



Avaliação de unidades para obter biodiesel e glicerol utilizando UNISIM da HONEYWELL

Pietro Cambeiro Santana Porto Berardinelli

Thiago Coelho D'Avila

Projeto Final de Curso

Orientadora

Prof^ª. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Co-Orientadora

Cristina Santos de Almeida, B.Sc.

Maio de 2011

**Avaliação de unidades para obter biodiesel e glicerol
utilizando UNISIM da HONEYWELL**

Pietro Cambeiro Santana Porto Berardinelli

Thiago Coelho D'Avila

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Carla Cristina Costa Macedo da Silva, M.Sc.

Carlos André Vaz Junior, D.Sc.

Eliana Flávia Camporese Sérvulo, D.Sc.

Orientado por:

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc

Co-orientado por:

Cristina Santos de Almeida, B.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Maio de 2011

Berardinelli, Pietro Cambeiro Santana Porto.

D'Avila, Thiago Coelho.

Avaliação de unidades para obter biodiesel e glicerol utilizando UNISIM da HONEYWELL/ Pietro Cambeiro Santana Porto Berardinelli; Thiago Coelho D'Avila. Rio de Janeiro, UFRJ/EQ, 2011

xii, 49 páginas p.;il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química, 2011

Orientadores: Sílvia Maria Cruzeiro da Silva e Cristina Santos de Almeida

1. Biodiesel. 2. Processos de Separação. 3.Simulação. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva e Cristina Santos de Almeida'. I. Avaliação de unidades para obter biodiesel e glicerol utilizando UNISIM da HONEYWELL

Dedico esse trabalho para todas as pessoas que permaneceram ao meu lado durante minha caminhada e também para aqueles que um dia acharam que minha conquista não seria possível.

Thiago

Dedico este trabalho a minha família e a todos que mesmo nos maus momentos nunca deixaram de acreditar em meu êxito

Pietro

“Vá e Vença. Com Força e Honra sempre.”
(B.O.P.E. – PMERJ)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pois sem acreditar nele seria impossível chegar onde cheguei.

À minha mãe que sempre esteve ao meu lado, apoiando com palavras confortantes.

Ao meu pai, por me ajudar financeiramente sem cobrar nada em troca, mostrando que a confiança em minha pessoa sempre foi maior do que qualquer dívida.

À minha namorada, Camila Bueno, que nos momentos mais complicados dessa jornada sempre esteve comigo me confortando e levantando a minha moral.

A todas as pessoas que estiveram ligadas diretamente ou indiretamente para que a conclusão desse trabalho fosse possível.

Thiago Coelho D`Avila

Agradeço à Deus e às pessoas que sempre acreditaram no meu sucesso, me confortando e me incentivando a prosseguir nos momentos em que a desistência era eminente.

Agradeço em especial à minha família que esteve sempre presente nos momentos difíceis e que apesar das minhas falhas durante esta trajetória, nunca exerceu qualquer forma de pressão sobre meus resultados.

À minha namorada Karen Filippo pelo imenso apoio durante estes últimos períodos e por me ajudar a enxergar que com seriedade e dedicação todos os obstáculos podem ser transpassados.

À todos que contribuíram de alguma forma para que a conclusão deste trabalho se tornasse uma realidade.

Pietro Cambeiro Santana Porto Berardinelli

Agradecemos também às nossas orientadoras, Prof^a Silvia e Cris, por sempre acreditarem que a conclusão desse trabalho seria possível.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Química.

AVALIAÇÃO DE UNIDADES PARA OBTER BIODIESEL E GLICEROL UTILIZANDO UNISIM DA HONEYWELL

Pietro Cambeiro Santana Porto Berardinelli

Thiago Coelho D'Avila

Maio, 2011

Orientadores: Prof^a. Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc

Cristina Santos de Almeida, B. Sc

O biodiesel é produzido através da reação de transesterificação de diferentes tipos de óleos que estimulados por um catalisador, reagem quimicamente com um álcool, geralmente metanol ou etanol, para produzir ésteres e glicerol. O biodiesel representa uma tentativa de substituição do óleo diesel e pode ser definido como um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. O biodiesel apresenta reduzida emissão de gases, oferecendo assim menos impacto ao meio ambiente. Devido à crescente produção de biodiesel existe uma forte tendência ao aumento dos resíduos. O resíduo gerado é uma mistura de água e glicerol altamente poluidora, devendo ser evitado seu descarte, a fim de não acarretar reflexos ao meio ambiente. A forma de evitar este descarte é realizar a separação do glicerol através do processo de destilação. No presente trabalho foram simuladas com o auxílio do software UNISIM da HONEYWELL três unidades de separação do biodiesel e glicerol, apresentando tecnologias de separação diferentes. Após uma análise do custo operacional em termos de demanda energética da Unidade de Separação 1 e da Unidade de Separação 2, adicionou-se à unidade de menor demanda energética, uma coluna de destilação a fim de agregar valor ao glicerol até então tratado como rejeito. Esta nova unidade de separação foi denominada Unidade de Separação 3. Baseado nos resultados da simulação realizou-se uma análise de custos simplificada desta nova unidade.

ÍNDICE

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo do trabalho	2
1.2 Estrutura do trabalho	2
Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Biodiesel	4
2.1.1 Vantagens	5
2.1.2 Desvantagens	6
2.1.3 Histórico do Biodiesel no Mundo.....	6
2.1.4 Histórico do Biodiesel no Brasil.....	8
2.1.5 Matérias-Primas	9
2.1.6 Processo Produtivo	14
2.1.6.1 Rota de Processo	14
2.1.6.2 Obtenção do Biodiesel	15
2.1.6.3 Preparação da Matéria Prima	15
2.1.6.4 Reações.....	15
2.1.6.5 Separação de fases.....	16
2.1.6.6 Purificação dos Ésteres.....	17
2.1.6.7 Beneficiamento do Glicerol	17
2.1.6.8 Metanol x Etanol	17
2.1.6.9 Separação por Destilação	18
2.1.6.10 Separação por Extração	20
2.1.6.11 Separação por Evaporação	22
Capítulo 3 - SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO.....	25
3.1 Metodologia e Considerações.....	25
3.2 Caracterização do Biodiesel	26
3.3 Método de Joback.....	28
3.4 Cálculo das Propriedades, caracterização do pseudocomponente (biodiesel) e Modelo Termodinâmico	30
3.4.1 Cálculo das Propriedades.....	30
3.4.2 Caracterização do pseudocomponente.....	32
3.4.3 Modelo Termodinâmico (NRTL)	32

3.5	Unidades de Separação Propostas	35
3.5.1	Introdução.....	35
3.5.2	Unidade de Separação 1	36
3.5.3	Unidade de Separação 2	37
Capítulo 4	– ANÁLISE DE CUSTOS.....	39
4.1	Custos operacionais.....	39
4.1.1	Cálculo do custo da energia consumida durante operação das unidades .	41
Capítulo 5	- RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
Capítulo 6	- CONCLUSÃO.....	45
Capítulo 7	- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Produção de Biodiesel (B100) no Brasil.....	9
Figura 2: Potencialidade brasileira para produção de biodiesel	13
Figura 3: Fluxograma do processo de Produção de Biodiesel.....	14
Figura 4: Esquematização da reação de transesterificação de óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos. Fonte: biodieselbr (adaptado).....	16
Figura 5: Esquema de uma coluna de destilação de pratos com alimentação contínua.	19
Figura 6: Esquema de um processo de extração líquido-líquido utilizando-se um solvente hipotético C para extração de um soluto hipotético A.	21
Figura 7: Evaporadores de fluxo descendente (esquerda) e ascendente.....	24
Figura 8: Primeira parte do algoritmo proposto por Eric Carlson para a escolha de um modelo termodinâmico fidedigno com as características da fase líquida do sistema. ...	34
Figura 9: Segunda parte do algoritmo proposto por Eric Carlson para a escolha de um modelo termodinâmico fidedigno com as características da fase líquida do sistema. ...	35
Figura 10: Fluxograma da Unidade de Separação 1	37
Figura 11: Fluxograma da Unidade de Separação 2.....	39
Figura 12: Fluxograma da Unidade de Separação 3.....	42

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Características de algumas culturas oleaginosas com potencial de uso energético (Fonte: MEIRELLES,2003).....	12
Tabela 2: Dados composicionais do biodiesel estudado	26
Tabela 3: Grupos funcionais e valores de contribuição para o Método de Joback. (Fonte: Reid <i>et al.</i> , 1987)	30
Tabela 4: Quantidade de cada grupamento funcional presente nas moléculas de éster de ácido graxo que compõe o biodiesel a ser analisado.	31
Tabela 5: Valores das propriedades termodinâmicas de interesse (Tc, Pc e Vc) calculadas via metodologia de Joback.....	32
Tabela 6: Composição da carga analisada inicialmente. (Fonte: GreenTec)	36
Tabela 7: Condições das correntes da Unidade de Separação 1	37
Tabela 8: Condições das correntes da Unidade de Separação 2.....	39
Tabela 9: Custos Operacionais e preços para uma planta de biodiesel (Fonte: WEST, 2008).....	40
Tabela 10: Custo da demanda energética com a operação da Unidade de Separação 1. 41	
Tabela 11: Custo da demanda energética com a operação da Unidade de Separação 2. 41	
Tabela 12: Condições das correntes da Unidade de Separação 3.....	43
Tabela 13: Custo da demanda energética com a operação da Unidade de Separação 3. 43	

LISTA DE SIGLAS E NOMENCLATURAS

LETRAS LATINAS

Símbolo	Descrição	Dimensão
x	Fração Mássica	Adimensional
MM	Massa Molar	$M \text{ mol}^{-1}$
T	Temperatura	θ
P	Pressão	$ML^{-1}T^{-2}$
V	Volume	L^3
G	Energia Livre de Gibbs	ML^2T^{-2}
R	Constante Universal dos Gases	$ML^2TN^{-1}\theta^{-1}$
Kg	Quilograma	M
h	Horas	T
kWh	Quilowatt hora	ML^2T^{-4}
ton	Toneladas	M

LETRAS GREGAS

Símbolo	Descrição
α	Volatilidade relativa (destilação) ou Fase presente na mistura
β	Fase presente na mistura
γ	Coefficiente de atividade

SUBSCRITOS

Símbolo	Descrição
i	Componente i
c	Propriedade Crítica

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

Os combustíveis derivados do petróleo estão se esgotando a cada dia que passa, sendo necessário encontrar um combustível que consiga suprir a demanda energética não só do nosso país como do restante do mundo. É também essencial que este combustível apresente uma relação harmônica com o desenvolvimento sustentável, preservação ambiental e conservação de energia, de acordo com AGARWAL *et al.* (2007). Neste contexto, surgem os biocombustíveis que apresentam inúmeros benefícios como sustentabilidade, redução dos gases estufa, desenvolvimento regional, social e agrícola. O biodiesel representa um avanço na tentativa da substituição do óleo diesel e pode ser definido como um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. O biodiesel apresenta reduzida emissão de gases, sendo assim menos impactante para o meio ambiente se comparado com combustíveis de origem fóssil.

O biodiesel é produzido, sobretudo através da reação de transesterificação de diferentes tipos de óleos que estimulados por um catalisador, reagem quimicamente com um álcool, geralmente metanol ou etanol, para produzir ésteres e glicerol. Após o fim da reação, a mistura reacional é separada, obtendo-se biodiesel (fase leve) e glicerol (fase inferior). A fase superior é composta por biodiesel, álcool remanescente da reação de transesterificação e outros contaminantes. A fase inferior é uma mistura de glicerol, co-produto da reação de transesterificação, e água utilizada como solvente na extração líquido-líquido.

Pelo fato do glicerol ser co-produzido na reação de transesterificação, há uma forte tendência ao aumento dos resíduos devido à crescente produção de biodiesel. Uma forma de evitar o seu descarte é agregar valor ao glicerol, realizando sua separação da mistura água-glicerol através do processo de destilação que é o mais recomendado devido à grande diferença entre os pontos de ebulição.

1.1 Objetivo do trabalho

Realizar a simulação de unidades de separação de biodiesel através do software UNISIM da HONEYWELL. As unidades efetuam a separação de uma carga contendo biodiesel, glicerol e etanol (álcool residual), provenientes de um reator de transesterificação. Para a separação do álcool residual será realizada uma análise de dois processos de separação possíveis (evaporação e destilação), enquanto que para a separação do biodiesel será utilizada uma coluna de extração líquido-líquido. A unidade de separação que promover a separação do álcool de forma mais econômica em termos de demanda energética, de acordo com uma análise de custos simplificada, receberá um equipamento (coluna de destilação) para efetuar a separação da fase extrato (glicerol-água).

1.2 Estrutura do trabalho

No capítulo 1 é realizada uma introdução geral a respeito do biodiesel e a estrutura do trabalho.

No capítulo 2 é realizada uma revisão bibliográfica onde são encontradas as características constitucionais do biodiesel, passando pelos processos produtivos existentes, reações químicas para obtenção, principais matérias-primas utilizadas, sua utilização como combustível, vantagens e desvantagens de seu emprego e expostos pequenos conceitos referentes ao funcionamento dos principais equipamentos simulados no estudo de caso.

No capítulo 3 são inseridas todas as metodologias utilizadas para se realizar as simulações de cada rota de processo, onde são abordados conceitos termodinâmicos usados para caracterização do biodiesel como componente a ser simulado no software UNISIM, uma vez que tal componente não existe na lista nativa de componentes oferecidos pelo software. Neste capítulo se faz também a descrição de cada unidade abordada e a simulação das mesmas utilizando o software UNISIM nas condições desejadas para se obter os resultados de separação de cada componente. Um processo de

separação para a remoção de etanol, é abordado na unidade de separação 1, utilizando-se uma tecnologia de evaporação ao invés de uma coluna de destilação à vácuo.

No capítulo 4 é realizada a análise de custos operacionais da Unidade de Separação 1 e Unidade de Separação 2, em termos de gastos energéticos, para um período de 1 ano de operação (WEST *et al.*,2008).

No capítulo 5 os custos obtidos no capítulo 4 são avaliados e é proposta uma Unidade de Separação 3 através da implementação de uma coluna de destilação a vácuo na unidade revelada menos dispendiosa energeticamente, a fim de promover a separação da mistura glicerol-água residual, agregando valor ao glicerol.

Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões do trabalho desenvolvido, assim como novas propostas para extensão e um maior aprofundamento acerca do tema.

Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

O petróleo, hoje é vital para o funcionamento industrial, para a agricultura e para o transporte de uma forma geral, (SHAHID e JAMAL, 2008). O possível esgotamento das reservas de petróleo, acoplado aos seus altos custos e a grande emissão de poluentes resultantes da sua utilização, torna a busca por combustíveis alternativos e principalmente renováveis cada vez mais atrativa (DERMIBAS, 2009).

O uso de óleos vegetais em motores a diesel já havia sido testado por seu inventor, Rudolph Diesel, sem muito sucesso devido à alta viscosidade dos óleos. A reação de transesterificação destes óleos com álcool vem como solução para baixar a viscosidade do produto final, dando origem a uma mistura de ésteres, denominada de biodiesel (FROEHNER, *et al.*, 2007, SHAHID e JAMAL, 2008). Desta forma, o Biodiesel surge como um combustível alternativo ou como aditivo para o diesel tradicional. É um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis. Pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, entre elas: mamona, girassol, babaçu, amendoim e soja, dentre outras.

Desde 1985, uma mistura de ésteres metílicos proveniente de óleos vegetais vem sendo produzida na Áustria para substituir o diesel proveniente de combustíveis fósseis (MITTELBAACH, 1996).

O biodiesel vem ganhando espaço como alternativa ao diesel devido a sua menor emissão de poluentes (BASHA *et al.*, 2009). Dentre os motivos para esta reduzida emissão de poluentes está o fato de o biodiesel oferecer uma queima mais completa, graças ao oxigênio intramolecular de sua estrutura, facilitando tanto a oxidação quanto decomposição (BIODIESELBR, 2010).

No Brasil, o papel fiscalizador e regulador é atribuído à *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis* (ANP). Esta estipula que o biodiesel só pode ser

considerado combustível utilizável caso apresente pureza igual ou superior a 96,5% em termos de fração mássica (ANP, 2008).

No mercado este produto é comumente oferecido como mistura de variadas composições do biodiesel e do diesel mineral. Essas composições são conhecidas como “fator B” ou BX, do qual B provem de *blend*, mistura em inglês, e X indica o teor em volume de biodiesel no óleo diesel ANP, (2006). Sendo assim, atualmente temos os seguintes percentuais de biodiesel:

- Biodiesel a 100% é referido como **B100**
- Biodiesel a 20% é rotulado **B20**
- Biodiesel a 5% é rotulado **B5**
- Biodiesel a 2% é rotulado **B2**

Obviamente, quanto maior o for o “fator B” do diesel, maior é a quantidade de biodiesel presente. Consequentemente mais *ecologicamente amigável* é a queima desta mistura.

2.1.1 Vantagens

O biodiesel reduz de maneira significativa a emissão de poluentes tais como monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados, é praticamente livre de enxofre e substâncias aromáticas comuns em derivados de petróleo e livre de materiais particulados. Considerando a reabsorção pelos vegetais utilizados no processo, o biodiesel pode reduzir em até 78% das emissões de gás carbônico. O biodiesel pode ser utilizado em quaisquer proporções e em qualquer motor de ciclo diesel sem nenhuma ou ínfima necessidade de adaptações. O índice de cetanos no biodiesel é superior ao índice do diesel de petróleo. O biodiesel apresenta um menor risco de explosão se comparado com o diesel, sendo assim seu transporte mais fácil e seguro.

Na queima do biodiesel, graças ao oxigênio intramolecular de sua estrutura, ocorre uma combustão mais completa e desta forma mais limpa, demandando uma quantidade de oxigênio inferior à queima do diesel de origem fóssil.

A produção de biodiesel contribui para geração de empregos no setor primário além de favorecer o crescimento econômico dos municípios produtores, pois reduz a exportação de divisas e redução do custo deste insumo.

2.1.2 Desvantagens

Apesar da enorme quantidade de pontos positivos referentes à utilização do biodiesel, existem ainda alguns fatores desfavoráveis ao emprego deste combustível. Um grave problema que vem ocorrendo e preocupando ambientalistas, é o fato das lavouras de soja e dendê no Brasil e na Ásia estarem invadindo florestas tropicais, importantes bolsões de biodiversidade. Outro fator que merece ser evidenciado são os grandes volumes de glicerol produzidos na reação de transesterificação. Para que tamanha quantidade produzida tenha mercado, os preços empregados teriam que ser bastante reduzidos, podendo afetar assim todo o mercado de óleo-químicos.

Dos compostos prejudiciais normalmente emitidos pelos combustíveis fósseis, os NOx são os que apresentam um ligeiro aumento no caso de queima de biodiesel. Entretanto, o uso de aditivos e uma correta regulagem dos motores diminuem a emissão destes compostos consideravelmente.

Existe ainda o problema da cristalização do biodiesel em baixas temperaturas. Em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante, havendo a possibilidade de ocorrer a formação de cristais. Entretanto já existem diversas precauções a serem tomadas a cerca deste problema. (BIODIESELBR, 2010).

2.1.3 Histórico do Biodiesel no Mundo

Durante a Exposição Mundial de Paris, em 1900, um motor diesel foi apresentado por Rudolf Diesel ao público funcionando com óleo de amendoim (SHAY, 1993). Entretanto, o uso de óleos vegetais como combustível foi rapidamente substituído pelo óleo diesel derivado de petróleo por fatores tanto econômicos quanto técnicos. Naquela

época, os aspectos ambientais, que hoje privilegiam os combustíveis renováveis, não eram considerados tão importantes como nos dias de hoje. Desta maneira, o petróleo assumiu grande importância no mundo todo. Importância essa que pode ser comprovada na crise do petróleo na década de 70, onde os maiores produtores, o Oriente Médio, o assumiram como um bem não renovável. Este fato provocou um aumento em seu preço em mais de 300%. Tal crise representou um verdadeiro marco na história energética do Planeta e a valorização e merecida importância para formas alternativas de energia (SHAHID e JAMAL, 2007).

Na década de 80, França e Áustria iniciam estudos e posterior produção de biodiesel. A maior parte da produção é proveniente da colza e girassol com grande estímulo do governo. O óleo diesel comercializado possui no mínimo 1% de biodiesel (PROLEA, 2004).

Na década de 90, foram definidas as especificações do biodiesel em países europeus. O congresso nos EUA aprova o biodiesel como combustível alternativo. A Alemanha cria taxa ambiental ao diesel fóssil. Sua produção é direcionada para o setor de transporte. Na Itália sua produção se inicia em 1995. Ela é obtida inteiramente do óleo vegetal de colza (80%) ou girassol (20%). Por lá é utilizado o biodiesel puro (B100) para o aquecimento residencial e em mistura para o setor de transporte (B5 e B25) (UFOP, 2004 e CTI, 2004).

O biodiesel, nos EUA, foi testado e avaliado somente em junho de 1999 pelo Estado e por frotas municipais. O B20 é o mais comum seguido pelo B2. O B100 é permitido por lei, porém não é muito empregado devido ao seu elevado preço (NBB, 2004).

Nos anos 2000, a Alemanha ultrapassa a marca de um milhão ton/ano de produção de biodiesel. Se inicia a produção na Austrália. Na Áustria, foram isentos de taxa as misturas de biodiesel superiores a 2% no óleo diesel. Em maio de 2001 foi aberto o primeiro posto para venda de biodiesel nos EUA. Em abril de 2002, foram produzidos os primeiros 10000 litros de Biodiesel em Ouro Verde, Argentina. O pequeno empreendimento tem uma capacidade de produção de 24 m³/dia (24.000 litros/dia) de biodiesel a partir do óleo de soja. Na Malásia foi implementado um programa para a produção de biodiesel a partir do óleo de palma (dendê). O país é o maior produtor

mundial deste óleo, com uma produtividade de 5.000 kg óleo/hectare/ano. A primeira fábrica ainda não entrou em operação, porém espera-se uma produção equivalente a 500 mil toneladas/ano (UFOP, 2004).

2.1.4 Histórico do Biodiesel no Brasil

Desde a década de 20, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) já estudava combustíveis alternativos e renováveis. Na década de 70, o Professor Expedito Parente na Universidade Federal do Ceará apresentou a primeira patente de um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao do diesel convencional, o biodiesel. Com o envolvimento de outras instituições como a Petrobras e o Ministério da Aeronáutica, foi criado o PRODIESEL em 1980. Em 1983, motivado pela alta dos preços do Petróleo, o Governo Federal criou o Programa de Óleos Vegetais (OVEG), que foi responsável por testar o uso de biodiesel puro e misturas de biodiesel e diesel em diferentes proporções em veículos de motores a diesel. Embora a viabilidade técnica tenha sido comprovada, os altos custos de produção do biodiesel fizeram o Brasil abandonar sua produção (LIMA, 2004).

Em 13 de janeiro de 2005, a Lei nº 11097 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira instituindo a obrigatoriedade da adição de 2% do mesmo ao diesel a partir de 2008 e tornando obrigatória a mistura de 5% até 2013 (POUSA *et al.*, 2007). A ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (ANP, 2010).

Em 18 de Setembro de 2009, a ANP através da Autorização ANP nº 438 permitiu que a Federação das Empresas de Transporte de Passageiros do Estado do Rio de Janeiro (FETRANSPOR) realizasse uso específico de Diesel B20, constituído por 80% de óleo diesel e 20% de biodiesel, em proporção volumétrica, no município do Rio de Janeiro, em 15 ônibus urbanos de frota cativa de empresas regulares do transporte municipal. Esta autorização tornou o Rio de Janeiro pioneiro na expansão do biodiesel no Brasil.

A Figura 1 mostra o aumento da produção de biodiesel puro no Brasil, principalmente dos anos de 2007 para 2008. Este aumento se deve provavelmente ao fato de em 2008, a mistura do biodiesel puro ao óleo diesel passa a ser obrigatória.

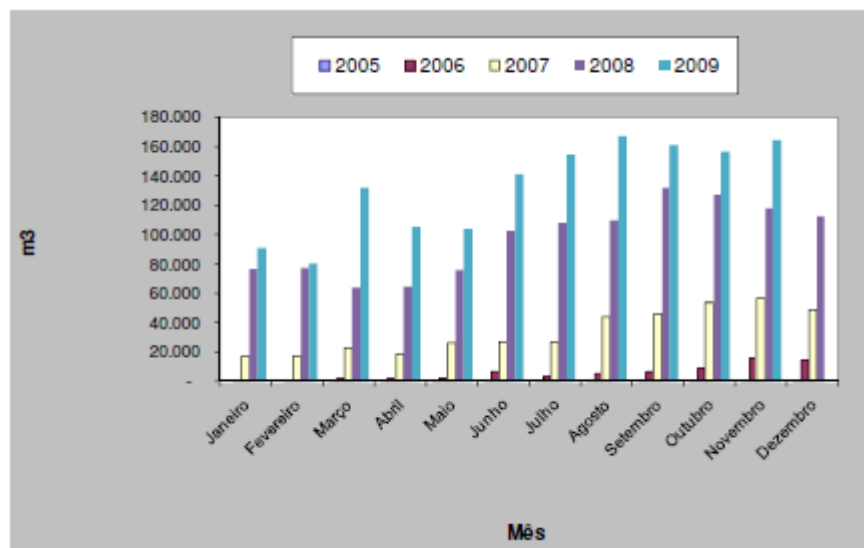


Figura 1: Produção de Biodiesel (B100) no Brasil.

Fonte: ANP, 2010-08-03

2.1.5 Matérias-Primas

O biodiesel é constituído de ésteres monoalquílicos provenientes principalmente de uma reação de transesterificação catalítica de óleos vegetais com um álcool de cadeia curta. (MACHADO *et al.*, 2006). Portanto, as matérias-primas são os álcoois de cadeia curta e as fontes de triacilglicerol, também denominados triglicerídeos.

Classificação das fontes de triacilglicerol de acordo com origem:

Gorduras de origem animal

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais. As diferenças estão nos tipos de ácidos graxos combinados com o glicerol. O sebo bovino, a gordura de aves, banha suína, óleos de peixe, óleo de mocotó, entre outras matérias graxas de origem animal constituem exemplos possíveis de serem processados para a produção de biodiesel.

Óleos e gorduras residuais

Além dos óleos e gorduras virgens, os óleos e gorduras residuais, provenientes da indústria alimentícia como lanchonetes, restaurantes, cozinhas industriais e provenientes de águas residuais e esgotos municipais cujo sobrenadante é rico em matéria graxa. Por serem consideradas poluentes estas fontes configuram-se como isentas de valor de mercado, contribuindo assim para a redução dos custos de produção.

Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras suscetíveis de serem coletados revela um valor da oferta brasileira superior a 30.000 toneladas anuais. Os volumes de gordura de animais também se mostram surpreendentemente elevados, sobretudo proveniente dos bovinos. Tais matérias primas são ofertadas em quantidades substanciais por curtumes e abatedouros de animais de grande e médio porte.

Óleos Vegetais

Todos os óleos vegetais classificados como triglicerídeos, podem ser processados obtendo biodiesel como produto final. Desta forma os mais diversos tipos de oleaginosas podem ser incluídos na gama de matérias primas para produção deste combustível alternativo. Dentre estas oleaginosas podem-se citar: Óleos de soja, algodão, palma, babaçu, colza, buriti, castanha-do-pará, pequi, girassol, mamona, linhaça entre muitas outras espécies pertencentes ou não à fauna nativa do Brasil.

Os denominados óleos essenciais constituem outra família de óleos vegetais, não podendo estes serem utilizados como matéria prima na produção de biodiesel. Tais óleos são voláteis, sendo estes constituídos de terpanos, fenóis e outras substâncias aromáticas. (PARENTE, 2003).

Dentre as oleaginosas cultivadas no Brasil estão a soja, o algodão, o girassol, o amendoim e a mamona. Por já possuírem um mercado consolidado, não apresentam disposição imediata para utilização como matéria-prima na produção de Biodiesel. Entretanto, diversos autores afirmam existirem no Brasil algo em torno de 90 milhões de hectares de terras ociosas devido à baixa qualidade das mesmas, mas aptas a receberem cultivos alternativos de oleaginosas como o pinhão-manso e a mamona. Na atualidade, já existem na região Norte do país, grandes cultivos de oleaginosas voltadas

especialmente para a produção de biodiesel, como é o caso da palma (dendê) no estado do Pará (FERRÉS, 2001).

Apesar de diversas oleaginosas nativas apresentarem bons resultados em escala laboratorial, nem sempre a produção em larga escala das mesmas é economicamente viável. Cada oleaginosa, dependendo da região na qual é cultivada e segundo as condições climáticas e do solo, apresenta características específicas na produtividade por hectare e na percentagem de óleo extraído. A produtividade também está diretamente associada às tecnologias de cultivo e processamento praticadas, além da qualidade das sementes utilizadas. O quadro a seguir ilustra a relação das espécies, produtividade e rendimento de acordo com as regiões produtoras:

Tabela 1: Características de algumas culturas oleaginosas com potencial de uso energético (Fonte: MEIRELLES,2003)

Espécie	Produtividade (toneladas/ha)	Porcentagem de óleo	Ciclo de vida	Regiões produtoras	Tipo de cultura	Rendimento (tonelada óleo/ha)
Algodão	0,86 a 1,4	15	Anual	MT, GO, MS, BA e MA	Mecanizada	0,1 a 0,2
Amendoim	1,5 a 2	40 a 43	Anual	SP	Mecanizada	0,6 a 0,8
Dendê	15 a 25	20	Perene	BA e PA	Mão de obra Intensiva	3 a 6
Girassol	1,5 a 2	28 a 48	Anual	GO, MS, SP, RS e PR	Mecanizada	0,5 a 0,9
Mamona	0,5 a 1,5	43 a 45	Anual	Nordeste	Mão de obra Intensiva	0,5 a 0,9
Pinhão-Manso	2 a 12	50 a 52	Perene	Nordeste e MG	Mão de obra Intensiva	1 a 6
Soja	2 a 3	17	Anual	MT, PR, RS, GO, MS, MG e SP	Mecanizada	0,2 a 0,4

O mapa a seguir possui a finalidade de ilustrar a distribuição das oleaginosas no território brasileiro.



Mapa construído a partir da tabela 12, Meireles F. S. 2003 e Zoneamento Agrícola de Risco Climático - MAPA

Figura 2: Potencialidade brasileira para produção de biodiesel

Fonte: Cartilha SEBRAE sobre Biodiesel, 2004.

Embora exista uma diversa gama de matérias-primas passível de ser utilizada na produção de Biodiesel, existem algumas oleaginosas que merecem destaque. São elas a soja, mamona, palma, dendê e pinhão manso.

2.1.6 Processo Produtivo

2.1.6.1 Rota de Processo

O processo de produção de biodiesel através de reação de transesterificação, geralmente envolve as etapas operacionais mostradas no fluxograma exposto a seguir:

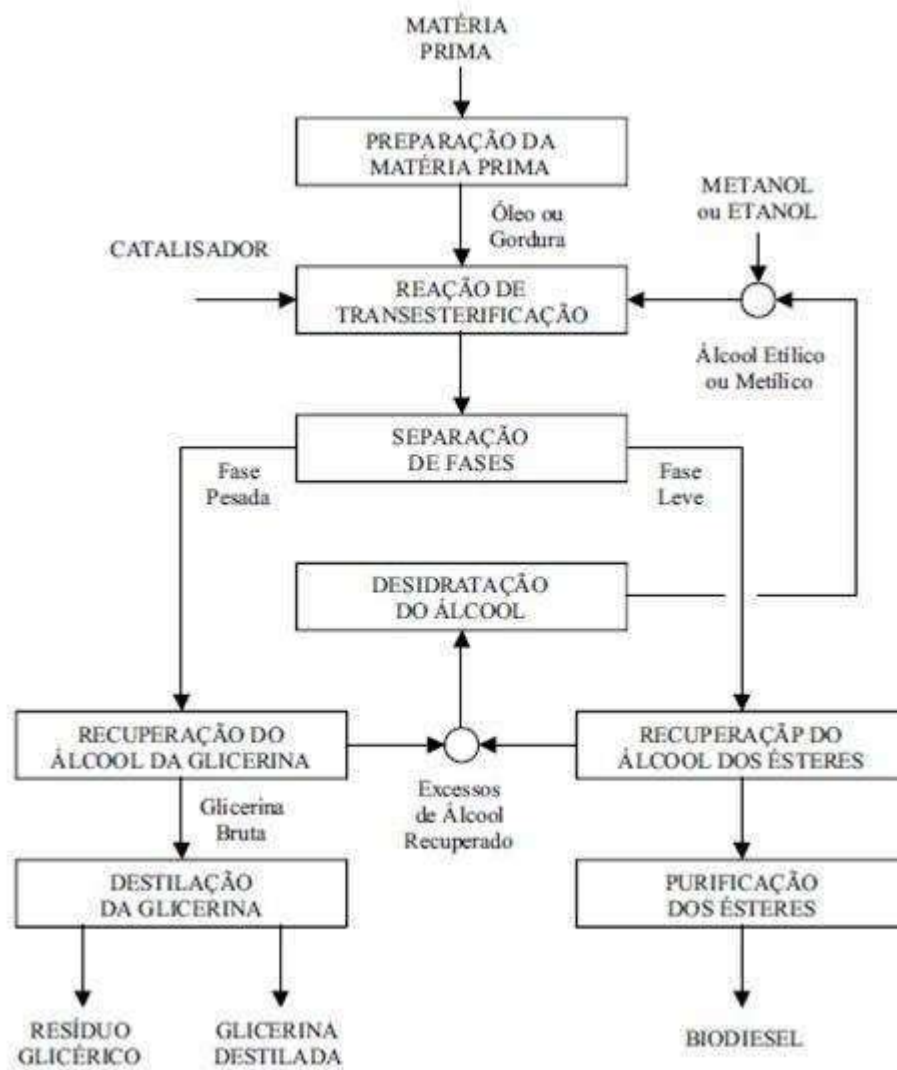


Figura 3: Fluxograma do processo de Produção de Biodiesel

Fonte: PARENTE, 2003

2.1.6.2 Obtenção do Biodiesel

A produção de biodiesel se dá a partir da esterificação de ácidos graxos, ou a transesterificação do triacilglicerol. Os óleos vegetais são constituídos de ácidos graxos e triacilgliceróis e por isso constituem a principal fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel.

2.1.6.3 Preparação da Matéria Prima

Para a obtenção de uma elevada taxa de conversão na reação de transesterificação, se fazem necessárias preparações prévias da matéria-prima utilizada. Convém que estas apresentem o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-as a um processo de neutralização, através de lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, seguida de secagem e evaporação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria prima.

2.1.6.4 Reações

As reações que ocorrem no processo são descritas a seguir:

A reação de esterificação consiste basicamente na reação entre um álcool e ácido graxo formando éster e água. Esta reação geralmente ocorre sob aquecimento e na presença de catalisadores. Os principais fatores que influenciam esta reação são: excesso de um dos reagentes e o uso de catalisadores.

A reação de transesterificação consiste na reação química entre triacilglicerol e álcool na presença de catalisador. Dentre os alcoóis que podem ser utilizados no processo químico de transesterificação estão o metanol, etanol, propanol e n-butanol, sendo os dois primeiros citados, os mais comumente utilizados. A relação estequiométrica da transesterificação é de 3:1, relação molar de álcool e triacilglicerol. Na prática, necessita-se de uma relação molar um pouco maior para que o equilíbrio seja conduzido

à máxima conversão de ésteres. Esta reação pode ser catalisada tanto por ácidos como álcalis ou enzimas. Dentre os álcalis possíveis de serem utilizados estão o hidróxido de sódio e de potássio, carbonatos de sódio além de metóxido, etóxido, propóxido e butóxido de sódio. Dentre os catalisadores ácidos estão os ácidos sulfúricos, clorídricos e sulfônicos.

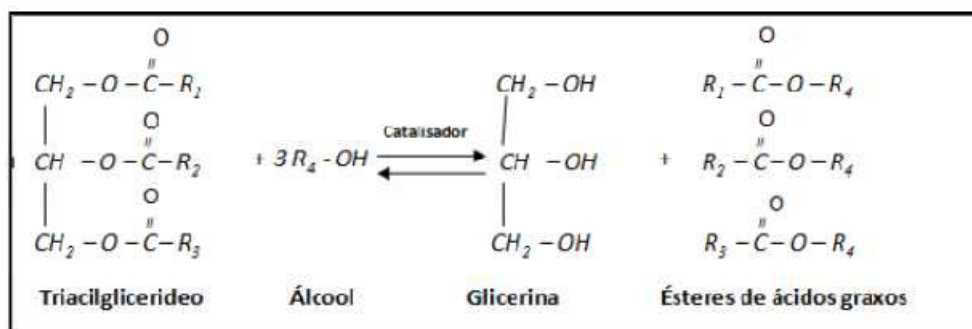


Figura 4: Esquematização da reação de transesterificação de óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos. Fonte: biodieselbr (adaptado)

Há ainda outra rota alternativa à produção de biodiesel. Trata-se do craqueamento ou pirólise do óleo vegetal. No Brasil, este processo está sendo desenvolvido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, em parceria com a Universidade de Brasília. O craqueamento, realizado a temperaturas superiores a 450 °C promove a quebra das moléculas do óleo vegetal, tornando suas características semelhantes às do diesel de petróleo. (EMBRAPA, 2006)

Dentre as rotas químicas existentes para a produção do biodiesel, a transesterificação consiste na rota mais disseminada e empregada mundialmente na produção deste biocombustível.

2.1.6.5 Separação de fases

Os produtos da reação de transesterificação apresentam-se em duas fases distintas. Estas fases, usualmente, são separadas por decantação, centrifugação ou extração líquido-líquido. O principal objetivo desta operação é remover os ésteres a um baixo custo, assegurando um produto com pureza que ao menos se aproxime do exigido pela

legislação vigente. A fase mais densa consiste de glicerol bruto, impregnado de excessos reacionais (álcool e catalisadores), de impurezas inerentes à matéria prima e de solvente, no caso de separação por extração líquido-líquido. Já a fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres (biodiesel), também impregnada de excessos reacionais de álcool e de impurezas.

A fase mais densa, contendo água e glicerol, é submetida a um processo de destilação a fim de se obter glicerol de alta pureza.

2.1.6.6 Purificação dos Ésteres

A fim de se purificar os ésteres obtidos na reação de transesterificação, a fim que o produto final atenda a legislação vigente, geralmente realiza-se uma lavagem por centrifugação.

2.1.6.7 Beneficiamento do Glicerol

O glicerol bruto, co-produto do processo, mesmo com impurezas constitui um produto com valor agregado. Obviamente, se purificado, apresenta um maior valor de mercado. Desta forma, para a purificação do glicerol bruto, deve se realizar uma destilação a vácuo, resultando em um produto límpido e transparente, denominado comercialmente como glicerina.

2.1.6.8 Metanol x Etanol

O metanol e o Etanol são compostos químicos da família dos alcoóis e representam papel fundamental na transesterificação visando à produção de biodiesel. Ambos apresentam vantagens e desvantagens em sua utilização no processo, ficando a escolha por parte de uma análise de disponibilidade e dos objetivos a serem atingidos. Desta

forma, torna-se oportuno a realização de um balanço dos pontos positivos e negativos de cada um.

O metanol é obtido principalmente de fontes minerais e possui cadeia química curta, o que permite uma reação mais fácil e eficiente. A rota metflica é financeiramente mais acessível e viável. Por essas e outras características, a grande maioria dos processos produtivos ao redor do planeta se valem da rota metflica para a produção de biodiesel. Apesar da grande vantagem em torno da produtividade, o metanol apresenta algumas desvantagens quais merecem ser ressaltadas. O metanol, apesar de existir a possibilidade de ser produzido a partir de biomassa, tem sua maior produção oriunda do petróleo. Logo, seu preço está sempre atrelado e sujeito às variações de preço do combustível fóssil. O metanol ainda apresenta a desvantagem de ter uma toxicidade muito mais elevada que o etanol (BIODIESELBR, 2010).

A utilização do etanol é considerada ambientalmente mais correta que a utilização do metanol. Como já evidenciada, apresenta uma toxicidade inferior e possui a grande vantagem de poder ser obtida totalmente a partir de biomassa. No entanto, sua produtividade é consideravelmente inferior. Por ser menos reativo que o metanol, seu consumo na reação de transesterificação é até 45% maior. A rota etflica é mais lenta e apresenta uma separação mais complexa do produto. O etanol, mesmo anidro, ainda possui o agravante de apresentar até 70 vezes mais água que o metanol, o que dificulta a produção e separação por formar azeótropos.

Apesar das vantagens da rota metflica sobre a rota etflica, o Brasil apresenta um cenário atípico que minimiza as desvantagens da utilização do etanol. Por possuir uma vasta extensão territorial, e uma forte indústria de etanol, a rota etflica no caso do Brasil não deve ser descartada e merece estudos à fim de aumentar sua viabilidade nos processos de produção de biodiesel.

2.1.6.9 Separação por Destilação

A destilação é o método de separação baseado no fenômeno de *equilíbrio líquido-vapor* estabelecido entre os componentes de uma mistura. Em termos práticos, quando temos

duas ou mais substâncias formando uma mistura líquida, a destilação pode ser um método adequado para purificá-las, bastando que cada componente que compõe a mistura apresente uma volatilidade razoavelmente diferente entre si. Essa diferença de volatilidade fica representada no fato de algumas substâncias apresentarem maior facilidade para se encontrarem em sua fase de vapor, enquanto outras apresentam maior facilidade de se encontrarem em sua fase líquida. Isso fica evidente quando se analisa a temperatura de ebulição/vaporização de uma determinada substância, em uma dada pressão.

O uso da destilação como método de separação disseminou-se pela indústria química moderna. Pode-se encontrá-la em quase todos os processos químicos industriais que apresentam fase líquida onde for necessária uma purificação ou separação entre componentes.

Pode-se dizer que o processo de destilação mais utilizado na indústria química para efetuar a separação entre componentes de uma mistura que não formam azeótropos é a destilação utilizando a coluna de pratos, com alimentação contínua. Este tipo de coluna é a mais comum no âmbito industrial.

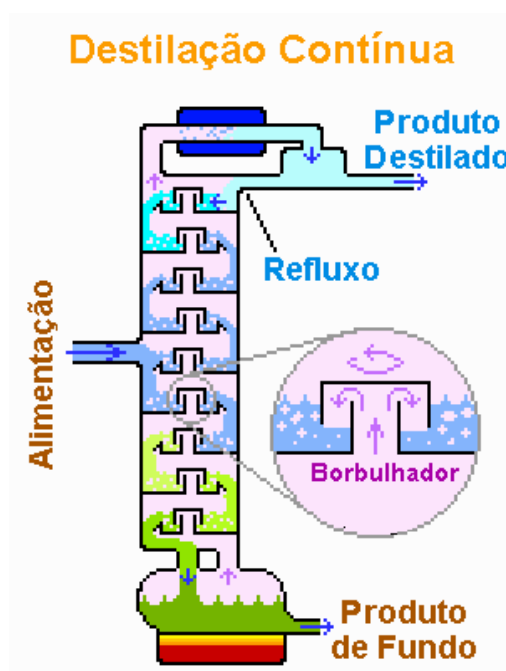


Figura 5: Esquema de uma coluna de destilação de pratos com alimentação contínua.

Neste tipo de coluna, a carga é alimentada em uma posição da coluna, conhecida como prato ótimo de carga e escorre através dos orifícios presentes nos pratos, sendo que nessa passagem, há o contato íntimo entre a fase líquida que está descendo pelos orifícios dos pratos com a fase vapor, que vem em ascensão a partir do refeedor.

O contato favorece a transferência de massa entre a fase líquida e a fase de vapor, promovendo a passagem do componente mais leve que está na fase líquida para a fase de vapor. Esse contato ocorre ao longo de toda a coluna, sendo que ao chegar no condensador presente no topo da coluna, o vapor é condensado em uma fase líquida rica no componente mais leve. Essa fase é chamada de *destilado*.

No processo produtivo do biodiesel, o álcool residual é o componente mais leve da mistura a ser tratada, sendo retirado no topo da coluna de destilação. O glicerol juntamente com o biodiesel, por apresentar uma volatilidade menor do que o álcool é retirado no fundo na coluna. Na verdade, esta etapa de separação do processo produtivo do biodiesel, apresenta como grande objetivo a recuperação do álcool usado na reação de transesterificação, podendo este ser reciclado para o reator onde ocorre a reação.

2.1.6.10 Separação por Extração

A extração líquido-líquido é um processo de separação que envolve transferência de massa entre dois líquidos imiscíveis ou pouco miscíveis entre si. É um processo muito utilizado quando é inviável a aplicação da destilação, por exemplo, no caso da mistura formar azeótropo.

Quando os componentes a serem separados apresentam uma volatilidade relativa¹ muito próxima ou igual a unidade ($\alpha = 1$), ou apresentam características termo-sensíveis, dá-se preferência a utilização da extração líquido-líquido como processo de separação.

¹ Perry, John H., Chemical Engineers Handbook, 4 Edição, Seção 13, página 2, McGraw-Hill, 1963.

O processo fica fundamentado na distribuição do soluto (componente de interesse) entre as duas fases e a miscibilidade parcial dos líquidos. Pode-se dizer que o processo de separação por extração líquido-líquido, ocorre em duas etapas:

- 1) Promoção do contato entre solvente e a solução que contém o soluto, ou componente de interesse.
- 2) Formação da fase extrato (contém o componente de interesse) e da fase refinado, separação das duas fases em equilíbrio, separação dos produtos.

Na figura 6, se representa esquematicamente o processo de extração de um soluto A hipotético, utilizando-se um solvente C hipotético:

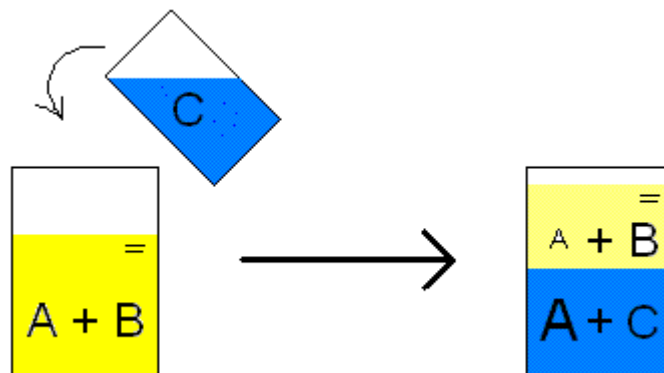


Figura 6: Esquema de um processo de extração líquido-líquido utilizando-se um solvente hipotético C para extração de um soluto hipotético A.

Em escala industrial, o processo de extração líquido-líquido, ocorre com a utilização de colunas de separação. O solvente e a solução contendo o soluto entram pela parte de cima ou pela parte de baixo, dependendo da densidade de cada solução, onde neste caso, a solução mais densa, entra preferencialmente pelo topo da coluna, para se evitar gastos excessivos de energia com bombeamento de fluido.

O processo de extração líquido-líquido é um processo tecnicamente interessante do ponto de vista econômico, uma vez que necessita de pouca energia quando comparado a outros processos de separação, porém deve-se ressaltar que o mesmo só se torna muito vantajoso, se houver uma boa estrutura para uma recuperação fácil

do solvente usado para extração, caso contrário, o processo pode se tornar desvantajoso.

No caso específico do biodiesel, a extração líquido-líquido deve sempre ser uma alternativa em termos de processos produtivos, isso porque os valores das temperaturas de ebulição do biodiesel e do glicerol são próximas (aproximadamente 320°C para o biodiesel e 300°C para o glicerol), impedindo uma separação completa entre esses compostos com apenas um processo de destilação ou unidade simples de *flash* (ZHANG *et al.*, 2003).

Para o caso do processo produtivo do biodiesel, a etapa de separação por extração líquido-líquido é considerada crucial, uma vez que é nesta etapa que o biodiesel é separado do glicerol.

Cabe ressaltar que após separar o biodiesel do glicerol através da extração líquido-líquido, faz-se necessário o emprego de outro método de separação para a recuperação do solvente e beneficiamento do glicerol separado.

2.1.6.11 Separação por Evaporação

A evaporação é uma operação unitária utilizada para remover um ou mais componentes de solução líquida, suspensão ou emulsão. É um processo de separação que faz uso da energia térmica para efetuar a separação dos componentes. Comumente defini-se o processo de evaporação como um processo que começa com um produto líquido e termina com um líquido mais concentrado. Na verdade, existem alguns casos em que o componente que se evapora, sendo o mais volátil, é o principal produto do processo. Em muitos casos é essencial que o produto esteja sujeito à uma degradação térmica mínima durante o processo de evaporação, exigindo que a temperatura e o tempo de exposição devem ser minimizados. Esses e outros requisitos são determinados pelas características físicas dos produtos transformados, tem levado ao desenvolvimento de uma ampla e diversificada gama de tipos de evaporadores.

Atualmente no ramo da engenharia química, observa-se largamente a utilização de vários tipos de evaporadores usados para concentrar alimentos, produtos químicos, e recuperar solventes usados em processos na indústria química. Os modelos mais comuns em processos de separação, devido à simplicidade de operação, são os evaporadores de fluxo ascendente e os evaporadores de fluxo descendente.

Nos evaporadores de fluxo ascendente, a carga é alimentada pela parte de baixo do equipamento e ascende até o topo do equipamento, onde durante o percurso entra em contato com o vapor através de serpentinas. Para os evaporadores de fluxo descendente, a diferença é que a carga é alimentada pela parte superior do equipamento, sendo o restante do procedimento igual ao apresentado pelo evaporador de fluxo ascendente.

No processo de separação do biodiesel, os evaporadores podem ser utilizados nas etapas de remoção do álcool residual e purificação dos ésteres (remoção de traços de solvente utilizado na extração).

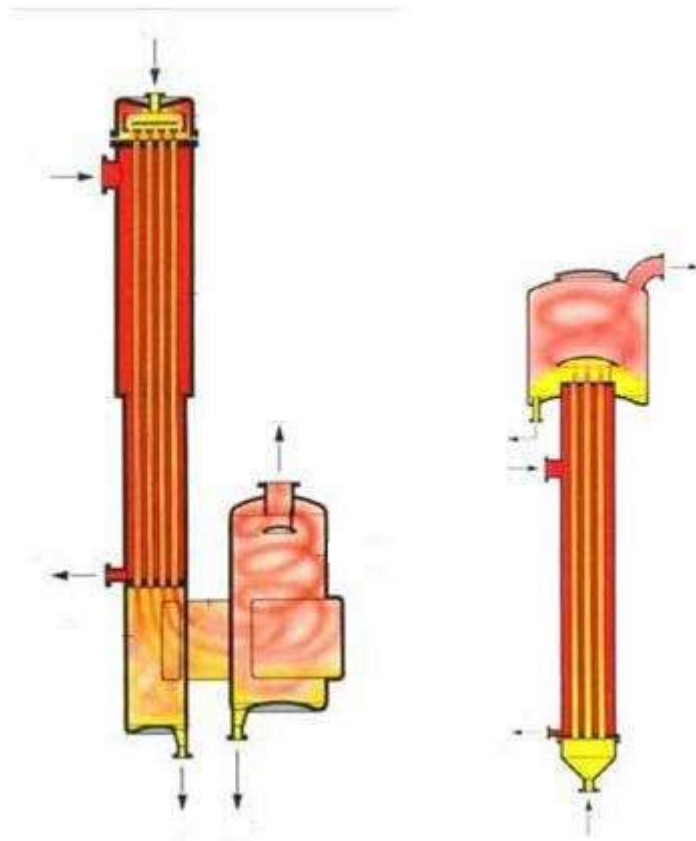


Figura 7: Evaporadores de fluxo descendente (esquerda) e ascendente.

Fonte: GEA Process Engineering

Capítulo 3 - SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

3.1 Metodologia e Considerações

A reação entre óleos vegetais com alcoóis, para a produção do biodiesel tem se tornado recentemente, tema de inúmeras pesquisas (WEST *et al.*, 2008). A reação convencional mais empregada é a transesterificação dos óleos com etanol ou metanol em meio alcalino, onde a separação das fases é uma etapa muito importante, porém os parâmetros de processo não estão ainda claramente definidos podendo elevar os custos de produção.

Os pacotes computacionais comerciais, chamados de simuladores de processos, empregam equações de estado cúbicas para o cálculo de equilíbrio principalmente para a indústria de petróleo e gás natural, porém, não disponibilizam uma ampla base de parâmetros das regras de mistura para as diferentes equações de estado. Esta dificuldade é encontrada para sistemas mais comuns que são misturas de hidrocarbonetos, além da total ausência de parâmetros das regras de mistura entre constituintes de produtos naturais.

Tais dificuldades incorporam a necessidade de se realizar uma estimativa de parâmetros termodinâmicos fundamentais na simulação do processo, como temperaturas críticas, pressões críticas e volumes críticos, ou seja, dados PVT (pressão-volume-temperatura) da mistura de ésteres que compõe o biodiesel.

Além disso, tais dados PVT estimados através do uso da metodologia de contribuições de grupos (*Método de Joback*, neste caso), são usados para criar o pseudocomponente para ser utilizado na simulação do processo, haja vista que o simulador de processos UNISIM utilizado, apresenta em sua base de dados, somente um éster que compõe o biodiesel a ser simulado (oleato de etila).

Uma vez caracterizada a carga, foi utilizado o simulador de processos UNISIM, para avaliar as duas unidades propostas para a separação do biodiesel do glicerol e do álcool residual produzidos pelo processo de transesterificação por via etílica.

3.2 Caracterização do Biodiesel

Para o simulador de processos UNISIM ser utilizado, é necessária a especificação da carga usada (*Base Options*) com todos componentes presentes na mistura tratada na Unidade de Separação 1 ou na Unidade de Separação 2, além da escolha do pacote termodinâmico para os cálculos de equilíbrio do processo.

Sendo assim, o UNISIM fornece a opção de se criar pseudocomponentes (*Hypothetical Component*), que apresentará as características físico-químicas do biodiesel real, uma vez que será criado com a utilização de dados PVT provenientes dos ésteres que fazem parte da mistura que compõem o biodiesel.

Os dados PVT necessários para se criar o pseudocomponente, são dados de pressão, volume e temperatura críticas, além da massa molar do componente a ser criado. Como o biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos, tais dados são tratados como uma forma de média entre os valores obtidos para cada constituinte da mistura que caracteriza o biodiesel analisado.

Tabela 2: Dados composicionais do biodiesel estudado²

Éster	% Mássica	MM Éster Etílico (g/gmol)
<i>Mirístico</i>	0,2409	242,4
<i>Palmitato</i>	12,02	284,5
<i>Palmitoleato</i>	0,1944	282,4
<i>Estereato</i>	4,39	312,5
<i>Oleato</i>	23,7	310,5
<i>Linoleato</i>	52,87	308,7
<i>Linolênato</i>	5,67	306,5
<i>Araquidato</i>	0,28	340,6
<i>Gadoleato</i>	0,18	***
<i>Behenato</i>	0,28	368,6
<i>Erucato</i>	0,07	366,6
<i>Lignocerato</i>	0,10	396,5

² Dados obtidos através de análise de uma amostra de biodiesel fornecido pelo laboratório GreenTec.

Com relação ao éster gadoleato, não foi possível encontrar dados relativos a sua massa molar e fórmula estrutural/molecular, que possibilitassem o cálculo da massa molar do biodiesel.

Em particular, os dados das massas molares utilizadas para o cálculo da massa molar média do biodiesel a ser analisado, foram os referentes aos ésteres etílicos, ou seja, provenientes do processo de transesterificação com o etanol.

Em posse dos valores da fração mássica de cada éster de ácido graxo que constitui o biodiesel a ser analisado, calculou-se a massa molar média do biodiesel através da relação matemática abaixo:

$$MM_{biodiesel} = \sum_{i=1} x_i MM_i \quad (1)$$

Nesta relação para o cálculo da massa molar do biodiesel, x_i representa a fração mássica de cada éster de ácido graxo presente na mistura composicional do biodiesel e MM_i a massa molar de cada éster de ácido graxo constituinte da mistura de biodiesel.

A massa molar do biodiesel será usada para caracterizar a massa molar do pseudocomponente que será criado no UNISIM. Esta etapa em específico deve contar com mais três parâmetros para ser finalizada e então se obter o pseudocomponente. Esses parâmetros são a pressão crítica, volume crítico e temperatura crítica.

Na literatura não há uma base de dados termodinâmicos, facilmente acessíveis, que contenha propriedades críticas de ésteres de ácidos graxos, o que implica no uso da metodologia de contribuição de grupos, para a estimativa de tais propriedades. Para o caso em questão, foi utilizada a metodologia desenvolvida por Joback, conhecida como *Método de Joback para Contribuições de Grupos*.

Os demais componentes presentes na carga a ser simulada nos processos de separação, são o álcool metílico residual e o glicerol, sendo este último um co-produto da reação de transesterificação. Tanto o glicerol como o álcool etílico são fornecidos pelo UNISIM em sua base de dados.

3.3 Método de Joback

Um dos primeiros métodos para cálculo de contribuição de grupos foi desenvolvido por Lydersen no ano de 1955. Joback revalidou o método, adicionando diversos grupos funcionais e determinando os valores de suas contribuições (REID *et al.*, 1987).

O método de contribuição de grupos visa calcular propriedades termodinâmicas críticas, sendo as mais comuns, a pressão crítica (P_c), o volume crítico (V_c) e a temperatura crítica (T_c) de um determinado componente, além de se poder estimar a temperatura de ebulição desse componente. Tais métodos se tornaram muito úteis e abrangentes, no que diz respeito ao tratamento de compostos orgânicos com cadeias muito longas, como as encontradas no tratamento do petróleo e biomoléculas.

Uma vez que uma determinada molécula orgânica com uma cadeia muito longa (C_{18} ou maior) apresenta vários grupos como C=O, C – H, CH_3 (chamados grupos funcionais), o método de contribuição de grupos visa calcular as propriedades termodinâmicas já mencionadas, através de relações matemáticas que levam em consideração a contribuição de cada grupamento funcional para aquela determinada propriedade em específico.

Abaixo segue os modelos matemáticos para os cálculos das propriedades termodinâmicas, utilizando a metodologia proposta por Joback, onde T_b , T_c , P_c e V_c representam os parâmetros termodinâmicos críticos de cada éster que compõem o biodiesel:

$$T_b = 198 + \sum_i \Delta T_{bi} \quad (2)$$

$$T_c = T_b \left[0,584 + 0,965 \sum_i \Delta T_{ci} - (\Delta T_{ci})^2 \right]^{-1} \quad (3)$$

$$P_c = \left(0,113 + 0,0032n_A - \sum_i \Delta P_{ci} \right)^{-2} \quad (4)$$

$$V_c = 14,5 + \sum_i \Delta V_{ci} \quad (5)$$

Onde:

T_b – Temperatura Normal de Ebulição;

V_c – Volume Molar Crítico;

ΔT_{ci} – Contribuição do Grupo i na Temperatura Crítica;

ΔP_{ci} – Contribuição do Grupo i na Pressão Crítica;

ΔV_{ci} – Contribuição do Grupo i no Volume Crítico;

n_A – Número total de átomos da molécula.

No presente trabalho, não se calculou a temperatura normal de ebulição do biodiesel, uma vez que se utilizou um valor médio igual a 320°C, baseado nos valores de temperatura normal de ebulição para esse composto fornecidos por ZHANG *et al.* (2003) e SILVA *et al.* (2009) em seus respectivos trabalhos.

Por outro lado, fica evidente que para cada éster de ácido graxo que compõe o biodiesel a ser analisado, será calculada, uma temperatura crítica T_{ci} , um volume crítico V_{ci} e uma pressão crítica P_{ci} . Para se determinar T_c , V_c e P_c do biodiesel a ser criado como o pseudocomponente, tais propriedades serão uma média dos valores obtidos a partir dos cálculos da contribuição de grupos de cada ácido graxo presente no biodiesel, assim como foi feito com a massa molar. Ou seja:

$$T_c = \sum x_i T_{ci} \quad (6)$$

$$V_c = \sum x_i V_{ci} \quad (7)$$

$$P_c = \sum x_i P_{ci} \quad (8)$$

Onde:

x_i – Fração Mássica do éster i ;

T_{ci} – Temperatura Crítica do éster i ;

V_{ci} – Volume Crítico do éster i ;

P_{ci} – Pressão Crítica do éster i ;

Grupos utilizados no trabalho e os valores para cada contribuição do grupo funcional:

Tabela 3: Grupos funcionais e valores de contribuição para o Método de Joback. (Fonte: Reid *et al.*, 1987)

Grupo	delta Tc	delta Pc	delta Tb	delta Vc
CH3	0,0141	-0,0012	23,58	65
=CH-	0,0129	-0,0006	24,96	46
-CH2-	0,0189	0,0000	22,88	56
-COO-	0,0481	0,0005	81,10	82
>CH-	0,0164	0,0020	21,74	41
-OH	0,0741	0,0112	92,88	28

3.4 Cálculo das Propriedades, caracterização do pseudocomponente (biodiesel) e Modelo Termodinâmico

3.4.1 Cálculo das Propriedades

Em vista dos ésteres de ácido graxo que compõem o biodiesel em análise, o seguinte quadro contabilizando-se os grupamentos funcionais de cada éster pode ser gerado:

Tabela 4: Quantidade de cada grupamento funcional presente nas moléculas de éster de ácido graxo que compõe o biodiesel a ser analisado.

Éster	CH3	=CH-	-CH2-	-COO-	>CH-	-OH
Mirístico	2	0	13	1	0	0
Palmitato	2	0	15	1	0	0
Palmitoleato	2	2	13	1	0	0
Estearato	2	0	17	1	0	0
Oleato	2	2	15	1	0	0
Linoleato	2	4	13	1	0	0
Linolênato	2	6	11	1	0	0
Araquidato	2	0	19	1	0	0
Behenato	2	0	21	1	0	0
Erucato	2	2	18	1	0	0
Lignocerato	2	0	22	1	0	0

A partir da tabela 4 acima, utilizou-se as relações matemáticas (equações 3, 4 e 5) adotadas por Joback em sua metodologia de cálculo para contribuições de grupos, para se calcular os valores das propriedades termodinâmicas de interesse, a partir da quantidade de cada grupamento funcional presente nas moléculas de ésteres de ácido graxo que constitui o biodiesel em questão e os valores das contribuições para cada grupamento funcional.

Com isso, os valores obtidos para cada propriedade termodinâmica de interesse (T_{ci} , P_{ci} e V_{ci}) foram obtidos para cada éster de ácido graxo, como segue exposto na tabela 5:

Tabela 5: Valores das propriedades termodinâmicas de interesse (T_c , P_c e V_c) calculadas via metodologia de Joback.

Éster	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	Fração Mássica	MM Éster
Mirístico	756	14	899	0.002409	242.4
Palmitato	801	12	1011	0.1202	284.5
Palmitoleato	810	13	991	0.001944	282.4
Estereato	849	11	1123	0.0439	312.5
Oleato	857	11	1103	0.237	310.5
Linoleato	865	12	1083	0.5287	308.7
Linolênato	874	12	1063	0.0567	306.5
Araquidato	899	10	1235	0.0028	340.6
Gadoleato	***	***	***	***	***
Behenato	951	9	1347	0.0028	368.6
Lignocetaro	978	8	1403	0.0010	396.5
Erucato	931	9	1271	0.0007	366.6

3.4.2 Caracterização do pseudocomponente

A criação do pseudocomponente se dá com a atribuição dos valores para temperatura de ebulição, densidade, massa molar, temperatura crítica, volume crítico, pressão crítica e fator acêntrico.

Uma dessas propriedades pode ser estimada pelo próprio UNISIM, baseando-se nos valores das outras seis propriedades. Neste trabalho, a propriedade estimada foi o fator acêntrico (aproximadamente 0,9) a partir da massa molar e parâmetros críticos do componente.

3.4.3 Modelo Termodinâmico (NRTL)

A escolha do modelo termodinâmico será responsável pelos cálculos relativos ao equilíbrio de fases da mistura para o processo da separação. A representação/predição

do comportamento real de misturas é de grande importância em diversas aplicações industriais, onde o equilíbrio de fases tem que ser conhecido.

O coeficiente de atividade é função da temperatura e composição da fase líquida, sendo sua expressão geralmente obtida a partir de um modelo matemático para a energia livre de Gibbs em excesso, como é mostrado abaixo:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (9)$$

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{n-1}^\alpha, T, P) \quad (10)$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{n-1}^\beta, T, P) \quad (11)$$

Sendo α e β as fases presentes na mistura.

Nesses modelos para a energia livre de Gibbs em excesso, a energia de interação entre as moléculas é considerada na forma de parâmetros de interação binária, que são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais. Todas as medidas experimentais destes dados de equilíbrio podem ser utilizadas para estimar novos parâmetros de interação que compreendem vários métodos de cálculo de propriedades termodinâmicas que são indispensáveis nos estudos de simulação.

A escolha de um modelo termodinâmico capaz de representar com mais precisão o comportamento da fase, deve obedecer as regras heurísticas apresentadas por Eric Carlson (*Carlson's Recommendation Rule*) (CARLSON, 1996). Essas regras são algoritmos para tomada de decisões, onde estabelecem uma relação entre as características do sistema real e o modelo termodinâmico capaz de representar as características do sistema no equilíbrio de fases.

As Figuras 8 e 9 mostram os algoritmos representativos da regra heurística, propostas por Carlson na determinação de um modelo termodinâmico capaz de representar as características comportamentais da fase líquida no equilíbrio termodinâmico.

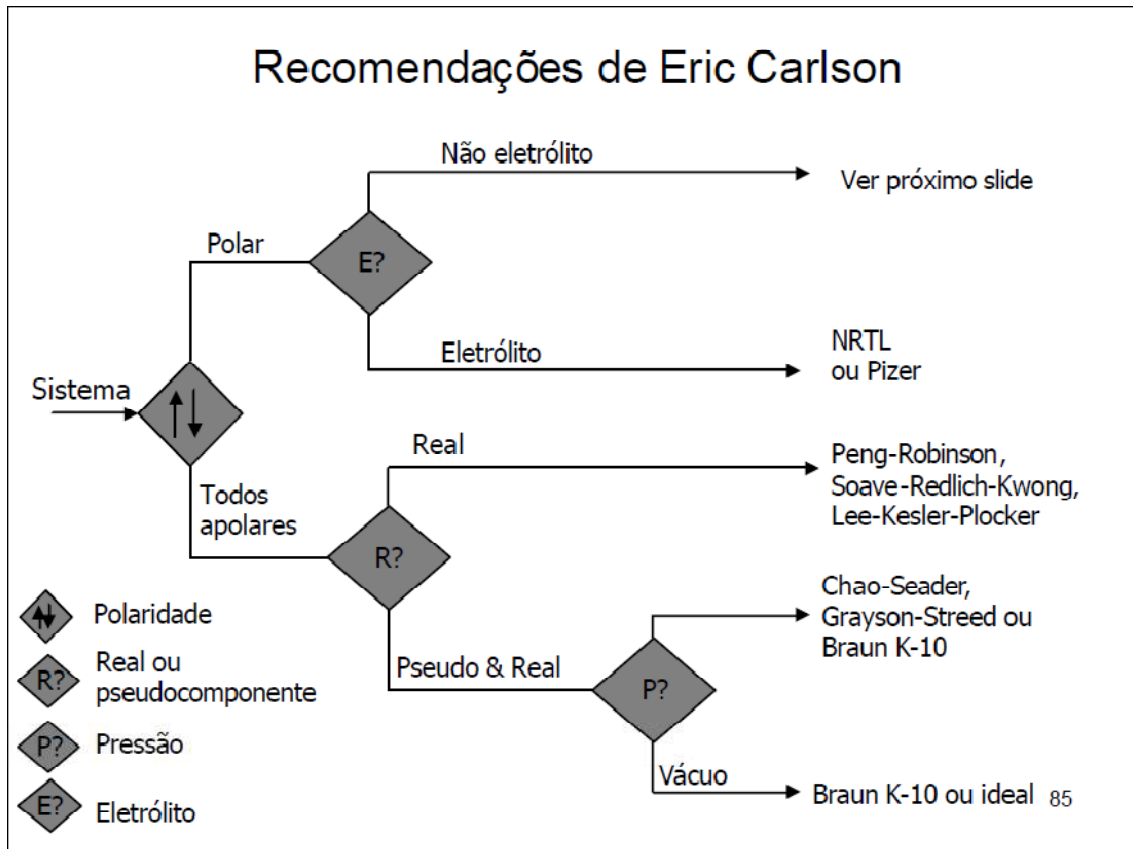


Figura 8: Primeira parte do algoritmo proposto por Eric Carlson para a escolha de um modelo termodinâmico fidedigno com as características da fase líquida do sistema.

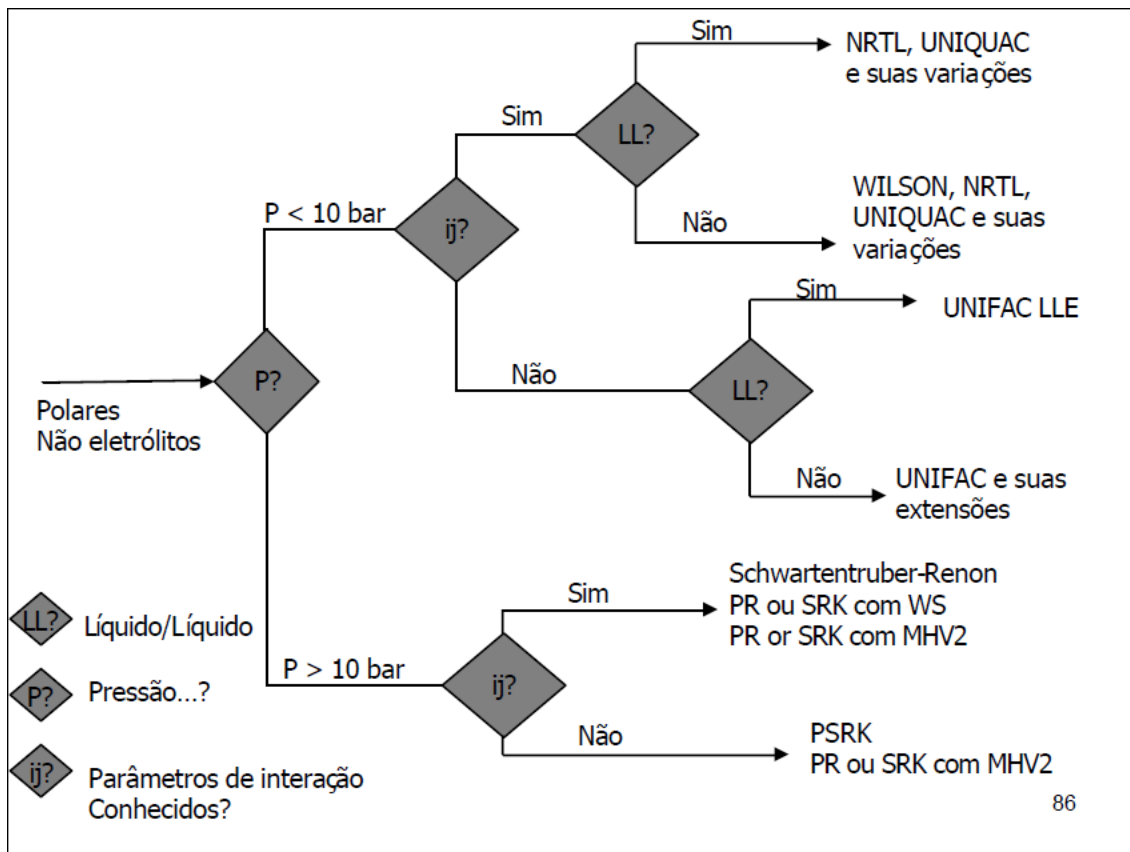


Figura 9: Segunda parte do algoritmo proposto por Eric Carlson para a escolha de um modelo termodinâmico fidedigno com as características da fase líquida do sistema.

Em se tratando de processos envolvendo o biodiesel, o tratamento da fase líquida deve ser representado pelo modelo termodinâmico NRTL. Este modelo é escolhido em virtude do biodiesel ser constituído por uma mistura complexa de ésteres de ácidos graxos, com cadeias longas, além do fato de que o álcool residual proveniente da reação de transesterificação, formar com os ésteres uma mistura altamente polar (ZHANG *et al.*, 2003)

3.5 Unidades de Separação Propostas

3.5.1 Introdução

A carga para as unidades propostas neste trabalho é a corrente com composição igual a que deixa o reator da unidade da GreenTec nas condições de temperatura igual a 25 °C, cuja composição está na tabela 6.

Tabela 6: Composição da carga analisada inicialmente. (Fonte: GreenTec)

Componentes	Porcentagem Mássica
Biodiesel	74,81%
Glicerol	23,74%
Etanol	1,45%

A vazão molar da corrente utilizada foi baseada nos estudos realizados por ZHANG *et al.*(2003) e representa a capacidade instalada de uma unidade produtora de biodiesel padrão dos Estados Unidos, igual a 8,4 kmol/h.

3.5.2 Unidade de Separação 1

A unidade de separação 1 proposta, retira inicialmente o álcool da carga, em um evaporador, equipamento denominado no fluxograma como *evaporador*. Este equipamento utiliza o princípio de volatilidades diferentes e, portanto, como o álcool apresenta uma volatilidade muito diferente dos demais, este é separado. O etanol removido é condensado em um sistema de resfriamento, denominado no fluxograma como *cooler* e enviado ao reator de transesterificação. O restante da mistura é enviado ao extrator líquido-líquido, denominado no fluxograma como *extrator*, onde o glicerol é separado do biodiesel usando água como solvente. Biodiesel, produto refinado da coluna de extração, ainda apresenta determinada quantidade de água em sua composição. Esta água residual é removida com a utilização de um novo processo de evaporação, denominado no fluxograma como *evaporador 2*, originando dois produtos. Um dos produtos é o biodiesel especificado para sua comercialização e o outro é vapor d'água

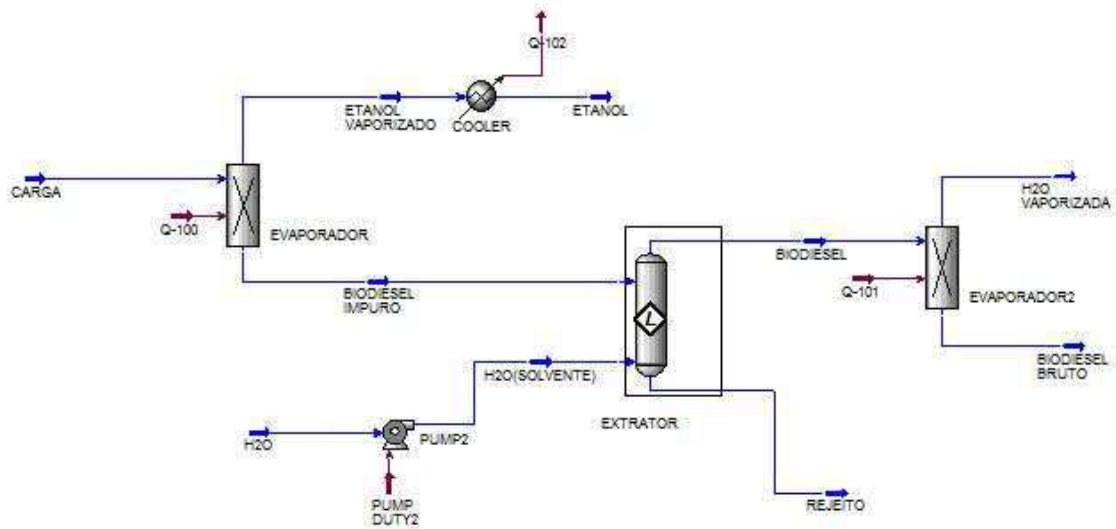


Figura 10: Fluxograma da Unidade de Separação 1

Tabela 7: Condições das correntes da Unidade de Separação 1

Corrente	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Biodiesel	Etanol	Glicerol
CARGA	1,103	25	0,7481	0,0145	0,2374
BIODIESEL IMPURO	1,013	78,17	0,759107	0	0,240893
ETANOL VAPORIZADO	1,013	78,17	0	1	0
ETANOL	1,013	60	0	1	0
BIODIESEL	1	74,11	0,998774	0	0,000590
BIODIESEL BRUTO	1	100	0,999409	0	0,000591
REJEITO	1	74,11	0,000041	0	0,623107

3.5.3 Unidade de Separação 2

A segunda unidade de separação proposta a ser simulada, apresenta como primeira etapa, a coluna de destilação para recuperar o etanol da mistura inicial. A coluna de destilação tem a finalidade de separar completamente o etanol usando o princípio básico da destilação em que os componentes apresentam volatilidades diferentes. Neste caso, o etanol apresenta uma volatilidade bem diferente da mistura biodiesel e glicerol. O etanol separado é recirculado para o reator de transesterificação.

A coluna de destilação usada nesta separação apresenta seis estágios teóricos e opera a vácuo, para evitar altas temperaturas ao longo da coluna evitando-se assim a degradação principalmente do biodiesel. A coluna de destilação opera à vácuo com uma pressão de operação de 10kPa. Na simulação foi utilizado um valor para eficiência de cada prato de 70%, além de ser desconsiderada qualquer perda de carga tanto na coluna como nos demais equipamentos (condensador e refeedor).

Após a carga passar pela coluna de destilação, o etanol residual é removido totalmente como produto de topo e a corrente que deixa o fundo da coluna de destilação é composta por biodiesel e glicerol. Esta corrente então é resfriada (60 °C) e pressurizada (101,3 kPa), sendo encaminhada para o extrator líquido-líquido (*Extrator*). O equipamento consiste em um tanque de extração líquido-líquido equivalente a um único estágio teórico utilizando água a uma temperatura de 60 °C como solvente extrator. A água apresenta maior afinidade com o glicerol presente na corrente oriunda da coluna de destilação, obtendo-se uma separação bastante efetiva do biodiesel.

O biodiesel separado do glicerol no extrator, como na Unidade de Separação 1, apresenta certa quantidade de água em sua composição. Esta água residual é removida através de um processo de evaporação, denominado no fluxograma como *evaporador*, originando duas correntes, uma contendo biodiesel pronto para ser comercializado e outra contendo vapor d'água, que pode eventualmente ser condensado e reciclado para o extrator.

A corrente contendo glicerol e água é recirculada para um trocador de calor (*trocador*), aquecendo a corrente de etanol que foi removida na coluna de destilação até a uma temperatura próxima a 60 °C, ideal para a corrente ser recirculada para o reator.

verificar a possibilidade da incorporação de um equipamento de recuperação de glicerol do produto extrato. O tratamento dessa corrente visa separar o glicerol da água e utilizá-lo como fonte de renda, uma vez que o glicerol puro apresenta alto valor agregado no mercado, quando obtido com pureza superior a 92% em termos de fração mássica (WEST *et al.*, 2008).

Na tabela 9 abaixo, encontram-se os valores dos custos operacionais utilizados no presente trabalho:

Tabela 9: Custos Operacionais e preços para uma planta de biodiesel (Fonte: WEST, 2008)

Item	Custo Operacional (US\$)
Gastos Energéticos	0,06/kWh
Item	Preço (US\$)
Biodiesel	600/ton
Glicerol	1200/ton

A contabilidade do valor de kWh utilizado pela planta de processo é feita através da seguinte relação:

$$\mathbf{kWh = (Potência\ do\ equipamento\ em\ kW) \times (horas\ utilizadas)}$$

A potência do equipamento é fornecida diretamente pelo programa UNISIM. O número de horas que se utilizou o equipamento foi igual a 8760 horas para o presente trabalho, o que equivale a operação de cada planta por 1 ano. A receita é obtida pela relação abaixo:

$$\mathbf{Receita = (preço\ de\ mercado) \times (quantidade\ de\ biodiesel\ ou\ glicerol\ em\ toneladas)}$$

A quantidade de biodiesel e glicerol obtidos em uma unidade é fornecida diretamente pelo programa UNISIM durante as simulações.

A escolha da unidade mais eficiente energeticamente foi feita de acordo com a relação abaixo, que representa um lucro teórico, uma vez que não são considerados os demais custos.

$$\text{Lucro} = (\text{Receita}) - (\text{Gastos Energéticos})$$

4.1.1 Cálculo do custo da energia consumida durante operação das unidades

A seguir, são apresentadas as tabelas contendo gastos referentes a demanda energética para cada unidade de separação simulada, durante o período de operação de 1 ano.

Tabela 10: Custo da demanda energética com a operação da Unidade de Separação 1

Corrente de Energia	kW h	Gastos em Dólares (US\$/h)
PUMP DUTY2	8.35E+01	4.173264
Q-100	4.58E+05	22894.26
Q-101	2.03E+05	10157.22
Q-102	60137.4	3006.87
		Gastos para 1 ano de operação (US\$)
		36062.52

Tabela 11: Custo da demanda energética com a operação da Unidade de Separação 2

Corrente de Energia	kW h	Gastos em Dólares (US\$)
CDUTY	85777.9	4288.896
RDUTY	1432260	71613
HEAT REMOVED	1095000	54750
PUMP DUTY 2	8.35E+01	4.173264
PUMP DUTY	3.67E+02	18.3741
PUMP DUTY 3	8.23E+00	0.41172
PUMP DUTY 4	3.36E+00	0.168192
Q-100	2.17E+05	10866.78
		Gastos para 1 ano de operação (US\$)
		141541.80

Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a análise do custo do gasto energético da Unidade de Separação 1 e Unidade de Separação 2, unidades que tem por objetivo oferecer um biocombustível dentro da especificação da ANP, foi verificado através de análise das tabelas 10 e 11, que a Unidade de Separação 1 que separa o etanol através de um evaporador, gerou um menor custo energético.

Desta forma, de acordo com a proposta inicial, foi adicionado um equipamento para realizar a separação do produto extrato, ou seja, separar o glicerol da água a fim de agregar valor ao mesmo. De acordo com o proposto, temos a Unidade de Separação 3 que apresenta como produtos o biodiesel e o glicerol.

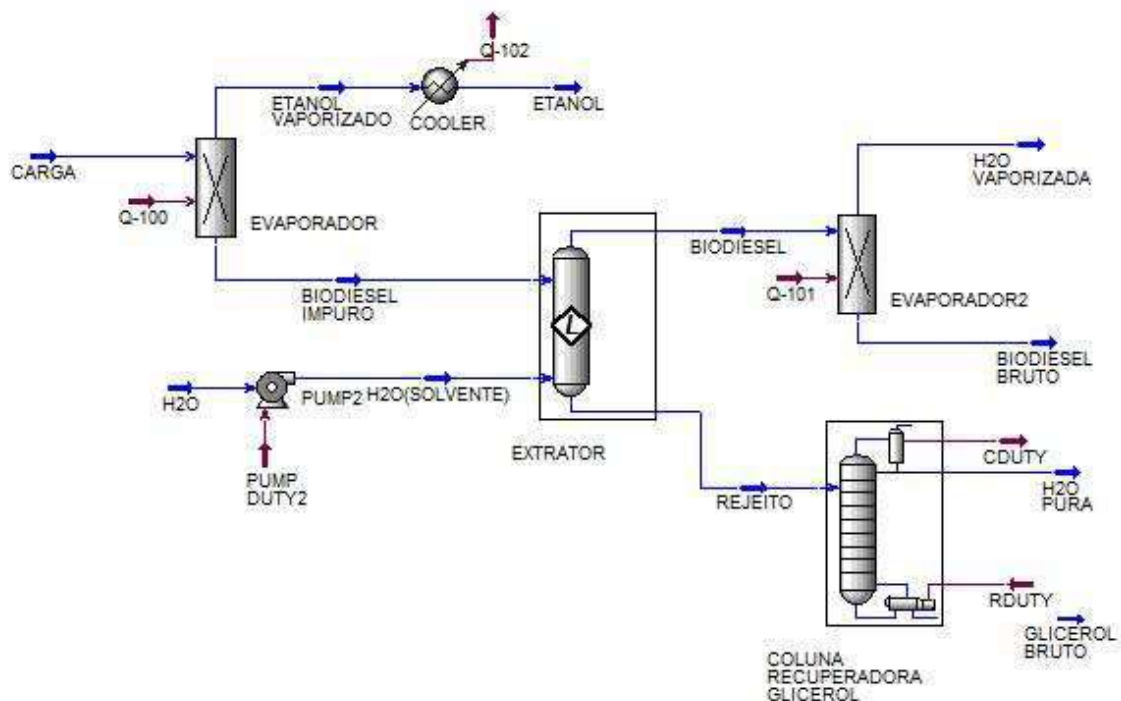


Figura 12: Fluxograma da Unidade de Separação 3.

A Unidade de Separação 3 apresentada é a mesma Unidade de Separação 1 acrescida do equipamento que faz a separação do produto extrato. Este produto contém uma concentração mássica de água de aproximadamente 30%, devendo a mesma ser

removida para obtenção do glicerol nas condições de comercialização (92% em massa). O equipamento que faz a separação glicerol água é uma coluna de destilação de seis estágios teóricos operando à vácuo (10mmHg no condensador e 20mmHg no refulvedor).

Tabela 12: Condições das correntes da Unidade de Separação 3

Corrente	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Fração mássica Biodiesel	Fração mássica Etanol	Fração mássica Glicerol
CARGA	1,103	25	0,7481	0,0145	0,2374
BIODIESEL IMPURO	1,013	78,17	0,759107	0	0,240893
ETANOL VAPORIZADO	1,013	78,17	0	1	0
ETANOL	1,013	60	0	1	0
BIODIESEL	1	74,11	0,998774	0	0,000590
BIODIESEL BRUTO	1	100	0,999409	0	0,000591
REJEITO	1	74,11	0,000041	0	0,623107
GLICEROL BRUTO	0,026	141	0,000065	0	0,995962

O gasto financeiro com a demanda energética para a operação da Unidade de Separação 3 são mostrados na tabela 13:

Tabela 13: Custo da demanda energética com a operação da Unidade de Separação 3.

Corrente de Energia	kW h	Gastos em Dólares (US\$)
Q-100	457885.2	22894.26
Q-101	144978	7248.9
Q-102	60137.4	3006.87
CDUTY	3789576	189478.8
RDUTY	3813228	190661.4
PUMP DUTY2	8.35E+01	4.173264
		Gastos para 1 ano de operação (US\$)
		413294.40

Com a simulação da Unidade de Separação 3, é verificado que para uma vazão inicial de 1503 kg/h (8,4 kmol/h) da mistura de biodiesel, glicerol e etanol (*carga*), é obtida ao final do processo uma vazão de biodiesel já como produto final igual a 1125 kg/h. Para a operação da unidade durante um período de 1 ano essa vazão corresponde a uma quantidade igual a 9855 toneladas de biodiesel produzidos. Utilizando os custos expostos na tabela 9, essa quantidade de biodiesel produzido fornece uma receita igual a US\$ 5.913.000,00, durante a operação da unidade pelo período de 1 ano.

Na Unidade de Separação 3 é adicionado um equipamento para separar o glicerol da mistura glicerol-água e condicioná-lo aos requisitos do mercado. A vazão de glicerol tratado fornecida pela Unidade de Separação 3 é de 357 kg/h, para cada 1503 kg/h de mistura original (*carga*). Essa vazão de glicerol corresponde a uma quantidade de 3127 toneladas de glicerol para um período de operação de 1 ano. Novamente adotando o valor de custo exposto na tabela 9, a quantidade de glicerol bruto em questão fornece uma receita igual a US\$ 3.752.784,00.

Somando as receitas obtidas com a comercialização do biodiesel e do glicerol, obtêm-se uma receita de US\$ 9.665.784,00 para 1 ano de operação. A Unidade de Separação 3 apresenta um gasto com demanda energética igual a US\$ 413.294,40 de acordo com a tabela 13. A receita obtida através da comercialização do biodiesel e do glicerol separados nesta unidade, associada aos gastos com utilidades energéticas para promover estas separações, resultam em um lucro igual a US\$ 9.252.489,60.

Capítulo 6 - CONCLUSÃO

De acordo com os dados obtidos nas simulações do presente trabalho, observou-se que a utilização de uma tecnologia de evaporação (*evaporador*) na etapa de separação do álcool residual, além de fornecer uma corrente de álcool com grau de pureza igual a corrente que seria obtida pela utilização de uma coluna de destilação, favorece a redução dos custos com a demanda de energia da unidade para promover a separação.

Essa redução nos gastos com a demanda energética possibilita a incorporação da etapa de recuperação glicerol, ao invés de simplesmente tratá-lo como rejeito do processo. A utilização de uma unidade onde são obtidos biodiesel e glicerol puros (Unidade de Separação 3), fornece um lucro teórico superior quando comparado a unidade que oferece apenas biodiesel como produto.

Cabe aqui ressaltar alguns aspectos quanto a possíveis trabalhos futuros, onde neste caso seria desejável a simulação no próprio UNISIM de outros equipamentos que viessem a promover a separação do glicerol, sem exigir uma demanda energética tão alta como a observada pela utilização da coluna de destilação, como por exemplo, a utilização de separadores centrífugos (hidrociclones) ou separadores tri-fásicos.

Uma análise de custos mais refinada também poderia ser realizada, não somente contabilizando os custos com demanda energética, mas também os demais custos inerentes ao processo produtivo.

Capítulo 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARANDA, D., BLOG BIODIESELBR, disponível em:

<http://www.biodieselbr.com/blog/donato/>. Acessado em: 05/12/2010.

AGARWAL, A. K., **Biofuels (Alcohols and Biodiesel) applications as fuel for internal combustion engines**, Progress in Energy and Combustion Science, 33, 233-271, 2007.

ALMEIDA, ADRIANA FERREIRA SOARES; D'AGOSTO, MÁRCIO DE ALMEIDA; RIBEIRO, SUZANA KAHN, **Proposta de Cadeia de Comercialização de Biodiesel no Brasil**, XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, disponível em:

http://www.cbtu.gov.br/estudos/pesquisa/anpet_xviiiCongrpesqens/ac/arq104.pdf

Acessado em: 26/04/2011

ANP, 2008, disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acessado em: 12/11/2010.

ANP, **Resolução 15, 17/07/2006**, disponível em www.sindtrr.com.br. Acessado em: 28/04/2011

ARDILA, YORANY CAMACHO. **Sistemas de Extração Líquido-Líquido para Processos de Purificação de Biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2009.

BASHA, S. A., RAJA GOPAL, K., JEBARAJ, S. **A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance**. Renewable and Sustainable Energy Reviews v. 13, p. 1628–1634, 2009

BIODIESELBR, disponível em: <http://www.biodieselbr.com>. Acessado em: 05/12/2010.

DEMIRBAS, A. **Progress and recent trends in biodiesel fuels**. Energy Conversion and Management v. 50, p. 14–34, 2008.

CARLSON, E., **Don't gamble with physical properties for simulations**, Chemical Engineering Program, 35-46, 1996.

CARTILHA SEBRAE, disponível em www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf. Acessado em: 05/12/2010.

CAVALCANTE, MASSAD R. **Predição da Densidade de Biodiesel Proveniente de Diferentes Matérias-Primas**. Dissertação de Mestrado. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

CTI. Comitê Termotécnico Italiano de Energia e Meio Ambiente, disponível em: www.cti2000.it/biodiesel.htm, Acessado em: 01/08/2010

DOSSIÊ BIODIESEL. Conselho Nacional de Desenvolvimento Sustentável – Condraf. Biblioteca e Documentos, disponível em: <http://sistemas.mda.gov.br/condraf/arquivos/1372414257.pdf> Acessado em: 05/12/2010.

EMBRAPA, disponível em: <http://www.embrapa.gov.br> Acessado em 26/10/2010

FERRÉS, J. D., **Biodiesel, Custos e Produção no Brasil, Seminário Biodiesel, AEA**, São Paulo, SP, 2001.

FRANÇA, BÔSCARO B., **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool**. Dissertação de Mestrado. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

FROEHLER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA JR.; L.F. **Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada**. *Química Nova*, 30(8): 2016-2019, 2007.

GEA Process Engineering S.A., disponível em: http://www.gea-niro.com.mx/lo-que-suministros/evaporadores_película_ascendente.asp. Acessado em: 20/01/2011.

HAAS, M. J., MCALOON, A. J., YEE, W. C., FOGLIA, T. A., **A process model to estimate biodiesel production costs**, 2005.

LIMA, P., C., R.; **O biodiesel e a inclusão social**. Consultoria Legislativa, 2004.

MACHADO, Y. L., ALBUQUERQUE, M. C. G., FIRMIANO, L. R., PARENTE JR, E. J.S., TORRES, A. E. B., AZEVEDO, D. C. S., CAVALCANTE JR, C .L. **Blends de Biodiesel Usando Diferentes Fontes de Biomassa**. 1º Congresso Brasileiro de Tecnologia de Biodiesel: Artigos Técnico Científicos, v. 2, p. 268-271, 2006.

MEIRELLES, F. S., **Biodiesel**, Federação de Agricultura do Estado de São Paulo, Brasília, 2003.

MITTELBAACH, M. **Diesel Fuel Derived from Vegetable Oil, VI: Specifications and Quality Control of Biodiesel**. Bioresource Technology, v. 56, p. 7-11, 1996.

NBB. National Biodiesel Board, disponível em: www.nbb.org Acessado em: 01/08/2010

PARENTE, EXPEDITO JOSÉ DE SÁ. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**, 2003.

POUSA, G.P.A.G., SANTOS, A.L.F., SUAREZ, P.A.Z. **History and policy of biodiesel in Brazil**. Energy Policy, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

PROLEA. Fédération Française des Producteurs d'Oléagineux et de Protéagineux, disponível em: www.prolea.com Acessado em: 01/08/2010

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., SHERWOOD, T.K. **The Properties of Gases and Liquids**. 4ª Edição. McGraw-Hill, New York, 1987

Resolução ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

RINALDI, R. *et al.*, **Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral**. *Química Nova*, v 30, ed. 5, 1374-1380, 2007.

SHAHID, E. M., JAMAL, Y. **A review of biodiesel as vehicular fuel**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 12, p. 2484–2494, 2008.

SHAY, E.G., **Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities**, *Biomass and Bioenergy*, 1993 v. 4, n. 4, pp. 227-242.

SILVA, F. G., SARDEIRO S. F., SILVA P. G., NETO LIMA, P. G., **Predição de Propriedades Físicas e Termodinâmicas de Óleos Vegetais e Biodiesel**, 2009.

SRS Engineering Corporation, disponível em <http://www.srsbiodiesel.com/GlycerinPurification.aspx>. Acessado em: 14/11/2010.

TORRES, E. A., CHIRINOS, H.D., ALVES, C.T., SANTOS, D.C., CAMELIER, L.A., 2006, **Biodiesel: O Combustível para o novo século**. Bahia análise dados, Salvador 16, 89-95.

UFOP, Union zur Förderung von Oel und Proteinpflanzen, disponível em: www.ufop.de
Acessado em: 01/ 08/2010

WEST, A. H., POSARAC, D., ELLIS, N. **Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant**, 2008.

ZHANG, Y. DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D., KATES, M. **Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment**, 2003.