ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA VIA ETANÓLISE SUPERCRÍTICA

Thaís Márcia Gomes da Silveira

Thiago Nichols Magalhães

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, *D. Sc.*

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, *D. Sc.*

Maio de 2011

ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA VIA ETANÓLISE SUPERCRÍTICA

Thaís Márcia Gomes da Silveira

Thiago Nichols Magalhães

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

Aprovado por:

_____

Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, *D. Sc.*

_____

Reinaldo Coelho Mirre, *M. Sc.*

_____

André Felipe Ferreira de Souza, *B. Sc.*

Orientado por:

_____

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, *D. Sc.*

_____

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, *D. Sc.*

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Maio de 2011

Silveira, Thaís Márcia Gomes da e Magalhães, Thiago Nichols.
Estudo da Produção de Biodiesel de Soja via Etanólise Supercrítica/Thaís Márcia Gomes da Silveira e Thiago Nichols Magalhães. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ. 2011.
xi, 89 p.; il.
(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.
Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Pedro Wagner de Carvalho Falcão.
1. Produção de biodiesel. 2. Etanólise supercrítica. 3. Simulação de processos. 4. Óleo de soja. 5. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 6. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Pedro Wagner de Carvalho Falcão. I. Estudo da Produção de Biodiesel de Soja via Etanólise Supercrítica.

Thaís Márcia

Dedico este trabalho a pessoa que abdicou de sua vida para que eu pudesse ter o melhor sempre; que me apoiou também nos momentos de mau-humor antes das provas difíceis e que nunca duvidou da minha capacidade; a pessoa que esteve comigo nessa e em outras vidas: minha mãe!

Ao Toquinho, o melhor cachorro do mundo, que me fez companhia e lançou olhares compreensíveis em todas as madrugadas de árduo estudo.

Aos meus tantos amigos que mantiveram a paciência comigo durante os anos de faculdade. Em especial a minha Best, um dos melhores presentes que a UFRJ podia ter me dado.

Por fim, dedico este trabalho final na Escola de Química a dois irreverentes homens, que foram meus tutores, meus maiores colaboradores, exemplos de profissionalismo e bom humor. A eles que me incentivaram com suas histórias pelo mundo e serão lembrados com admiração: Pedro Wagner de Carvalho Falcão e o saudoso Prof. Octávio Augusto Ceva Antunes.

Thiago Nichols

Dedico este trabalho a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que eu me tornasse a pessoa que sou. Aos meus amigos de infância, os das épocas de escola e os amigos de labuta na Escola de Química. Em especial, dedico este trabalho aos meus pais, meu irmão e familiares, que contribuíram com a base necessária para que eu chegasse aqui hoje.

"The use of vegetable oils for engine fuels may seem insignificant today. But such oils may become in the course of time as important as the petroleum and coal tar products of the present time".

Rudolf Diesel, 1912.

AGRADECIMENTOS

Aos nossos pais que nos sustentaram e mantiveram a paciência durante esses anos todos de faculdade.

Aos nossos amigos dos corredores da Escola de Química, sobretudo a turma de 2005/2, que nos divertiam nas horas vagas e ajudaram a manter a sanidade durante os períodos tensos de provas. Graças a eles, nós víamos estímulo de ir para a faculdade, mesmo que fosse somente para ir à Reitoria/COPPE beber uma cerveja.

Aos professores da Escola de Química que se restringiram a ser apenas professores e, principalmente, aqueles que foram dedicados, pacientes e incríveis na missão de repassar seus conhecimentos, mesmo que fora do momento da aula.

Aos integrantes do GIPQ que foram simpáticos e receptivos, nos acolhendo durante o período de desenvolvimento do nosso projeto.

Ao Prof. Carlos Augusto Perlingeiro, Reinaldo Mirre e André de Souza, pela disponibilidade em participar da banca examinadora.

Finalmente ao Prof. Fernando Pellegrini, que nos deu a possibilidade de realizar esse projeto final e nos apresentou Pedro Wagner Falcão durante as aulas de termodinâmica. Nosso grande agradecimento vai para o Pedro, esta pessoa que esteve disponível em todos os momentos e contribuiu para o nosso enriquecimento científico e social. Graças a ele, hoje temos acesso ao número 0800-1111.

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

ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA VIA ETANÓLISE SUPERCRÍTICA

Thaís Márcia Gomes da Silveira

Thiago Nichols Magalhães

Maio, 2011

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

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, *D. Sc.*

O aproveitamento do biodiesel na matriz energética mundial já é uma realidade em diversos países do mundo. No entanto, a tecnologia empregada na sua produção ainda está longe do ideal, encontrando diversos obstáculos de ordem técnica. Aliado a isto, o alto custo das matérias-primas desencorajam um maior aproveitamento global desse importante biocombustível.

Sendo o Brasil um país de proporções continentais, com uma grande área ainda disponível para o cultivo e dono de uma diversidade única de oleaginosas produtoras de óleos vegetais, é de vital importância que se aproveite esse potencial para incentivar o desenvolvimento de novas técnicas, que visem sanar os problemas na produção atual de biodiesel.

Deste modo, buscando inserir o biodiesel na matriz energética mundial e eliminar os gargalos tecnológicos referentes à sua produção, este trabalho objetivou avaliar, através de um projeto conceitual de processo, a produção de biodiesel de soja em etanol supercrítico. Com base no fluxograma proposto e na simulação realizada, conclui-se que o processo é viável, resultando em produtos com um alto grau de pureza (98,47% de biodiesel e 99,97% de glicerina, em massa). A análise preliminar do custo de capital total de investimento, conhecida como *Study Estimate*, revelou um elevado gasto nos principais equipamentos do processo, sendo necessária uma avaliação técnico-econômica mais aprofundada, a fim de averiguar sua viabilidade em escala industrial.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO 1
1.1 – O grande desafio: redução do custo na produção do biodiesel 4
1.2 – Objetivos 6
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 8
2.1 – Contextualização do biodiesel 8
2.2 – Matérias-primas 9
2.3 – Inserção do biodiesel na matriz energética 12
2.4 – Tecnologias de produção do biodiesel 14
2.4.1 – Transesterificação homogênea em meio alcalino 17
2.4.2 – Transesterificação homogênea em meio ácido 19
2.4.3 – Transesterificação básica heterogênea 20
2.4.4 – Transesterificação enzimática 21
2.4.5 – Transesterificação *in situ* 22
2.4.6 – Transesterificação em fluidos supercríticos 23
CAPÍTULO 3 METODOLOGIA 28
3.1 – Análise cinética da transesterificação 28
3.2 – Simulação e dimensionamento do processo 32
3.2.1 – Definição dos componentes 32
3.2.2 – Definição do modelo termodinâmico 35
3.3 – Estimativa de custos do processo 36
3.3.1 – Custo do capital total investido (C_{CTI}) 37
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 40
4.1 – Análise cinética da transesterificação 40
4.2 – Simulação do processo 44
4.2.1 – Definição dos componentes e modelos termodinâmicos 44
4.3 – Descrição do fluxograma do processo 45
4.3.1 – Etanólise 48
4.3.2 – Recuperação de etanol 49
4.3.3 – Purificação do biodiesel 50
4.4 – Dimensionamento dos equipamentos 52

4.4.1 – Reator tubular 52
4.4.2 – Trocadores de calor 54
4.4.3 – Bombas 56
4.4.4 – Decantador e colunas de destilação 57
4.4.5 – Outras utilidades e considerações 58
4.5 – Estimativa de custos do processo 60
4.5.1 – Custo dos equipamentos do processo 60
CAPÍTULO 5 64
CONCLUSÕES E SUGESTÕES 64
CAPÍTULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 66
ANEXO I MEMÓRIA DE CÁLCULO 72
Ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético 72
ANEXO II MEMÓRIA DE CÁLCULO 78
Dimensionamento de um reator tubular para a reação de etanólise supercrítica 78
ANEXO III MEMÓRIA DE CÁLCULO 81
Dados e cálculos relacionados ao dimensionamento dos equipamentos 81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do ácido graxo, do glicerol e do triglicerídeo..... 9
Figura 2 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel..... 11
Figura 3 - Reação de transesterificação de triglicerídeo..... 16
Figura 4 - Reação de saponificação de ácidos graxos. 18
Figura 5 - Reação de saponificação de um glicerídeo. 18
Figura 6 - Reação de transesterificação em 3 etapas. 29
Figura 7 - Estrutura química bidimensional dos triglicerídeos do óleo de soja. 33
Figura 8 - Investimento total de capital e suas ramificações. 36
Figura 9 - Tipos de investimentos envolvidos no custo do capital inicial investido. 38
Figura 10 - Conversão do óleo de soja versus o tempo de reação. 40
Figura 11 - Perfil dos dados experimentais de concentração da mistura no interior do reator pelo tempo de reação. 42
Figura 12 - Perfil dos dados experimentais de concentração do etanol no interior do reator pelo tempo de reação 42
Figura 13 - Modelos cinéticos de conversão. 43
Figura 14 - Processo de produção de biodiesel de soja via etanólise supercrítica 46
Figura 15 - Processo de produção de biodiesel de soja via etanólise supercrítica (cont.) 47
Figura 16 - Fração molar versus estágio da coluna, numerados do topo para o fundo (COL-1). 50
Figura 17 - Fração molar versus estágio da coluna, numerados do topo para o fundo (COL-2). 52
Figura 18 – Utilidades necessárias na seção de absorção da coluna de purificação do biodiesel. 60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Ácidos graxos presentes em amostras de alguns tipos de óleos vegetais..... 10
Tabela 2 - Nomenclatura usual dos principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais. 10
Tabela 3 - Especificações do biodiesel segundo a ANP..... 13
Tabela 4 - Comparação entre o método supercrítico e o convencional na produção de biodiesel..... 25
Tabela 5 - Composição do óleo de soja e do biodiesel..... 34
Tabela 6 - Propriedades físico-químicas dos triglicerídeos presentes no óleo de soja e propriedades do pseudocomponente óleo de soja..... 34
Tabela 7 - Propriedades físico-químicas dos ésteres etílicos presentes no biodiesel e propriedades do pseudocomponente biodiesel. 34
Tabela 8 - Estrutura do grupo UNIFAC dos pseudocomponentes gerados..... 35
Tabela 9 - Dados experimentais da conversão do óleo de soja em biodiesel..... 40
Tabela 10- Resultados da estimação de parâmetros do modelo empírico proposto para a velocidade de reação na transesterificação do óleo de soja..... 41
Tabela 11 - Matriz dos parâmetros de interação binária (Aij) para o modelo UNIQUAC. Método UNIQUAC-VLE. 45
Tabela 12 - Condições operacionais do reator de etanólise supercrítica (REATOR-1). 48
Tabela 13 - Dados do dimensionamento do reator PFR..... 54
Tabela 14 - Dados do dimensionamento dos trocadores de calor. 55
Tabela 15 - Dados do dimensionamento das bombas do processo. 57
Tabela 16 - Dados do dimensionamento do decantador e das colunas de destilação..... 57
Tabela 17- Dimensionamento dos tanques de armazenagem dos insumos da reação.... 58
Tabela 18 - Dimensionamento dos tanques de armazenamento de biodiesel produzido e óleo de soja refluxado..... 59
Tabela 19 - Tabela de índices CE..... 61
Tabela 20 - Custo dos principais equipamentos e custo total em ISBL. 62
Tabela 21 – Cálculo da estimativa de custo base para cada equipamento considerado na simulação..... 87

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A grande dependência dos chamados combustíveis fósseis e seus derivados (a gasolina, o carvão mineral, o gás natural), aliada à grande instabilidade política que envolve a maioria dos países produtores de petróleo, são motivos de grande preocupação quando uma análise na matriz energética mundial é feita. No cenário atual, de aumento da demanda energética e conscientização sobre a sustentabilidade do planeta, é cada vez mais urgente o desenvolvimento de novas tecnologias e fontes energéticas, sobretudo as de origem renovável.

De acordo com estimativas da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo), em 2009 mais de três quartos das reservas de petróleo do mundo que se tem conhecimento estão localizadas nos países membros da organização, sendo que 70% delas estão nos países do Oriente Médio. A concentração nas mãos de poucos países faz com que a OPEP tenha grande influência no preço do barril do petróleo, fato já comprovado e que resultou em uma grave crise mundial na década de 70. Outrossim, como o Oriente Médio é uma região de grande instabilidade política, existe o constante temor de novas guerras ou conflitos, os quais resultariam no comprometimento da produção atual de petróleo e sua consequente escassez no mercado mundial.

Outro problema decorrente da utilização dos combustíveis fósseis são os níveis de emissão de gases poluentes. A queima dos combustíveis fósseis é o maior agravante do efeito estufa na atmosfera (Kris De Decker, 2010). Além do CO_2, diversos outros gases, como NO_x, SO_x e material particulado são emitidos, o que favorece o aumento da poluição urbana e a ocorrência de diversas doenças respiratórias. Tendo isso em mente, melhorar as condições ambientais, sobretudo nos grandes centros metropolitanos, significa também melhorar a qualidade de vida da população e evitar gastos dos governos e dos cidadãos no combate aos males da poluição.

Nesse cenário global, onde cada vez mais se discute a importância de um desenvolvimento sustentável, ou seja, a utilização responsável dos recursos naturais suprindo as necessidades atuais, sem afetar a capacidade de atender as necessidades futuras (WWF Brasil), diversas novas pesquisas vêm sendo desenvolvidas para se obter uma chamada energia limpa. Nessa área, podem ser citadas como exemplo as energias

eólica, solar e das marés. No entanto, neste contexto onde busca-se uma alternativa de diminuição da dependência dos derivados de petróleo, surge o biocombustível.

Em meio à crise do petróleo de 1975 e a busca por um combustível que substituísse a gasolina, o Brasil consolidou-se como um país pioneiro na utilização de biocombustíveis através da implementação do Programa Nacional do Álcool, mais conhecido como Proálcool. Desde então o Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de etanol no mercado internacional. Entretanto, apesar das vantagens da utilização do etanol como combustível, atualmente outro biocombustível vem sendo alvo de grande interesse: o biodiesel.

Segundo a lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, pertencente à Legislação e Normas sobre Biodiesel, biodiesel é um "biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil".

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, isto é, obtido através de óleos vegetais ou gordura animal. De fato, qualquer fonte de triglicerídeos pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de biodiesel por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação do óleo. Além disso, devido à sua grande adaptabilidade aos motores diesel e à similaridade encontrada em relação às propriedades físico-químicas do diesel do petróleo (SOUZA, 2010), o biodiesel tem grande potencial técnico para substituir os combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão.

Atualmente, a transesterificação é o processo mais utilizado para a produção de biodiesel. Consiste numa reação química dos óleos vegetais ou gorduras animais com o álcool comum (etanol) ou o metanol, estimulada ou não por um catalisador, resultando no biodiesel e em glicerol (KIWJAROUN *et al.* , 2009), produto com aplicações diversas na indústria química. Além da glicerina (ou glicerol), a cadeia produtiva do biodiesel gera uma série de outros co-produtos (torta, farelo, etc.) que podem agregar valor e se constituir em outras fontes de renda importantes para os produtores.

Durante quase meio século, o Brasil desenvolveu pesquisas sobre biodiesel e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção desse biocombustível, em 1980 (PARENTE, 1980). No entanto, somente em 2003-2004 o governo criou e implementou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que teve como objetivo a introdução do biodiesel na matriz energética nacional

de forma sustentável, promovendo a inclusão social, garantindo preços competitivos, qualidade e o suprimento do biodiesel produzido a partir de diferentes fontes oleaginosas em regiões diversas do país.

Em 2005, foi estabelecida a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional.

Com o avanço das pesquisas, o Brasil criou condições de ampliar a mistura do combustível vegetal ao diesel derivado de petróleo. Desde o início de 2010, três anos antes do prazo estabelecido pelo governo, a mistura vendida nos postos do Brasil possui 5% de biodiesel e 95% de diesel (B5), mas segundo dados de pesquisa publicados no site AgroLink, o país tem potencial para avançar entre 20% e 30% nos próximos anos, trazendo ganhos econômicos, sociais e, principalmente, ambientais.

A atenção ao meio ambiente é uma das formas mais eficazes de projetar o nome de um país no cenário internacional, diante da visibilidade e da importância crescente do tema ambiental na mídia mundial. Além disso, a produção de biodiesel possibilita pleitear financiamentos internacionais em condições favorecidas, no mercado de créditos de carbono, sob o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), previsto no Protocolo de Quioto.

Existem, no entanto, alguns inconvenientes em relação ao biodiesel. Como exemplo, o fato dele se degradar mais rapidamente do que o diesel derivado de petróleo. Isso faz com que haja uma recomendação para que, tanto o biodiesel como as misturas envolvendo-o não sejam guardadas por mais de seis meses (VAN GERPEN *et al.* , 2004). Apesar disso, o maior obstáculo para a sua comercialização ainda reside em seu alto preço. Segundo a FECOMBUSTÍVEIS (Federação Nacional do Comércio de Combustíveis e Lubrificantes), o litro do biodiesel puro, sem impostos, seria o dobro do diesel mineral. Com isso, a mistura seria proporcionalmente mais cara conforme a participação do biodiesel. Além disso, diversas pesquisas sugerem que de 70 a 95% do custo total de produção do biodiesel tem sua origem no custo das matérias-primas, ou seja, no óleo vegetal virgem ou na gordura animal (ZHANG *et al.* , 2003b).

Como justificado no site Biodieselbr.com, o Brasil é um dos maiores produtores de soja do mundo, possuindo a cadeia produtiva e a logística de distribuição do grão muito bem desenvolvidas, comprovando desta forma, o fato de o óleo de soja ser a matéria-prima responsável por 83% do volume de biodiesel produzido no país, como informado no boletim de março de 2011 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás

Natural e Biocombustíveis). Isto acaba também por influenciar no custo de produção do biodiesel, considerando que os preços externos do grão oscilam de acordo com a oferta e demanda da soja. Segundo a Abiove (Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais), o avanço da utilização da soja para produzir biodiesel, mais a aceleração da economia, devem elevar a moagem da oleaginosa para 36 milhões de toneladas na safra 2011/12, sugerindo a queda do preço deste grão no mercado interno.

Em relação ao álcool do processo de transesterificação do óleo vegetal, vale ressaltar as motivações e as consequências para o uso do metanol e do etanol. O metanol tem propriedades combustíveis e energéticas similares ao etanol. Os dois são agentes combustíveis, mas o metanol tem uma toxidade mais elevada e prejudica a saúde por se um subproduto da indústria do petróleo. Apesar de muitas pesquisas com biodiesel etílico já terem sido realizadas em diversas partes do mundo, muitos países que utilizam o biodiesel, o faz via metílica (KIWJAROUN *et al.* , 2009). Isso ocorre porque na maioria desses países a disponibilidade de etanol derivado de biomassa é bastante reduzida. O Brasil não é auto-suficiente na produção de metanol e ainda o importa para outros fins, e não para o uso como combustível. Entretanto, devido à imensidão territorial, o cenário brasileiro é atípico e o etanol tem grande importância no seu mercado energético, sendo assim um candidato favorável às pesquisas de biodiesel no país (Arquivo Brasil Bio, 2008).

Apesar do perfil promissor do biodiesel, o elevado custo da matéria-prima é ainda o principal problema para a sua inserção na matriz energética mundial, o que torna imprescindível a busca de soluções de engenharia que visem reduzir o custo da rota tecnológica e da matéria-prima, a identificação e a eliminação de gargalos tecnológicos que venham a surgir ao longo dos anos.

1.1 – O grande desafio: redução do custo na produção do biodiesel

Uma alternativa que vem sendo muito pesquisada consiste no aproveitamento de óleo residual de cozinha como fonte de triglicerídeo na reação de transesterificação. Essa substituição resultaria em uma economia considerável, já que o custo do óleo residual de cozinha é a metade do óleo vegetal virgem (SUPPLE *et al.* , 1999). Outrossim, esta seria uma boa maneira de lidar com o problema de descarte desse óleo (ZHANG *et al.* , 2003a).

No entanto, alguns problemas de ordem técnica surgem quando se utiliza o óleo de cozinha residual no processo de obtenção de biodiesel via catálise básica, tecnologia essa a mais utilizada comercialmente nos dias atuais. Sendo uma reação extremamente sensível à pureza dos reagentes, a separação dos produtos pode ser prejudicada se houver a umidade e ácidos graxos livres nos reagentes. A presença de água, em meios alcalinos, é responsável por reações de hidrólise durante o processo formando ácidos graxos livres, os quais podem reagir com o catalisador básico, resultando em sabão e mais água (ZHANG *et al.* , 2003a,b).

Com isso, novas pesquisas vêm sendo feitas com o intuito de sobrepor os problemas decorrentes das impurezas no óleo residual de cozinha. Entre as rotas tecnológicas estudadas, a reação de transesterificação com álcool em estado supercrítico se destaca pela capacidade de utilizar o óleo residual sem comprometer a eficiência do processo. Nesta técnica, o álcool é submetido a rigorosas condições de pressão e temperatura até atingir o seu estado supercrítico, quando acontece a mistura com a fonte de triglicerídeo e a reação em si. Seus pontos fortes são o curto tempo de reação, o que resulta na necessidade de um reator menor para produzir uma mesma quantidade pelo processo convencional, ausência de rejeito aquoso e a formação de um subproduto com grande pureza (KIWJAROUN *et al*., 2009). Além disso, não necessita de catalisador, eliminando o alto custo com a sua compra e a etapa de recuperação.

De acordo com RATHORE e MADRAS (2007), um fluido supercrítico é aquele em que a sua pressão e temperatura excedem os valores limites da curva de equilíbrio líquido-vapor, o chamado ponto crítico. Neste estágio, observa-se que o fluido se encontra em um estado intermediário entre as duas fases, apresentando características próximas a ambos, como uma difusividade típica de gases e uma viscosidade próxima a dos líquidos. Uma das explicações para a grande eficiência do processo no estado supercrítico está no fato do sistema álcool/óleo formar uma mistura monofásica, já que as moléculas não-polares dos triglicerídeos são bem solvatadas pelo álcool supercrítico. Além disso, a conversão de óleo em ésteres aumenta significativamente nesse método.

No entanto, a necessidade de impor sobre o sistema altas temperaturas e pressões, para que alcance o estado supercrítico, pesa contra esta técnica e torna caro tanto a aparelhagem utilizada, quanto o processo em si. Além disso, KIWJAROUN *et al.* (2009) comprovaram que a etapa de recuperação do álcool, utilizado em excesso, também exige uma grande quantidade de energia, contribuindo para um aumento do custo total de produção.

Vale ressaltar que grande parte das pesquisas realizadas até hoje levam em consideração a utilização do metanol como fluido supercrítico, que é produzido principalmente a partir do gás natural. Por conta disso, em muitos estudos de impacto ambiental de todo o processo produtivo levou-se em consideração a contribuição da emissão de poluentes, tanto na etapa de produção do metanol quanto na obtenção da energia necessária durante o processo, atingindo resultados abaixo da expectativa e gerando críticas, pois o biocombustível proposto para diminuir a emissão de gases poluentes, estaria contraditoriamente poluindo durante o seu processo de produção (KIWJAROUN *et al.* , 2009).

Uma vez que o Brasil tem uma indústria de etanol bem desenvolvida, a sua utilização na produção do biodiesel é altamente atrativa. Ao contrário do metanol, a produção do etanol está ligada a utilização de diversas matérias-primas cultiváveis e renováveis, como a cana-de-açúcar e o milho, reduzindo consideravelmente a contribuição desta etapa para a poluição decorrente do processo. Além disso, pouco se estudou na área de otimização das correntes energéticas e a sua reutilização em outras etapas, o que pode resultar em uma economia de recursos e energia, diminuindo o custo total.

Deste modo, o processo de transesterificação supercrítica é menos sensível à presença de impurezas na matéria-prima e mais simplificado no que diz respeito a não utilização de catalisadores no processo. A utilização de etanol nesse processo torna-o ainda mais atrativo devido à sua disponibilidade e produção em território brasileiro. Os pesquisadores RATHORE e MADRAS (2007) e MADRAS e seus colaboradores (2004) realizaram experimentalmente a síntese de biodiesel via etanólise supercrítica de óleos vegetais comestíveis e não comestíveis e verificaram conversões acima de 90% em bateladas de cerca de 50 minutos. Esses estudos contemplaram a modelagem da cinética considerando reações globais de primeira ordem, mas ainda é escasso na literatura aberta registros de estudos sobre o processo de etanólise com álcool supercrítico.

1.2 – Objetivos

Devido à necessidade de eliminação de gargalos tecnológicos, referentes à inserção do biodiesel como um combustível alternativo ao diesel mineral no cenário mundial, o presente trabalho tem fundamentação no projeto final de curso de SOUZA

(2010), visando avaliar, através de um projeto conceitual, o processo não catalítico de transesterificação do óleo de soja via etanólise supercrítica. Desta forma, os objetivos desse estudo foram:

- Realizar a modelagem cinética da reação de transesterificação via dados experimentais utilizando o *MathCad® V.14* como ferramenta computacional;
- Realizar a simulação computacional do processo de produção de biodiesel no *Aspen HYSYS 2006;*
- Dimensionar os principais equipamentos através de ferramentas do próprio simulador de processos;
- Realizar o levantamento de dados e a estimativa do custo dos principais equipamentos do processo via correlações do SEIDER *et al*.(2003).

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – Contextualização do biodiesel

Atualmente, muito tem se ouvido falar sobre os combustíveis oriundos de fontes renováveis, os quais são os principais candidatos a substituírem o petróleo quando as suas reservas acabarem. No entanto, poucos sabem que testes envolvendo biocombustíveis vem sendo feitos desde o início do século XX. Como exemplo, pode-se citar a experiência de Rudolph Diesel no desenvolvimento de seu motor (JANAUN e ELLIS, 2009) e o uso de óleo vegetal transesterificado na África do Sul em veículos pesados, antes da 2ª guerra mundial (DEMIRBAS, 2002). Mas, exceto em condições adversas, sempre houve uma preferência pelo uso do petróleo e de seus derivados, principalmente devido à sua grande disponibilidade e baixo custo.

Essas condições vêm mudando ultimamente. As pessoas finalmente parecem ter tomado consciência quanto ao caráter finito do petróleo e trazem consigo a preocupação quanto a sua utilização no futuro. O temor pelo aumento do preço do barril ou por guerras entre diferentes países para que se garanta o abastecimento global é algo que não mais se encontra no campo da imaginação ou discussão, mas nos noticiários em todo o mundo.

Somado a isso está a mudança do comportamento humano quanto aos recursos naturais do planeta. Na sede de se desenvolver e obter o maior lucro possível, a humanidade deixou de lado durante muito tempo o impacto de suas ações com relação à Terra. A emissão de gases poluentes com pouco ou nenhum tratamento e a extração sem controle dos recursos naturais foram algo recorrente durante grande parte do século passado. Entretanto, cada vez mais busca-se minimizar impactos, com o intuito de garantir a integridade e a existência de recursos e do meio ambiente para as gerações futuras.

E é essa uma das prerrogativas do biodiesel, uma das alternativas renováveis ao diesel derivado do petróleo que mais cresce ultimamente. É um combustível de origem natural, com uma alta versatilidade de matérias-primas, processos de produção e com

menor quantidade de poluentes emitidos em sua queima. Apresenta propriedades físico-químicas próximas ao combustível convencional, o que lhe permite, além disso, operar em motores de ignição por compressão.

2.2 – Matérias-primas

Um dos pontos mais fortes para a produção do biodiesel está na diversidade de matérias-primas passíveis de serem utilizadas na sua síntese. O biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer matéria-prima contendo triacilglicerol, mais conhecido como triglicerídeo e, dependendo da rota utilizada, também por ácidos graxos. Uma molécula de triglicerídeo consiste de três moléculas de ácido graxo esterificada em uma molécula de glicerol, como visto na Figura 1 a seguir.

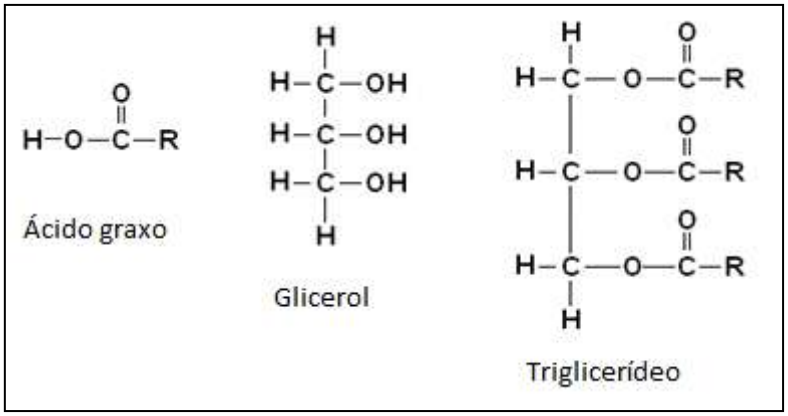


Figura 1 - Estrutura química do ácido graxo, do glicerol e do triglicerídeo.

Em relação à matéria-prima propriamente dita, grande parte do biodiesel produzido atualmente tem como fonte de triglicerídeos o uso de óleos vegetais refinados. Há dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, soja e colza (ou canola). Os óleos de soja, girassol e palma são alguns dos mais estudados e utilizados. No entanto, segundo DEMIRBAS (2009), não existe nenhuma restrição de ordem técnica para o uso de qualquer outro tipo de óleo vegetal.

Cada tipo de óleo vegetal apresenta uma constituição diferente. Como exemplo o óleo de soja cru, a sua composição varia entre 95 e 97% de triglicerídeos; 1,5 e 2,5% de fosfatídeos; e 0,3 e 0,7% de ácidos graxos livres (SOUZA, 2010). Além disso, os

triglicerídeos presentes em cada óleo apresentam diferentes ácidos graxos, que por sua vez encontram-se em diferentes concentrações, o que resulta em uma composição única em cada óleo vegetal.

Desta forma, visando diferenciar a composição de cada óleo vegetal, tais ácidos graxos recebem uma designação além da nomenclatura convencional. Essa nova classificação é composta de dois números, onde o primeiro caracteriza o tamanho da cadeia carbônica (incluindo o carbono da carboxila) e o segundo corresponde ao número de insaturações. De uma forma geral, estão presentes na Tabela 1 alguns dos diferentes tipos de óleos vegetais estudados para a síntese do biodiesel, bem como a sua composição percentual mássica em termos de ácidos graxos.

Tabela 1 - Ácidos graxos presentes em amostras de alguns tipos de óleos vegetais. Adaptado de DEMIRBAS (2003).

Óleo	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	Outros
Algodão	28,7	0,0	0,9	13,0	57,4	0,0	0,0
Papoula	12,6	0,1	4,0	22,3	60,2	0,5	0,0
Colza (canola)	3,5	0,0	0,9	64,1	22,3	8,2	0,0
Girassol	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	0,0	0,0
Gergelim	13,1	0,0	3,9	52,8	30,2	0,0	0,0
Linhaça	5,1	0,3	2,5	18,9	18,1	55,1	0,0
trigo	20,6	1,0	1,1	16,6	56,0	2,9	1,8
Palma	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	1,1
Mamona	1,1	0,0	3,1	4,9	1,3	0,0	89,6
Soja	13,9	0,3	2,1	23,2	56,2	4,3	0,0
Coco	7,8	0,1	3,0	4,4	0,8	0,0	65,7

A Tabela 2 apresenta a nomenclatura utilizada para alguns ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais.

Tabela 2 - Nomenclatura usual dos principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais.

Ácido Graxo	Nomeclatura
16:0	Ácido palmítico
16:1	Ácido palmitoléico
18:0	Ácido esteárico
18:1	Ácido oléico
18:2	Ácido linoléico
18:3	Ácido linolênico

Existe também a produção do biodiesel a partir do reaproveitamento de rejeitos de outros processos, o que ajuda a agregar valor ao material residual e resolve problemas relacionados ao seu descarte. Neste caso podemos incluir o uso de gordura animal (sebo bovino, banha de porco e gordura de frango) e o reaproveitamento do óleo de fritura já utilizado.

No Brasil, observa-se um predomínio do uso do óleo de soja para a síntese do biodiesel. Mensalmente a ANP emite relatórios com diversas informações sobre o status da produção do biodiesel no Brasil, como: dados das plantas autorizadas, produção mensal, capacidade nominal autorizada e matérias-primas utilizadas. O gráfico a seguir (Figura 3) foi retirado do relatório do mês de março de 2011 e ilustra as matérias-primas mais utilizadas para a produção do biodiesel brasileiro.

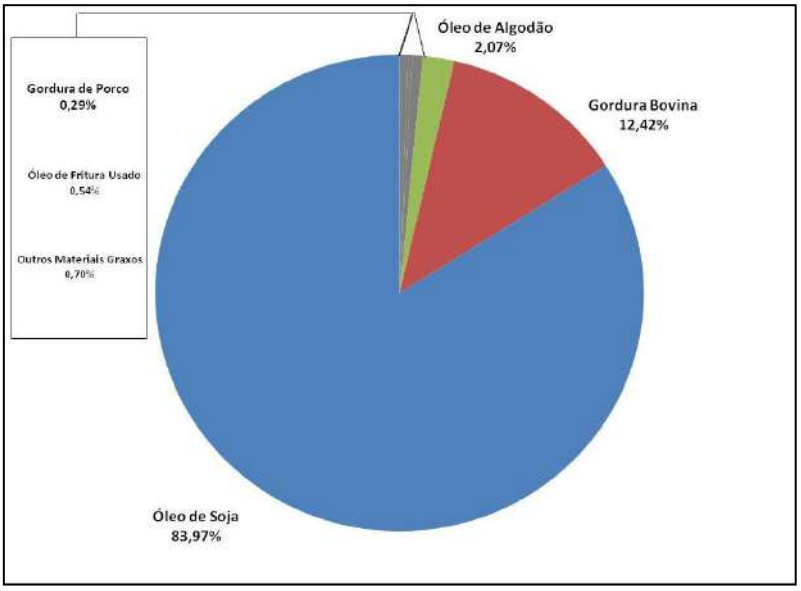


Figura 2 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.
Fonte: ANP, boletim mensal do biodiesel (março 2011).

Diversos fatores justificam a grande preferência pelo óleo de soja no Brasil, mesmo sendo baixa a quantidade de óleo extraído da sua semente, quando comparado com a maioria dos outros grãos. O Brasil é hoje um dos maiores produtores de soja no mundo, tem a sua cadeia produtiva e a indústria de processamento altamente desenvolvida. Além disso, segundo informações contidas no site Biodieselbr.com, a razão por que a soja responde pela maior parcela do óleo vegetal brasileiro tem outras causas, além das indicadas acima:

- Existe uma ampla rede de pesquisa que assegura pronta solução de qualquer novo problema que possa aparecer na cultura;

- É um cultivo tradicional e adaptado para produzir com igual eficiência em todo o território nacional;
- Oferece rápido retorno do investimento: ciclo de 4 a 5 meses;
- É um dos produtos mais fáceis para vender, porque são poucos os produtores mundiais (EUA, Brasil, Argentina, China, Índia e Paraguai) e os exportadores (EUA, Brasil, Argentina e Paraguai), mas muitos os compradores (todos os países), resultando em garantia de comercialização a preços sempre compensadores;
- A soja pode ser armazenada por longos períodos, aguardando a melhor oportunidade para comercialização;
- O biodiesel feito com óleo de soja não apresenta qualquer restrição para consumo em climas quentes ou frios, embora sua instabilidade oxidativa e seu alto índice de iodo inibam sua comercialização na Europa;
- Seu óleo pode ser utilizado tanto para o consumo humano, quanto para produzir biodiesel ou para usos na indústria química; e
- A soja produz o farelo protéico mais utilizado na formulação de rações para animais produtores de carne: responde por 69% e 94% do farelo consumido em nível mundial e em nível nacional, respectivamente.

2.3 – Inserção do biodiesel na matriz energética

A inserção do biodiesel no mercado tem sido feita de forma lenta e gradativa, graças à capacidade de se formarem misturas entre o biocombustível e o diesel derivado do petróleo em quaisquer proporções. Essas misturas ficaram conhecidas como BX, onde X representa o volume percentual de biodiesel presente. Atualmente elas são exploradas e comercializadas em muitos países do mundo, como os Estados Unidos, o Japão, a Alemanha, a França, entre outros.

No Brasil, a implementação do PNPB visou apresentar as diretrizes e estabelecer as condições para o aproveitamento deste novo combustível. Foi estabelecida inicialmente a adição mínima de 2% de biodiesel a todo e qualquer diesel comercializado no Brasil, sendo esse percentual aumentado gradativamente. Em 2010, o governo brasileiro resolveu antecipar em três anos a meta anterior, elevando a quantidade atual presente na mistura e passando a comercializar o B5 em todo o país.

O órgão brasileiro responsável pela regularização e fiscalização é a ANP, que com essa tarefa passou a ser denominada Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, apesar de manter a sua antiga sigla relacionada somente ao petróleo.

Além da composição presente na mistura, a ANP é responsável por diversas outras normas e regulamentações, que os produtores de biodiesel devem cumprir para que o mesmo possa ser comercializado. A Tabela 3 mostra os valores limites das propriedades físico-químicas às quais todo e qualquer biodiesel deve se adequar.

Tabela 3 - Especificações do biodiesel segundo a ANP.
Adaptado da resolução ANP Nº 7.

Característica	Unidade	Limite	Característica	Unidade	Limite
Massa específica a 20ºC	kg/m³	850-900	**Cálcio + magnésio, máx.**	mg/kg	5
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm²/s	3,0-6,0	**Fósforo, máx.**	mg/kg	10
Teor de água, máx.	mg/kg	500	**Enxofre total, máx.**	mg/kg	50
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	**Índice de acidez, máx.**	mg KOH/g	0,5
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	**Glicerol livre, máx.**	% massa	0,02
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	**Glicerol total, máx.**	% massa	0,25
Resíduo de Carbono	% massa	0,05	**Metanol ou etanol, máx.**	% massa	0,2
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02			

No que tange à sua utilização, apesar de uma quantidade significativa de estudos já ter sido realizada na tentativa de caracterizar os efeitos do seu uso frente ao diesel convencional, nem tudo foi esclarecido ou devidamente pesquisado. Observando, no entanto, os artigos e as informações já publicadas, pode ser constatado um consenso entre diversos autores com relação ao desempenho dos motores após a substituição do combustível pelo B100.

A potência do motor, por exemplo, é uma das características afetada por essa substituição. Uma vez que a molécula de biodiesel apresenta um menor poder calorífico, além de uma viscosidade e lubricidade mais elevadas, uma maior quantidade de biodiesel é necessária para que uma mesma quantidade de energia seja fornecida. Desta forma, observa-se após a substituição uma menor potência, assim como um maior consumo de combustível. No entanto, não se espera que essa mudança seja facilmente detectável, uma vez que a redução no desempenho é pequena e diminui à medida que a concentração de diesel convencional aumenta na mistura (XUE et al, 2010).

Por outro lado, os benefícios decorrentes da sua utilização, especialmente no que diz respeito ao perfil de gases emitidos, compensam essa pequena diferença de eficiência. O grande responsável por essa mudança dos gases emitidos é a maior presença do oxigênio em sua composição. Esse fato leva a uma menor liberação de compostos oriundos da combustão incompleta, como o monóxido de carbono e hidrocarbonetos. Além disso, associada ao fato de o biodiesel ter uma menor quantidade de compostos aromáticos e sulfurados, bem como um maior número de cetano, acarreta também em um decréscimo considerável na liberação de material particulado e de enxofre. Na contramão do processo, a emissão dos compostos nitrogenados, NO_x, são a única exceção, tendo o seu aumento favorecido (XUE *et al.*, 2010).

Outro ponto importante do biodiesel que vale a pena ser ressaltado é quanto a sua adaptabilidade aos motores atuais. Não existe a necessidade de serem feitas alterações ou adaptações para que se possa utilizá-lo em qualquer proporção, o que não torna necessário um investimento para a troca de equipamentos e maquinário. No entanto, deve-se ter cuidado nas primeiras vezes que uma mistura é inserida em um motor com um grande histórico de utilização de óleo mineral. Isso acontece porque combustíveis fósseis de hidrocarbonetos tendem a formar uma camada de depósito, que é removida pela adição do biodiesel. O desprendimento ocasiona o entupimento de filtros, o que leva a problemas de funcionamento e rendimento. A questão é facilmente resolvida pela substituição dos filtros e uma maior manutenção no período de introdução da mistura biodiesel/diesel (BOZBAS, 2005).

2.4 – Tecnologias de produção do biodiesel

A utilização de óleos vegetais em motores a diesel não é algo que foi pensado recentemente. Inicialmente, buscou-se utilizá-los como combustível, de forma isolada e depois em misturas. Quando Rudolf Diesel inventou a sua máquina de combustão interna, o combustível escolhido inicialmente foi o óleo de amendoim. No entanto, após alguns testes, o mesmo relatou que o óleo deveria passar por algum processo químico para que fosse diminuída a sua alta viscosidade (KNOTHE *et al*., 2006).

De fato, os óleos vegetais são extremamente viscosos quando comparados com o diesel mineral. A viscosidade do óleo vegetal pode ser de 10 a 20 vezes maior do que a

do diesel, sendo o óleo de mamona, por exemplo, capaz de possuir uma viscosidade 100 vezes maior (DEMIRBAS, 2002).

Além da viscosidade, existem outros inconvenientes em sua aplicação direta. A composição ácida dos óleos e a grande presença de ácidos graxos livres, assim como a formação de goma devido à oxidação do óleo e a polimerização durante a combustão e estoque também resultam em diversos problemas (FUKUDA *et al.*, 2001). Com isso, concluiu-se que os resultados obtidos foram insatisfatórios e a sua aplicação no dia-a-dia, impraticável.

Sendo assim, diversas técnicas foram desenvolvidas visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais e, desta forma, permitir a sua utilização. Destas técnicas, podem ser citadas como principais:

- Micro-emulsificação;
- Pirólise (craqueamento catalítico);
- Transesterificação.

O termo microemulsão foi introduzido por Schulmann em 1943 e é definido como sendo uma dispersão transparente, fluida, oticamente isotrópica e termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis, contendo quantidades apropriadas de surfactante e, algumas vezes também de um co-surfactante. Apesar de sua aparência homogênea, sob a observação visual, esses sistemas são na verdade micro-heterogêneos, graças a presença de micro-partículas dispersas na fase contínua. (MENDONÇA, 2005).

O uso de micro-emulsões envolvendo óleos vegetais com solventes como metanol, etanol e butanol foi averiguado e, após 200h de teste, não foi percebida nenhuma perda significativa de desempenho. No entanto, uma grande quantidade de depósito de carbono, um aumento da viscosidade do óleo lubrificante e a ocorrência de combustão incompleta inviabilizaram a sua utilização (MA e HANNA, 1999).

Já a pirólise pode ser entendida como a decomposição causada pela aplicação de energia térmica na presença de ar ou nitrogênio aspergido. A decomposição térmica de triglicerídeos origina diversos tipos de compostos como alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos, onde a quantidade e a composição resultante da queima variam de acordo com o óleo vegetal utilizado. Apesar da pirólise de óleos vegetais resultar em um composto com valores medianos de enxofre, água e sedimentos, os seus resultados em termos de teor de cinzas, resíduos de carbono e ponto de fluidez são elevados (FUKUDA et al, 2001). Além disso, mesmo os seus produtos

tendo uma composição química similar à gasolina derivada do petróleo e do óleo diesel, a remoção do oxigênio durante o processo térmico elimina qualquer benefício ambiental de se utilizar um combustível oxigenado (MA e HANNA,1999).

Dentre as opções possíveis, aquela que se apresenta como a melhor escolha é a transesterificação (também chamada de alcoólise), à medida que as propriedades físicas dos ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) obtidos a partir da reação são similares às do óleo diesel existente. Sua viscosidade, por exemplo, é aproximadamente duas vezes a do diesel comum (RATHORE e MADRAS, 2007).

A transesterificação consiste na reação de triglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou gordura animal, com um álcool de cadeia curta, normalmente metanol ou etanol, resultando em ésteres alquílicos e glicerol, como pode ser visto na Figura 4.

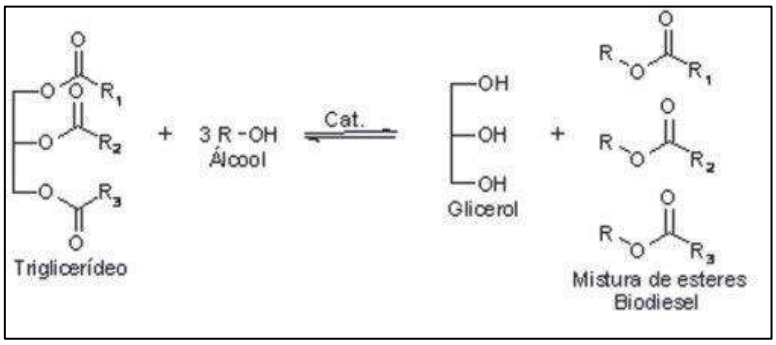


Figura 3 - Reação de transesterificação de triglicerídeo.
Fonte: Ministério da Educação.

Apesar do seu aspecto geral registrado acima, esta reação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis, onde inicialmente o triglicerídeo reage com o álcool formando um diglicerídeo, que em seguida reagirá com outra molécula do álcool formando um monoglicerídeo que, por fim, reagirá resultando no éster alquílico do biodiesel e o glicerol. Devido ao seu caráter reversível, costuma-se realizá-la com um excesso de álcool para que o equilíbrio da reação seja deslocado em favor da produção do biodiesel.

Embora envolva basicamente os mesmos reagentes e produtos, existem diversas maneiras de se realizar a transesterificação. Entre as suas diferentes rotas tecnológicas disponíveis, existem aquelas que se encontram estabelecidas e bem desenvolvidas, sendo utilizadas nos processos industriais atuais, e aquelas que começam a ser pesquisadas, sendo ainda apenas fruto de interesse científico.

De uma forma geral, vale ressaltar as seguintes formas de se realizar a transesterificação:

- Transesterificação homogênea em meio alcalino;
- Transesterificação homogênea em meio ácido;
- Transesterificação básica heterogênea;
- Transesterificação enzimática;
- Transesterificação *in situ*;
- Transesterificação em fluidos supercríticos.

A escolha entre esses métodos não é feita de forma direta, uma vez que existem vantagens e desvantagens em cada um deles. Fatores como a velocidade de reação, complexidade e investimento inicial da planta, matéria-prima utilizada e rejeitos resultantes do processo serão determinados a partir da rota utilizada e influenciarão na rentabilidade da planta.

2.4.1 – Transesterificação homogênea em meio alcalino

A forma mais estudada e estabelecida, sendo a técnica empregada atualmente na produção de grande parte do biodiesel, é a transesterificação homogênea em meio alcalino. Nela, a fonte de triglicerídeos reage com o álcool na presença de um catalisador básico homogeneizado em solução, resultando na formação do biodiesel e glicerina. Na presença de óleos vegetais livres de contaminantes, podem-se obter conversões de até 98% (JANAUN e ELLIS, 2009).

Com relação às condições operacionais, segundo FREEDMAN *et al.* (1984), para se obter uma conversão ótima deve-se utilizar uma razão molar de 6:1 entre o álcool e o triglicerídeo, e uma temperatura próxima do ponto de ebulição do álcool empregado. De acordo com KIWJAROUN *et al.* (2009), um tempo de reação próximo aos 90 minutos, dentro das condições ideais, resulta em uma conversão entre 90 e 98%. Como catalisador, é comum o uso de hidróxidos e carbonatos de sódio ou potássio, ou ainda alcóxidos de metal alcalino, como metóxido, etóxido, propóxido e butóxido de sódio (FUKUDA *et al.*, 2001).

Apesar de amplamente utilizada, esta técnica apresenta um grande inconveniente: a sensibilidade quanto à pureza dos reagentes. A presença de água e/ou ácidos graxos livres pode resultar em consumo indevido de matéria-prima e catalisador,

assim como em problemas de separação dos produtos formados. Ácidos graxos livres podem reagir com o catalisador básico produzindo sabão e água, de acordo com a reação mostrada na Figura 5.

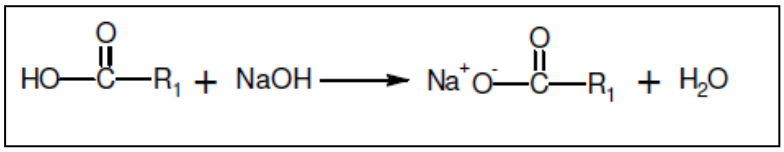


Figura 4 - Reação de saponificação de ácidos graxos.
Fonte: SOUZA (2010).

Em concentrações pequenas de impurezas, o catalisador básico tem apenas a sua eficiência reduzida. No entanto, em níveis mais altos (>5%), o sabão inibe a separação do glicerol do biodiesel formando uma emulsão, o que dificulta as etapas de recuperação e purificação dos produtos (ZHANG *et al.*, 2003a).

Paralelamente, a presença de água no meio reacional pode ocasionar a hidrólise dos triglicerídeos, resultando na formação de mais ácidos graxos livres, que posteriormente serão consumidos para a formação de mais sabão e água, como mostrado na reação da Figura 6.

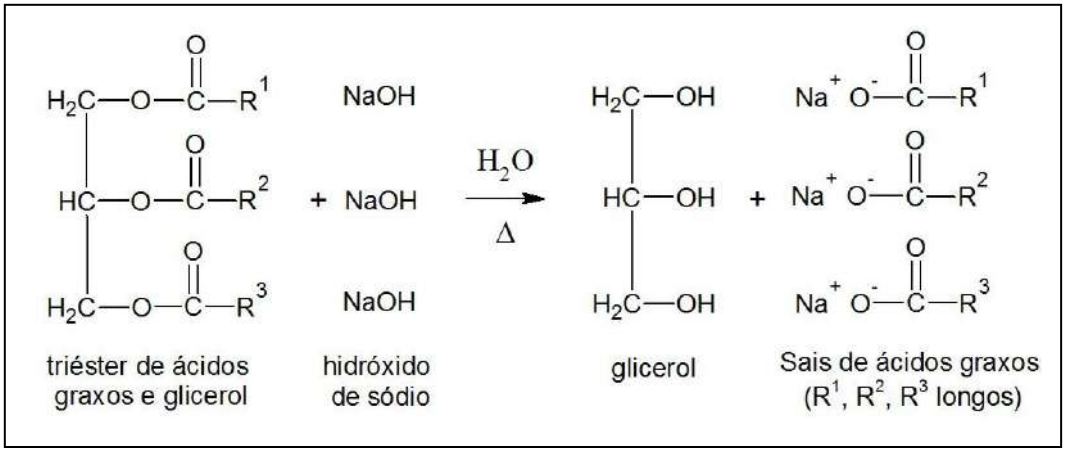


Figura 5 - Reação de saponificação de um glicerídeo.
Fonte: Hermes.

Por esse motivo, de acordo com ZHANG *et al.* (2003a,b), um óleo vegetal desidratado com menos de 0,5% (em massa) de ácidos graxos livres, assim como álcool e catalisador anidros devem ser utilizados na reação, o que torna a produção do biodiesel mais cara. De fato, como citado anteriormente, esses estudos mostram que o preço das matérias-primas é o principal responsável pelo alto custo do processo de

obtenção do biodiesel, devido à necessidade da etapa de pré-tratamento que elas requerem para este processo.

Além disso, a presença de umidade dificulta a utilização do óleo residual de cozinha e da gordura animal como reagentes para a produção do biodiesel. O nível de ácido graxo livre no óleo residual de cozinha é, em média, de 2% (em massa) (LEPPER e FRIESENHAGEN, 1986), o que exige a etapa tratamento, onerando mais ainda o processo de produção. O tratamento típico é a realização de uma reação de esterificação dos ácidos graxos livres com metanol, na presença de ácido sulfúrico. Para posterior separação, a própria glicerina produzida no processo é usada como o agente líquido de separação do óleo tratado (KIWJAROUN *et al.*, 2009).

No processo como um todo, a transesterificação básica homogênea de óleos vegetais refinados envolve etapas de reação, recuperação dos triglicerídeos e álcool não-reagidos, purificação dos ésteres formados, separação do glicerol, do catalisador, dos reagentes e dos produtos. Assim, o processo catalítico tem um grande número de etapas, o que resulta em um alto custo de investimento em equipamentos e produção, além de complexidade (MADRAS *et al.*, 2004).

Uma grande desvantagem do processo é o seu grande consumo de utilidades, como vapor de baixa e média pressão e correntes de água para resfriamento (KIWJAROUN *et al.*, 2009) e para remoção dos sais, produzidos na etapa de neutralização e do catalisador básico residual na etapa de lavagem (JANAUN e ELLIS, 2009). O custo do tratamento destas utilidades em si tem pequena influência no preço de produção do biodiesel, correspondendo a menos de 0,25% do custo total de operação. No entanto, a geração de efluentes tem importância ambiental significativa, no que se refere à parte de disposição final e riscos às áreas vizinhas à planta industrial (KISS *et al.*, 2010).

2.4.2 – Transesterificação homogênea em meio ácido

A simples troca do catalisador básico por um ácido influencia de forma significativa o processo de transesterificação. O maior atrativo para essa mudança reside no fato de o processo não mais ser influenciado pela presença de ácidos graxos livres, o que elimina a necessidade de pré-tratamento ou refino das fontes de triglicerídeos. No entanto, essa rota tecnológica não vem recebendo muita atenção e desenvolvimento,

muito em conta da sua baixa velocidade de reação. Um processo envolvendo um catalisador ácido ocorre aproximadamente 4000 vezes mais lento, se comparado com o mesmo processo utilizando a mesma quantidade de catalisador básico (FUKUDA *et al*., 2001).

FREEDMAN *et al.* (1984) investigaram a transesterificação do óleo de soja com metanol usando 1% molar de ácido sulfúrico concentrado como catalisador (baseado no óleo). Eles encontraram como condições ótimas de operação uma temperatura de 65°C e uma razão molar 30:1 de metanol para o óleo. Nessas condições, foi obtida uma conversão de 90% do óleo, para um tempo de reação de 69h. Além do ácido sulfúrico, os catalisadores mais utilizados nesse método são o ácido fosfórico, hidroclorídrico e ácidos orgânicos sulfonados (FUKUDA *et al.*, 2001).

Além da cinética lenta, pesam contra a alcoólise ácida a necessidade de equipamentos mais resistentes, devido à natureza corrosiva do ácido quente (KIWJAROUN *et al.*, 2009), o aumento do tamanho do reator, colunas de destilação e trocadores de calor, para comportar a grande razão álcool-óleo necessária na reação e o aumento do uso de utilidades, como vapor superaquecido na etapa de recuperação da grande quantidade de álcool em excesso. Esses problemas resultam em um maior custo de investimento, o que reduz a atratividade da técnica frente ao ganho pelo uso de uma matéria-prima mais barata. Por fim, a transesterificação em meio ácido, assim como a básica, produz grande quantidade de efluentes que precisam ser tratados antes de serem eliminados.

2.4.3 – Transesterificação básica heterogênea

O processo de produção de biodiesel através da transesterificação com uso de catalisadores heterogêneos tem sido alvo de muitos estudos, uma vez que a utilização desses tipos de catalisadores minimizam os custos de separação e purificação, trazendo maior atratividade para este processo. Duas patentes da Universidade Federal do Rio de Janeiro, referentes a um processo de catálise heterogênea são empregadas na produção de biodiesel pela empresa Agropalma S.A. no estado do Pará (ARANDA e ANTUNES, 2004a,b).

De acordo com KISS *et al.* (2010), a produção do biodiesel utilizando um catalisador heterogêneo apresenta um custo total de produção menor, quando

comparado à catálise homogênea. Estimativas desses mesmos autores apontam para uma redução entre 40-60% do custo de capital fixo, muito em conta do menor número de unidades operacionais. Os catalisadores mais utilizados nessa técnica são hidróxidos de metais alcalinos terrosos, óxidos, alcóxidos, além de zeólitas, resinas e complexos metálicos (JANAUN e ELLIS, 2009).

De fato, na catálise homogênea todos os componentes da reação se encontram em fase líquida, o que torna as etapas de separação do sistema mais complexas, resultando em perdas de material mesmo com as etapas de recuperação. Por outro lado, a catálise heterogênea usa catalisadores sólidos e, portanto, não enfrenta as mesmas limitações. A separação sólido-líquido é relativamente mais fácil, o que torna a recuperação do catalisador mais simples (KANSEDO *et al.*, 2008). Além disso, a mudança do estado físico do catalisador elimina as reações de saponificação presentes na transesterificação homogênea, o que facilita o processo de separação e purificação, uma vez que não ocorre mais a formação de emulsões, que requer a etapa de lavagem.

Outro fator positivo é a eliminação do uso de produtos químicos fortes, como hidróxido de sódio e outros ácidos normalmente utilizados na etapa de neutralização no processo homogêneo. A sua ausência não só contribui para uma redução do custo do processo, como também com as medidas de segurança e manipulação desses produtos no processo com um todo (KISS *et al.*, 2010).

No entanto, esta técnica apresenta desvantagens, como a redução na velocidade de reação e as condições operacionais necessárias mais extremas. Por se tratar de uma reação em três fases (óleo-álcool-catalisador), a cinética da reação é desfavorecida devido à resistência ao transporte de massa, o que resulta em baixas velocidades de reação. Além disso, o fato de operar em temperaturas e pressões mais elevadas exige um maior uso de utilidades, resultando em um maior custo de operação. Em um estudo de sensibilidade realizado, concluiu-se que o processo heterogêneo pode ser economicamente competitivo se o custo com utilidades não for maior do que 3,2 vezes o custo gasto no processo homogêneo (KISS *et al.*, 2010).

2.4.4 – Transesterificação enzimática

A técnica envolvendo o uso de enzimas é provavelmente a mais atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que não ocorre geração de rejeitos, utiliza-se baixa

temperatura e pressão (e, portanto, energia) (KIWJAROUN *et al.*, 2009) e devido ao seu caráter biodegradável. Além disso, o uso de biocatalisadores permite uma alta especificidade na síntese de ésteres alquílicos, uma fácil recuperação do glicerol e a transesterificação de triglicerídeos com alto teor de ácidos graxos livres. (VARMA e MADRAS, 2007). No entanto, ainda não existem plantas industriais baseadas nesta técnica, muito por conta da falta de consenso em relação aos parâmetros e condições ótimas da reação e devido ao seu alto custo.

O principal limitante do desenvolvimento processo é a própria enzima: a escolha de lipases convenientes, capazes de catalisar a reação de hidrólise de ésteres, assim como a transesterificação e o seu alto custo de produção e imobilização são alguns dos fatores que afetam a viabilidade econômica e o interesse pela técnica. Além disso, pode ocorrer a desnaturação enzimática devido ao álcool ou outro solvente orgânico presente, o que limita a sua capacidade de produção e vida útil, havendo a necessidade de substituir o leito enzimático ou realizar um controle elevado dos níveis de álcool (KIWJAROUN *et al.*, 2009). Por fim, a transesterificação enzimática é um processo com uma velocidade de reação lenta, limitado pelo transporte de matéria (VARMA e MADRAS, 2007).

2.4.5 – Transesterificação *in situ*

A transesterificação *in situ* difere da reação convencional no sentido de que o material contendo o óleo vegetal (normalmente a semente) entra em contato direto com o álcool acidificado, ao invés de reagir com o álcool e o óleo refinado puros. Isso significa dizer que as etapas de extração e transesterificação acontecem no mesmo processo, com o álcool funcionando ao mesmo tempo como solvente da extração e reagente da esterificação, eliminando a necessidade de extrair e refinar o óleo vegetal (FUKUDA *et al.*, 2001). Outro aspecto positivo da técnica é a possibilidade de seus subprodutos, como a casca e a polpa das sementes, denominados de “pasta”, serem destinados para a produção de fertilizantes orgânicos, etanol e ração animal, respectivamente, o que agrega valor comercial aos subprodutos do processo (GAMA *et al.*, 2010).

QIAN *et al.* (2008) determinaram as condições ótimas de operação para a produção in situ de biodiesel a partir de metanol e sementes de algodão. Em suas

experiências, foram constatados como parâmetros ideais uma razão molar metanol/algodão de 135:1, a uma temperatura de 40°C e 3h de reação, obtendo uma conversão de 98%. Como catalisador da reação, foi utilizado NaOH.

Como desvantagem desse processo pode-se citar a necessidade de uma grande razão metanol/óleo. Com isso, existe a necessidade de grandes reatores, o que significa um maior custo na compra de equipamentos. O processo de recuperação do álcool também representa um problema significativo, uma vez que esta etapa exige uma grande quantidade de energia e consumo de utilidades.

2.4.6 – Transesterificação em fluidos supercríticos

Ao contrário dos processos previamente citados, a transesterificação utilizando fluidos supercríticos é a única que não apresenta o uso de catalisador para a conversão dos triglicerídeos em biodiesel. Isso é possível graças ao comportamento supercrítico do álcool utilizado, que é caracterizado pelo excesso de álcool utilizado em relação ao óleo, chegando a uma fração molar de aproximadamente 98%. Este fato resolve a complexidade do sistema binário álcool/óleo formado, uma vez que, devido ao excesso de álcool e à sua menor constante dielétrica no estado supercrítico, a solubilidade do óleo no álcool aumenta, formando deste modo um sistema monofásico (SAKA e KUSDIANA, 2001a).

De fato, a passagem do álcool para o seu estado supercrítico ocasiona uma mudança considerável em suas propriedades, como a sua densidade específica, viscosidade e o número de ligações de hidrogênio. Essa última sugere uma alteração na sua estrutura molecular, que passa a apresentar pequenos aglomerados de monômeros devido à ausência de ligações de hidrogênio (SOUZA, 2010). Com isso, foi proposto um modelo cinético que considera o monômero livre do álcool no estado supercrítico como um ácido, capaz de realizar um ataque à carboxila do triglicerídeo e realizar a reação de transesterificação sem a necessidade de um catalisador (SAKA e KUSDIANA, 2004).

Como resultado, além da ausência do catalisador obtém-se uma velocidade de reação muito alta, na ordem de poucos minutos. SAKA e KUSDIANA (2001b) obtiveram como resultado em seus estudos um tempo de reação entre 2 e 4 minutos para a conversão do óleo de canola em biodiesel, utilizando o metanol como álcool

supercrítico. Isso resulta em uma velocidade de reação 85 vezes superior ao método convencional, aproximadamente. Uma alta taxa de reação permite o uso de reatores menores, o que ajuda a diminuir o custo com os equipamentos. Esse fato é de extrema importância no caso da transesterificação com fluidos supercríticos, uma vez que é necessário o uso de um grande excesso do álcool para a realização da reação e, em caso de um alto tempo de reação, um reator de grande volume.

Outra característica positiva é um processo simples de separação dos produtos obtidos. Com a ausência do catalisador, não existe a necessidade de uma etapa de recuperação. Além disso, a glicerina obtida a partir deste método apresenta um alto grau de pureza, o que torna uma possível etapa de purificação opcional, dependendo de sua utilização final. Desta forma, a grande preocupação da etapa de separação neste método é basicamente a recuperação do álcool utilizado em excesso na reação e a purificação do biodiesel. Não há formação substancial de efluentes durante o processo, se opondo aos grandes rejeitos líquidos resultantes do processo catalítico, o que o torna mais atrativo, do ponto de vista ambiental.

Por fim, ao contrário dos métodos envolvendo catálise básica, a transesterificação com fluidos supercríticos não é sensível à presença de água e de ácidos graxos livres no óleo. De fato, segundo SAKA e KUSDIANA (2004), a ausência de álcalis garante a eliminação dos problemas envolvendo a formação de sabão, já que não há mais nenhuma base no meio para reagir com os ácidos graxos livres. Desta forma, não existe a necessidade das etapas de neutralização e purificação dos produtos da saponificação, tornando menor o custo com equipamentos, além de simplificar a separação. Além disso, foi comprovado que os ácidos graxos livres sofrem uma esterificação simultaneamente ao processo de transesterificação dos triglicerídeos, resultando em um leve aumento da eficiência da reação.

Já em respeito à presença de água no processo supercrítico, dois fatos concomitantes chamam a atenção. Como dito anteriormente, a presença de água favorece a formação de ácidos graxos a partir da hidrólise dos triglicerídeos. Por outro lado, à medida que a reação de transesterificação evolui e a concentração de biodiesel aumenta, a sua produção é inibida, passando a favorecer a sua reação de decomposição de volta ao ácido graxo. (SOUZA, 2010). Em seus estudos, SAKA e KUSDIANA (2004) concluíram que, com até 50% de água presente na mistura, não há variação significativa do rendimento da reação de transesterificação supercrítica. Com isso, uma

grande gama de matérias-primas pode ser utilizada no processo, em especial o óleo residual de cozinha, o que traria uma redução significativa ao preço do processo.

No entanto, para se realizar essa metodologia é necessário o consumo de uma alta quantidade de energia. Bem como MADRAS *et al.* (2004), grande parte dos estudos publicados até hoje apresentam temperaturas para o processo variando entre 200 e 300°C e 100 e 200 bar, lembrando que o metanol apresenta como temperatura crítica 240°C, enquanto que o etanol 243°C. Desta forma, existe uma grande demanda por energia no processo apenas para adequá-lo as condições de reação. Outrossim, recomenda-se uma razão molar álcool:óleo em torno de 40:1 para que melhores resultados de conversão sejam obtidos, o que acarreta uma grande necessidade de energia para a separação do álcool não-reagido dos produtos formados. Vale ressaltar que o reciclo do etanol no sistema é um dos principais agravantes do custo desse processo.

Por outro lado, estudos mais recentes realizados por FALCÃO (2011) comprovaram que a importância do fator escala na temperatura e pressão do processo não pode ser menosprezada quando trata-se de condições supercríticas. Segundo ele, ao realizar a síntese de biodiesel em um reator de 100 mL, a pressão máxima alcançada foi 80-90 bar, contrariando os estudos de MADRAS *et al.* (2004), que atingiram pressão de 200 bar com um reator de apenas 11 mL.

De uma maneira geral, a Tabela 4 resume e compara as principais características do método supercrítico e da catálise básica homogênea descritos até agora na literatura.

Tabela 4 - Comparação entre o método supercrítico e o convencional na produção de biodiesel. Adaptado de SAKA e KUSDIANA (2001a) e KASTEREN e NISWORO (2006).

Propriedades	Supercrítico	Catálise básica homogênea
Tempo de reação	120-240 s	1-8 h
Catalisador	Não	Sim
Temperatura (ºC)	200-300	50-80
Pressão (bar)	Alta	1
Sensitividade a ácidos graxos livres	Não	Sim
Sensitividade a água	Não	Sim
Pré-tratamento	Não	Sim
Remoção de catalisador	Não	Sim
Remoção de Sabão	Não	Sim

Algumas críticas são feitas ao processo supercrítico, em especial ao seu verdadeiro caráter renovável e ambientalmente correto. Isso acontece porque o álcool, utilizado em grande excesso no processo, é o metanol, insumo obtido basicamente de combustíveis fósseis como o petróleo e o gás natural. A preferência pelo metanol se deve às similaridades das propriedades obtidas do biodiesel com o diesel derivado do petróleo (GUI *et al.*, 2009) e à sua maior disponibilidade frente aos demais alcoóis em quase todos os países.

Além disso, a alta demanda energética gera críticas devido ao balanço final de poluição gerada. Apesar de ser um combustível que gera uma menor quantidade de poluição quando comparado a gasolina, o processo de fabricação exigiria uma grande quantidade de energia, que seria obtida a partir da queima de combustíveis fósseis. Ou seja, apesar de não estar poluindo diretamente em sua queima, o biodiesel feito através de fluidos supercríticos estaria contribuindo indiretamente para o aumento da poluição, se analisada toda a sua cadeia de produção e de suas matérias-primas. Entretanto, esse problema pode ser contornado por meio da realização da integração energética do processo.

Até hoje, estudos só levaram em consideração a utilização do metanol e a poluição decorrente de sua obtenção/produção a partir de combustíveis fósseis. O Brasil, com sua indústria produtora de etanol altamente estabelecida, é um excelente local para que seja incentivado o seu uso em detrimento ao metanol. Além disso, MADRAS *et al.* (2004) verificaram em seus estudos que uma maior conversão dos triglicerídeos ocorre quando se utiliza etanol supercrítico ao invés de metanol, fato esse explicado pela influência da solubilidade do óleo vegetal no álcool (o etanol apresenta um valor mais próximo do que o metanol).

Essa mudança certamente afetaria a poluição gerada no processo produtivo e ainda não foi devidamente pesquisada. Em seus estudos sobre o impacto causado pela produção do biodiesel através de fluidos supercríticos, KIWJAROUN *et al.* (2009) concluíram que o método contribui mais significativamente para a poluição do meio ambiente que o método catalítico básico. No entanto, foram postas algumas ressalvas sobre esse fato, principalmente em relação à contribuição do uso do metanol e à energia necessária ao processo ter sido obtida a partir de combustíveis fósseis. Deve-se, portanto, considerar a mudança do álcool assim como o emprego de outras técnicas como fonte de energia ao processo, antes de qualquer parecer sobre o assunto.

Por fim, apesar de o número de pesquisas relacionadas a essa técnica ter crescido nos últimos anos e os resultados obtidos terem se mostrado promissores, ainda não é possível compreender todos os detalhes do processo, em especial os dados termodinâmicos e cinéticos nas condições supercríticas de operação dos reagentes. Dessa forma, é interessante prosseguir com os estudos até que seja possível desvendar todas as suas características e um parecer mais conclusivo seja obtido.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

Este trabalho não contemplou experimentos. Portanto, os dados experimentais da cinética da etanólise supercrítica do óleo de soja utilizados nesse estudo foram coletados de FALCÃO (2011). A metodologia aqui descrita diz respeito apenas ao uso de ferramentas computacionais (*MathCad® V.14, Aspen HYSYS* 2006, *Microsoft Excel 2007*) para o ajuste de parâmetros cinéticos da reação de transesterificação do biodiesel, simulação do processo e cálculos em geral.

Realizaram-se primeiramente as etapas de modelagem cinética da reação, simulação e dimensionamento do processo, para enfim ser feita a análise de custos dos equipamentos do processo.

3.1 – Análise cinética da transesterificação

O estudo da cinética de uma reação é primordial para que sejam encontradas as condições operacionais ideais, o que está diretamente relacionado à viabilidade econômica de um determinado processo. Na indústria química, a cinética é determinante para a escolha de tecnologias desenvolvidas, uma vez que o projeto e a operação das unidades industriais dependem da modelagem cinética do reator. Para o balanço de massa dos componentes se requer o conhecimento, dentre outros, da equação da taxa de reação, ou seja, da velocidade da reação.

A cinética química inclui, por exemplo, investigações de como diferentes condições experimentais podem influenciar a velocidade de uma reação química, informações de rendimento sobre o mecanismo de reação e estados de transição e a construção de modelos matemáticos que podem descrever as características de uma reação química.

A cinética da reação de transesterificação corresponde a três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados di- e monoglicerídeos como intermediários (Figura 7). Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols

do álcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações torna necessário um excesso de álcool no meio reacional, para promover um aumento no rendimento.

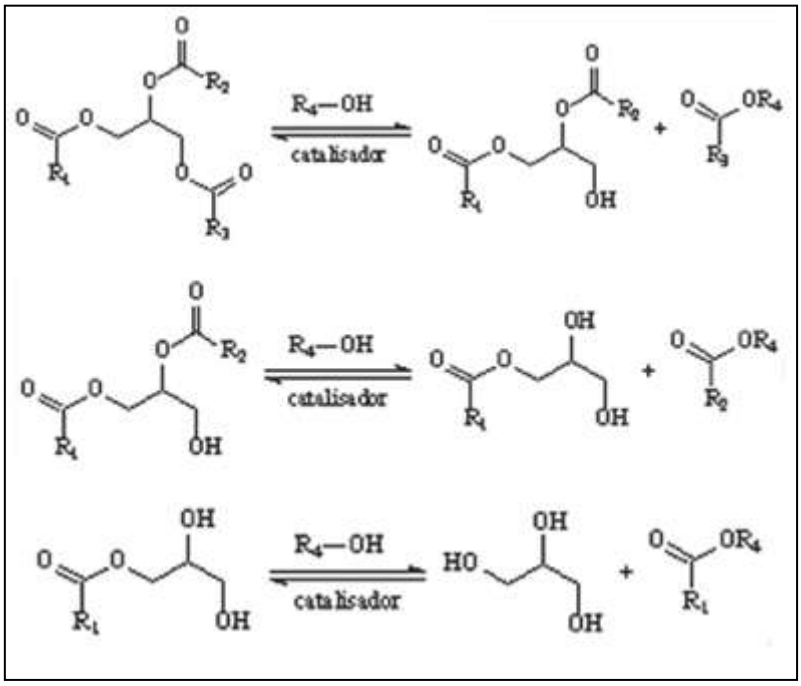


Figura 6 - Reação de transesterificação em 3 etapas.
Adaptado de Química Nova Interativa, SBQ.

Cada reação da Figura 7 tem duas velocidades específicas. Logo, este modelo apresenta seis velocidades específicas relacionadas à reação global. No entanto, como os produtos finais resultantes da reação global do processo de transesterificação são os ésteres alquílicos e a glicerina, essas três reações foram simplificadas em uma única etapa, conforme a reação química representada anteriormente na Figura 3.

Assim, considerando-se o modelo de uma reação e desprezando-se a influência da reversibilidade da reação, a expressão da taxa de reação pode ser dada pela lei de ação de massas, como mostrado na Eq. 1.

$$-r_{óleo} = k * f([TG] * [AL]) \qquad \text{Eq. 1}$$

Onde:

$-r_{óleo}$ – velocidade de reação de triglicerídeos (mol.m^{-3}.min^{-1});

k – velocidade específica de reação;

$[TG]$ – concentração de triglicerídeos no óleo (mol.m^{-3});

$[AL]$ – concentração do álcool (mol.m^{-3}).

De acordo com a literatura estudada, considera-se a necessidade de elevada razão molar álcool/óleo, da ordem de 40:1, para realizar a transesterificação na presença de álcool em condições supercríticas (MADRAS *et al.*, 2004). E, ainda segundo SAKA e KUSDIANA (2001b) a dependência da concentração do álcool em relação à velocidade de reação pode ser desprezada, uma vez que essa concentração se mantém praticamente inalterada ao longo da reação. Assim, é possível observar a Eq. 1 simplificada na Eq. 2.

$$-r_{óleo} = k * [TG] \qquad \text{Eq. 2}$$

Com a evolução das pesquisas para a produção de biodiesel a partir de fluidos supercríticos, cada vez mais é possível representar de forma fidedigna as etapas da reação de transesterificação. Desta maneira, a consideração de um modelo de primeira ordem para o modelo de velocidade reacional tornou-se inadequado e impreciso quando são desejável a simulação e o dimensionamento do reator. Isto implica no questionamento do modelo de reação não seguir diretamente a estequiometria da reação. Este trabalho seguiu então o mesmo modelo empírico utilizado por SOUZA (2010), que visando representar de forma mais fiel os dados experimentais da cinética de transesterificação supercrítica, introduziu o parâmetro *n* (ordem da reação) na equação do modelo (Eq. 3).

$$-r_{óleo} = k * [TG]^n \qquad \text{Eq.3}$$

Para obter os parâmetros cinéticos, uma função objetivo foi minimizada. Essa função objetivo, mostrada na Eq. 4, consiste na soma dos quadrados dos desvios absolutos entre os valores de conversão preditos pelo modelo empírico ($X_{TG}(k,n)$) e os valores obtidos experimentalmente por FALCÃO (2011) (X_{TG}^{exp}).

$$F_{obj}(k,n) = \sum(X_{TG}(k,n) - X_{TG}^{exp})^2 \qquad \text{Eq. 4}$$

Desta forma, nota-se a necessidade de se obter uma equação de conversão dos triglicerídeos em função dos parâmetros *k* e *n*. Tal expressão é proveniente do balanço de massa do reator batelada e o seu desenvolvimento pode ser visto a seguir (Eqs. 5 e 6).

$$-\frac{d[TG]}{dt} = -r_{óleo} = k * [TG]^n \qquad \text{Eq. 5}$$

$$\frac{dX_{TG}}{dt} = k * [TG]_0^{n-1} * (1 - X_{TG})^n \qquad \text{Eq. 6}$$

Onde:

X_{TG} – conversão de triglicerídeos em biodiesel;

$[TG]_0$ – concentração inicial de triglicerídeos no reator batelada (mol.m^{-3}).

Integrando-se a Eq.6 em relação ao intervalo de tempo que ocorre a reação no reator, obtém-se equação do modelo a dois parâmetros mostrada a seguir e explicitada em termos da conversão de triglicerídeos (Eq.7).

$$X_{TG}(k,n) = 1 - \left[\frac{1}{1+(n-1)*k*t*[TG]_0^{n-1}}\right]^{\frac{1}{n-1}} \qquad \text{Eq. 7}$$

O procedimento para minimização da função objetivo foi realizado com o auxílio de dois métodos de otimização do *MathCad* já existentes no próprio *software*: Quasi-Newton e Gradiente Conjugado. Para avaliar o melhor método empregado, utilizou-se o desvio quadrático médio (DQM) dos valores de conversão calculados a partir do modelo empírico e dos valores experimentais (Eq. 8).

$$DQM = \frac{\sum_{i=1}^{j}(X_{TG}(k,n) - X_{TG}^{exp})^2}{(j-1)-\rho} \qquad \text{Eq. 8}$$

Onde:

j – número de pontos experimentais utilizados para a regressão dos dados;

ρ – Quantidade de parâmetros presentes no modelo empírico.

3.2 – Simulação e dimensionamento do processo

A análise da cinética da reação e o cálculo de reatores químicos recaem em sistemas de equações algébricas e/ou diferenciais, que são, algumas vezes, de resolução trabalhosa por meios analíticos, quando estas existem. Além disso, a interpretação dos seus resultados é muitas vezes facilitada pela averiguação gráfica dos dados obtidos. Assim, o emprego de ferramentas computacionais para a solução destes problemas torna-se ideal e necessário, permitindo um enfoque maior na elucidação das equações de projeto a partir de um tratamento matemático mais robusto e rápido.

Os simuladores de processos disponíveis no mercado podem ser agrupados em dois grandes grupos: simuladores sequenciais modulares, tais como o *Aspen Plus*© e o *Aspen HYSYS*, e simuladores baseados em equações, tais como o *PROMS*© (PSE) e o *Aspen Dynamics*©. Simuladores modulares seqüenciais contemplam uma interface que dispensa ao usuário o conhecimento da modelagem do processo, o que torna o seu uso seriamente restrito às condições impostas pelo modelo implementado. Nos simuladores baseados em equações, o usuário trabalha diretamente com o modelo matemático, sendo assim extremamente flexíveis, de forma a poder se adaptar a situações diversas.

Este trabalho contemplou o estudo da produção de biodiesel de óleo de soja com etanol supercrítico em apenas uma condição específica. Sendo assim, a simulação do processo foi realizada no ambiente *Aspen HYSYS.* A construção do fluxograma teve a finalidade de viabilizar a análise do processo como um todo, através dos balanços de energia e massa obtidos para cada operação unitária, bem como as propriedades de cada corrente e as dimensões dos equipamentos simulados.

3.2.1 – Definição dos componentes

Os pacotes computacionais de simulação de processos geralmente disponibilizam um banco de dados com informações importantes a respeito das propriedades físico-químicas de milhares de substâncias. Entretanto, compostos como os óleos vegetais e ésteres etílicos não possuem suas propriedades físico-químicas inseridas nesse banco de dados. Por este motivo, tornou-se necessário buscar um método para inserir o óleo de soja e o biodiesel na biblioteca do *software*.

Neste trabalho fez-se uso da ferramenta *Hypo Manager*, que requer o fornecimento de algumas informações básicas sobre os compostos a serem definidos, de modo que as demais propriedades sejam estimadas pelo simulador através de um método de contribuição de grupo adequado. As informações requeridas são:

- Grupos moleculares presentes na estrutura química (grupos UNIFAC);
- Massa molecular (MW);
- Temperatura normal de ebulição (NBP - ºC);
- Densidade (ρ – kg/m^3);
- Constantes críticas (T_c e P_c);
- Fator acêntrico (ω).

Apenas os grupos UNIFAC são realmente exigidos no ambiente de simulação, enquanto as outras propriedades podem ser estimadas pelo *software*. Mas vale lembrar que quanto maior o número de informações fornecidas e não estimadas, mais confiável serão os resultados obtidos.

Desta maneira, nesse trabalho procurou-se fornecer o maior número de informações para a ferramenta *Hypo Manager*, visando diminuir os erros de estimação.

Considerando que o óleo de soja e o biodiesel não são componentes únicos e sim misturas, foram criados dois pseudocomponentes para representar as misturas pré-definidas de alguns triglicerídeos contidos no óleo de soja e os respectivos ésteres etílicos presentes no biodiesel. A Figura 8 mostra a representação bidimensional dos triglicerídeos considerados neste trabalho na produção do biodiesel etílico.

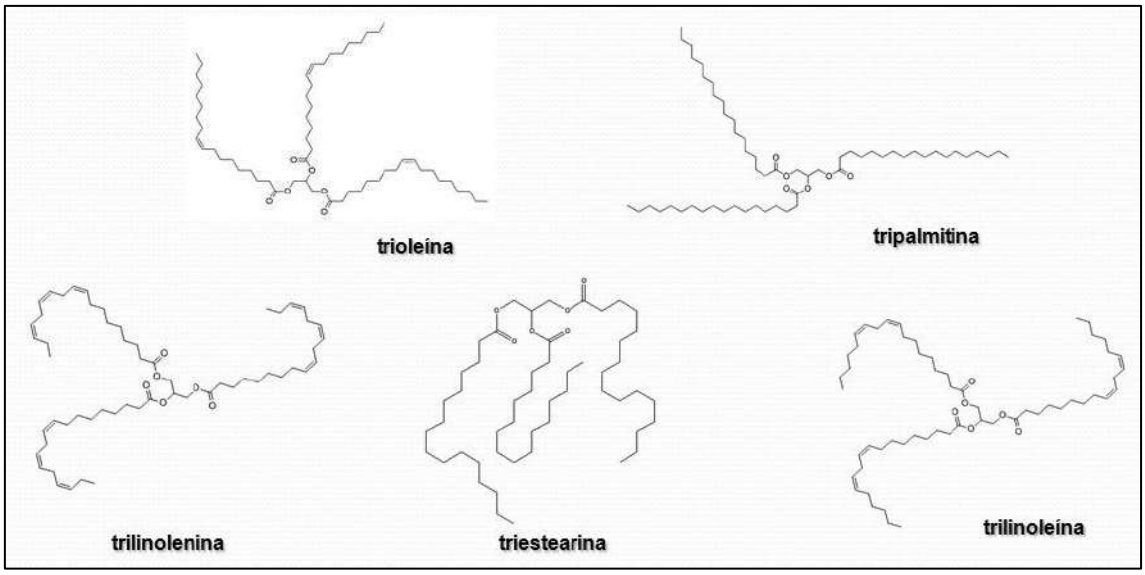


Figura 7 - Estrutura química bidimensional dos triglicerídeos do óleo de soja.
Adaptado de FALCÃO (2011).

As composições médias do óleo de soja e do biodiesel consideradas na simulação foram obtidas por FALCÃO (2011) e estão mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição do óleo de soja e do biodiesel.

Óleo de Soja		Biodiesel	
Triglicerídeos	**Fração Molar**	**Ésteres Etílicos**	**Fração Molar**
Trilinoleína	0,54	Linoleato de Etila	0,54
Trioleína	0,23	Oleato de Etila	0,23
Tripalmitina	0,12	Palmitato de Etila	0,12
Trilinolenina	0,07	Linolenato de Etila	0,07
Triestearina	0,03	Estearato de Etila	0,03

Para a estimação das propriedades físico-químicas dos pseudocomponentes criados, as propriedades individuais de cada triglicerídeo contido no óleo de soja e de cada éster contido no biodiesel foram ponderadas em relação à sua fração molar em cada mistura. As propriedades de cada triglicerídeo foram calculadas pelo método de contribuição de grupos (Tabela 6). Idem para as propriedades dos ésteres etílicos (Tabela 7).

Tabela 6 - Propriedades físico-químicas dos triglicerídeos presentes no óleo de soja e propriedades do pseudocomponente óleo de soja.

Triglicerídeo	Tc(K)	Pc (bar)	ω	MW
Trilinoleína	974,3972	3,3912	2,2895	879,38
Trioleína	973,43	3,3363	2,3112	884,64
Tripalmitina	953,8521	3,6687	2,1774	806,58
Trilinolenina	975,3592	3,4484	2,2677	872,63
Triestearina	972,4577	3,2836	2,3327	890,64
Óleo de soja	**971,6914**	**3,4128**	**2,2807**	**871,64**

Tabela 7 - Propriedades físico-químicas dos ésteres etílicos presentes no biodiesel e propriedades do pseudocomponente biodiesel.

Ésteres Etílicos	Tc(K)	Pc (bar)	ω	MW
Linoleato de Etila	779,121	10,8795	0,9873	308,50
Oleato de Etila	778,1735	10,6916	0,9982	310,50
Palmitato de Etila	759,2843	11,7981	0,9315	284,47
Linolenato de Etila	780,0636	11,073	0,9763	306,48
Estearato de Etila	777,2211	10,5093	1,009	312,53
Biodiesel	**776,5287**	**10,9497**	**0,9829**	**306,03**

As estruturas do grupo UNIFAC dos pseudocomponentes, tanto do óleo de soja quanto do biodiesel, também foram ponderadas a partir dos grupos moleculares presentes em cada triglicerídeo e éster etílico, conforme mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Estrutura do grupo UNIFAC dos pseudocomponentes gerados.

	Quantidade	
Grupo UNIFAC	**Óleo de Soja**	**Biodiesel**
CH	1	0
CH_2	37	12,68 ≈ 13
CH_3	3	2
C=C	5	1,53 ≈ 2
CH_2COO	2,5 ≈ 3	1

A ponderação molar de alguns grupos UNIFAC acabou resultando em um número fracionário. Como o *software* só aceita a entrada de números inteiros, foi necessário o arredondamento da quantidade desses grupos UNIFAC. Essa é uma situação ainda não descrita na literatura, podendo já ser um fator contribuinte de erro para a simulação realizada.

Diferente de outros estudos já realizados, este trabalho levou em consideração a influência dos triglicerídeos mais abundantes no óleo vegetal, bem como a influência dos respectivos ésteres formados. Isto pode ser a prova do amadurecimento na coleta de dados do óleo vegetal e do biodiesel para análise. ZHANG *et al.* (2003) e outros autores consideraram apenas o triglicerídeo mais abundante no óleo, sendo este um outro possível contribuinte de erro na simulação.

3.2.2 – Definição do modelo termodinâmico

No estudo da termodinâmica, é necessário definir alguns conceitos básicos do sistema em questão. Para se obter uma simulação mais acurada, o modelo termodinâmico deve ser criteriosamente escolhido. Como há na literatura escassez de dados termodinâmicos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) entre o par triglicerídeo-etanol e o par éster-etanol, essa é a principal limitação de um modelo de equação de estado para a formulação termodinâmica do ELV.

Devido à complexidade da mistura formada e aos diferentes parâmetros (temperatura e pressão) utilizados, não é possível o emprego de apenas um modelo termodinâmico em todo o processo. Diversos autores utlizaram a equação de estado

modificada Soave-Redlich-Kwong (SRK) em processos supercríticos, mas de acordo com os estudos realizados por FALCÃO (2011), as temperaturas e pressões resultantes foram acima do ponto crítico, inviabilizando este modelo.

Desta forma, seguindo a literatura, duas abordagens termodinâmicas são as mais indicadas para este trabalho: a primeira é a utilização de equações de estado modificadas como a equação de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), para quando o sistema for submetido à condição supercrítica de temperatura e pressão. A segunda é utilizar o modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC, para as seções onde o processo é operado à baixa pressão, devido à presença de compostos polares e associativos como o glicerol e o etanol. Os parâmetros de interação binária do UNIQUAC foram estimados a partir do método UNIFAC-VLE presente no próprio simulador.

3.3 – Estimativa de custos do processo

A análise econômica é fundamental para o planejamento de um projeto, sendo a estimativa de custos o elemento base para a concepção e construção em escala industrial. Esse tipo de estudo proporciona ao projetista a avaliação e escolha do melhor processo e o menor custo.

Na verdade, a avaliação econômica visa prever se o capital inicial de investimento deve ou não ser utilizado em determinado projeto. O capital investido é o capital necessário para suprir todas as necessidades de produção, construção e operação. Para isto, são considerados os custos envolvidos na produção e também na operação. Desta forma, o investimento total do capital pode ser caracterizado por duas áreas: capital fixo e capital de giro.

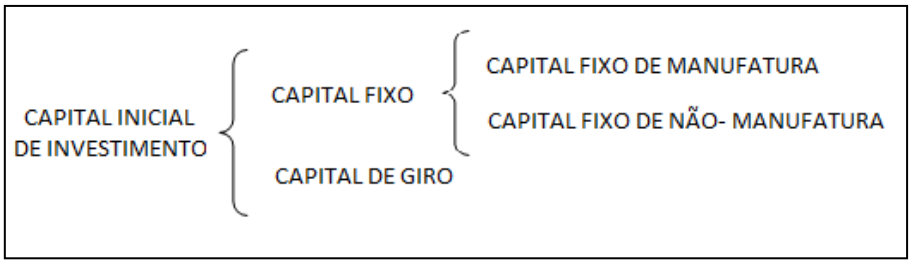


Figura 8 - Investimento total de capital e suas ramificações.

O capital fixo contempla os custos de construção, montagem, compra de equipamentos, entrega e instalação, e se subdivide em duas categorias:

- Manufatura - custos diretamente ligados à operação e instalação dos equipamentos (tubulações, instrumentação, etc.);
- Não-manufatura - custos diretamente ligados à operação (prédios de processo, logística, etc.).

O capital de giro (*working capital*), por sua vez, é o capital necessário para manter a operação no decorrer dos anos e se refere ao somatório dos custos das matérias-primas e dos produtos finais em estoque, às taxas, aos gastos e à compra de material.

O presente trabalho consiste no estudo de um projeto conceitual de processo, baseando-se no PFD (*Process Flow Diagram*) proposto e no dimensionamento dos principais equipamentos. É também realizada uma análise econômica baseada na estimativa do capital de custo conhecida como *Study Estimate* (SEIDER *et al.*, 2003), tendo por objetivo a estimação do custo do capital total investido (C_{CTI}) no processo de produção de biodiesel de soja com etanol supercrítico. De acordo com SEIDER *et al.* (2003), esse tipo de análise possui acurácia de ± 35%.

A fim de facilitar a compreensão dos cálculos realizados, a nomenclatura e a metodologia utilizadas neste trabalho correspondem àquelas reportadas em PERLINGEIRO (2005) e são detalhadas nos próximos itens.

3.3.1 – Custo do capital total investido (C_{CTI})

O C_{CTI} corresponde ao capital inicial de investimento. Ele representa de fato o investimento total que leva em conta o custo de todos os recursos iniciais necessários para o empreendimento.

Neste estudo foi admitida a definição reportada por PERLINGEIRO (2005), onde o custo total de investimento pode ser escrito como a contribuição de quatro fatores: o investimento direto e o indireto, o investimento de capital de giro e o investimento necessário para a partida da planta.

O investimento direto (I_{direto}) compreende o capital de manufatura no interior do limite de bateria (ISBL) e fora do limite de bateria (OSBL), ou seja, os custos instalados dos equipamentos diretamente envolvidos na produção e os custos de investimento, respectivamente. Por sua vez, o investimento indireto ($I_{indireto}$) é

entendido como capital de não-manufatura. Desta forma, juntos, o I_{direto} e o $I_{indireto}$ correspondem ao que foi chamado de capital fixo (I_{fixo}), como na Figura 10. O investimento de partida ($I_{partida}$) também pode ser englobado nesse mesmo conceito de capital fixo. O investimento de capital de giro (I_{giro}), como explicado anteriormente, corresponde ao recurso necessário para manter a empresa em funcionamento.

$$C_{CTI} = \overbrace{\underbrace{I_{direto}}_{I_{ISBL} + I_{OSBL}} + I_{indireto}}^{I_{fixo}} + I_{giro} + I_{partida}$$

Figura 9 - Tipos de investimentos envolvidos no custo do capital inicial investido.

De acordo com PERLINGEIRO (2005), a partir de algumas considerações, o custo do capital total investido pode ser dado em função dos investimentos em ISBL. Desta forma, obtém-se a Equação 9 estimada abaixo.

$$C_{CTI} = 2{,}34 * I_{ISBL} \qquad \text{Eq. 9}$$

O investimento em ISBL corresponde aquele realizado na compra dos equipamentos de processo, como exemplo, bombas, trocadores de calor, torres de separação, reatores, etc. O valor do I_{ISBL} pode ser estimado através dos custos das compras dos equipamentos, o custo de instalação e o custo de transferência de região. O custo de instalação se relaciona ao custo de quando o equipamento é construído no próprio local, levando em consideração as estruturas, isolamento, pintura, tubulação, equipamento elétrico, pessoal para mão-de-obra, dentre outros. Por sua vez, o custo de transferência de região é o custo da logística, que busca contabilizar gastos com a importação de equipamentos.

O custo individual de compra de cada equipamento pode ser obtido através de contatos com vendedores e empresas fabricantes. Porém, para uma estimativa preliminar, o tempo disponível pode ser um fator de risco, já que, entre o pedido de orçamento e a resposta recebida, pode haver uma demora de meses. Deste modo, para realizar uma estimativa inicial, os dados adequados podem ser encontrados em

correlações fornecidas na literatura, em livros especializados e em publicações, tais como *Marshall & Swift (MS) Equipment Cost Index*, *Chemical Engineering* (*CE*) e *Engineering News-Record Construction Cost Index (ENR).*

As correlações da literatura, denominadas como "índices", são utilizadas para dar uma estimativa do custo de compra do equipamento, mas geralmente não indicam se fatores, como os custos de instalação e logística, foram considerados. Esses índices são baseados em médias, têm precisão de 10% para períodos de até 5 anos e, acima de 10 anos, são indicados apenas para estimativas de ordem de grandeza.

Este trabalho fez uso dos índices reportados mensalmente pela revista *CE*, que incluem o tipo de material de fabricação do equipamento e custos de trabalho.

Para levar em consideração todos os fatores relevantes, utilizou-se o Método de Lang, baseado em uma estimativa onde apenas se conhece alguns equipamentos e materiais utilizados. De acordo com esse método, o I_{ISBL} pode ser estimado através do somatório do preço de compra dos equipamentos *f.o.b.*[1], atualizado para o ano vigente através de índices de custos e multiplicado por dois fatores empíricos: fator de Lang (f_L), que corresponde aos custos de instalação, e o fator de transferência de região (f_T), que engloba os custos de logística (Eq.10).

$$I_{ISBL} = f_L * f_T * \sum_i \frac{I_i}{I_{Bi}} * C_{CE,i} \qquad \text{Eq. 10}$$

Onde:

I_i, I_{Bi} – índice de custo do ano atual e índice de custo do ano base, respectivamente, referentes ao equipamento *i*;

$C_{CE,i}$ – custo de compra do equipamento *i*.

A partir das Eq. 9 e Eq.10 chega-se à Eq. 11 de custo do capital total investido.

$$C_{CTI} = 2{,}34 * f_L * f_T * \sum_i \frac{I_i}{I_{Bi}} * C_{CE,i} \qquad \text{Eq. 11}$$

[1] Do inglês Free on Board, o que significa que o custo exclui qualquer taxa de imposto e desconsidera o custo de envio ou transferência do equipamento para o local da planta.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Análise cinética da transesterificação

Para a realização da análise cinética da reação de transesterificação do óleo de soja em etanol supercrítico utilizou-se os dados experimentais obtidos por FALCÃO (2011) e apresentados na Tabela 9. Em seu trabalho, foram utilizadas as seguintes condições operacionais:

- Temperatura reacional de 281,63°C;
- Pressão operacional de 82,7 bar;
- Uma razão molar etanol:óleo de 40:1;
- Reator Batelada.

Tabela 9 - Dados experimentais da conversão do óleo de soja em biodiesel.

Tempo (min)	Conversão
0	0
10	0,2665
20	0,4302
30	0,5296
40	0,6156
50	0,5948

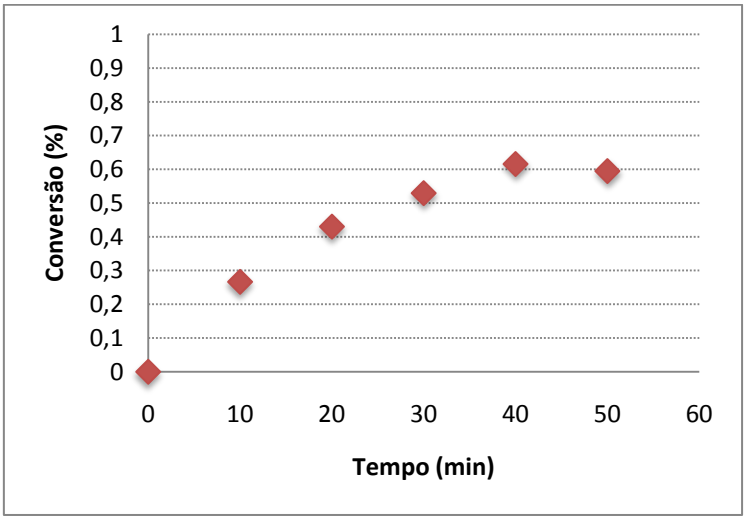


Figura 10 - Conversão do óleo de soja versus o tempo de reação.

Realizando uma análise inicial dos dados, um decréscimo na conversão ao fim do experimento chama a atenção. Esse fato explicita o caráter reversível da reação de transesterificação. Em valores próximos aos limites de conversão, observa-se uma pequena flutuação nas concentrações no reator, fruto da diferença entre as velocidades de formação e decomposição do biodiesel. Esse fato tende a ocorrer até que o equilíbrio seja alcançado.

Para a realização da análise cinética, foram consideradas tanto a dependência da concentração do óleo de soja quanto da ordem da reação, conforme mostra na Eq. 12 obtida anteriormente.

$$X_{TG}(k,n) = 1 - [\frac{1}{1+(n-1)*k*t*[TG]_0^{n-1}}]^{\frac{1}{n-1}} \qquad \text{Eq. 12}$$

A determinação desses parâmetros foi feita a partir do uso da ferramenta de otimização *Minimize* do *software MathCad*. Nela, buscou-se obter os valores ótimos de k e n a partir da minimização de uma função objetivo (no caso, a diferença quadrática entre os dados experimentais e os calculados a partir do modelo proposto). Como mecanismo de cálculo realizou-se uma estimativa para tais parâmetros e, com os valores obtidos da minimização, realizou-se uma próxima iteração. Esse mecanismo foi repetido até que não se houvessem mais alterações em seus valores.

Uma vez que a função *Minimize* pode ser calculada por dois diferentes métodos matemáticos de otimização, a avaliação do melhor resultado deve ser realizada a partir da análise do valor do desvio quadrático médio entre os dados experimentais e os do modelo sugerido. Os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 10.

Tabela 10- Resultados da estimação de parâmetros do modelo empírico proposto para a velocidade de reação na transesterificação do óleo de soja.

Método Matemático	**Ordem da reação *n***	***k* [(mol.m³)$^{(1-n)}$.min^{-1}]**	**DQM**
Quasi-Newton	2,3286	2,1998 x 10^{-5}	8,6881. 10^{-4}
Gradiente Conjugado	2,3286	2,1998 x 10^{-5}	8,6881. 10^{-4}

Como pode ser visto na tabela, trabalhando-se com os dados experimentais, ambos os métodos Quasi-Newton e Gradiente Conjugado alcançaram o mesmo resultado. Desta forma, conclui-se que os valores ótimos para a velocidade específica da reação (*k*) e a ordem da reação (*n*) são, respectivamente, 2,1998 x 10^{-5} e 2,3286.

De posse desses dados, foi possível traçar o perfil da concentração dos reagentes e dos produtos durante todo o tempo de reação. O resultado pode ser visualizado nos gráficos a seguir (Figuras 12 e 13).

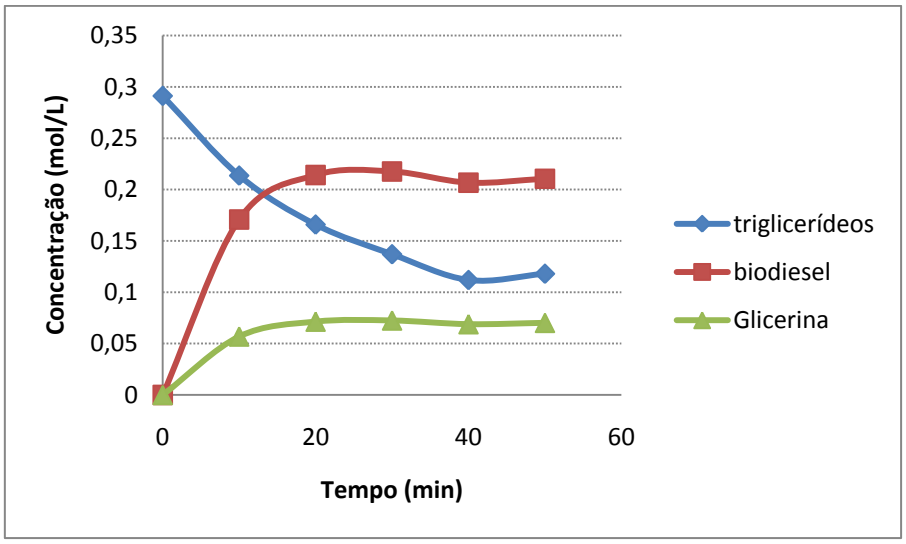


Figura 11 - Perfil dos dados experimentais de concentração da mistura no interior do reator pelo tempo de reação.

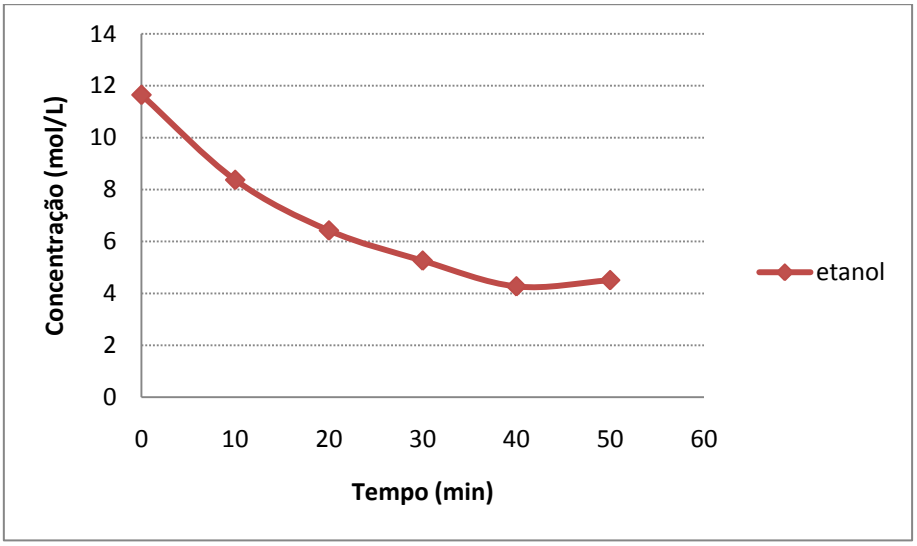


Figura 12 - Perfil dos dados experimentais de concentração do etanol no interior do reator pelo tempo de reação

Como esperado, à medida que os triglicerídeos e o etanol são consumidos observa-se a formação do glicerol e do biodiesel, tendo este último uma concentração mais elevada e uma curva mais acentuada devido à estequiometria da reação. Além disso, ao fim do processo observa-se ainda a grande concentração do etanol em comparação aos demais constituintes da mistura.

Com o intuito de confrontar a consideração realizada por muitos pesquisadores de uma cinética de 1ª ordem para a reação de transesterificação em relação ao óleo de soja, foi realizada uma segunda análise cinética, sendo desta vez considerando a reação como sendo de 1ª ordem em um reator batelada, conforme a Eq.13.

$$X_{1o}(t, k_{1o}) = 1 - \ exp^{(-k_{1o}*t)} \qquad \text{Eq.13}$$

Utilizou-se o mesmo método para a determinação da velocidade específica deste modelo. Um valor para *k* de 0,0236 s^{-1} foi encontrado, enquanto que o desvio quadrático médio entre as concentrações molares de óleo calculada e experimental foi igual a $5{,}3942.10^{-3}$.

Uma simples análise dos valores obtidos para os desvios quadráticos médios nos permite afirmar que o modelo a dois parâmetros é mais acurado que a típica consideração de reação de 1ª ordem, uma vez que seus valores diferem em mais de uma ordem de grandeza. No entanto, para se ter uma melhor visualização do resultado, plotou-se as curvas dos dois modelos propostos e os dados experimentais (Figura 14).

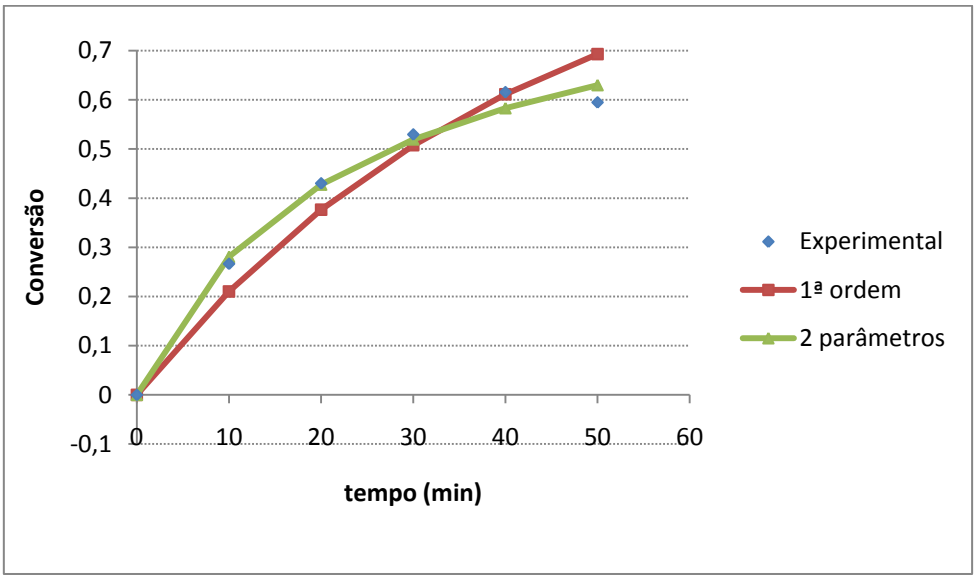


Figura 13 - Modelos cinéticos de conversão.

De acordo com a Figura 14, o modelo empírico proposto considerando os dois parâmetros (*k*,*n*) representa com boa fidelidade os dados experimentais obtidos por FALCÃO (2011). Por outro lado, nota-se uma grande diferença entre os valores experimentais e calculados quando se considera o modelo de primeira ordem.

Sendo assim, para reproduzir com maior fidelidade o comportamento da reação de transesterificação do óleo de soja, é imprescindível que a real ordem da reação seja levada em consideração. Do contrário, os erros relacionados influenciarão as etapas de dimensionamento e simulação do reator, levando a resultados não confiáveis.

4.2 – Simulação do processo

O procedimento em um ambiente de simulação de processo consiste na definição dos componentes, dos modelos termodinâmicos mais adequados, dos equipamentos necessários e suas condições de operação e na especificação da capacidade total da planta. Assim, os balanços de energia e massa foram obtidos para cada operação unitária, bem como as propriedades de cada corrente e as dimensões dos equipamentos estudados. Neste estudo, não foi considerada a perda de carga dos equipamentos e tubulações, com exceção do dimensionamento do reator tubular, onde a perda de carga deste foi considerada nos cálculos.

4.2.1 – Definição dos componentes e modelos termodinâmicos

Quatro componentes foram utilizados nessa simulação: óleo de soja, etanol, biodiesel e glicerol. O etanol e o glicerol já pertenciam ao banco de dados do simulador. Já o óleo de soja e o biodiesel foram definidos como pseudocomponentes, através da ferramenta *Hypo Manager*. O óleo de soja criado no simulador é um componente hipotético que representa os triglicerídeos contidos no óleo (trioleína, trilinoleína, tripalmitina, trilinolenina e trisestearina). O biodiesel é outro componente criado que representa os ésteres formados a partir dos respectivos triglicerídeos do óleo de soja.

Devido à presença de operações unitárias conduzidas em condições supercríticas, altas pressões e temperaturas, foi proposto que o comportamento termodinâmico fosse correlacionado utilizando-se a equação de estado PRSV, que, de acordo com FALCÃO (2011), mostrou bom desempenho em representar dados experimentais de sistemas contendo etanol e compostos levemente polares em condições supercríticas. Uma vez que o simulador não contém os parâmetros de interação binária na equação do PRSV para a mistura etanol+óleo de soja, os mesmos

foram estimados e testados de modo a obter uma alta fração vaporizada da mistura reacional na corrente de entrada do reator. Utilizou-se então o valor de 1,3 como parâmetro binário e obteve-se uma fração vaporizada de 97,49% à montante do reator. Por outro lado, foi proposto o modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC para as operações realizadas a baixa pressão, devido à presença de compostos polares, como o glicerol e o etanol. Os parâmetros de interação binária do UNIQUAC foram obtidos a partir do método UNIFAC-VLE presente no próprio simulador. Abaixo, na Tabela 11, podem ser observados os valores dos parâmetros de interação binária para o modelo UNIQUAC.

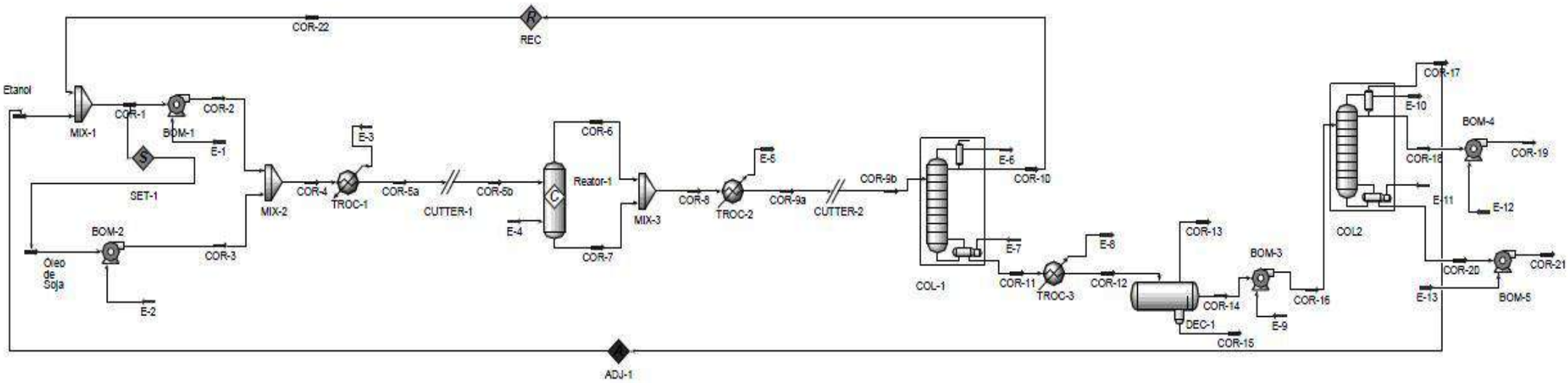
Tabela 11 - Matriz dos parâmetros de interação binária (Aij) para o modelo UNIQUAC. Método UNIQUAC-VLE.

	Glicerol	**Etanol**	**Biodiesel**	**Óleo de Soja**
Glicerol	-	-67,129	239,448	239,448
Etanol	162,074	-	-105,494	-105,494
Biodiesel	290,695	480,807	-	48,890
Óleo de Soja	290,695	480,807	-46,956	-

De acordo com SOUZA (2010), a capacidade anual da planta de produção de biodiesel foi fundamentada nos valores de capacidade nominal instalada em território nacional reportados pela ANP, e nos valores utilizados na literatura. Portanto, admitiu-se a capacidade de produção de aproximadamente 8.500 toneladas de biodiesel por ano.

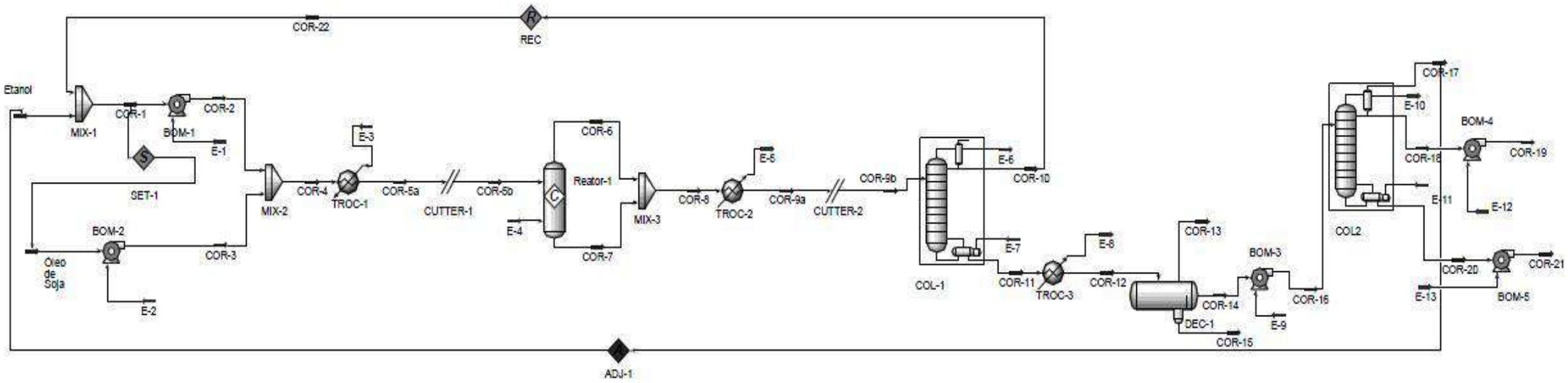
4.3 – Descrição do fluxograma do processo

O fluxograma da etanólise supercrítica do óleo de soja proposto neste trabalho é composto somente pelos principais equipamentos do processo, como: bombas; trocadores de calor auxiliares; um reator de conversão para conduzir a álcoolise supercrítica; uma coluna de destilação para retirar o excesso de etanol da corrente à jusante do reator; um decantador para separar o glicerol da corrente de produtos; e ainda uma outra coluna de destilação para realizar a etapa de purificação do biodiesel. Os *cutters* são artifícios implementados no *software* para recalcular os valores das propriedades das correntes ao trocar o modelo termodinâmico especificado. O fluxograma e as condições operacionais das correntes estão descritos na próxima página (Figura 14).



Corrente	Etanol	Óleo de Soja	COR -1	COR - 2	COR -3	COR -4	COR -5a	COR -5b	COR -6	COR-7	COR - 8	COR -9a
Temperatura (°C)	25,0	25,0	75,4	79,6	32,6	70,9	281,6	281,6	281,6	281,6	281,6	40,0
Pressão (kPa)	100	100	100	8270	8270	8270	8270	8270	8270	8270	8270	100
Fração Molar												
Óleo de Soja	0,0000	1,0000	0,0001	0,0001	1,0000	0,0245	0,0245	0,0245	0,0000	0,8703	0,0094	0,0094
Etanol	1,0000	0,0000	0,9999	0,9999	0,0000	0,9755	0,9755	0,9755	0,9400	0,0356	0,9304	0,9304
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0449	0,0754	0,0452	0,0452
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0150	0,0187	0,0151	0,0151
Vazão Mássica (kg/h)	182,30	1824,79	3866,10	3866,10	1824,79	5690,89	5690,89	5690,89	4961,55	729,33	5690,89	5690,89
Fração Vaporizada	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,850	0,975	1,000	0,000	0,989	0,915
Densidade (kg/m³)	787,61	893,92	738,50	750,84	889,00	777,30	124,18	197,01	258,64	724,74	281,88	2,87

Figura 14 - Processo de produção de biodiesel de soja via etanólise supercrítica.



Corrente	COR-9b	COR -10	COR -11	COR -12	COR -13	COR -14	COR -15	COR -16	COR -17	COR -18	COR - 19	COR -20	COR -21	COR -22
Temperatura (°C)	40,0	77,8	276,2	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	293,2	293,2	293,3	320,80	320,80	77,84
Pressão (kPa)	100	100	100	100	100	100	100	100	42	42	42	42,00	100,00	100,00
Fração Molar														
Óleo de Soja	0,0094	0,0001	0,1340	0,1340	0,8048	0,1638	0,0000	0,1638	0,0017	0,0024	0,0024	0,595	0,595	0,000
Etanol	0,9304	0,9999	0,0013	0,0013	0,1804	0,0015	0,0005	0,0015	0,0222	0,0002	0,0002	0,000	0,000	1,000
Biodiesel	0,0452	0,0000	0,6484	0,6484	0,0036	0,7925	0,0000	0,7925	0,5843	0,9700	0,9700	0,405	0,405	0,000
Glicerol	0,0151	0,0000	0,2162	0,2162	0,0111	0,0422	0,9995	0,0422	0,3918	0,0274	0,0274	0,000	0,000	0,000
Vazão Mássica (kg/h)	5690,89	3683,40	2007,49	2007,49	0,00	1907,27	100,22	1907,27	65,21	984,72	984,72	857,34	857,34	3683,80
Fração Vaporizada	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Densidade (kg/m³)	784,18	735,94	741,83	909,62	27,35	896,45	1262,74	896,45	1,94	656,67	656,70	687,78	687,78	735,96

Figura 15 - Processo de produção de biodiesel de soja via etanólise supercrítica (cont.).

4.3.1 – Etanólise

Para descrever o processo de transesterificação do óleo de soja no simulador, fez-se uso de um reator do tipo conversão operado a 281,63°C e 82,7 bar. As vazões de entrada de etanol e óleo de soja foram ajustadas de modo que a corrente de alimentação do reator possuísse uma razão molar de etanol para óleo de 40:1.

A alimentação do etanol puro (Etanol) é misturada à corrente proveniente do reciclo do etanol da coluna de destilação (COR-22) e bombeada a 82,7 bar até um misturador, onde será realizada a sua mistura com a corrente de óleo de soja refinado (Óleo de soja), previamente pressurizada aos mesmos 82,7 bar (COR-3). Em seguida, a mistura segue para um trocador de calor (TROC-1), onde será aquecida até a temperatura do processo (281,63ºC). Antes da entrada no reator de conversão, realiza-se a troca do modelo termodinâmico, para que a reação seja simulada de acordo com o modelo PRSV. Uma conversão de 61,56% em óleo de soja foi especificada no reator, onde ocorrerá a reação de transesterificação do óleo de soja via etanólise em condições supercríticas.

Com os estudos sobre a cinética de alcoólise supercrítica, é possível constatar que as conversões do óleo não podem ser 100%, uma vez que a reação reversível nesse processo passa a se pronunciar a elevadas conversões (STAMENKOVIC *et al.*, 2008). Além disso, em temperaturas elevadas há o surgimento de reações paralelas indesejadas, o que acarreta na redução de rendimento do biodiesel.

Ao término desta etapa, a corrente de produtos (COR-8) passa pelo trocador de calor (TROC-2), onde será resfriada e despressurizada, a fim de seguir para a etapa de recuperação do etanol utilizado em excesso.

As condições operacionais do reator estão mostradas na Tabela 12.

Tabela 12 - Condições operacionais do reator de etanólise supercrítica (REATOR-1).

Tipo de reator	Conversão
Razão molar	40:1
Temperatura (ºC)	281,63
Pressão (kPa)	8270
Conversão (%)	61,56

4.3.2 – Recuperação de etanol

Como dito anteriormente, o processo de etanólise supercrítica necessita de uma razão molar etanol-óleo muito acima das condições estequiométricas (40:1). Desta forma, para que se possa fornecer um maior grau de pureza aos produtos obtidos e evitar um desperdício de matéria-prima, após a etapa de reação o excesso de etanol deve ser recuperado e reciclado para o começo do processo. Esta operação é realizada através da coluna de destilação COL-1, na qual o etanol é o produto de topo e é obtido com uma pureza de quase 100% (COR-10). A coluna COL-1 foi especificada com três estágios teóricos e opera com uma razão de refluxo molar de 1,5, o que permite uma recuperação de 99,99% do etanol. A coluna é operada a pressão atmosférica e com um condensador total. A pressão e temperatura do condensador e do refervedor foram, respectivamente, 77,84°C e 100 kPa e 276,20°C e 100 kPa. As condições operacionais desta operação unitária estão sumarizadas na Tabela 13.

Razão de Refluxo	1,5
Número de estágios de equilíbrio	3
Temperatura do Condensador/Refervedor(ºC)	77,84/276,20°C
Pressão Condensador/Refervedor (kPa)	100
Recuperação de etanol(%)	99,99
Pureza do etanol(%)	99,85
Vazão de destilado (kg/h)	3669

Tabela 13 - Condições operacionais da coluna de destilação para a recuperação do etanol.

Com o intuito de melhor visualizar o avanço da separação do etanol dos demais componentes da mistura, foi traçado um gráfico contendo a fração molar de cada estágio da coluna de destilação *versus* o respectivo estágio (Figura 16). No gráfico, o estágio zero representa o condensador, enquanto que o estágio 4 representa o refervedor. A entrada da carga ocorre no estágio número 2.

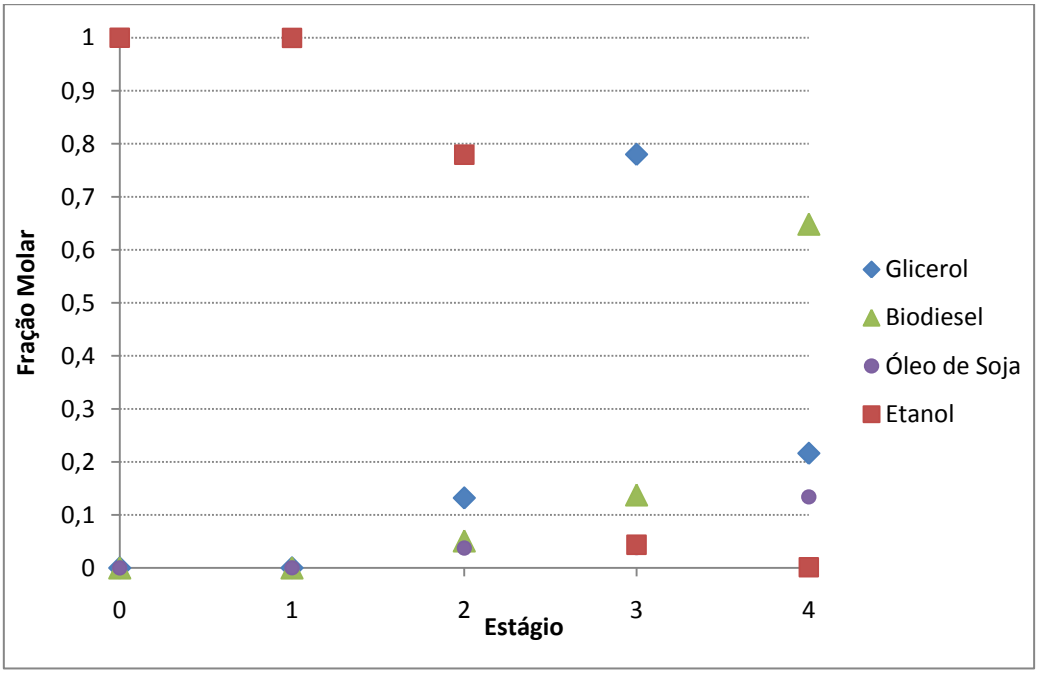


Figura 16 - Fração molar versus estágio da coluna, numerados do topo para o fundo (COL-1).

4.3.3 – Purificação do biodiesel

A corrente de fundo da coluna de destilação COL-1 (COR-11), rica em biodiesel e glicerol, deve passar por etapas de separação, a fim de se obter produtos purificados e dentro das especificações necessárias para a sua comercialização.

Esta corrente possui uma natureza bifásica devido à diferença de polaridade entre o biodiesel e o glicerol. Para diminuir a solubilidade dos componentes na outra fase, a mistura passa por outro trocador (TROC-3). Em seguida, a separação de fases é obtida através do uso do decantador DEC-1, que é constituído de 3 correntes de saída: A COR-13 é uma corrente de venteio, por onde os possíveis gases presentes na linha podem escapar, evitando uma pressurização do sistema; a COR-15, rica em glicerol (composição mássica próxima de 99,97%), que é retirado do processo; e a COR-14, que contém o biodiesel produzido (cerca de 80% em massa), o óleo de soja não reagido e traços de glicerol e etanol.

Vale ressaltar que o alto grau de pureza obtido na produção do glicerol dispensa a necessidade de outras etapas de purificação, além de possibilitar e permitir uma utilização nobre, como por exemplo, em fármacos, o que aumenta o seu valor de mercado.

O biodiesel então é finalmente obtido puro após a segunda coluna de destilação utilizada, a COL-2. O produto final alcançado apresenta uma pureza de 98,47% em massa de biodiesel, 0,84% em massa de glicerol, 0,69% de óleo de soja e alguns traços de etanol.

Uma vez que tanto o biodiesel quanto o óleo de soja apresentam pontos de ebulição elevados (354,8 e 456,9 °C, respectivamente), uma destilação a pressão atmosférica se torna difícil, pois esses compostos se degradariam antes de alcançarem a fase vapor. Sendo assim, foi necessária a redução da pressão no interior da coluna, de forma a reduzir as temperaturas de ebulição dos compostos.

Para que essa redução fosse feita, fez-se uso de um condensador parcial associado a uma bomba de vácuo. Desta forma, vapor no topo da coluna foi retirado (COR-17) contendo basicamente etanol e glicerol residuais, além de uma pequena parte de biodiesel. A saída dos gases resulta na diminuição da pressão no interior da coluna. Além disso, a coluna COL-2 foi especificada para operar com setenta estágios teóricos e uma razão de refluxo molar igual a 9, o que permite a recuperação do biodiesel na corrente COR-18. A corrente de fundo, COR-20 contém o óleo de soja não reagido e um pouco do biodiesel que não foi separado. A temperatura e a pressão no condensador e no refervedor são respectivamente 293,2°C e 42 kPa e 320,8°C e 42 kPa.

As condições operacionais desta operação unitária são mostradas na Tabela 14.

Tabela 14 - Condições operacionais da coluna de destilação para a purificação do biodiesel.

Razão de Refluxo	9
Número de estágios de equilíbrio	70
Temperatura do Condensador/Refervedor(°C)	293,2/320,8°C
Pressão Condensador/Refervedor (kPa)	42
Recuperação de biodiesel (%)	81,16
Pureza do biodiesel (%)	98,47
Vazão de destilado (kg/h)	984,72

Para o melhor entendimento do processo de separação, foi traçado o gráfico fração molar *versus* estágio da coluna. O estágio 0 se refere ao condensador, enquanto o estágio 71, ao refervedor. A alimentação desta carga foi feita na parte inferior da coluna, no estágio 69. (Figura 17).

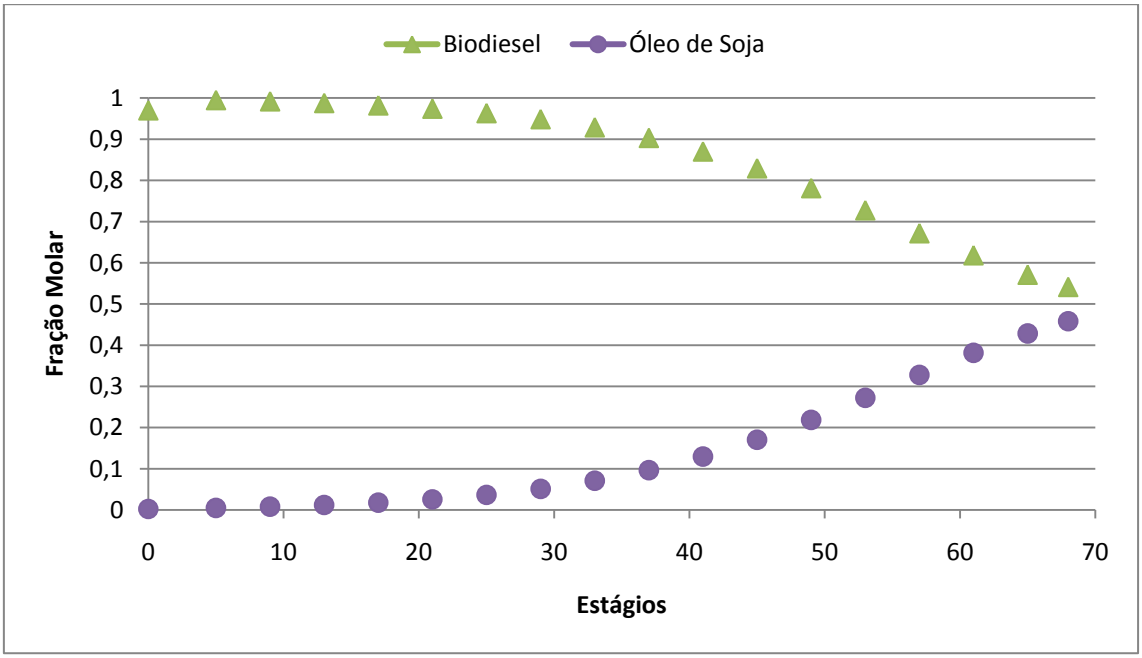


Figura 17 - Fração molar versus estágio da coluna, numerados do topo para o fundo (COL-2).

4.4 – Dimensionamento dos equipamentos

Os principais equipamentos do processo foram dimensionados pelo próprio *Aspen HYSYS* e os cálculos foram fundamentados nos princípios apresentados em SEIDER at al. (2003).

4.4.1 – Reator tubular

O cálculo da dimensão do reator foi realizado a partir das equações para dimensionamento de reatores com auxílio do *MathCad*, uma vez que optou-se por simular um reator do tipo conversão no *Aspen HYSYS* e a partir desse software não é possível o dimensionamento deste tipo de reator.

Para realizar a etanólise supercrítica do óleo se soja, testou-se um reator tubular, ou PFR (*Plug-Flow Reactor*), que consiste em um tubo vazio por onde passa a mistura reacional. Os reagentes são continuamente consumidos à medida que avançam no reator ao longo de seu comprimento. O PFR possui manutenção relativamente fácil e produz a conversão mais alta por volume de reator dentre os reatores com escoamento. No entanto, é difícil de controlar a temperatura no seu interior, podendo ocorrer pontos

quentes quando a reação é exotérmica. De fato, artigos recentes sobre alcoólise supercrítica propõem o reator tubular como o reator ideal (KASTEREN e NISWORO, 2006). Vale considerar também que este tipo de reator é o mais ideal quando empregado para conduzir reações de conversão não muito alta, como é o caso da reação de transesterificação do óleo de soja em condições supercríticas, realizada por FALCÃO (2011).

O modelo empírico para a velocidade de reação ajustado a partir dos dados experimentais de conversão do óleo de soja é mostrado pela Eq. 14.

$$-r_{óleo} = k * [TG]^n \qquad \text{Eq.14}$$

Considerando que r é a velocidade de reação de triglicerídeos (mol.m^{-3}.min^{-1}) e que a unidade da concentração de triglicerídeos é mol.m^{-3}, se n = 2,33, a unidade de k será:

k – (mol.m^{-3})$^{-1,3}$. min^{-1}.

De acordo com FOGLER (2005), a equação de projeto do reator PFR é dada pela Eq.15.

$$F_{TG|entrada} * \frac{dX_{TG}}{dV} = -r_{óleo} \qquad \text{Eq. 15}$$

Onde:

$F_{TG|entrada}$ – vazão molar de triglicerídeos na entrada do reator (mol.min^{-1}).

A integração desta equação resulta na fórmula para o cálculo do volume do reator em m^3 (Eq.16).

$$V = F_{TG|entrada} * \int_0^{X_{TG}} \frac{1}{k * C_{TG|entrada}^n * (1 - X_{TG})^n} dX \qquad \text{Eq.16}$$

Considerando k = 2,1998 x 10^{-5} e n = 2,33, a Tabela 13 ilustra os valores obtidos do dimensionamento do reator.

Tabela 13 - Dados do dimensionamento do reator PFR.

Vazão volumétrica total (m^3/min)	0,479
Concentração de triglicerídeos (mol/m^3)	72,81
Conversão em triglicerídeos (%)	61,56
Volume do reator (m^3)	141,035

O dimensionamento da tubulação do reator foi realizado com base na perda de carga. De acordo com as características da corrente de alimentação do reator e considerando uma perda de carga máxima de 5 bar, o diâmetro interno da seção transversal foi calculado como sendo de 35 in (polegadas), aproximadamente.

Os cálculos referentes ao dimensionamento do reator estão incluídos no Anexo II deste projeto.

4.4.2 – Trocadores de calor

O dimensionamento dos trocadores de calor e das bombas foi realizado a partir do cálculo da energia necessária, da simulação computacional, da utilização de regras heurísticas e conhecimento prático de engenharia de processos para o cálculo dos demais parâmetros.

No caso dos trocadores de calor, uma vez que o simulador não faz alusão ao tipo de trocador utilizado, de acordo com o perfil das correntes do processo optou-se pelo uso de unidades do tipo casco-tubo com 2 passes nos tubos e 1 no casco. Devido a sua maior viscosidade e com o intuito de facilitar a manutenção e limpeza dos trocadores, foi admitida a passagem das correntes do processo nos tubos, enquanto a água de resfriamento, ou vapor de aquecimento, fluía pelo casco.

O processo é composto por sete trocadores de calor, incluindo os dois condensadores e refervedores das colunas de destilação. A escolha dos coeficientes globais de troca térmica de cada equipamento foi feita de acordo com os valores médios tabelados, obtidos de SEIDER *et al.* (2003).

As Tabelas 14 e 15 apresentam os dados operacionais relacionados ao dimensionamento de cada trocador do processo.

Tabela 14 - Dados do dimensionamento dos trocadores de calor.

Parâmetros	TROC-1	TROC-2	TROC-3
Calor trocado (MJ/h)	5433	1806	1098
Coef. global de troca térmica (kJ/m^3.h.ºC)	1022,09	1022,09	2044,19
Área de troca térmica (m^2)	78,39	24,02	6,96
Qualidade da utilidade	Vapor d'água	Água resfriada	Água resfriada
Condições da utilidade	291,3°C – 7122kPa	25°C – 100kPa	25°C – 100kPa
Vazão da utilidade (ton/h)	3,72	72,24	41,21

Tabela 15 - Dados dos utilitários térmicos das colunas de destilação

Parâmetros	Condensador-1	Refervedor-1	Condensador-2	Refervedor-2
Calor trocado (MJ/h)	7690	9206	2466	3591
Coef. global de troca térmica (kJ/m².h.ºC)	715,47	1022,09	715,47	1022,09
Área de troca térmica (m^2)	215,9	267,36	12,54	331,8
Qualidade da utilidade	Água resfriada	Vapor d'água	Água resfriada	Vapor d'água
Condições da utilidade	25°C – 100kPa	286°C – 7617 kPa	25°C – 100kPa	331°C - 12991kPa
Vazão da utilidade (ton/h)	306,19	6,13	98,20	3,17

Haja vista que incrustações formadas, e também a formação de vapor, nos cascos dos trocadores de calor responsáveis pelo resfriamento das correntes do processo, poderiam resultar em danos à linha de processo, optou-se por uma diferença máxima de temperatura de 6°C na água de resfriamento. Em contrapartida, essa baixa diferença resultou em uma grande quantidade de utilidades necessárias para executar o resfriamento.

Vale também ressaltar que o valor obtido para o uso de utilidades foi baseado na energia total necessária em cada etapa de aquecimento ou resfriamento, sem ter sido considerado nenhum tipo de integração energética entre as correntes do processo. Caso tivessem sido consideradas as hipóteses de uma integração entre as correntes do refervedor e as de entrada do processo para um pré-aquecimento da mistura etanol-óleo

de soja, a demanda energética no primeiro trocador seria reduzida, resultando em uma menor quantidade de vapor necessária e, consequentemente, em menor custo.

4.4.3 – Bombas

Assim como no caso dos trocadores, o simulador não diferencia o tipo de bomba que deve ser utilizado. No entanto, algumas considerações importantes podem ser feitas apenas observando qual a função que cada uma das bombas deve executar no processo.

Ao total, cinco bombas foram utilizadas no processo. As duas primeiras bombas do processo (BOM-1 e BOM-2) são responsáveis por pressurizar as correntes contendo etanol (COR-1) e óleo de soja (Óleo de soja) até a pressão de operação no reator, que é igual a 82,70 bar. Visto o alto valor necessário a ser alcançado, o uso de uma bomba centrífuga simples não é adequado. Desta forma, devem-se utilizar bombas multi-estágio ou bombas de deslocamento positivo para executar essa operação.

As bombas multi-estágios são constituídas de vários rotores seguidos em diferentes estágios, onde cada rotor fornece uma certa quantidade de energia ao fluido, que será então somada, pressurizando o líquido. Já as bombas de deslocamento positivo são responsáveis por fornecer uma determinada vazão volumétrica, independente do *head* necessário. Sua eficiência é maior que a das bombas centrífugas, uma vez que o atrito é menor. Além disso, não costuma enfrentar problemas de cavitação.

Entre a coluna de separação do etanol (COL-1) e o trocador (TROC-3) não é necessário o uso de uma bomba. O escoamento do fluido de um equipamento para o outro se dá pela diferença de altura existente entre eles, ainda que a perda de carga seja considerada nula.

Da mesma forma, deve-se considerar a existência da bomba antes da segunda coluna de destilação (BOM-3). Apesar de não existir uma diferença de pressão entre a sua corrente de entrada e saída no simulador, ela foi representada para se considerar o custo da pressurização necessária para enviar a corrente 16 para dentro da coluna, que certamente estaria em um nível de altura mais alto que a linha de tubulação da COR-16. Para efeito de cálculo, considerou-se essa altura como sendo 2,5 m.

Por fim, as bombas colocadas após a separação final dos produtos (BOM-4 e BOM-5) são responsáveis por pressurizar novamente as correntes 19 e 21 a pressão atmosférica e levá-las para os respectivos vasos de armazenamento.

Os dados retirados da simulação e utilizados no dimensionamento das bombas estão mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Dados do dimensionamento das bombas do processo.

Parâmetros	BOM-1	BOM-2	BOM-3	BOM-4	BOM-5
Tipo	Desloc. positivo	Desloc. positivo	Centrífuga	Centrífuga	Centrífuga
Fluxo volumétrico (gpm)	21,38	8,93	9,45	4,93	4,21
Head (ft)	3701	3058	8,20	29,55	28,21
Potência (HP)	21,24	8,28	0,01	0,04	0,03

4.4.4 – Decantador e colunas de destilação

O decantador foi dimensionado para uma operação contínua com tempo de residência igual a 1 hora. Além disso, considerou-se o equipamento como sendo um vaso vertical, com razão entre a sua altura e o seu diâmetro igual a 3. Para efeito de cálculo, uma margem de segurança de 10% foi considerada, como sugerido em SEIDER *et al.* (2003).

Por outro lado, as colunas de destilação foram dimensionadas a partir das correlações presentes em SEIDER *et al.* (2003). As colunas foram consideradas como sendo de pratos do tipo perfurado, com uma eficiência teórica de 100%. Para o cálculo das alturas, considerou-se apenas a distância entre os pratos (0,55m), sendo a distância entre os pratos extremos e o topo/fundo da coluna desconsiderada. (Tabela 16).

Tabela 16 - Dados do dimensionamento do decantador e das colunas de destilação.

Parâmetros	DEC-1	COL-1	COL-2
Diâmetro interno (m)	1,20	1,35	1,10
Altura (m)	3,60	1,65	38,5
Pratos teóricos	-	3	70

É importante ressaltar que esse dimensionamento não englobou a análise hidrodinâmica no interior das colunas de destilação e que o resultado alcançado visou apenas uma estimativa geral do tamanho esperado para tal planta.

4.4.5 – Outras utilidades e considerações

Em uma planta química, além dos equipamentos principais responsáveis pela produção, diversas outras estruturas auxiliares são necessárias ao processo, mas que não foram consideradas no fluxograma. Entretanto, apesar de no presente trabalho não terem sido feitas suas análises e dimensionamentos, é relevante que se tenha conhecimento de suas importâncias. Como exemplo, pode-se citar as seguintes instalações:

- **Tanques de armazenamento para fornecimento de matérias-primas e bombas**

Para que se possa manter um funcionamento contínuo da planta química, antes das primeiras correntes do fluxograma devem existir tanques de armazenamento tanto para o etanol quanto para o óleo de soja. Além de garantir o suprimento de insumo, a presença desses tanques é importante do ponto de vista de controle, para evitar distúrbios nas correntes de alimentação do processo. O dimensionamento é função da vazão necessária na linha de produção. Desta forma, de um modo bem rudimentar, pode-se supor as dimensões desse tanque baseado na planta proposta, de acordo com a vazão expressa no simulador.

Para esse dimensionamento, considerou-se que os tanques teriam a capacidade máxima igual a 2 horas de alimentação. Além disso, considerou-se uma razão entre a altura e o diâmetro do vaso igual a 3. Por fim, para que esse líquido possa fluir dos tanques de armazenagem para a linha do processo, também devem existir bombas centrífugas acopladas. Os resultados estão mostrados na Tabela 17.

Tabela 17- Dimensionamento dos tanques de armazenagem dos insumos da reação.

	Vazão (m^3/h)	Diâmetro (m)	Altura(m)
Etanol	0,2288	0,7588	2,28
Óleo de soja	2,027	1,57	4,71

- **Vaso de armazenamento para o biodiesel produzido, óleo de soja refluxado e bombas**

Ao fim do processo de separação, o biodiesel produzido deve ser estocado em um tanque, até que o seu destino seja determinado. Este tanque deve ter capacidade de

receber e armazenar o combustível sem permitir que o mesmo sofra alterações na sua composição.

De forma semelhante, foi considerada a necessidade de um tanque-pulmão para a corrente de refluxo do óleo de soja, ao fim do processo. A sua presença é importante para armazenagem do óleo em caso de partida ou parada da planta e do ponto de vista de controle, para evitar distúrbios no processo durante a sua adição. Mais uma vez, bombas centrífugas são necessárias para encaminhar os líquidos de saída do tanque até o seu destino final.

As estimativas desses tanques foram feitas de forma semelhante aos anteriores e os resultados podem ser vistos na Tabela 18.

Tabela 18 - Dimensionamento dos tanques de armazenamento de biodiesel produzido e óleo de soja refluxado.

	Vazão (m^3/h)	Diâmetro (m)	Altura(m)
Biodiesel	1,107	0,89	2,67
Óleo de Soja	0,9441	1,06	3,19

- **Tambor de refluxo da segunda coluna de destilação (COL-2) e bombas**

Após a saída da corrente de produção do biodiesel da coluna (COR-18), ela passa por um condensador e segue para um tambor de refluxo, de onde será bombeada simultaneamente para dois locais distintos: uma parte segue para o vaso de armazenamento de biodiesel, enquanto que a outra é refluxada de volta à coluna de destilação. Além dessa função, o tambor de refluxo é importante para evitar a cavitação da bomba.

Para executar a distribuição desse biodiesel necessita-se de uma nova bomba. Vale lembrar que a coluna COL-2 opera a vácuo, ou seja, a corrente de saída se encontra a uma pressão mais baixa do que a pressão do vaso de armazenagem, que está à pressão atmosférica.

A pressão necessária para levar a corrente de refluxo de volta à coluna de destilação é superior àquela necessária para levar a produção do biodiesel para o tanque de armazenamento. No entanto, opta-se pelo uso de uma mesma bomba para as duas funções, de modo a evitar gastos e espaço físico da planta com uma segunda bomba específica para uma dessas funções. A pressão em excesso cedida ao biodiesel que vai ser armazenado é reduzida com o auxílio de uma válvula.

Para evitar que a corrente de refluxo aja como um distúrbio na coluna de destilação, é importante o uso de uma válvula de controle, que atuará controlando a vazão de entrada do refluxo.

Sendo assim, é possível observar que o funcionamento dessa coluna é muito mais complexo do que foi mostrado anteriormente. A Figura 18 ilustra as utilidades necessárias na seção de absorção da coluna de purificação de biodiesel, conforme comentado no parágrafo acima.

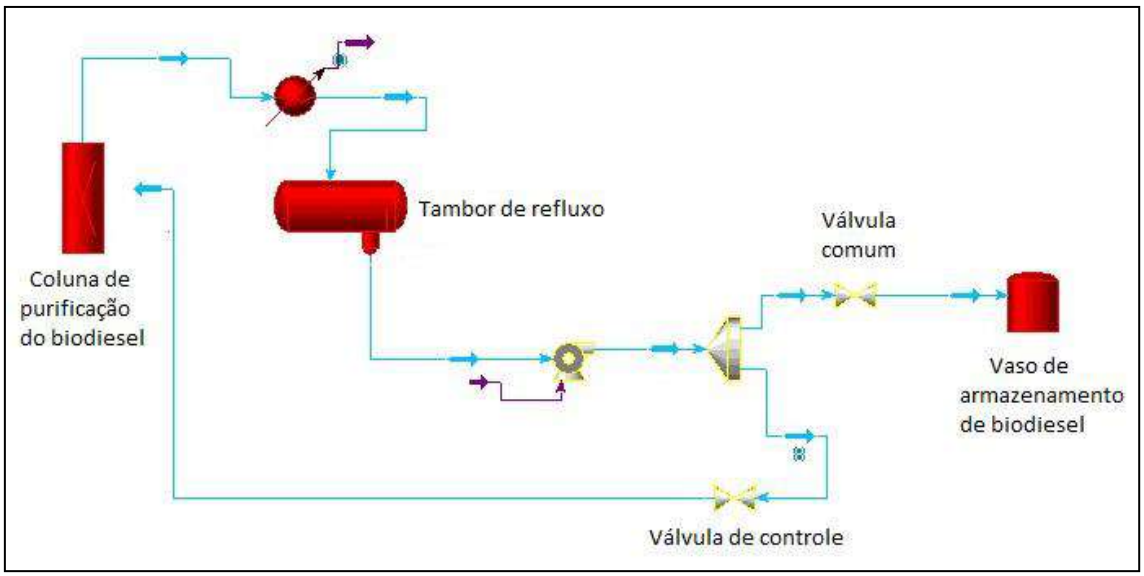


Figura 18 – Utilidades necessárias na seção de absorção da coluna de purificação do biodiesel.

4.5 – Estimativa de custos do processo

4.5.1 – Custo dos equipamentos do processo

De modo geral, o custo dos principais equipamentos do processo de produção de biodiesel de soja via etanólise supercrítica foi calculado com base em equações simplificadas que consideram o tipo específico de equipamento, o tipo de material de construção utilizado, dentre outros fatores operacionais. Estas equações estão apresentadas no ANEXO IV deste trabalho.

Para realizar a estimativa do capital total de investimento, seguiu-se o roteiro abaixo:

- Etapa 1: Preparar uma lista dos equipamentos;

- Etapa 2: Listar o custo de compra total e o custo já atualizado para o ano atual, para cada equipamento listado;
- Etapa 3: Somar o custo de compra de todos os equipamentos, multiplicar pelos fatores de Lang e de transferência, para obter o custo de investimento ISBL;
- Etapa 4: Após encontrar o custo de investimento ISBL, multiplicar por 2,34 para chegar ao custo total de investimento.

É importante ressaltar que as correlações e os custos utilizados possuem base em dólar (US$).

Os índices de atualização do custo de compra dos equipamentos foram retirados da tabela de índices CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) e tiveram como referência o ano-base de 2000, cujo índice de custo corresponde a 394. Baseando-se na tendência histórica dos valores, foi adotado o valor de 650 para o índice de custo do ano de 2011. A Tabela 19 mostra o índice de custo para os anos entre 2000 e 2008.

Tabela 19 - Tabela de índices CE.
Adaptado da revista *Chemical Engineering* (2009).

Ano	Índice CE
2000	394
2001	394,3
2002	395,6
2003	402
2004	444,2
2005	468,2
2006	499,6
2007	525,4
2008	575,4

Para atualizar esses índices de custo de equipamentos, considerando os gastos relativos à instalação e à logística, utilizou-se o Método de Lang. Desta forma, estimou-se o investimento de custos dentro do limite da bateria (I_{ISBL}).

$$I_{ISBL} = f_L * f_T * \sum_i \frac{I_i}{I_{Bi}} * C_{CE,i} \qquad \text{Eq. 17}$$

Segundo SEIDER *et al.*(2003), o valor do fator de transferência de região (f_T) é admitido como sendo 1,05, o que corresponde a um custo adicional com a logística de 5% sobre o valor de compra dos equipamentos. O valor utilizado para o fator de Lang

(f_L), relacionado às plantas que processam fluidos, é igual a 4,74, isso que significa que os gastos de instalação são aproximadamente quatro vezes maiores do que os gastos relativos à aquisição dos equipamentos *f.o.b.* de processo.

A estimativa do capital total de investimento foi dada pela Eq.18.

$$C_{CTI} = 2{,}34 * f_L * f_T * \sum_i \frac{I_i}{I_{Bi}} * C_{CE,i} \qquad \text{Eq. 18}$$

A Tabela 20 mostra os valores dos custos de compras, atualizados para 2011, das principais unidades de processo requeridas no projeto, bem como suas dimensões e o investimento total realizado em equipamentos ISBL.

Tabela 20 - Custo dos principais equipamentos e custo total em ISBL.

Equipamento	Especificação	Nº de unidades	Cce ($.10^3)
Reator		1	43,07
Colunas	Destilação de etanol	1	37,94
	Purificação de biodiesel	1	60,00
Bombas	Deslocamento positivo	4	7,85
	Centrífuga	6	44,83
Vasos	Decantador	1	27,92
	Vaso vertical	4	103,97
Trocadores de calor		7	849,12
Total de gastos com equipamentos			1174,60
Custos com instalação			58,73
Investimento total com ISBL			5919,98
Investimento total			**13852,76**

O investimento total nos equipamentos presentes no interior do limite de bateria foi estimado em aproximadamente US$ 5,9 milhões, o que corresponde a R$ 9,7 milhões. O valor estimado está em concordância com os resultados divulgados por SOUZA (2010), que obteve uma estimativa de US$ 4,3 milhões em investimentos ISBL para uma planta de biodiesel de girassol em etanol supercrítico, e também com os resultados obtidos por WEST *et al.* (2008), no qual uma estimativa de custo de capital total de investimento de US$ 2,15 milhões foi obtida para uma planta de biodiesel a partir de óleo de canola em metanol supercrítico. Essa diferença pode ser atribuída às premissas que foram consideradas neste trabalho e não no trabalho apresentado por SOUZA (2010), resultando no aumento de vazão de mistura que atravessa os

equipamentos e onerando os custos dos equipamentos utilizados. Ainda, neste presente trabalho, relevou-se a importância de alguns tanques de armazenamento e os mesmos foram também contabilizados na análise de custos.

Por outro lado, o investimento preliminar de aproximadamente US$ 13 milhões em equipamentos é considerado elevado, requerendo uma análise econômica mais profunda em relação aos gastos iniciais, para então ser possível concluir a viabilidade econômica do processo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A partir da análise dos modelos cinéticos propostos para a reação de transesterificação do óleo de soja via etanólise supercrítica, foi possível concluir que o modelo empírico a dois parâmetros proposto para a velocidade reacional é o mais adequado, uma vez que representou os resultados simulados com uma maior precisão. Esse resultado está de acordo com o de SOUZA (2010) para a etanólise supercrítica do óleo de girassol.

A simulação do processo proposto foi bem sucedida tecnicamente, uma vez que os produtos obtidos apresentaram elevados graus de pureza, alcançando valores além do determinado na legislação vigente no Brasil: para o caso do biodiesel, chegou-se a uma corrente contendo 98,47% em massa do combustível; e para o glicerol, uma com 99,97% em massa.

As estruturas químicas dos reagentes da reação de síntese do biodiesel etílico de soja demonstram a complexidade do sistema bifásico formado. No entanto, a razão 40:1 de álcool/óleo utilizada resulta em uma mistura inicial contendo uma fração molar aproximada de 98% de álcool, que se encontra em uma única fase. Tendo em vista a condição supercrítica empregada, observa-se um difícil controle do processo para manter a temperatura e pressão elevadas, o que requer um grande gasto energético no processo. O tipo, tamanho e sistema de controle do reator são também importantes nos valores das conversões. Embora este trabalho não tenha contemplado experimentos, pode-se explicar a conversão de 60% devido ao óleo de soja à temperatura de 280ºC, que reagiu no limiar da fase homogênea.

Outra questão importante a ser abordada é o emprego do modelo termodinâmico na simulação do processo. Devido à complexidade dos componentes da mistura e os diferentes parâmetros (temperatura e pressão) empregados, diversos modelos se mostraram inadequados em representar o sistema em estudo. Por fim, optou-se pelas equação de estado modificada PRSV e o modelo UNIQUAC, que apresentaram valores coerentes para as correntes em diferentes etapas do processo. Haja vista a ausência de dados na literatura sobre o ponto crítico do óleo de soja e suas implicações na mudança do ponto crítico da mistura ao longo da reação, considerou-se apenas o ponto crítico do

álcool como comparativo, o que de fato é aceitável, visto a sua grande presença na mistura.

Com relação à estimativa de custos dos principais equipamentos envolvidos no processo, obteve-se um valor de acordo com os propostos em outros estudos sobre produção de biodiesel em meio supercrítico. No entanto, o valor de US$ 13 milhões para o investimento total preliminar em equipamentos pode ser consideravelmente alto, se for levado em conta que existe um risco quanto à sua lucratividade, necessitando de uma análise técnico-econômica para maiores afirmações.

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se:

- Realizar simulações computacionais de outras rotas tecnológicas com a intenção de analisar os diversos processos para a produção de biodiesel técnica e economicamente;
- Realizar um estudo de integração energética do processo de transesterificação supercrítico, com o objetivo de avaliar a verdadeira demanda energética do processo.
- Realizar um estudo experimental do equilíbrio líquido-vapor de cada um dos pares triglicerídeo-etanol e éster-etanol, visando ampliar os dados de equilíbrio dessas misturas binárias presentes na literatura;
- Realizar um estudo hidrodinâmico em CFD do reator e da etapa de separação, a fim de reproduzir esse fenômeno e elaborar um cálculo mais preciso das velocidades e direções, visando à validação e otimização das condições operacionais;
- Avaliar a influência e o emprego de outros modelos termodinâmicos na transesterificação do biodiesel etílico;
- Investir em pesquisa sobre a cinética da reação de transesterificação, visando à análise da viabilidade econômica do processo;
- Realizar uma análise econômica mais completa deste processo.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abiove – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Disponível em < http://www.abiove.com.br/>. Acesso em maio de 2011.

AgroLink – Portal do conteúdo agropecuário. Disponível em <http://www.agrolink.com.br/noticias/cana-vai-impulsionar-biodiesel-no-pais_129503.html>. Acesso em maio de 2011.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Boletim mensal do biodiesel, mês de março de 2011. Disponível em <http://www.anp.gov.br/?pg=9205>. Acesso em maio de 2011.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. Disponível em <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=6637>. Acesso em maio de 2011.

Aranda, D. A. G., Antunes, O. A. C. PI0301103-8, 2004a.

Aranda, D. A. G., Antunes, O. A. C. WO2004096962, 2004b.

Arquivo Brasil Bio, 2008. Disponível em <http://arquivosbrasilbio.blogspot.com/2008/06/metanol-informaes-gerais.html>. Acesso em maio de 2011.

Biodieselbr.com – Disponível em <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/motor-diesel/motor-diesel.htm>; <http://www.biodieselbr.com/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.htm>. Acesso em março de 2011.

Bozbas, K., 2005. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 12, 542–552.

Chemical Engineering, 2009. Disponivel em <http://www.che.com>.

Demirbas, A., 2002. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. Energy Convers Manage. 43, 2349-2356.

Demirbas, A., 2003. Biodiesel from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. Energy Convers Manage. 44, 2093-2109.

Demirbas, A., 2009. A production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. Biomass Bioenergy. 33, 113-8.

Falcão, P. W. C, Produção de biodiesel em meio supercrítico, Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, 2011.

FECOMBUSTÍVEIS - Federação Nacional do Comércio de Combustíveis e Lubrificantes. Disponível em <http://www.fecombustiveis.org.br/>. Acesso em abril de 2011.

Fogler. H. S., 2005. Elements of chemical reaction engineering - 4th ed. Prentice Hall.

Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., 1984. Variables affecting the yelds of fatty esters from transesterified vegetable oils. J. Am. Oil Soc. Chem. 61, 1638-1643.

Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. J. Biosci. Bioeng. 2001, 92, 405-416.

Gama, P.E., Gil, R.A.S.S., Lachter, E.R., 2010. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. Química Nova. 33, 1859-1862.

Gui, M.M., Lee, K.T., Bhatia, S., 2009. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. The Journal of Supercrtitical Fluids. 49, 286-292.

Hermes – Fritura, sabões, química e consciência ambiental. Disponível em <http://blog-do-hermes.blogspot.com/2011/01/fritura-saboes-quimica-e-consciencia.html>. Acesso em maio de 2011.

Janaun, J., Ellis, N., 2009. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 14, 1312-1320.

Kansedo, J., Lee, K.T., Bhatia, S., 2008. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. biomass and bioenergy. 33, 271-276.

Kasteren, J.M.N., Nisworo, A.P., 2006. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. Resources, Conservation and Recycling. 50, 442–458.

Kiss, F.E., Jovanović, M., Bošković, G.C., 2010. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. Fuel Processing Technology. 91, 1316–1320.

Kiwjaroun, C., Tubtimdee, C., Piumsomboon, P., 2009. LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. Journal of Cleaner Production 17, 143-153.

Knothe, G., Gerpen, J. V., Krahl, J., Ramos, L. P., 2006. Manual de Biodiesel. São Paulo: Edgard Blücher, 340 p.

Kris De Decker. Disponível em <http://www.lowtechmagazine.com/2008/09/speed-energy.html>. Acesso em maio de 2011.

Legislação e Normas sobre Biodiesel – Lei/Decreto/Portaria/Resolução/Instrução Normativa. Disponível em < http://www.biodiesel.gov.br/>. Acesso em abril de 2011.

Lepper, H., Friesenhagen, L., 1986. Process for the production of fatty acid esters of short-chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids. US Patent 4608202.

Ma, F., Hanna, M.A., 1999. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology. 70, 1-15.

Madras, G., Kolluru, C., Kumar, R., 2004. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. Fuel.83, 2029-2033.

Mendonça, C. R. B., Desenvolvimento de metodologias para a análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleo e meios não aquosos, Tese de D.Sc., IQ/UFRGS, RS, Brasil, 2005.

Ministério da Educação – Portal do Professor. Disponível em < http://portaldoprofessor.mec.gov.br/fichaTecnicaAula.html?aula=6100>. Acesso em maio de 2011.

Mundo Educação. Disponível em <http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/reacao-saponificacao.htm>. Acesso em maio de 2011.

OPEP - Organização dos Países Exportadores de Petróleo. Disponível em <http://www.opec.org/opec_web/en/data_graphs/330.htm>. Acesso em fevereiro de 2011.

Parente, E. PI8007957, 1980.

Perlingeiro, C.A.P., 2005. Engenharia de Processos: Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos. Edgard Blucher. São Paulo (Capítulos 2 e 5).

Peters, M. S, Timmerhaus, K. D., Plant Design and Economics for Chemical Engineers, 4a Ed., New York; McGraw-Hill, 1991.

PNPB - Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel. Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/>. Acesso em abril de 2011.

Qian, J., Wang, F., Liu, S., Yun, Z., 2008. In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal. Bioresource Technology. 99, 9009–9012.

Química Nova Interativa, SBQ. Disponível em <http://qnint.sbq.org.br/qni/visualizarTema.php?idTema=30&alterarIdioma=sim&novoIdioma=pt>. Acesso em maio de 2011.

Rathore, V., Madras, G., 2007. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. Fuel. 86, 2650-2659.

Saka, S., Kusdiana, D., 2001a. Biodiesel fuel from rapessed oil as prepared in supercritical methanol. Fuel. 80, 225-231.

Saka, S., Kusdiana, D., 2001b. Kinetics of transesterification in rapessed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. Fuel. 80, 693-698.

Saka, S., Kusdiana, D., 2004. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treament. Bioresour Technol. 91, 289-295.

Seider, W.D., Seader, J.D., Lewin, D.R., 2003. Products & Process Design Principles. Wiley.

Souza, A. F. F., Estudo do Processo de Produção de Biodiesel a partir de Etanol Supercrítico, Projeto Final em Engenharia Química, Escola de Química da UFRJ, junho de 2010.

Stamenkovic, O.S., Todorovic, Z.B., Lazic, M.L., Veljkovic, V.B., Skala D.U, 2008. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. Bioresour. Technol. 99, 1131-1140.

Supple, B., Howard-Hildige, R., Gonzales-Gomez, E., Leahy, J.J., 1999. The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester. J. Am. Oil Soc. Chem. 79(2), 175-178.

Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G. Biodiesel Production Technology: August 2002–January 2004. National Renewable Energy Laboratory. NREL/SR-510-36244. Julho de 2004.

Varma, M.N., Madras, G., 2007. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. Ind. Eng. Res. 46, 1-6.

Xue, J., Grift, T.E., Hansen, A.C., 2010. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 15, 1098–1116.

Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D, Kates. M., 2003a. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. Bioresour. Technol. 89, 1-16.

Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D, Kates. M., 2003b. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. Bioresour. Technol. 90, 229-240.

West, A.H., Posarac, D., Ellis, N., 2008. Assessment of four biodiesel production process using HYSYS Plant, Bioresour. Technol. 99, 6587-6601.

WWF Brasil - World Wildlife Fund (Fundo Mundial da Natureza). Disponível em <http://www.wwf.org.br/informacoes/questoes_ambientais/desenvolvimento_sustentavel/>. Acesso em fevereiro de 2011.

ANEXO I MEMÓRIA DE CÁLCULO

Ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético

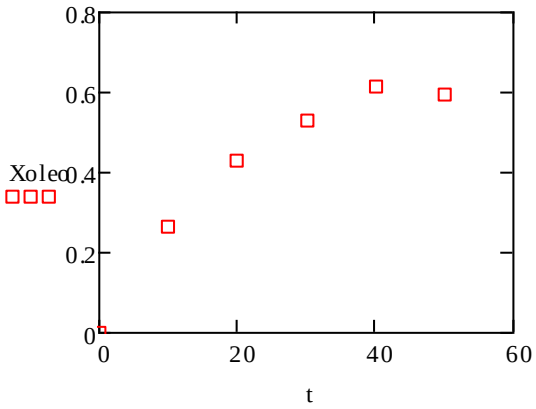
Cálculo do modelo cinético para a transesterificação supercrítica do óleo de soja para a produção de biodiesel
(82,7 bar, 281,63ºC e razão molar 40:1)

$TOL := 10^{-10}$ $\qquad$ $CTOL := 10^{-10}$

1 - Dados Experimentais

$$t := \begin{pmatrix} 0 \\ 10 \\ 20 \\ 30 \\ 40 \\ 50 \end{pmatrix} \qquad Xoleo := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.2665 \\ 0.4302 \\ 0.5296 \\ 0.6156 \\ 0.5948 \end{pmatrix}$$

tempo em min $\qquad$ Conversão



2 - Determinaçao do modelo a ser ajustado

Reaçao somente influenciada pela concentraçao de oleo

$$y(X,n) := \int_0^X \frac{1}{(1-X)^n}\,dX \qquad z(X,n) := -\frac{X + (1-X)^n - 1}{(1-X)^n \cdot (n-1)}$$

$$y(X,n) := \begin{cases} -\dfrac{1}{n-1} & \text{if } X = 1 \wedge Re(n) < 1 \\ -\dfrac{X + (1-X)^n - 1}{(1-X)^n \cdot (n-1)} & \text{if } n \neq 1 \end{cases}$$

$$z(X,n) := -\frac{1}{n-1} - \frac{X-1}{(1-X)^n \cdot (n-1)}$$

$Ca0 := 291.$ mol/m³ Conc. Inicial de Óleo no reator Batelada

Modelo a dois parametro (k,n) da conversao de óleo

$$X(t,k,n) := 1 - \left[\left[k \cdot t \cdot Ca0^{(n-1)} + \frac{1}{n-1}\right] \cdot (n-1)\right]^{\left(\frac{1}{1-n}\right)}$$

3 - Minimização da função objetivo a partir da função Minimize

$j := length(Xoleo) - 1$ $i := 1..j$ Composição do vetor de dados experimentais

$$FO(k,n) := \sum (Xoleo - X(t,k,n))^2$$

$k := 0.0002$ $n := 0.9$ Chute inicial

$f := Minimize(FO,k,n)$

$$f = \begin{pmatrix} 2.2 \times 10^{-5} \\ 2.3286 \end{pmatrix}$$

$k1 := f_0$

$n1 := f_1$

$$X(t,k1,n1) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0.2807 \\ 0.4276 \\ 0.5195 \\ 0.583 \\ 0.6299 \end{pmatrix}$$

3.1 - Avaliação do Resultado (Soma dos erros quadraticos médios)

Erro em relação aos pontos exp.
utilizados na regressao

$$DQM := \frac{FO(k1,n1)}{j-2} = 8.6881 \times 10^{-4}$$

3.2 - Avaliação do Modelo a 1 parametro (Primeira ordem)

$$t := \begin{pmatrix} 0 \\ 10 \\ 20 \\ 30 \\ 40 \\ 50 \end{pmatrix} \qquad Xoleo := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.2665 \\ 0.4302 \\ 0.5296 \\ 0.6156 \\ 0.5948 \end{pmatrix}$$

tempo em min Conversao

$$X1o(t, k1o) := 1 - \exp(-k1o \cdot t)$$

$$resid2(k1o) := Xoleo - X1o(t, k1o)$$

$$FO2(k1o) := \sum (Xoleo - X1o(t, k1o))^2$$

$$k1o := 0.02$$

$$kf := Minimize(FO2, k1o)$$

$$kf = 0.0236$$

$$FO2(kf) = 0.0162$$

3.3 - Avaliação do Resultado (Soma dos erros quadraticos médios)

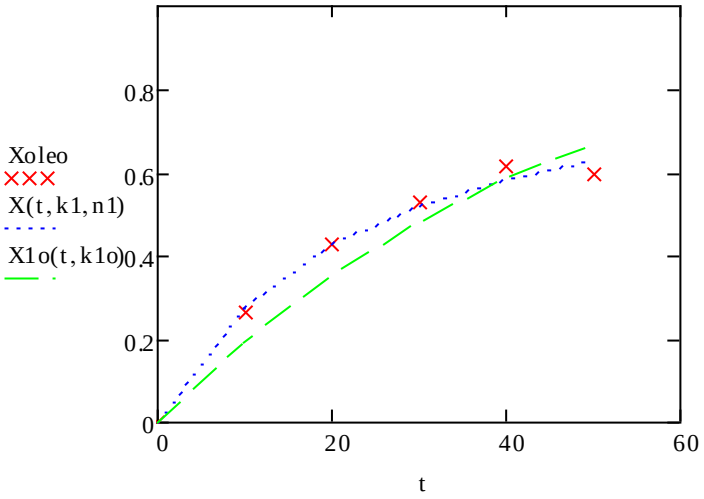
$$DMQ := \frac{FO2(kf)}{j - 2} = 5.3942 \times 10^{-3}$$

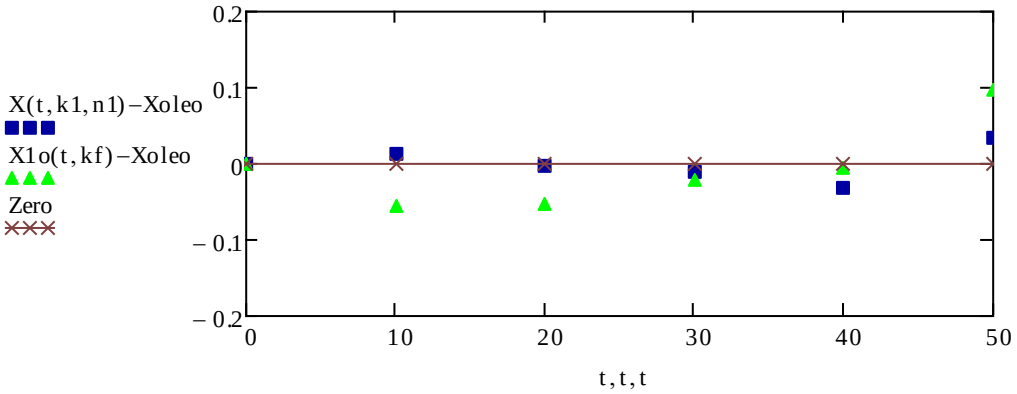
$$X1o(t, kf) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0.2103 \\ 0.3765 \\ 0.5076 \\ 0.6112 \\ 0.693 \end{pmatrix}$$

3.4 - Análise Gráfica dos Resultados

$$t := \begin{pmatrix} 0 \\ 10 \\ 20 \\ 30 \\ 40 \\ 50 \end{pmatrix} \qquad Xoleo := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.2665 \\ 0.4302 \\ 0.5296 \\ 0.6156 \\ 0.5948 \end{pmatrix} \qquad Zero := \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

tempo em min — Conversao — zero





Diferença linear entre os modelos e os dados experimentais, pelo tempo de reação

3.5 - Perfil de concentração em função do tempo

$$t := \begin{pmatrix} 0 \\ 10 \\ 20 \\ 30 \\ 40 \\ 50 \end{pmatrix} \qquad Xoleo := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.2665 \\ 0.4302 \\ 0.5296 \\ 0.6156 \\ 0.5948 \end{pmatrix} \qquad Ca0 := 0.291$$ mol/L

tempo em min Conversao

$$Ca := Ca0 \cdot (1 - Xoleo)$$

$$Ca = \begin{pmatrix} 0.2912 \\ 0.2136 \\ 0.1659 \\ 0.137 \\ 0.1119 \\ 0.118 \end{pmatrix}$$ mol/L

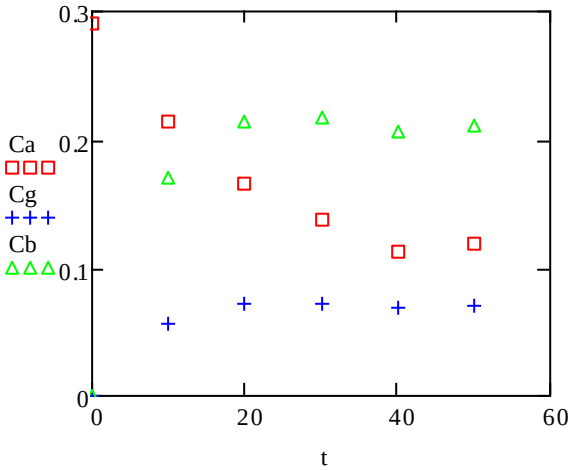
Concentração de triglicerídeos no óleo

Concentração da Glicerina

$$Cg := \begin{bmatrix} Ca_{(0)} \cdot Xoleo_0 \\ Ca_{(1)} \cdot Xoleo_1 \\ Ca_{(2)} \cdot Xoleo_2 \\ Ca_{(3)} \cdot Xoleo_3 \\ Ca_{(4)} \cdot Xoleo_4 \\ Ca_{(5)} \cdot Xoleo_5 \end{bmatrix} \qquad Cg = \begin{pmatrix} 0 \\ 0.0569 \\ 0.0714 \\ 0.0725 \\ 0.0689 \\ 0.0702 \end{pmatrix}$$

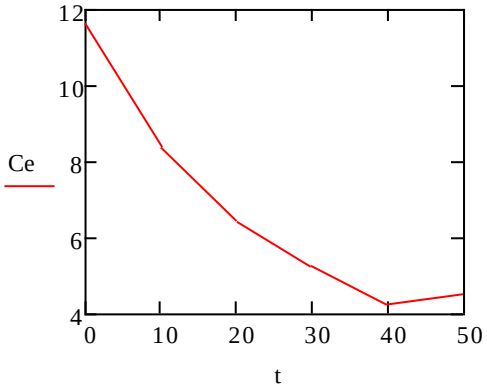
Concentração do Biodiesel

$$Cb := \begin{bmatrix} Ca_{(0)} \cdot (3Xoleo)_0 \\ Ca_{(1)} \cdot (3 \cdot Xoleo)_1 \\ Ca_{(2)} \cdot (3 \cdot Xoleo)_2 \\ Ca_{(3)} \cdot (3 \cdot Xoleo)_3 \\ Ca_{(4)} \cdot (3 \cdot Xoleo)_4 \\ Ca_{(5)} \cdot (3 \cdot Xoleo)_5 \end{bmatrix} \qquad Cb = \begin{pmatrix} 0 \\ 0.1708 \\ 0.2141 \\ 0.2176 \\ 0.2067 \\ 0.2105 \end{pmatrix}$$



Concentração do etanol

$$Ce := \begin{bmatrix} Ca_{(0)} \cdot (40 - 3 \cdot Xoleo)_0 \\ Ca_{(1)} \cdot (40 - 3 \cdot Xoleo)_1 \\ Ca_{(2)} \cdot (40 - 3 \cdot Xoleo)_2 \\ Ca_{(3)} \cdot (40 - 3 \cdot Xoleo)_3 \\ Ca_{(4)} \cdot (40 - 3 \cdot Xoleo)_4 \\ Ca_{(5)} \cdot (40 - 3 \cdot Xoleo)_5 \end{bmatrix} \qquad Ce = \begin{pmatrix} 11.648 \\ 8.373 \\ 6.4229 \\ 5.2616 \\ 4.2708 \\ 4.5092 \end{pmatrix}$$



ANEXO II MEMÓRIA DE CÁLCULO

Dimensionamento de um reator tubular para a reação de etanólise supercrítica

Reator para a etanólise supercrítica do óleo de soja

Dados retirados da Simulaçao de Processos

Densidades da mistura reacional

$rho_mistura_materia := 2972 \frac{mol}{m^3}$

$rho_mistura_massa := 196.9 \frac{kg}{m^3}$

Vazao da mistura reacional

$Fe := 8549 \frac{mol}{h}$

$Fe_massa := 5665 \frac{kg}{hr}$

Composiçao: fraçao molar

$xoleo := 0.024$

Cálculo da vazao volumetrica, vazao molar e concentraçao do oleo

$\upsilon e := \frac{Fe}{rho_mistura_materia \cdot 60}$ $\quad \upsilon e = 0.479 \frac{m^3}{min}$ $\quad Feoleo := Fe \cdot \frac{0.0245}{60} = 34.908 \frac{mol}{min}$

$Ceoleo := \frac{Feoleo}{\upsilon e} = 72.814 \frac{mol}{m^3}$

Modelagem de um reator PFR para conversao de 0.6156

$k := 2.1998 \times 10^{-5}$ $\quad n := 2.328$

$$vol(x) := Feoleo \cdot \int_0^x \frac{1}{k \cdot Ceoleo^n (1-x)^n} dX$$

Dimensionamento da tubulaçao

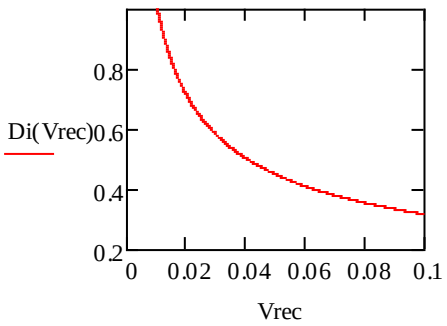
Dados:

$Vreator := 141.045 m^3$ $\quad Densidade := 2972 \frac{mol}{m^3}$ $\quad MM := 64.066 10^3 \frac{kg}{mol}$

$qvol := 28.765 \frac{m^3}{hr}$ $\quad Viscosidade := 3.39 10^{-4} poise$

1 - Determinaçao da Área da Seçao Travsversal

$$Area(Vrec) := \frac{qvol}{Vrec} \qquad Di(Vrec) := \left(4 \cdot \frac{Area(Vrec)}{\pi}\right)^{0.5} \qquad Lreator(Vrec) := \frac{Vreator}{Area(Vrec)}$$



$Eatr := 0.046 10^{-3} m$

$Di\left(0.0125 \frac{m}{s}\right) = 35.518 in$

2 - Determinaçao do numero de Reynolds

$$Reynolds(Vrec) := \frac{MM \cdot Densidade \cdot Vrec \cdot Di(Vrec)}{Viscosidade}$$

3 - Determinaçao do fator f

$f := 0.01$ Chute Inicial

Given

$$\frac{1}{f} = -2 \cdot \log\left(\frac{\frac{Eatr}{Di(Vrec)}}{3.7} + \frac{2.51}{Reynolds(Vrec) \cdot f}\right)$$

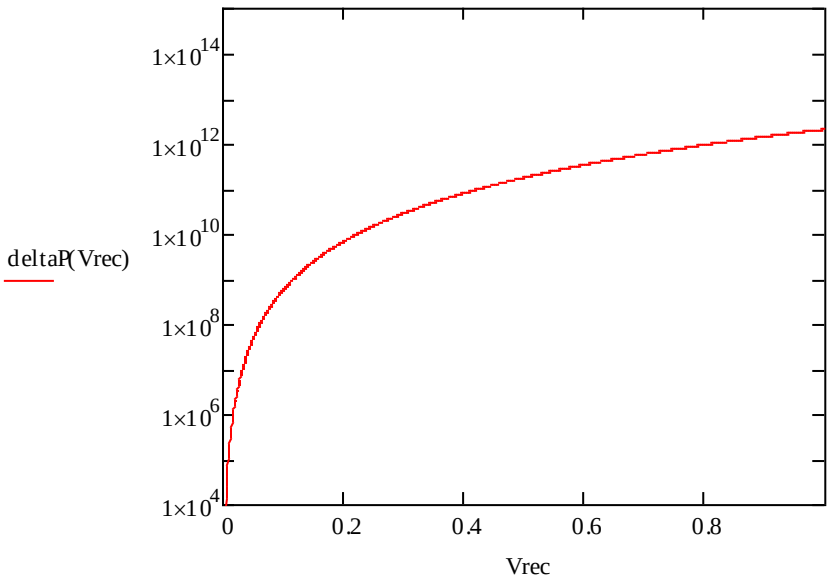
$fsol(Vrec) := Find(f)$

---

4 - Determinaçao da perda de carga

$$hl(Vrec) := fsol(Vrec) \cdot \frac{Lreator(Vrec)}{Di(Vrec)} \cdot \frac{Vrec^2}{2} \qquad deltaP(Vrec) := MM \cdot hl(Vrec) \cdot Densidade$$

$$deltaP\left(0.0125 \frac{m}{s}\right) = 3.742 \times 10^5 Pa$$


1×10^14
1×10^12
1×10^10
1×10^8
1×10^6
1×10^4
deltaP(Vrec)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
Vrec

ANEXO III MEMÓRIA DE CÁLCULO

Dados e cálculos relacionados ao dimensionamento dos equipamentos

Os custos dos equipamentos de processo consideram fatores de correção relacionados com a pressão do projeto, material de construção utilizado e o tipo específico de equipamento. Assim, para cada equipamento tem-se:

F_P – fator relacionado à pressão de projeto;
F_M – fator relacionado ao material de construção;
F_T – fator relacionado ao tipo específico de equipamento.

A equação para custo da maior parte dos equipamentos de processo é dada em função de um polinômio de logaritmos.

$$C_B = \exp\{A_0 + A_1 * [\ln(s)] + A_2 * [\ln(s)]^2 + \cdots + A_n * [\ln(s)]^n\} \qquad \text{Eq. 19}$$

Onde:

C_B – custo base de compra do equipamento;
s – fator relacionado à dimensão do equipamento;
A_n – coeficiente empírico de ajuste.

Por sua vez, o custo total de compra de um equipamento (C_{CE}) é dado pela seguinte equação genérica:

$$C_{CE} = F_P * F_M * F_T * C_B \qquad \text{Eq.20}$$

Desta forma, a seguir são mostradas as equações de custo de compra para os equipamentos presentes no fluxograma do processo de produção de biodiesel, e ainda para outros equipamentos de relevância significativa. Para isso, as premissas de cada cálculo, as correlações e os fatores relacionados foram propostos por SEIDER *et al.* (2003).

1. BOMBAS

- **Bombas Centrífugas**

O custo das bombas centrífugas é estimado por:

$$C_{CE} = F_M * F_T * C_B \qquad \text{Eq. 21}$$

Onde:

$$C_B = \exp\{9{,}2951 - 0{,}6019 * [\ln(s)] + 0{,}0519 * [\ln(s)]^2\} \qquad \text{Eq.22}$$

O fator relacionado à dimensão das bombas centrífugas é dado por:

$$S = Q * (H)^2 \qquad \text{Eq. 23}$$

Onde:

S – vazão volumétrica que passa pela bomba (gpm);

H - head da bomba (ft).

Premissas:

a) Bomba de estágio único com velocidade de eixo de 3600 rpm;
b) Aço carbono como material de construção, para evitar problemas de corrosão.

$$(F_M = 1{,}5 \; e \; F_T = 1{,}0)$$

- **Bombas de Deslocamento Positivo**

O custo das bombas de deslocamento positivo é estimado por:

$$C_{CE} = F_M * C_B \qquad \text{Eq. 24}$$

Onde:

$$C_B = \exp\{7{,}3883 - 0{,}26986 * [\ln(P_B)] + 0{,}06718 * [\ln(P_B)]^2\} \qquad \text{Eq. 25}$$

O fator relacionado à dimensão das bombas de deslocamento positivo é dado pelo valor de potência P_B (HP), definido como a razão da potência teórica dividida pela eficiência da bomba.

Premissas:

a) Eficiência de 75% da bomba, de acordo com o software utilizado;
b) Aço inoxidável como material de construção devido às condições extremas de pressão nestas bombas.

$$(F_M = 2{,}2)$$

2. MOTORES ELÉTRICOS

Além das bombas, é necessário considerar os motores elétricos, responsáveis pela conversão de energia elétrica em trabalho de eixo. Assim, para cada custo de uma bomba, acrescentar então o custo de um motor elétrico.

O custo dos motores elétricos é estimado por:

$$C_{CE} = F_T * C_B \qquad \text{Eq. 26}$$

Onde:

$$C_B = \exp\{5{,}4866 + 0{,}131141 * [\ln(P_C)] + 0{,}053255 * [\ln(P_C)]^2 + 0{,}028628 * [\ln(P_C)]^3 - 0{,}0035549 * [\ln(P_C)]^4\} \qquad \text{Eq. 27}$$

O fator relacionado à dimensão dos motores elétricos é dado pelo valor de potência P_C (HP), definido como a razão da potência da bomba dividida pela eficiência do motor (η_M).

$$P_C = \frac{P_B}{\eta_M} \qquad \text{Eq. 28}$$

Premissas:

a) Eficiência dos motores não foi calculada, ela foi estimada em 90%, mesmo sabendo que ela é dependente da potência de cada bomba;
b) Motor com velocidade de eixo de 3600 rpm e com selo do tipo à prova de explosão.

$$(F_T = 1{,}8)$$

3. TROCADORES DE CALOR

O custo dos trocadores de calor é estimado por:

$$C_{CE} = F_P * F_M * C_B \qquad \text{Eq. 29}$$

Onde:

$$F_P = 0{,}9803 + 0{,}018 * \left[\frac{P(psig)}{100}\right] + 0{,}0017 * \left[\frac{P(psig)}{100}\right]^2 \qquad \text{Eq. 30}$$

$$F_M = a + \left[\frac{A(ft^2)}{100}\right]^b \qquad \text{Eq. 31}$$

$$C_B = \exp\{11{,}667 - 0{,}8709 * [\ln(A(ft^2))] + 0{,}09005 * [\ln(A(ft^2))]^2\} \qquad \text{Eq.32}$$

Os dois parâmetros da Eq. 31 são relacionados ao tipo de material utilizado na construção do equipamento.

Premissas:

a) Trocadores de calor do tipo casco-tubo de cabeça flutuante (*floating head*);
b) Material de construção aço carbono para o casco (devido à corrosividade da água de resfriamento) e aço inoxidável para os tubos (devido à elevada pressão e temperatura dos fluidos viscosos no processo).

Logo, admitiu-se a=1,75 e b=0,13.

4. COLUNAS DE DESTILAÇÃO e VASOS VERTICAIS

O custo das colunas de destilação e vasos verticais é estimado por:

$$C_{CE} = F_M * C_B + C_{PL} \qquad \text{Eq. 34}$$

Onde, para torres de destilação:

$$C_B = \exp\{7{,}0374 + 0{,}18255 * [\ln(W)] + 0{,}02297 * [\ln(W)]^2\} \qquad \text{Eq.35}$$

$$C_{PL} = 237{,}7 * {D_i}^{0{,}63316} * L^{0{,}80161} \qquad \text{Eq. 36}$$

E para vasos verticais:

$$C_B = \exp\{8{,}717 - 0{,}2330 * [\ln(W)] + 0{,}04333 * [\ln(W)]^2\} \qquad \text{Eq. 37}$$

$$C_{PL} = 285{,}1 * D_i^{0{,}73960} * L^{0{,}70684} \qquad \text{Eq. 38}$$

O fator relacionado à dimensão das colunas e dos vasos é dado em função do peso (em lb), do diâmetro D_i (ft) e do comprimento L (ft).

O peso pode ser aproximado pela Eq. 39.

$$W = \pi * (D_i + t_S) * (L + 0{,}8 * D_i) * t_S * \rho \qquad \text{Eq. 39}$$

Onde:

t_S – espessura da parede do vaso/coluna (ft);

ρ - densidade do material de construção empregado (lb/ft^3).

No entanto, para a coluna de purificação de biodiesel operada a vácuo, deve-se considerar o seguinte peso:

$$W = 5 + [0.0298 + 0.03088 * \ln(P) - 0.0005733 * (\ln(P))^2] * \mathrm{V}^{0.66} \qquad \text{Eq.40}$$

Com o intuito de agilizar os cálculos de custos das colunas de destilação, a estimativa do custo base da coluna de destilação operada a vácuo (coluna de purificação do biodiesel) foi realizada com base nos cálculos realizados por SOUZA (2011), chegando-se à US$60.000.

A espessura do vaso é obtida em função do diâmetro interno de acordo com a recomendação proposta por SEIDER *et al.* (2003).

Premissa: material de construção aço carbono, visando evitar problemas de corrosão.

COL-1 e VASO 2:

$t_S = 0{,}02604\ ft$ para 4 ft < D < 6ft ; $\rho = 490\ lb/ft^3$; $F_M = 1{,}0$

Demais VASOS:

$t_S = 0{,}02083\ ft$ para 0 ft < D < 4ft ; $\rho = 490\ lb/ft^3$; $F_M = 1{,}0$

- **Custo dos internos da coluna de recuperação de etanol**

O custo dos pratos que compõem a torre de destilação foi estimado por:

$$C_{CE} = F_T * F_M * (n * F_n) * C_B \qquad \text{Eq. 41}$$

Onde:

$$C_B = 369 \exp(0{,}1739 * D_i) \qquad \text{Eq. 42}$$

$$F_n = \frac{2{,}25}{1{,}0414^n} \qquad \text{Eq. 43}$$

O fator relacionado à dimensão dos internos da coluna é dado em função do número de pratos teóricos n e do diâmetro da coluna D_i (ft).

Premissas:

a) Utilização de pratos to tipo *Sieve*;
b) Material de construção aço carbono, visando evitar problemas de corrosão.

5. REATOR

O custo do reator PFR é semelhante ao custo dos trocadores e conforme recomendado em FOGLER (1999), pode ser calculado através de valores disponíveis para o custo de tubos de trocadores de calor.

Neste trabalho, utilizaram-se gráficos de custo disponíveis em PETERS e TIMMERHAUS (1991) e na literatura sobre dimensionamento de trocadores térmicos, para computar o valor de uma tubulação de diâmetro 35 in Sch. 40. De acordo com os dados disponíveis, uma estimativa de US$ 745,80 por pé de tubulação foi admitida, chegando-se a um custo total base de US$ 26 105,45 para o reator PFR. O gasto reportado engloba gastos com aquisição, soldas e acessórios.

A Tabela 21 mostra os cálculos dos custos base de cada equipamento.

Tabela 21 – Cálculo da estimativa de custo base para cada equipamento considerado na simulação.

		Variável		Fatores da dimensão do equipamento (S)	Cb (custo base)	Fp (fator da pressão)	Fm (fator do material)	Ft (fator do tipo específico)	Cpl	Fn	Cce (custo de compra do equipamento)	Cce atualizado para 2011
Bombas Centrífugas	BOM-3	Vazão (gpm)	9,45	635,42	1924,28		1,5	1			2886,41	4762,58
		Head (ft)	8,20									
		Pb (HP)	0,01									
	BOM-4	Vazão (gpm)	4,93	4304,89	2650,45		1,5	1			3975,68	6559,86
		Head (ft)	29,55									
		Pb (HP)	0,04									
	BOM-5	Vazão (gpm)	4,21	3350,34	2487,17		1,5	1			3730,75	6155,74
		Head (ft)	28,21									
		Pb (HP)	0,03									
Bombas de Deslocamento Positivo	BOM-1	Pb (HP)	21,24	21,24	1327,42		2,2				2920,33	1898,22
	BOM-2	Pb (HP)	8,28	8,28	1234,03		2,2				2714,87	1764,66
Motores elétricos	Motor da BOM-1	Pc (HP)	0,01	0,01	6,75			1,8			12,14	20,04
	Motor da BOM-2	Pc (HP)	0,04	0,04	81,16			1,8			146,09	241,04
	Motor da BOM-3	Pc (HP)	0,03	0,03	57,66			1,8			103,78	171,24
	Motor da BOM-4	Pc (HP)	23,60	23,60	1077,89			1,8			1940,19	3201,32
	Motor da BOM-5	Pc (HP)	9,20	9,20	526,66			1,8			948,00	1564,19
Trocadores de calor	TROC-1	A (ft²)	843,78	843,78	19676,25	0,9803	3,069501662				59206,47	97690,68
		P (psig)										
	TROC-2	A (ft²)	258,55	258,55	14882,28	0,9803	2,881437439				42037,58	69362,01
		P (psig)										

	TROC-3	A (ft²)	74,92	74,92	14553,67	0,9803	2,713152943				38708,46	63868,96
		P (psig)										
	Cond-1	A (ft²)	2323,93	2323,93	30536,72	0,9803	3,25525091				97446,40	160786,56
		P (psig)										
	Referv-1	A (ft²)	2877,84	2877,84	34305,05	0,9803	3,297670809				110898,15	182981,95
		P (psig)										
	Cond-2	A (ft²)	134,98	134,98	14210,72	0,9803	2,7897639				38863,57	64124,89
		P (psig)										
	Referv-2	A (ft²)	3571,46	3571,46	38907,39	0,9803	3,341732137				127456,73	210303,60
		P (psig)										
Colunas de destilação	COL-1	W (lb)	1854,33	1599,52	15280,61		1		2524,516946		17805,13	29378,46
		Di (ft)	4,92									
		L (ft)	5,41									
Internos da coluna	COL-1	n	3,00	4,92	868,35		1	1		1,992185607	5189,74	8563,06
		Di (ft)	4,92									

Vasos verticais	DEC	W (lb)	1898,60	1898,60	12422,84		1		4498,94087		16921,78	27920,95
		Di (ft)	3,94									
		L (ft)	11,81									
	VASO 1	W (lb)	762,42	762,42	8769,92		1		2321,003582		11090,92	18300,03
		Di (ft)	2,49									
		L (ft)	7,48									
	VASO 2	W (lb)	4061,81	4061,81	17547,57		1		6636,45963		24184,02	39903,64
		Di (ft)	5,15									
		L (ft)	15,45									
	VASO 3	W (lb)	1046,27	1046,27	9815,34		1		2919,947513		12735,29	21013,23
		Di (ft)	2,92									
		L (ft)	8,76									
	VASO 4	W (lb)	1486,71	1486,71	11236,05		1		3768,729803		15004,78	24757,88
		Di (ft)	3,48									
		L (ft)	10,46									
Reator	REATOR-1										26105,45	43073,99