuindo o custo de produção.

Dessa forma, a revisão bibliográfica presente neste capítulo consiste de uma descrição dos principais aspectos encontrados em trabalhos relevantes sobre a transesterificação de óleos vegetais via catálise enzimática. Estes, contudo, não se limitam ao uso apenas da *Novozym*[®] 435 cobrindo adicionalmente outros tipos de lipases imobilizadas como a *Mucor miehei* (*Lipozyme*[®] TL IM).

A apresentação dos trabalhos foi dividida nas categorias abaixo citadas, seguindo, dentro de cada uma, a ordem cronológica de publicação:

1. Estudo Cinético da Transesterificação Utilizando Lipases Imobilizadas.
2. Otimização da Produção de Biodiesel Via Catálise Enzimática.
3. Estudo da Desativação das Lipases.

2.1 – Revisão Bibliográfica

2.1.1 - Escopo da pesquisa bibliográfica

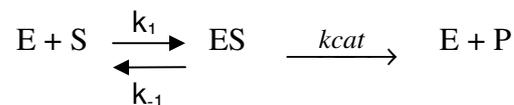
A pesquisa bibliográfica para a revisão apresentada, utilizou as seguintes fontes:

- a) Portal CAPES, como meio de acesso às seguintes bases de dados de periódicos:
 - Web of Science.
 - SCOPUS.
- b) Science Direct: base de dados de periódicos.
- c) Pesquisa na Internet: Google Acadêmico.

2.1.2 - Apresentação dos trabalhos

a) Estudo cinético da transesterificação utilizando lipases imobilizadas

MALCATA et al. (1990) estudaram a cinética das reações enzimáticas mostrando um modelo cinético baseado no mecanismo de Michaelis-Menten aplicado a reações com lipases. Esse mecanismo é representado por:



onde E representa a enzima imobilizada, S o substrato, ES o complexo instável enzima-substrato, e P o produto formado (ésteres + glicerol). A expressão da taxa de reação de formação dos ésteres (biodiesel) é dada pela equação (1).

$$r = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad (1)$$

$$v_{\max} = k_{cat} [E]_{tot} \quad (2)$$

$$K_m = \frac{k_{cat} + k_1}{k_{-1}} \quad (3)$$

onde v_{\max} é a taxa observada quando a enzima está saturada com o substrato dada pela equação (2), K_m é a constante de Michaelis-Menten definida pela equação (3), e $[E]_{tot}$ é a concentração de enzima total (livre + combinada).

Quando se utilizam matérias-primas de origem natural, a expressão da taxa de reação é modificada para levar em consideração o efeito da inibição dos substratos, uma vez que as diversas espécies químicas presentes nesse tipo de matéria-prima são suscetíveis à ação da enzima. Dessa forma, a expressão modificada é dada pela equação (4).

$$r_i = \frac{v_{\max,i}[S_i]}{\sum_{j=1}^N [S_j]} \quad (4)$$

onde $[S_i]$ é a concentração de cada substrato, e N é o número de substratos presentes.

DOSSAT et al. (2002) fizeram um estudo cinético da reação de transesterificação de um óleo de girassol híbrido contendo alto teor de ácido oléico, utilizando butanol e dois sistemas diferentes: o primeiro com utilização de solvente orgânico (n-hexano), e outro sem solvente. Em ambos os sistemas, utilizaram a lipase *Rhizomucor miehei* (Lipozyme®) como catalisador.

A fim de observar a cinética da reação a transesterificação com butanol e n-hexano foi realizada a uma temperatura de 40°C, usando-se dois substratos diferentes: primeiramente usou-se o óleo de girassol, e posteriormente, o mesmo foi substituído pela trioleína pura (que representa 81% molar dos triglicerídeos contidos neste óleo).

Os autores não observaram nenhuma diferença na cinética da reação entre os dois sistemas, e com isso concluíram que se pode assumir que todos os triglicerídeos contidos no óleo são convertidos com a mesma velocidade.

Baseando-se no mecanismo Ping Pong Bi Bi considerando o efeito de inibição pelo álcool, a equação para a velocidade inicial de reação foi proposta a partir da investigação do efeito da concentração inicial dos substratos na taxa de reação. As faixas de concentração utilizadas estavam entre 5 – 100 mM e 10 – 500 mM para o óleo de girassol híbrido e butanol, respectivamente.

O mecanismo de reação proposto foi simplificado a fim de se obter uma equação de velocidade que pudesse ser utilizada mais facilmente na ampliação de escala para reatores industriais. Considerou-se a ocorrência de apenas uma reação, onde uma molécula de triglicerídeo é convertida em três moléculas de ésteres, ao invés de considerar a presença de três reações consecutivas de conversão dos triglicerídeos em produtos.

A simplificação do mecanismo foi justificada devido à produção de pequenas quantidades de mono- e di-glicerídeos, levando a conclusão de que a primeira reação é a etapa limitante. A partir das hipóteses feitas, os dados experimentais obtidos foram confrontados com mecanismo Ping Pong Bi Bi, e assim a equação de velocidade foi proposta definida pela equação (5):

$$V_i = \frac{V_{\max} \cdot [\text{Triglic}] \cdot [\text{But}]}{K_{m_{\text{triglic}}} \cdot [\text{But}] \left(1 + \frac{[\text{But}]}{K_i} \right) + K_{m_{\text{But}}} [\text{Triglic}] + [\text{Triglic}] \cdot [\text{But}]} \quad (5)$$

onde [Triglic] e [But] são as concentrações iniciais de óleo e butanol respectivamente, $K_{m_{\text{Triglic}}}$ e $K_{m_{\text{But}}}$ são as constantes de Michaelis-Menten, K_i é a constante de inibição do álcool, e V_{\max} é velocidade inicial máxima.

Os parâmetros cinéticos (V_{\max} , $K_{m_{\text{Triglic}}}$, $K_{m_{\text{But}}}$, K_i) obtidos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram: 250 $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 5,3 mM, 55 mM, 13 mM, respectivamente.

Com relação ao estudo da transesterificação sem uso de solvente, utilizou-se o mesmo modelo cinético anteriormente descrito, obtendo velocidades iniciais maiores e menores quantidades de glicerol, porém foi obtido apenas 65% de butil éster, enquanto que com o n-hexano obteve-se 95%.

TORRES et al. (2004) estudaram a cinética da etanolise do óleo de borragem a 25°C, por duas enzimas (*Pseudomonas cepacia* e *Novozym*[®] 435) com hexadecano como solvente orgânico. Os autores propuseram uma expressão para a taxa de reação, equivalente ao mecanismo de Michaelis-Menten levando em consideração o efeito de inibição pelos produtos e a reversibilidade da reação.

As constantes relativas da taxa de reação foram determinadas, observando-se que, para as condições experimentais estudadas, as lipases utilizadas não são regioespecíficas.

Um modelo cinético para a determinação da taxa de reação de óleos vegetais com metanol em dois tipos de reatores (batelada e contínuo) foi proposto por AL-ZUHAIR (2005). O autor avaliou também as condições ótimas de reação e determinou os parâmetros cinéticos do modelo, através do ajuste dos dados experimentais da reação enzimática, utilizando óleo de girassol e as lipases, *Rhizomucor miehei*, imobilizada em resina de troca

iônica, e *Thermomyces lanuginosa*, immobilizada em sílica gel. A expressão da taxa de transesterificação proposta é mostrada a seguir pela equação (6):

$$v = \frac{V_{\max}[S]}{1 + K_{IS}[S] + \frac{K_S}{[S]}\left(1 + \frac{[A]}{K_{IA}}\right) + \frac{K_A}{[A]}} \quad (6)$$

onde [S] é a concentração de substrato (triglicerídeo), K_S e K_A são as constantes de Michaelis-Menten para o substrato e para o álcool, K_{IS} e K_{IA} são as constantes de inibição do substrato e do álcool, respectivamente.

Comparando-se as equações (6) e (5), observa-se a inclusão de um termo extra $K_{IS}[S]$, associado à liberação dos ácidos graxos livres pelo triglicerídeo. O modelo cinético apresentado também se baseia no mecanismo Ping Pong com inibição competitiva pelo álcool, porém diferencia-se do modelo apresentado por DOSSAT et al. (2002) por considerar a concentração de triglicerídeos (óleo) como substrato ao invés de utilizar a concentração de ácido graxo livre.

Para validar o modelo proposto, o autor estimou as constantes cinéticas ajustando-o a dados experimentais retirados da literatura e mostrou ainda que a equação proposta representou melhor esses dados, em comparação com o modelo convencional apresentado pela equação (5), podendo assim, ser utilizada para prever a taxa da metanólise de óleos vegetais e, assim otimizar as condições de produção de biodiesel.

AL-ZUHAIR et al. (2006) estudaram a cinética da reação de esterificação do ácido butírico com metanol, utilizando a lipase immobilizada *Mucor miehei* como catalisador, na presença de solvente orgânico (n-hexano) e diferentes quantidades de água. Dois modelos cinéticos baseados no mecanismo Ping Pong foram avaliados: o primeiro considerando apenas inibição competitiva pelo álcool, e o segundo, considerando inibição pelo álcool e pelos ácidos graxos.

Ajustando os dados experimentais aos modelos cinéticos, os resultados mostraram que o efeito de inibição pelo substrato ácido pode ser desprezado. Os autores também reportaram, a partir da análise da taxa inicial de reação, que a lipase utilizada apresentou maior eficiência em sistemas com maiores quantidades de água, porém, após uma hora de reação, sistemas com menor quantidade inicial de água apresentaram maiores conversões.

b) Otimização da produção de biodiesel via catálise enzimática

A influência de variáveis que afetam o rendimento das reações de transesterificação enzimática na presença de hexano foi estudada por FOGLIA et al. (1996). A partir da alcoólise dos óleos de soja, de canola (*rapeseed*), de girassol, e *beef tallow* (sebo bovino), os autores avaliaram a eficiência de diferentes lipases na conversão dos triglicerídeos em biodiesel.

As lipases estudadas foram a *Mucor miehei*, a *G. candidum*, a *P. cepacia*, a *Candida antarctica*. Na metanólise, os autores observaram que a eficiência de conversão da gordura e dos óleos vegetais usados foi maior quando catalisada pela lipase *Mucor miehei*.

Na etanólise do sebo, a *Mucor miehei* também apresentou maiores conversões, porém, na utilização de isopropanol e butanol as lipases *Candida antarctica* e *P. cepacia* mostraram-se mais eficientes.

Os autores estudaram também a influência da quantidade de água presente na reação, e observaram que a presença de água diminui a conversão dos triglicerídeos na metanólise, porém promove a formação dos ésteres na etanólise utilizando a *Candida antarctica* como lipase. Com relação ao uso de solventes orgânicos, foi observado que reações realizadas sem uso de solvente têm menor rendimento tanto em sistemas com metanol quanto com etanol.

SELMÍ et al. (1998) investigaram os efeitos da razão óleo / álcool, da temperatura, da adição de água, e da quantidade de enzima, na etanólise do óleo de girassol catalisada pela lipase imobilizada *Mucor miehei*.

Com o intuito de obter uma maior conversão de óleo e quantidade mínima de etanol no produto, a alcoólise foi realizada em diferentes razões molares óleo / etanol. O rendimento máximo encontrado (em função da porcentagem de éster formado) foi para a razão óleo / etanol de 1:3, ou seja, a razão estequiométrica. O uso de excesso de álcool mostrou-se prejudicial, uma vez que houve diminuição da conversão e a quantidade de etanol residual aumentou.

Ao estudar a influência da quantidade de lipase necessária, os autores observaram que com o aumento da quantidade de enzima, os valores da taxa inicial de reação e a porcentagem de etil éster formado são mais elevados.

As reações de etanólise realizadas na presença de solvente orgânico apresentam menores rendimentos com a diminuição da quantidade de água adicionada ao sistema (MITTELBAACH, 1990) porém, em meios livres de solvente, o resultado obtido foi oposto. Uma maior conversão do óleo foi encontrada para o sistema com nenhuma adição de água, mostrando que apenas a quantidade de água utilizada na preparação da lipase é suficiente.

A temperatura ideal de operação das lipases *Mucor miehei* está entre 40 – 70°C, por isso, os autores utilizaram a temperatura de 50°C, já que não observaram diferença significativa na conversão entre as reações realizadas a 60° e 50°C.

Assim, os valores ótimos encontrados foram: razão (óleo / álcool) de 1:3, temperatura de 50°C, e 0,4 g de enzima.

A fim de determinar as condições ótimas de operação ALVES et al. (1999) investigaram uso de duas lipases (*Mucor miehei* e *Candida antarctica*) na etanólise dos óleos de palma e de semente de palma na presença de n-hexano.

Para as reações catalisadas pela *Candida antarctica*, a temperatura ótima encontrada foi a de 40°C. Ao investigar o efeito da adição de água, observou-se que esta afeta negativamente o equilíbrio da reação diminuindo a formação de ésteres. A razão óleo / álcool ótima encontrada foi a de 1:10, e a concentração de enzima igual a 20% para o óleo de semente de palma, e 5% para o óleo de palma.

Nos sistemas com óleo de palma, a razão óleo / álcool mostrou grande influência na conversão dos triglicerídeos, onde se verificou que um excesso de etanol pode causar inibição da enzima. Em sistemas com óleo de semente de palma, maiores conversões foram obtidas em condições de baixa temperatura, baixa quantidade de água, razão óleo / etanol, e concentração de enzima (40°C, 0%, 1:3, e 5%, respectivamente). Ambos os óleos apresentaram maiores rendimentos ao utilizar a lipase *Mucor miehei*.

c) Estudo da desativação das lipases

WATANABE et al. (2000) desenvolveram um processo de metanólise com a adição de metanol em etapas, na tentativa de eliminar o problema de desativação da lipase *Candida antarctica*. Primeiro estudou-se o processo em duas etapas, onde primeiro adiciona-se metanol ao meio reacional à razão estequiométrica óleo / álcool de 1:3, e após o consumo de todo o metanol, este é novamente adicionado ao meio, na razão molar de 2:3. A lipase imobilizada foi transferida para um novo reator contendo nova mistura

reacional, repetindo o processo em batelada conforme descrito. Dessa forma, a enzima pôde ser reutilizada por 70 ciclos sem que houvesse diminuição da conversão do óleo.

O processo em três etapas consistiu na utilização de três reatores de leito fixo em série. No primeiro reator, a reação ocorre com a adição de metanol na razão molar 1:3, e o produto dessa reação é utilizado como alimentação do segundo reator após remoção do glicerol formado, onde também é adicionado metanol na mesma razão molar anterior. A saída deste reator alimenta um terceiro, também após a retirada do glicerol. Com esse procedimento, os autores obtiveram 93% de conversão final, e a lipase pôde ser utilizada durante 100 dias sem perda de atividade ou diminuição da conversão.

CHEN et al. (2003) verificaram um aumento na atividade da lipase imobilizada *Novozyme*[®] 435 quando esta é submetida a um pré-tratamento através da imersão desta em um solvente. Além do aumento da atividade enzimática, foi observada uma maior resistência à desativação pelo metanol.

A atividade das lipases foi regenerada após sua desativação através de uma lavagem com álcool. Foram feitas lavagens com isopropanol, 2-butanol, e álcool terc-butílico, onde os dois últimos apresentaram uma maior eficiência de regeneração da lipase.

Os principais resultados dos estudos citados (entre outras publicações) podem ser sintetizados da seguinte maneira:

- A transesterificação de óleos vegetais utilizando metanol e etanol ocorrem com maior eficiência na presença de solvente orgânico.
- O uso de lipase imobilizada possibilita sua reutilização, e torna o processo menos dispendioso.

Capítulo 3 -

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

3.1 – Modelagem Cinética

Diversos fatores podem influenciar a velocidade de uma reação enzimática dificultando a conversão de reagentes em produtos, como por exemplo, a concentração do substrato, pH do meio, concentração da enzima e temperatura reacional.

Nas reações enzimáticas, a velocidade aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração do substrato, em função da frequência de colisões entre a enzima e as moléculas reagentes. Assim como na maioria das reações químicas, a taxa das reações catalisadas por enzimas geralmente aumenta com a temperatura (dentro da faixa na qual ela é estável).

O mecanismo proposto por Michaelis-Menten, em 1913, explica as propriedades cinéticas de algumas enzimas. Nesse modelo, uma enzima (E) combina-se com um substrato (S) gerando um complexo intermediário (ES), que pode, posteriormente, formar o produto (P) ou dissociar-se em E e S. A taxa de formação de produto (r) é fornecida pela Equação (1) mostrada por MALCATA et al. (1990).

De acordo com diversos estudos encontrados na literatura, a cinética da reação de transesterificação com enzima pode ser representada por um modelo baseado no mecanismo Ping Pong Bi Bi levando em consideração o efeito de inibição pelo álcool e a existência de mais de um substrato, como foi relatado por DOSSAT et al. (2002) e AL-ZUHAIR et al. (2006). Nesse modelo, a enzima liga-se primeiro com o substrato (S), e em seguida libera o produto (P) formando a espécie enzimática (E'). Esta espécie liga-se ao segundo substrato (A) formando um complexo intermediário (AE') que, em seguida, libera a enzima E e o produto secundário (Q).

Baseando-se nesse modelo, e utilizando os dados de conversão obtidos por HERNÁNDEZ-MARTÍN et al. (2008), foi feito o estudo cinético da etanolise do óleo de girassol catalisada pela lipase *Novozym*[®] 435. A equação da taxa de reação utilizada é descrita pela equação (7):

$$(-r_s) = \frac{V_{\max} [\acute{o}leo][E \tan ol]}{Km_{\acute{o}leo} [E \tan ol] \left(1 + \frac{[E \tan ol]}{Ki}\right) + Km_{EtOH} [\acute{o}leo] + [\acute{o}leo][E \tan ol]} \quad (7)$$

onde [Óleo] e [Etanol] são as concentrações molares de óleo e etanol, respectivamente. $Km_{\acute{o}leo}$ e Km_{EtOH} são as constantes de Michaelis-Menten, Ki é a constante de inibição pelo álcool, e V_{\max} é a velocidade máxima de reação.

3.1.1 – Obtenção dos parâmetros cinéticos

Os reatores batelada são muito usados para determinar os parâmetros cinéticos das reações. Combinando a expressão da equação (7) ao modelo cinético proposto por STEINIGEWEG et al. (2004), que considera uma relação linear entre a taxa de reação e a quantidade de catalisador, os parâmetros foram determinados através do ajuste dos dados experimentais de conversão obtidos por HERNÁNDEZ-MARTÍN et al. (2008) para um sistema em batelada chegando à expressão (8).

$$(-r_s) = -\frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{V} \frac{dNi}{dt} = \frac{V_{\max} [\acute{o}leo][E \tan ol]}{Km_{\acute{o}leo} [E \tan ol] \left(1 + \frac{[E \tan ol]}{Ki}\right) + Km_{EtOH} [\acute{o}leo] + [\acute{o}leo][E \tan ol]} \quad (8)$$

onde m_{cat} é a massa de catalisador, V é o volume do meio reacional, dNi/dt é a variação do número de moles de óleo.

O ajuste dos parâmetros foi feito a partir da minimização da função objetivo (FO) representada pelas equações (9) e (10) abaixo mostradas, utilizando a função *Minimize* do programa Mathcad v.14, que utiliza o método numérico *Quasi-Newton* para resolução da equação:

$$FO(V_{\max}, Km_{\acute{o}leo}, Km_{EtOH}, Ki) = \sum_{j=1}^n \left[\frac{dNi}{dt} \Big|_{calc j} - \frac{dNi}{dt} \Big|_{exp j} \right]^2 \quad (9)$$

$$\frac{dNi}{dt} \Big|_{calc} = -(m_{cat} * V) \frac{V_{\max} [\acute{o}leo][E \tan ol]}{Km_{\acute{o}leo} [E \tan ol] \left(1 + \frac{[E \tan ol]}{Ki}\right) + Km_{EtOH} [\acute{o}leo] + [\acute{o}leo][E \tan ol]} \quad (10)$$

O dado experimental de variação do número de moles com o tempo $(dNi/dt)_{exp}$, foi obtido utilizando-se um modelo cinético empírico, cujos resultados ajustaram-se satisfatoriamente aos dados experimentais, uma vez que a expressão da taxa de reação não possui solução analítica. Assim, o modelo empírico adotado tem a seguinte forma:

$$-\frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{V} \frac{dNi}{dt} = aC_{\acute{o}leo}^b \quad (11)$$

$$C_{\acute{o}leo} = C_{\acute{o}leo0}(1 - X) \quad (12)$$

Os parâmetros do modelo empírico a e b foram obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais, utilizando novamente a função *Minimize*, minimizando a função objetivo abaixo (equações 13 e 14). Os valores dos parâmetros obtidos considerando-se o modelo Ping Pong Bi Bi para descrever a cinética da reação, são mostrados na Tabela 2.

$$FO(a,b) = \sum_{j=1}^n \left[t_{calc j} - t_{exp j} \right]^2 \quad (13)$$

$$t_{calc} = \frac{C_{\acute{o}leo0}^{(1-b)}}{a.m_{cat}} \left[\frac{-X + (1-X)^b - 1}{(1-X)^b (b-1)} \right] \quad (14)$$

onde t é o tempo de reação, $C_{\acute{o}leo0}$ é a concentração inicial do óleo, e X é a conversão de óleo.

Tabela 2 - Parâmetros Cinéticos Obtidos por Ajuste dos Dados Experimentais.

V_{max} (mol.h ⁻¹ .mg ⁻¹ .L ⁻¹)	$Km_{\acute{o}leo}$ (mol/L)	Km_{EtOH} (mol/L)	Ki (mol/L)	a	b
0,2 x 10 ⁻³	2,94 x 10 ⁻⁶	0,4	1,67 x 10 ⁻⁴	0,0314	0,422

A fim de validar o modelo cinético (Ping Pong Bi Bi) utilizado, foi feita a comparação entre os resultados modelados e os determinados experimentalmente. Os

valores obtidos são apresentados na Tabela 3, onde se pode observar que o modelo cinético representou satisfatoriamente os dados experimentais ($|\text{erro}_{\text{médio}}| = 10,7 \%$). A Figura 2 ilustra o desvio da conversão de óleo obtido através da modelagem em relação aos valores experimentais.

Tabela 3 - Comparação entre os Resultados Calculados e os Experimentais.

<i>Conversão Experimental, X_{exp} (%)</i>	<i>Conversão Calculada, X_{calc} (%)</i>	<i>Tempo, t (h)</i>	<i> Erro %</i>
24	20,2	0,67	15,85
42	34,5	1,17	17,94
60	47,8	1,67	20,31
73	60,1	2,17	17,73
79	70,9	2,67	10,25
84	82,6	3,33	1,71
91	92,4	4,17	1,53
100	100	24	0

Onde:

$$\%|Erro| = \left| \frac{X_{exp} - X_{calc}}{X_{exp}} \right| * 100 \quad (15)$$

As condições iniciais do sistema são: $C_{\text{Hexadecano}0} = 0,1780 \text{ mol/L}$, $C_{\text{óleo}0} = 0,4603 \text{ mol/L}$, $C_{\text{etanol}0} = 9,47 \text{ mol/L}$, $C_{\text{Biodiesel}} = 0$, $C_{\text{Glicerina}0} = 0$, $\text{Volume} = 4,9616 \text{ cm}^3$, $\text{Temperatura} = 25^\circ\text{C}$.

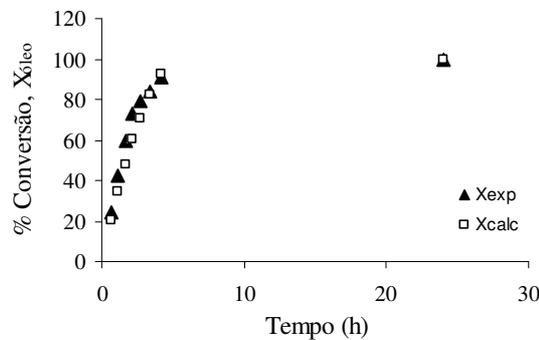


Figura 2 - Gráfico de Conversão x Tempo de Batelada.

3.1.2 – Modelagem do reator semibatelada

Com o intuito de aperfeiçoar o processo de produção de biodiesel (diminuindo o tempo de reação e maximizando a conversão), foi feita a modelagem de um reator semicontínuo (reator batelada alimentada), observando o comportamento da conversão do óleo vegetal com o tempo de reação, adicionando etanol continuamente ao sistema. Esse procedimento foi adotado, na tentativa de diminuir o efeito de inibição do álcool sugerido por vários autores, entre eles SELMI et al. (1998), e WATANABE et al. (2000).

As condições iniciais do sistema são as mesmas utilizadas no sistema anterior (batelada), exceto o volume reacional, $V_0 = 2,20$ mL, e a vazão de etanol, $v_0 = 92,16$ mL.h⁻¹ (valor ajustado pelo modelo, para satisfazer as condições físicas do sistema).

Os resultados foram obtidos a partir da solução do sistema de equações diferenciais abaixo mostrado, provenientes do balanço molar do reator combinado com a taxa de reação baseada no modelo cinético Ping Pong Bi Bi.

$$\frac{dN_{\text{óleo}}}{dt} = \frac{-m_{cat} [V_{\max} N_{\text{óleo}}(t)] \left[\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right]}{Km_{\text{óleo}} \left(\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right) \left(1 + \frac{N_{\text{óleo0}} \left(\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right)}{V} \right) + Km_{EtOH} \left(\frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) + N_{\text{óleo}}(t) \left[\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right]} \quad (16)$$

$$\frac{dN_{\text{álcool}}}{dt} = \frac{-3m_{cat} [V_{\max} N_{\text{óleo}}(t)] \left[\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right]}{Km_{\text{óleo}} \left(\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right) \left(1 + \frac{N_{\text{óleo0}} \left(\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right)}{V} \right) + Km_{EtOH} \left(\frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) + N_{\text{óleo}}(t) \left[\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right]} \quad (17)$$

$$\frac{dN_{\text{éster}}}{dt} = \frac{3m_{cat} [V_{\max} N_{\text{óleo}}(t)] \left[\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right]}{Km_{\text{óleo}} \left(\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right) \left(1 + \frac{N_{\text{óleo0}} \left(\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right)}{V} \right) + Km_{EtOH} \left(\frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) + N_{\text{óleo}}(t) \left[\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right]} \quad (18)$$

$$\frac{dN_{\text{Glicerina}}}{dt} = \frac{m_{cat} [V_{\max} N_{\text{óleo}}(t)] \left[\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right]}{Km_{\text{óleo}} \left(\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right) \left(1 + \frac{N_{\text{óleo0}} \left(\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right)}{V} \right) + Km_{EtOH} \left(\frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) + N_{\text{óleo}}(t) \left[\theta_B - 3 \left(1 - \frac{N_{\text{óleo}}(t)}{N_{\text{óleo0}}} \right) \right]} \quad (19)$$

$$V = V_0 + v_0 * t \quad (20)$$

O método de solução do sistema de equações diferenciais ordinárias no Mathcad v.14 usa o *solver Odesolve*. O cálculo começa a partir das condições iniciais atribuídas às variáveis dependentes, e o cálculo é feito utilizando o método numérico de Runge-Kutta de 4º ordem com passo adaptativo.

Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 3, e são mostrados em detalhe na Tabela 4. Observou-se que o reator semibatelada obtém maiores conversões em um período de tempo menor que o do reator batelada.

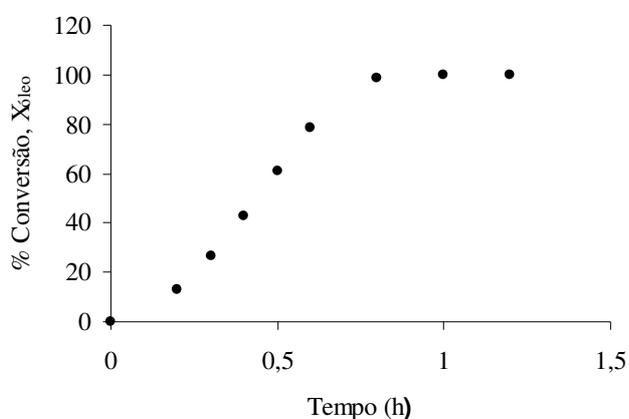


Figura 3 - Conversão do óleo vegetal x Tempo para Reator Semibatelada.

Tabela 4 - Resultados Calculados para o Reator Semibatelada.

<i>Conversão Calculada, X_{calc} (%)</i>	<i>Tempo, t (h)</i>
13,29	0,2
26,57	0,3
42,96	0,4
61,09	0,5
78,79	0,6
98,56	0,8
99,99	1
100	1,2

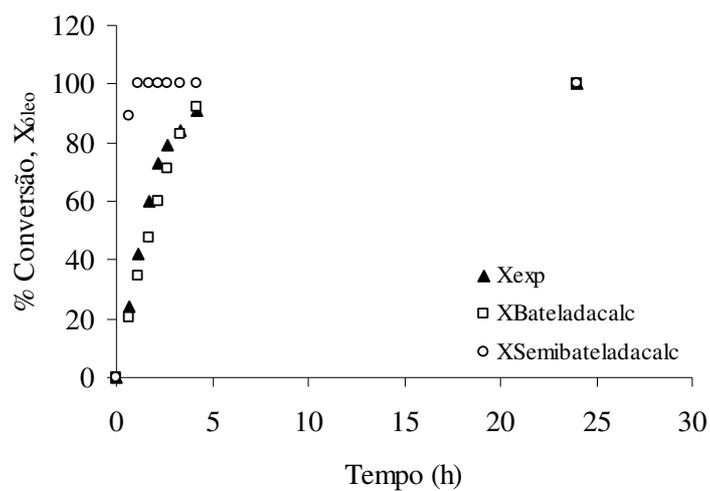


Figura 4 - Comparação dos Reatores Batelada e Semibatelada na Produção de Biodiesel

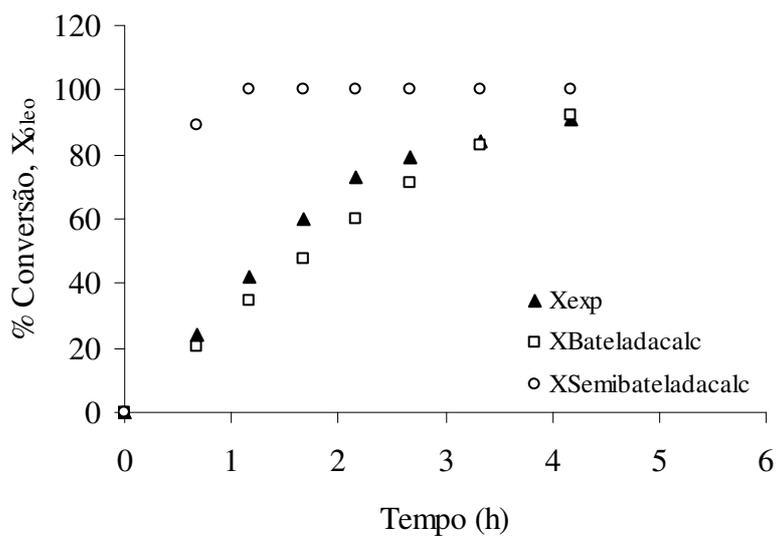


Figura 5 - Conversão obtida nas primeiras horas de reação

3.1.3 – Simulação da planta de biodiesel

Após os resultados obtidos através da modelagem cinética do processo de transesterificação enzimática do óleo de girassol com etanol, o mesmo foi simulado utilizando o programa *UniSim® Design Suite R370.1* com o objetivo de realizar uma

avaliação técnica e econômica da etanolise via catálise enzimática, visto que não existem na literatura, trabalhos relacionados com simulação e projeto desse processo.

Antes de entrar no ambiente de simulação do programa, é necessário inserir a lista de componentes químicos que serão utilizados no processo, e em seguida deve-se definir o modelo termodinâmico que melhor se adequa ao sistema estudado. Para a transesterificação enzimática do óleo de girassol, o modelo termodinâmico escolhido foi *universal quasi-chemical* (UNIQUAC), devido à presença de compostos polares, como o glicerol e o álcool. Os parâmetros de interação binária foram estimados utilizando o módulo UNIFAC VLE (equilíbrio líquido-vapor) presente no simulador, uma vez que o módulo UNIFAC LLE (equilíbrio líquido-líquido) não foi capaz de prever os coeficientes binários para todos os pares presentes no sistema.

O *UniSim[®] Design Suite R370.1* não possui, em seu banco de dados, informações sobre diversas substâncias, entre elas estão os óleos vegetais, os ésteres etílicos (biodiesel), e o hexadecano. As outras espécies utilizadas no processo (glicerina e etanol) encontram-se disponíveis na biblioteca do programa.

No presente trabalho, procurou-se representar as propriedades da mistura dos triglicerídeos que constituem o óleo vegetal, mediante a criação de um pseudocomponente e, para isso, utilizou-se o método de contribuição de grupos, UNIFAC, e as proporções de cada componente da mistura (25% trioleína, 64% trilinoleína, 7% tripalmitina, 4% triestearina), obtendo-se as propriedades críticas desta mistura que foram adicionadas ao banco de dados do simulador utilizando a ferramenta *Hypo Manager*. O mesmo procedimento foi feito para a mistura de ésteres que constituem o biodiesel. O solvente hexadecano também foi adicionado como um pseudocomponente, porém as propriedades críticas necessárias a serem adicionadas no simulador foram retiradas da literatura (PRAUSNITZ et al., 1987). A metodologia apresentada neste trabalho, no que se refere à representação do óleo vegetal e do biodiesel no ambiente de simulação, difere do procedimento adotado por ZHANG et al. (2003) e WEST et al. (2008) que consideraram a trioleína como o reagente da metanolise do óleo de canola, uma vez que este triglicerídeo é o principal constituinte deste óleo, e o produto principal da reação (biodiesel) foi representado pelo éster correspondente, metil oleato.

A capacidade da planta a ser estudada foi baseada nos valores de capacidade instalada reportados pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e

Biocombustível), e no valor utilizado por ZHANG et al. (2003). Assim, foi feita a simulação do processo de obtenção do biodiesel para uma planta com capacidade de produção de aproximadamente 9700 toneladas/ano deste biocombustível.

I. Projeto de processo

A planta projetada inclui um reator contínuo (CSTR), colunas de destilação, separadores, bombas e trocadores de calor. Devido à dificuldade de convergência do reator de leito fixo (PBR), o reator CSTR foi escolhido em seu lugar, apesar do primeiro ser o mais indicado para o sistema em questão. Os parâmetros cinéticos obtidos anteriormente foram implementados no simulador de processos no módulo “*Rxs-Heterogeneous Kinetics*”, respeitando assim, a cinética heterogênea da reação.

O reator utilizado obteve alta conversão de óleo (99,07%), porém, deve-se ressaltar que a formação de intermediários diacilgliceróis e monoacilgliceróis foi negligenciada.

Foram utilizadas duas colunas de destilação, a primeira (T-100) é uma coluna de destilação a vácuo com 14 estágios, usada para purificação do etanol. A coluna é operada a vácuo para que o produto de topo (etanol) saia líquido, e o produto de fundo (glicerol, biodiesel, e óleo residual) estejam abaixo da temperatura de degradação do glicerol (150°C). A coluna recupera 90% do etanol, que é então reciclado voltando para o reator. A segunda coluna é utilizada para purificação do biodiesel, e opera à pressão atmosférica com 5 estágios de equilíbrio, e recupera 99,99% do biodiesel.

As condições ótimas de operação das colunas foram obtidas especificando a razão de refluxo, e a quantidade de etanol recuperado, e variando os outros parâmetros de processo, como o número de estágios, prato de alimentação, pressão no topo e fundo da coluna.

O efluente que sai da 1ª coluna de destilação é introduzido em um separador líquido/líquido que é utilizado para retirada do solvente hexadecano da corrente, para que o mesmo possa ser reciclado, e o segundo é usado para separação do glicerol, que é obtido com 99,8% de pureza. Deve-se notar, porém, que os valores obtidos são baseados nos parâmetros estimados pelo simulador, podendo não representar completamente o sistema real.

Após inserção de todas as informações necessárias para as correntes e unidades de operação, a simulação foi iniciada, e os resultados para a operação da planta em estado

estacionário, foram reportados. As especificações das principais correntes do processo e a ilustração da planta projetada encontram-se na Tabela 5 e Figura 6.

Os trocadores de calor considerados são do tipo casco e tubo, com a água (fluido de refrigeração) passando no lado do casco, e foi considerado um $\Delta T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ no lado do casco. As bombas foram supostas como sendo centrífugas, de um estágio, e com 3600 rpm de velocidade do eixo.

Os equipamentos foram projetados considerando como material de construção o aço carbono, uma vez que não se utilizam substâncias altamente corrosivas. A queda de pressão na linha de tubulação, assim como o dimensionamento da mesma, não são considerados neste trabalho.

O dimensionamento dos equipamentos, foi feito utilizando os valores reportados pelo próprio *UniSim[®] Design Suite R370.1*, e em alguns casos (como para os separadores), utilizaram-se regras heurísticas retiradas do *Experienced-Based Rules of Chemical Engineering*. As Tabelas 6 e 7 contêm a descrição de todos os equipamentos utilizados, e as condições de operação.

Do ponto de vista tecnológico, o processo mostrou-se viável, produzindo um biodiesel de alta qualidade e um glicerol de grau farmacêutico com alto valor agregado.

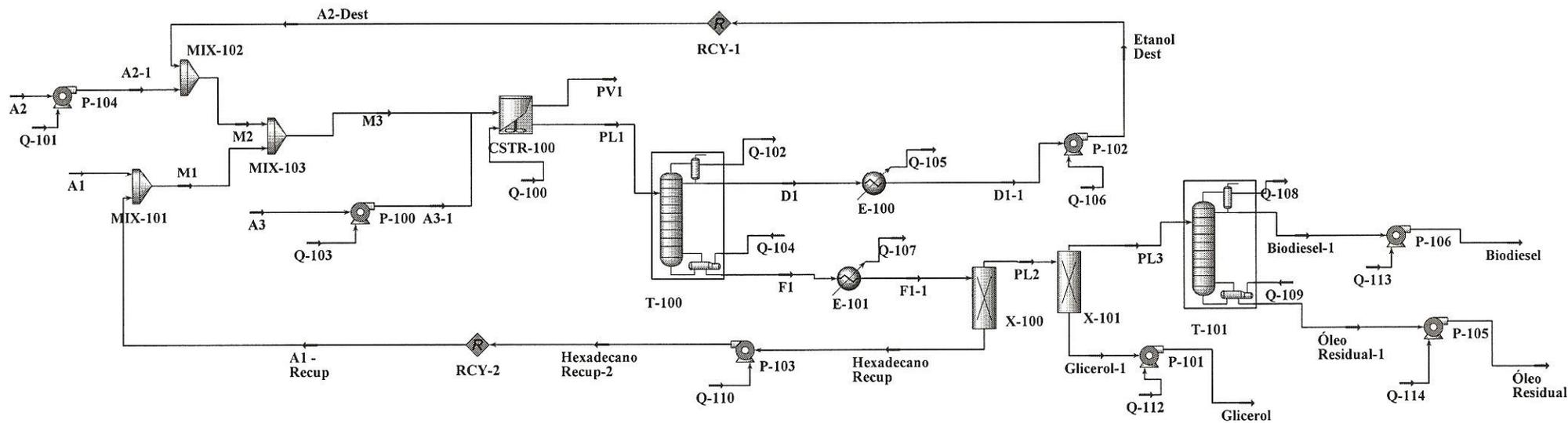


Figura 6 - Processo de Produção de Biodiesel via catálise enzimática

Tabela 5 - Condições e Composições das Correntes de Processo

<i>Nome</i>	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>	<i>M1</i>	<i>M3</i>	<i>PV1</i>	<i>PL1</i>	<i>F1</i>	<i>F1-1</i>	<i>Hexad Recup</i>	<i>PL2</i>	<i>PL3</i>	<i>Gli- cerol</i>	<i>D1</i>	<i>Etanol Dest</i>	<i>Óleo Resi- dual</i>	<i>Bio- diesel</i>
Fração de Vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
Temp., °F	76,95	76,97	77,00	77,05	77,00	77,00	77,00	252,71	77,00	77,00	77,00	77,00	77,02	94,04	77,00	786,07	296,5
Pressão, psia	10,29	14,70	14,70	14,70	14,70	14,70	14,70	4,35	14,70	14,70	14,70	14,70	19,10	2,90	14,70	20,55	19,10
Vazão molar, lbmol/h	0,00	8,36	2,64	1,02	54,70	0,00	57,34	12,04	12,04	1,02	11,01	8,37	2,65	45,30	45,30	0,01	8,36
Vazão mássica, lb/h	0,02	385,06	2314,8	231,48	2740,0	0,00	5055,0	2932,2	2932,2	231,47	2700,7	2457,3	243,44	2122,9	2122,9	3,97	2454
Vazão de líquido, barril/dia	0,00	33,12	168,08	18,67	234,23	0,00	407,79	225,41	225,41	18,67	206,74	193,50	13,23	182,38	182,38	0,29	193,2
Frações molares																	
Hexadecano	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0223	0,0000	0,0213	0,0849	0,0849	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0044	0,0044	0,0000	0,000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0460	0,2192	0,2192	0,0000	0,2396	0,0000	0,9966	0,0000	0,0000	0,0000	0,000
Etanol	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,9777	0,0000	0,7946	0,0378	0,0378	0,0000	0,0413	0,0533	0,0034	0,9956	0,9956	0,0000	0,053
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,6577	0,6577	0,0000	0,7187	0,9461	0,0000	0,0000	0,0000	0,1567	0,947
Óleo de girassol	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0004	0,0004	0,0000	0,0004	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,8433	0,000

Tabela 6 - Descrição e Condição de Operação dos Equipamentos.

<i>Equipamento</i>	<i>Nome</i>	<i>Descrição</i>	
Reator	CSTR -100	Temp, °C	25
		Pressão, kPa	101,3
		Tamanho (D x H), m	1,6 x 2,4 ^a
Torre de Destilação (Recuperação do etanol)	T – 100	Temp (topo/fundo), °C	41,98/122,6 ^(a)
		Pressão (topo/fundo), kPa	20/30
		Calor do condensador (Q _C), KJ/h	2,57*10 ^{6(a)}
		Calor do Refervedor (Q _R), KJ/h	2,89*10 ^{6(a)}
		Tamanho (D x H), m	0,6 x 10 ^(a)
		Nº de estágios	10
		Razão de Refluxo	2
Torre de Destilação (Recuperação do Biodiesel)	T – 101	Temp (topo/fundo), °C	146,9/421,1 ^(a)
		Pressão (topo/fundo), kPa	101,3/111,3
		Calor do condensador (Q _C), KJ/h	2,13*10 ^{6(a)}
		Calor do Refervedor (Q _R), KJ/h	2,28*10 ^{6(a)}
		Tamanho (D x H), m	0,9 x 10 ^(a)
		Nº de estágios	5
		Razão de Refluxo	2
Vaso Separador	X -100	Temp, °C	25
	X -101	Pressão, kPa	101,3
		Tamanho (D x H), m	1,5 x 4,5
Trocador de Calor	E -100	Pressão no lado do casco, psia	14,69 ^(a)
		Calor trocado (Q), KJ/h	2,997*10 ^{4(a)}
		Área de troca térmica, m ²	45,24 ^(a)
		Coeficiente global (U), KJ/h	533,3 ^(a)
		LMTD, °C	1,24 ^(a)
	E – 101	Pressão no lado do casco, psia	14,69 ^(a)
		Calor trocado (Q), KJ/h	2,55*10 ^{5(a)}
		Área de troca térmica, m ²	45,24 ^(a)
		Coeficiente global (U), KJ/h.m ² .°C	206,7 ^(a)
		LMTD, °C	27,38 ^(a)

(a) Valor obtido pelo simulador UniSim[®] Design Súite R370.1

Tabela 7 - Descrição e Condição de Operação das Bombas ^(a)

<i>Nome</i>	<i>Descrição</i>	
P - 100	Altura manométrica (H), m	4,41
	Vazão, m ³ .h ⁻¹	1,11
	Potência, HP	2,26*10 ⁻²
P - 101	Altura manométrica (H), m	2,41
	Vazão, m ³ .h ⁻¹	8,77*10 ⁻²
	Potência, HP	2,26*10 ⁻²
P - 102	Altura manométrica (H), m	3,93
	Vazão, m ³ .h ⁻¹	1,21
	Potência, HP	1,30*10 ⁻³
P - 103	Altura manométrica (H), m	3,68
	Vazão, m ³ .h ⁻¹	0,124
	Potência, HP	1,88*10 ⁻³
P - 104	Altura manométrica (H), m	3,92
	Vazão, m ³ .h ⁻¹	0,219
	Potência, HP	2,45*10 ⁻³
P - 105	Altura manométrica (H), m	4,85
	Vazão, m ³ .h ⁻¹	2,01*10 ⁻³
	Potência, HP	4,47*10 ⁻⁵
P - 106	Altura manométrica (H), m	4,14
	Vazão, m ³ .h ⁻¹	1,28
	Potência, HP	2,25*10 ⁻²

(a) Valor obtido pelo *UniSim[®] Design Suite R370.1*

Capítulo 4 –

VIABILIDADE ECONÔMICA DA PLANTA DE BIODIESEL

Confirmada a viabilidade técnica da planta projetada, torna-se importante estudar seu potencial econômico, para que dessa forma, seja possível avaliar o processo de produção do biodiesel considerando não somente seus aspectos tecnológicos, como também os econômicos.

O critério de avaliação utilizado neste trabalho foi o lucro do empreendimento (*Venture Profit*), que pode ser adotado como uma ferramenta de estimativa preliminar da performance econômica da planta de biodiesel. O lucro de empreendimento (LE) é um lucro relativo que estima a vantagem de investir no processo industrial, sujeito a um risco comercial, em detrimento de um outro investimento que oferece uma taxa de retorno garantida, com risco zero (PERLINGEIRO, 2005).

O valor do lucro de empreendimento é calculado em função do custo total, e dos investimentos fixo (I_{fixo}) e total (I_{total}), como mostrado na equação (22). É importante ressaltar que o cálculo é feito com base no lucro bruto (LB), do qual são descontados o imposto de renda (IR), a depreciação (D), a compensação pelo risco (CR), e o retorno sobre o investimento alternativo (RI), que de acordo com PERLINGEIRO (2005) podem ser obtidos em função I_{fixo} e do I_{total} , simplificando os cálculos de LE.

Quando o valor do lucro do empreendimento obtido é positivo, pode-se considerar que o investimento no processo em estudo é mais vantajoso do que o investimento em um processo alternativo.

$$LE = LB - (IR + D + CR + RI) \quad (21)$$

$$LE = 0,5 * (R - C_{\text{total}} - 0,1I_{\text{fixo}}) - 0,5I_{\text{total}} \quad (22)$$

O custo total (C_{total}) inclui o custo de produção (C_{prod}) e os custos gerais (C_{gerais}), e podem ser expressos em função dos custos de matéria-prima (C_{matprim}), custos com utilidades (C_{util}), a receita (R), o investimento fixo (I_{fixo}), e o investimento total (I_{total}).

$$R = p * Prod \quad (23)$$

$$C_{matprim} + C_{util} = \sum_i (p_i * q_i) * fo \quad (24)$$

onde p é o preço de venda por tonelada do produto (\$/t), e $Prod$ é a taxa de produção prevista (t/ano), p_i e q_i são, respectivamente, o preço de compra e a quantidade de matéria-prima utilizada, e fo é o fator anual de operação da planta (horas/ano). Foi considerado 7920 h/ano de operação (330 dias/ano).

$$C_{total} = 1,37(C_{matprim} + C_{util}) + 0,104I_{fixo} + 0,034R \quad (25)$$

$$I_{fixo} = 1,81 * ISBL \quad (26)$$

$$I_{total} = 2,34 * ISBL \quad (27)$$

PERLINGEIRO (2005) define o ISBL (*Inside Battery Limits*) como sendo o investimento feito na aquisição, transporte e instalação dos equipamentos, podendo ser calculado somando-se o preço de compra dos equipamentos, multiplicando-se por fatores experimentais. A partir desta definição, considerou-se que o valor do ISBL é equivalente ao capital de investimento total (*Total Capital Investment*, TCI), podendo ser obtido pelo método *Study Estimate*, baseado no método do fator de Lang, que possui um grau de incerteza de $\pm 35 \%$, sendo obtido de acordo com a equação (28) mostrada a seguir:

$$C_{TCI} = 1,05 * f_L * \sum_i \left(\frac{I_i}{I_{bi}} \right) * C_{p_i} \quad (28)$$

onde C_{TCI} é o capital de investimento total incluindo o capital de trabalho (no presente trabalho, considerou-se $C_{TCI} = ISBL$). O fator de Lang (f_L) para uma planta que processa apenas fluidos foi considerado igual a 5,7. I_i ($I_{2006} = 513,1$) e I_{bi} ($I_{2000} = 394$) são os índices de custo no ano presente e no ano-base, respectivamente. C_{p_i} é o custo de cada um dos

equipamentos dimensionados, onde a dimensão e especificações de cada um encontram-se nas Tabelas 5 e 6. O custo dos equipamentos foi calculado utilizando o método de Lang de acordo com SEIDER et al. (1999).

i. Custo de bombas centrífugas (C_{PB})

Considerando bombas centrífugas, com um estágio e rotação de 3600 rpm, tem-se:

$$S = Q(H)^{0,5} \quad (29)$$

onde S é o fator de tamanho da bomba, Q é o fluxo que passa através da bomba (em galões/min), e H é a altura manométrica da bomba (em ft).

$$C_B = \exp\left\{9,2951 - 0,6019[\ln(S) + 0,0519[\ln(S)]^2]\right\} \quad (30)$$

$$C_{PB} = F_T F_M C_B \quad (31)$$

onde F_T (fator para o tipo de bomba selecionada) é igual a 1, e F_M é o fator para o tipo de material selecionado, neste caso, consideram-se bombas de aço carbono e F_M igual a 1,35. C_{PB} é o custo da bomba (em US\$), cujo valor é duplicado por considerar a compra de uma bomba reserva para cada bomba utilizada. No caso, como se utilizam 7 bombas no processo, compram-se na realidade, 14 bombas.

ii. Custo de motores elétricos (C_{PM})

As bombas centrífugas geralmente utilizam um motor elétrico, cujo valor é adicionado ao custo de cada bomba. As equações (32) e (33) descrevem o custo dos motores, e seus valores também são duplicados para cada bomba comprada.

$$C_B = \exp\left\{5,4866 + 0,13141[\ln(P_C)] + 0,053255[\ln(P_C)]^2 + 0,028628[\ln(P_C)]^3 - 0,0035549[\ln(P_C)]^4\right\} \quad (32)$$

$$C_{PM} = F_T C_B \quad (33)$$

onde P_c é a potência de cada bomba (em HP), F_T é o fator relacionado ao tipo de motor (nesse caso $F_T = 1,8$), e C_{PM} é o custo unitário do motor (em US\$).

iii. Custo dos trocadores de calor (C_{PTC})

Os trocadores de calor utilizados são do tipo casco e tubo, cabeça flutuante (*floating head*), e o material de construção é de aço carbono tanto no lado do casco, como no tubo. As equações (34), (35), (36) e (37) são utilizadas no cálculo do custo dos trocadores.

$$C_B = \exp\left\{1,667 - 0,8709[\ln(A)] + 0,09005[\ln(A)]^2\right\} \quad (34)$$

$$F_M = a + \left(\frac{A}{100}\right)^b \quad (35)$$

$$F_P = 0,9803 + 0,018\left(\frac{P}{100}\right) + 0,0017\left(\frac{P}{100}\right)^2 \quad (36)$$

$$C_{PTC} = F_P F_M F_T C_B \quad (37)$$

onde A é a área de troca térmica (em ft^2), F_M é o fator relacionado com o material do trocador de calor (nesse caso, $a = b = 0$), F_L é o fator de correção do comprimento do tubo (para $L = 8$ ft, $F_L = 1,25$), F_P é o fator de pressão, P é a pressão no lado do casco (em psig), e C_{PTC} é o custo de cada trocador de calor.

iv. Custo de colunas de destilação e separadores (C_{PT})

O custo de compra de torres de destilação e dos separadores são obtidos através das equações (38), (39) e (40), onde F_M é o fator de material, que para o aço carbono é igual a 1.

$$C_V = \exp\left\{7,0374 + 0,18255[\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)]^2\right\} \quad (38)$$

$$C_{PL} = 237,1(D_i)^{0,63316}(L)^{0,80161} \quad (39)$$

$$C_{P_r} = F_M C_V + C_{PL} \quad (40)$$

onde W é o peso do vaso, que foi considerado como a média entre os limites da equação ($W = 1254500$ lb, para $9000 < W < 2.500.000$ lb), D_i é o diâmetro interno do vaso (em ft), e L é o comprimento (em ft), C_{PL} é o custo adicional, C_V é um parâmetro da equação dado pela expressão (38), C_{PT} é o custo do trocador.

v. Custo dos internos de coluna (C_{PI})

No caso das colunas de destilação, considerou-se a utilização do prato *Sieve*, cujo fator relacionado a esse tipo de bandeja (F_{TT}) é igual a 1. O custo do internos de coluna são obtidos pelas equações (41), (42) e (43):

$$C_{BT} = 369 \exp(0,1739D) \quad (41)$$

$$F_{NT} = \frac{2,25}{1,0414^{NT}} \quad (42)$$

$$C_{PI} = N_T F_{NT} F_{TT} F_{TM} C_{BT} \quad (43)$$

onde D é o diâmetro da coluna, N_T é o número de pratos de equilíbrio e F_{NT} é o fator relacionado a N_T , F_{TM} é o fator relacionado com material de construção da coluna.

vi. Custo do reator CSTR (C_{PR})

O reator foi considerado como um vaso vertical, de aço carbono, W igual a 502100 lb, e F_M igual a 1. As equações (44), (45) e (46) correspondem ao cálculo do custo do reator.

$$C_V = \exp\{6,775 + 0,18255[\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)]^2\} \quad (44)$$

$$C_{PL} = 285,1(D_i)^{0,73960}(L)^{0,70684} \quad (45)$$

$$C_{P_R} = F_M C_V + C_{PL} \quad (46)$$

O custo total de equipamentos (C_P) é calculado pelo somatório do custo de cada equipamento, de acordo com a equação (47).

$$C_P = \sum(C_{P_B} * 2) + \sum(C_{P_M} * 2) + \sum C_{P_{TC}} + \sum C_{P_T} + C_{P_R} \quad (47)$$

Os valores obtidos calculados encontram-se dispostos na Tabela 8, onde o custo total de equipamentos foram convertidos para a moeda brasileira, considerando o preço de compra do dólar na data atual igual a R\$ 1,6254.

Tabela 8 - Custos de equipamentos

<i>Equipamento</i>	<i>Nome</i>	<i>C_{pi} (US\$)</i>
Bombas / Motor	P – 100	3.866,26
	Motor	114,49
	P – 101	27.795,46
	Motor	0,00082
	P – 102	3.792,67
	Motor	78,66
	P – 103	19.638,41
	Motor	0,011
	P – 104	13.239,59
	Motor	0,272
	P – 105	154.959,2
	Motor	$4,57 * 10^{-24}$
Trocadores de calor	TC-100	24.438,18
	TC-101	16.401,63
Colunas de destilação	T-100	98.127,89
	T-101	95.474,18
Reator	CSTR-100	822.649,97
Separadores	X-100	44.371,44
	X-101	44.371,44
ΣC_{pi} , R\$		7.810.144,59

A Tabela 9 apresenta os valores dos custos, investimentos e do lucro de empreendimento obtidos.

Tabela 9 - Custos, investimentos, e lucro de empreendimento.

<i>Obs.</i>		
TCI (ISBL), R\$	12.694.609,01	
Ctotal, R\$/ano	204.861.074,38	
Ifixo, R\$	22.977.242,3	
Itotal, R\$	29.705.385,08	
Cmatprim, R\$/h		
Óleo de girassol,	2463,4	p = 2,35 R\$/Kg ^(a) ; q = 1050 Kg/h
Etanol,	400,44	p = 2,29 R\$/Kg ^(b) , q = 174,66 Kg/h
Lipase Novozym [®] 435,	4919,47	p = 224,89 R\$/Kg ^(c) , q = 875 Kg/h
Hexadecano,	5,43*10 ⁻³	p = 0,67 R\$/Kg ^(d) , q= 8,14*10 ⁻³ Kg/h
Cmatprim, R\$/ano (custo total de matéria-prima* fo)	61.672.608,97	fo = 7920 h (330 dias de operação)
C _{util} , R\$/ano		
Energia Elétrica, R\$/ano	77,97 ^(e)	Energia elétrica comprada = 0,25 R\$/KW
Água de Resfriamento, R\$/ano	82,90	
Utilidades Quentes, R\$/ano	73.273.237,50	
Utilidades Frias, R\$/ano	0,325	
Receita de venda		
Biodiesel, R\$/ano	25.131.038	Preço de venda do Biodiesel, p = 2600 R\$/t. Prod = 9665,784 t/ano
Crédito de Glicerina, R\$/ano	492.384.182,4	Preço de venda da glicerina, p = 564 R\$/Kg, Prod = 110,23 Kg/h
Receita, R\$/ano	517.515.220,8	
LE, R\$/ano	140.325.518,56	

Fontes: (a) eco & ação, (b) projeto br, (c) Amaral, P.F.F, 2007, (d) ChemFinder, (e) Utilização das bombas

Os resultados obtidos revelam que, para a planta de biodiesel projetada, estima-se um lucro de empreendimento elevado (R\$ 140.325.518,56/ano). É importante ressaltar que o lucro obtido é apenas uma estimativa preliminar, e que só é obtido considerando a obtenção de glicerina grau farmacêutico, e que esta é 100% vendida.

Capítulo 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Na análise tecnológica da planta de produção de biodiesel via catálise enzimática, pôde-se perceber que o processo é viável em termos de tecnologia, uma vez que a reação pode ocorrer à temperatura ambiente e pressão atmosférica, diminuindo não somente as preocupações com segurança operacional, como também os custos do reator, além disso, o processo proposto facilita a etapa separação do biodiesel, podendo-se obter um subproduto com maior valor agregado no mercado (glicerina 99,8-99,9 % pura).

Ao analisar o desempenho econômico da planta observa-se que, devido ao elevado custo da lipase, esse processo só é viável economicamente se a quantidade de enzima utilizada for pequena, ou a glicerina obtida como subproduto for de alta pureza (grau farmacêutico), e toda quantidade produzida for vendida.

⇒ **Sugestões:**

- Simulação do processo transesterificação enzimática utilizando outros reatores (leito fixo, batelada, e semibatelada) utilizando o programa *UniSim[®] Design Suite R370.1*;
- Investigar novos usos para o subproduto (glicerina);
- Investigar novos processos de produção de lipases, visando à diminuição de seu custo, e conseqüentemente aumentando a viabilidade do processo de transesterificação enzimática para produção de biodiesel;
- Realizar uma análise econômica mais detalhada do processo.

Capítulo 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-ZUHAIR, S., Production of Biodiesel by Lipase-Catalyzed Transesterification of Vegetable Oils: A Kinetics Study. *Biotechnology Prog.*, 21, 1442-1448, 2005.
- AL-ZUHAIR, S., JAYARAMAN, K. V., KRISHNAN, S., HOONG CHAN, W., The Effect of Acid Concentration and Water Content on the Production of Biodiesel by Lipase. *Biochemical Engineering Journal*, 30, 212-217, 2006.
- AL-ZUHAIR, S., LING, F. W., JUN, L. S., Proposed Kinetic Mechanism of the Production of Biodiesel, from Palm Oil using Lipase. *Process Biochemistry*, 42, 951-960, 2007.
- ALVES, A.C., CARDOSO, J.F., ALMEIDA, M.A.P., MELO, C. K., LOUZEIRO, H.C., CÁRDIAS, H.T.C., *Reaproveitamento de lipase imobilizada na transesterificação do óleo de babaçu*. Acesso em 20 de Maio de 2008. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/>>.
- AMARAL, P.F.F., Produção de Lipase de *Yarrowia lipolytica* em Biorreator Multifásico. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 221p., 2007.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Capacidade Autorizada de Plantas de Produção de Biodiesel*. Acesso em 17 de Março de 2008. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/capacidade_plantas.asp/>.
- ANTOLÍN, G., TINAUT, F. V., BRICEÑO, Y., CASTAÑO, V., PÉREZ, C., RAMÍREZ, A. I., Optimisation of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification. *Bioresource Technology*, 83, 111-114, 2002.
- BAJPAI, D., TYAGI, V.K., Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and its Benefits. *Journal of Oleo Science*, 55, 487-502, 2006.
- BERROIS, M., SILES, J., MARTÍN, M. A., MARTÍN, A., A Kinetic Study of the Esterification of Free Fatty Acids (FFA) in Sunflower Oil. *Fuel*, 86,283-2388, 2007.
- BRASIL, Ministério da Ciência e Tecnologia. *Plano Nacional de Agroenergia*. Brasília, 120 p., 2005.

- CASTRO, H. F., MENDES, A. A., SANTOS, J. C., Modificação de Óleos e Gorduras Por Biotransformação. *Química Nova*, 27, 146-156, 2004.
- CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. *Revista Política Agrícola*. Acesso em 30 de Janeiro de 2008. Disponível em: <http://www.cepea.esalq.usp.br/polif/pol_agr_03_2006.pdf/>.
- CHEMBIOFINDER. Scientific Database Gateway. *Chemicals*. Acesso em 25 de Agosto de 2008. Disponível em: <<http://www.tcieurope.eu/en/catalog/H0509.html/>>.
- CHEN, J. W., WU, W. T., Regeneration of Immobilized *Candida Antarctica* Lipase for Transesterification. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95, n.5, 466-469, 2003.
- DOSSAT, V., COMBES, D., MARTY, A., Continuous Enzymatic Transesterification of High Oleic Sunflower Oil in a Packed Bed Reactor: Influence of the Glycerol Production. *Enzyme and Microbial technology*, 25, 194-200, 1999.
- DOSSAT, V., COMBES, D., MARTY, A., Lipase-Catalysed Tranesterfication of High Oleic Sunflower Oil. *Enzyme and Microbial technology*, 30, 90-94, 2002.
- DUMONT, T., BARTH, D., CORBIER, C., BRANLANT, G., PERRUT, M., Enzymatic Reaction Kinetic: Comparison in an Organic Solvent and in Supercritical Carbon Dioxide. *Biotechnology and Bioengineering*, 39, 329-333, 1992.
- ECO & AÇÃO - Ecologia e Responsabilidade. *Biodiesel: Bom de Marketing, Ruim de Lucro*. Acesso em: 25 de Agosto de 2008. Disponível em: <http://www.ecoeacao.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=6174&Itemid=44/>.
- EBRCE. Experience-Based Rules of Chemical Engineering. *Chemical Engineering Tools and Information*. Acesso em 10 de Abril de 2008. Disponível em: <<http://www.cheresources.com/exprules.shtml/>>.
- FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L., Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *JAOCS*, 61, n.10, 1638-1643, 1984.
- FOGLER, H. S., *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, 3ª ed., LTC, Rio de Janeiro, p.30-386, 1999.
- FOGLIA, T. A., NELSON, L. A., MARMER, W. N., Lipase-Catalyzed Production of Biodiesel, *JAOCS*, 73, n.8, 1191-1195, 1996.
- FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, n.5, 405-416, 2001.

- HERNÁNDEZ-MARTÍN, E., OTERO, C., Different Enzyme Requirements for the Synthesis of Biodiesel: Novozym[®] 435 and Lipozyme[®] TM IM. *Bioresource Technology*, 99, 277-286, 2008.
- ISO, M., CHEN, B., EGUCHI, M., KUDO, T., SHRESTHA, S., Production of Biodiesel Fuel from Triglycerides and Alcohol using Immobilized Lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 16, 53-58, 2001.
- MA, F., HANNA, M. A., Biodiesel Production: A Review. *Bioresource Technology*, 70,1-15, 1999.
- MALCATA, F. X., REYES, H. R., GARCIA, H. S., HILL, C. G.J., Amundson, C. H., Immobilized Lipase Reactors for Modification of Fats and Oils - A Review. *JAOCS*, 67, n.12, 890-909, 1990.
- MARANGONI, A. G., *Enzyme Kinetics- A modern Approach*. 1^a ed., John Wiley and Sons, Inc., New Jersey, p.90-120, 2003.
- MARCHETTI, J. M., MIGUEL, V. U., ERRAZU, A. F., Possible Methods for Biodiesel Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1300-1311, 2007.
- MARCHETTI, J. M., MIGUEL, V. U., ERRAZU, A. F., Techno-Economic Study of Different Alternatives for Biodiesel Production. *Fuel Processing Technology*, 2008.
- MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N., Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification – A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268, 2006.
- MITTELBAACH, M., Lipase Catalyzed Alcoholysis of Sunflower Oil. *JAOCS*, 67, n.3, 168-170, 1990.
- OLIVEIRA, D., ALVES, T. L., Enzymatic Alcoholysis of Palm and Kernel Oils. *Biochemistry and Biotechnology*, 77-79, 835-844, 1999.
- PERLINGEIRO, C. A. G., *Engenharia de Processos – Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos*, 1^a ed., Edgard Blücher, São Paulo, p.77-90, 2005.
- PRAUSNITZ, J. M., REID, R. C., POLING, B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4^a ed., McGraw Hill, Inc, New York, p.656-732, 1987.
- PROJETOBR. *Preço do Etanol*. Acesso em 25 de Agosto de 2008. Disponível em: <<http://www.projetobr.com.br/>>.
- RANGANATHAN, S. V., NARASIMHAN, S. L., MUTHUKUMAR, K., An Overview of Enzymatic Production of Biodiesel. *Bioresource Technology*, 99, 3975-3981, 2008.

- SANDRAMELI, S. M., SEAMES, W., MANN, M., Prediction of Higher Heating Values, for Saturated Fatty Acids from their Physical Properties. *Fuel*, 2007.
- SEIDER, W. D., SEADER, J. D., LEWIN, D. R., *Production & Process Design Principles-Synthesis, Analysis, and Evaluation*. 2^a ed, John Wiley and Sons, Inc., New York, p.500-532, 1999.
- SELMI, B., THOMAS, D., Immobilized Lipase-Catalyzes Ethanolysis of Sunflower Oil in a Solvent-Free Medium. *JAACS*, 75, n.6, 691-695, 1998.
- SHIMADA, Y., WATANABE, Y., SUGIHARA, A., TOMINAGA, Y., Enzymatic Alcoholysis for Biodiesel Fuel Production and Application of the Reaction to Oil Processing. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 17, 133-142- 2002.
- STEINIGEWEG, S., GMEHLING, J., Transesterification Processes by Combination of Reactive Distillation and Pervaporation. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 447-456, 2004.
- TORRES, C. A., HILL, C. G. J., OTERO, C., Lipase-Catalyzed Ethanolysis of Borage Oil: A Kinetic Study. *Biotechnol. Prog.*, 20, 756-753, 2004.
- VAN GERPEN, J., Biodiesel Processing and Production. *Fuel Processing Technology*, 86, 1097-1107, 2005.
- WATANABE, Y., SHIMADA, Y. SUGIHARA, A., NODA, H., FUKUDA, H., TOMINAGA, Y., Continuous Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oil using Immobilized *Candida antarctica* Lipase. *JAACS*, 77, n.4, 355-361, 2000.
- WEST, A. H., POSARAC, D., ELLIS, N., Assessment of Four Biodiesel Production Processes using HYSYS. *Plant. Bioresource Technology*, 2008.
- ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D., KATES, M., Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Tehcnological Assessment. *Bioresource Technology*, 89, 1-16, 2003.
- ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D., KATES, M., Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 2. Economic Assessment and Sensitivity Analysis. *Bioresource Technology*, 90, 229-240, 2003.