



# **Projeto Preliminar de Planta de Produção de Biodiesel**

**Filipe de Pádua Fernandes Silva**

**Luciana Correia Gomes**

**Rafael Bessa da Costa**

## **Projeto Final de Curso**

Orientadores

Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, D. Sc.

Yordanka Reyes Cruz, D. Sc.

Abril de 2011

# PROJETO PRELIMINAR DE PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

*Filipe de Pádua Fernandes Silva*

*Luciana Correia Gomes*

*Rafael Bessa da Costa*

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:

---

Donato Alexandre Gomes Aranda, DEQ/EQ/UFRJ, D. Sc.

---

Estevão Freire, DPO/EQ/UFRJ, D. Sc.

---

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, DPI/EQ/UFRJ, D. Sc.

Orientado por:

---

Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, DEQ/EQ/UFRJ, D. Sc.

---

Yordanka Reyes Cruz, GreenTec/EQ/UFRJ, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Abril de 2011

## Ficha Catalográfica

Bessa, Rafael da Costa.

De Pádua, Filipe F. S.

Gomes, Luciana Correia.

Projeto Preliminar de Planta de Produção de Biodiesel. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

ix, 64 p.: il.

(Monografia) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Prof. D. Sc. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro e D. Sc. Yordanka Reyes Cruz

1. Biodiesel. 2. Transesterificação alcalina. 3. Simulação.  
4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro e Yordanka Reyes Cruz. I. Título.

## AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer primeiramente ao Professor Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro por sua competente orientação durante a elaboração deste trabalho. Agradecemos também à Professora Yordanka Reyes Cruz, co-orientadora na realização deste trabalho, por suas sugestões e solicitude.

À Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela excelente formação acadêmica oferecida, e por nos proporcionar tantos momentos de alegria.

(Todos)

Aos meus pais José e Lucia por todo suporte, amor, educação e formação de caráter. À minha irmã Raquel pelo companheirismo e lealdade. À Taciana pelos momentos de compreensão e carinho. A todos os meus familiares e amigos por todo apoio concedido ao longo desta jornada. “*Wyrd bið ful aræd*”

(Filipe de Pádua Fernandes Silva)

Aos meus pais Maria Lucia e Arthur, por todo o aporte fornecido durante minha formação pessoal e profissional; em especial por sempre me conscientizarem da importância da paixão pelo conhecimento. Aos meus avós maternos Maria e Francisco e em memória dos meus avós paternos Nilza e Manoel, por carinho e confiança eternos.

(Luciana Correia Gomes)

Aos meus pais Elza e Artur, pelo constante incentivo moral e financeiro em prol da conquista digna de conhecimento em minha vida. A minha Tia Ofélia pelo apoio e compreensão em um dos momentos mais difíceis da minha vida.

(Rafael Bessa da Costa)

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

## **PROJETO PRELIMINAR DE PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Filipe de Pádua Fernandes Silva

Luciana Correia Gomes

Rafael Bessa da Costa

**Abril, 2011**

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

Yordanka Reyes Cruz, D. Sc.

Ao longo da última década, o biodiesel vem aumentando pronunciadamente sua participação na matriz energética brasileira, de acordo com o intuito governamental de diminuição das importações do diesel do petróleo. Além disto, sendo o combustível de fonte renovável, nomeadamente produzido a partir de óleos vegetais e/ou gordura animal, este se apresenta como uma alternativa energética menos agressiva ao meio ambiente do que derivados do petróleo.

O presente trabalho tem como objetivo principal o projeto preliminar de um processo de produção de biodiesel a partir de óleo de soja e metanol, utilizando tecnologia catalítica homogênea, de modo a obter um produto que atenda às especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – ANP.

O projeto teve como ponto de partida um projeto conceitual fornecido pelos orientadores. Através de simulações, foram estabelecidas condições razoáveis de operação para os principais equipamentos. Esta etapa exigiu modificações estruturais do mesmo, bem como a busca e a adaptação de dados de natureza físico-química para as substâncias envolvidas. Dados cinéticos e de equilíbrio de fases foram resultado de intensa busca bibliográfica, sendo algumas simplificações assumidas a partir destes.

O fluxograma preliminar desenvolvido teve sua viabilidade técnica comprovada, sendo este capaz de produzir um produto de acordo com as especificações da ANP, em termos composicionais. A conversão global da planta, em termos do óleo de soja, é de 96,2 % (em base mássica).

# ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS DO TRABALHO .....	3
3	BIODIESEL – HISTÓRICO E PANORAMA DO SETOR .....	5
3.1	O Biodiesel .....	5
3.2	Histórico do Biodiesel .....	6
3.3	Dados de Mercado .....	9
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
4.1	Matérias-Primas do Biodiesel.....	14
4.2	Catálise.....	17
4.3	Equilíbrio de Fases.....	22
5	BIODIESEL – CONSIDERAÇÕES E PRODUÇÃO.....	25
5.1	Produção do Biodiesel .....	25
5.2	Escolha das Matérias-Primas e Catalisador .....	27
5.3	Dados Cinéticos .....	30
5.4	Equilíbrio de Fases.....	31
5.4.1	Fundamentação Teórica.....	31
5.4.2	Equilíbrio Líquido-Líquido .....	33
5.4.3	Modelos Termodinâmicos Para Coeficiente de Atividade .....	33
6	SIMULAÇÃO DE PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	40
6.1	Composição da Matéria-Prima e Catalisador .....	40
6.2	Simulação.....	42
6.2.1	Transesterificação.....	42
6.2.2	Separação das fases ricas em glicerina e biodiesel.....	44

6.2.3	Lavagem do biodiesel.....	44
6.2.4	Purificação do biodiesel.....	44
6.2.5	Recuperação de metanol e água de lavagem .....	45
6.2.6	Integração energética.....	46
6.3	Especificação das variáveis de processo.....	47
6.3.1	Razão molar metanol/óleo de soja na entrada do reator .....	48
6.3.2	Dimensionamento do reator.....	48
6.3.3	Temperatura de reação.....	50
6.3.4	Vazão de água de lavagem .....	50
6.3.5	Dimensionamento da coluna de retificação.....	51
7	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	56
8	CONCLUSÕES .....	59
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	60
10	FONTES BIBLIOGRÁFICAS.....	61

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 3.1 - Acontecimentos marcantes para o desenvolvimento do biodiesel.
- Figura 3.2 - Produção mundial de biodiesel entre 2001 e 2009 (bilhões de litros/ano) (EIA).
- Figura 3.3 - Produção de biodiesel na União Européia de 2001 a 2009 (bilhões de litros/ano) (EBB).
- Figura 3.4 - Produção de biodiesel nos Estados Unidos de 2001 a 2009 (bilhões de litros/ano) (EIA).
- Figura 3.5 - Capacidade nominal, produção e demanda compulsória de biodiesel no Brasil de 2005 a 2010 (bilhões de litros/ano) (ANP).
- Figura 4.1 - Triglicerídeo formado por três ácidos graxos distintos.
- Figura 4.2- Matérias-primas do biodiesel por Estados produtores.
- Figura 4.3 - Distribuição das matérias-primas do biodiesel em dezembro de 2010 (ANP).
- Figura 4.4 - Reação genérica de transesterificação.
- Figura 4.5 - Reações parciais da transesterificação do biodiesel.
- Figura 4.6 - Modelo cinético de formação do biodiesel (Noureddini e Zhu, 1997).
- Figura 5.1 - Diagrama de blocos da produção de biodiesel por transesterificação homogênea alcalina.
- Figura 5.2 - Equações do modelo de coeficiente de atividade NRTL.
- Figura 5.3 - Equações do modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC.
- Figura 5.4 - Diagrama ternário glicerol/metanol/oleato de metila a 298,2 K (Lee, 2010).
- Figura 5.5 - Diagrama ternário água/metanol/oleato de metila a 298,2 K (Lee, 2010).
- Figura 6.1 - Estrutura molecular da trioléina.
- Figura 6.2 - Fluxograma preliminar de planta de produção de biodiesel simulado em HYSYS.
- Figura 6.3 - Conversão de óleo em função do volume do reator de processo.



Figura 6.4 - Análise da vazão de água de lavagem necessária de modo a atender às especificações da ANP.

Figura 6.5 - Dimensionamento da coluna de retificação.

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1- Características das principais oleaginosas produzidas no Brasil (SEBRAE).

Tabela 4.2 - Composição em termos de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.

Tabela 4.3 - Parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius ( $Re=6.200$ ) - Noureddini e Zhu (1997).

Tabela 5.1 - Parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC obtidos por Lee et al. (2010).

Tabela 6.1 - Distribuição de grupos da trioleína pelo método UNIFAC.

Tabela 6.2 - Propriedades físicas estimadas da trioleína (Lim, 2003).

Tabela 6.3- Cargas térmicas dos equipamentos de processo.

Tabela 6.4 - Propriedades das principais correntes de processo utilizando modelo UNIQUAC (parte 1).

Tabela 6.5 - Propriedades das principais correntes de processo utilizando modelo UNIQUAC (parte 2).

Tabela 6.6 - Propriedades das principais correntes de processo utilizando modelo UNIQUAC (parte 3).

Tabela 6.7 - Propriedades das principais correntes de processo utilizando modelo UNIQUAC (parte 4).

Tabela 6.8 - Propriedades das principais correntes de processo utilizando modelo UNIQUAC (parte 5).

Tabela 7.1 - Coeficientes técnicos da planta de produção de biodiesel proposta.



# 1 INTRODUÇÃO

Há algumas décadas, o mundo tem buscado um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. A preocupação com diversas questões ambientais não se limita à preservação do planeta. Estudos apontam para a necessidade de adoção imediata de medidas mitigadoras ou de reversão dos danos já causados ao meio ambiente, sob pena de impossibilitar a existência de vida em nosso planeta em pouco tempo.

Fatores como o aumento dos preços do petróleo e seus derivados, somado aos impactos no meio ambiente e na saúde humana decorrentes da utilização de combustíveis fósseis despertaram um interesse considerável na investigação e desenvolvimento de combustíveis a partir de recursos renováveis, tais como o biodiesel e o etanol.

Aberto para assinaturas de países comprometidos com o tema em 1997, o Protocolo de Kyoto é um dos exemplos mais vivos da mudança de atitude do homem frente ao meio ambiente. O Protocolo tratava internacionalmente da questão do aquecimento global, ao instituir compromissos rígidos entre os signatários para emissão dos chamados gases do efeito estufa. No Brasil, apesar de não existirem metas de redução pelo Protocolo, desenvolvem-se já há algumas décadas esforços no sentido da substituição das fontes energéticas derivadas do petróleo.

O país, que já detinha posição de vanguarda no uso do etanol em substituição à gasolina a partir do Pró-Álcool (1974), lançou, no final de 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o intuito de direcionar o desenvolvimento do biocombustível. O programa visa à garantia de preços competitivos, qualidade, suprimento e também à inclusão sócio-econômica de agricultores familiares na cadeia produtiva do biodiesel. O PNPB utiliza como mecanismo indireto para favorecer esta inclusão social ao longo da cadeia do biodiesel o chamado Selo Combustível Social. A partir de 2005, só são permitidos participarem de leilões da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) produtores de biodiesel que possuem o Selo, concedido aos mesmos de acordo com determinados requisitos, dentre os quais destaca-se a compra de matéria-prima de agricultura familiar em percentuais mínimos determinados por região. Além disto, também estão previstos pelo programa incentivos fiscais, como isenção total de PIS/PASEP e COFINS, para produtores que cumpram certas condições estipuladas.

Outro intuito do PNPB é a redução da dependência brasileira em relação à importação de diesel do petróleo, que torna o país vulnerável frente ao mercado internacional. O dispêndio brasileiro com a importação de diesel em 2009 alcançou o valor de US\$ 1.672.498.470 (preço FOB).

A Lei nº 11.097/05, aprovada em 2005, regulamentou a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, estabelecendo e monitorando a adição de percentuais mínimos de biodiesel ao diesel de petróleo. Assim, a produção do biodiesel no Brasil apresentou um aumento expressivo nos últimos seis anos, saindo de 732 mil litros, em 2005, para 2,35 bilhões de litros, em 2010. Espera-se que a mistura B5 (5% de biodiesel no diesel), obrigatória a partir de janeiro de 2010, seja revista em breve, de forma a aumentar o percentual para 10% (B10), o que ampliaria a demanda deste biocombustível no país (Mendes e Costa, 2010). Desta maneira, observa-se uma expansão do mercado de produtos biocombustíveis, usados em meios de transporte diversos e também em motores estacionários para geração de energia elétrica. Por possuir propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo, o biodiesel pode substituir totalmente ou ser adicionado ao diesel, e ser utilizado em motores de combustão interna com ignição por compressão (ciclo diesel).

Governos e empresas ao redor do mundo estão investindo grandes somas de recursos em estudos e pesquisas acerca da produção de biocombustíveis, visando à ampliação dos conhecimentos na área, de forma a tornar a transição energética para bases renováveis a mais rápida e segura possível.

O presente trabalho se insere na temática atual de sustentabilidade, ao tratar do projeto de uma planta industrial capaz de produzir um combustível alternativo aos combustíveis fósseis não renováveis – o biodiesel. O produto produzido visa a atender às especificações da ANP, órgão que regulamenta a comercialização deste biocombustível no Brasil.

## 2 OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivo principal a elaboração, através de simulações computacionais, de um projeto preliminar de produção de biodiesel, de modo a obter um produto conforme as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (Apêndice A1). O projeto preliminar foi desenvolvido com base em um projeto conceitual apresentado pelos orientadores deste trabalho, a ser discutido mais adiante.

Em sequência cronológica, foram cumpridos os seguintes passos:

- ✓ Análise do projeto conceitual apresentado pelos orientadores;
- ✓ Busca bibliográfica de dados cinéticos e de equilíbrio de fases;
- ✓ Proposição de um fluxograma preliminar embasado no projeto conceitual;
- ✓ Simulação do fluxograma preliminar para validação técnica;
- ✓ Análise das principais variáveis de processo, incluindo o dimensionamento dos principais equipamentos de processo.

De forma a atender os objetivos citados, o trabalho está organizado da maneira apresentada a seguir.

No Capítulo 3, é apresentado um breve histórico do biodiesel, assim como um panorama do setor, incluindo dados de mercado nacionais e internacionais.

No Capítulo 4, é feita uma revisão bibliográfica sobre os principais trabalhos publicados na literatura acerca do tema, sendo descritos tópicos como matérias-primas utilizadas, cinética e equilíbrio de fases.

No Capítulo 5, são discutidas as considerações feitas para o processo de produção de biodiesel, tais como o desenvolvimento do fluxograma, a escolha da matéria-prima e do catalisador, dados cinéticos e de equilíbrio de fases.

No Capítulo 6, são abordadas as simulações realizadas para a produção de biodiesel. Dentre os tópicos discutidos, estão: o fluxograma de processo em si, especificação das variáveis de processo, as propriedades das correntes de processo, dentre outros. Além disto, é discutida a possibilidade da integração energética das correntes de processo, que tem o intuito de minimizar os custos operacionais.

No Capítulo 7, são discutidos alguns pontos relevantes relativos ao fluxograma final obtido.

No Capítulo 8, são expostas as conclusões acerca do trabalho.

Finalmente, no Capítulo 9, são feitas sugestões para futuros trabalhos envolvendo a temática.

## **3 BIODIESEL – HISTÓRICO E PANORAMA DO SETOR**

### **3.1 O Biodiesel**

O biodiesel é um combustível obtido a partir de matérias-primas vegetais ou animais. As matérias-primas vegetais são derivadas de óleos vegetais tais como soja, mamona, colza (canola), palma, girassol e amendoim, entre outros, e as de origem animal são obtidas do sebo bovino, suíno e de aves. Incluem-se entre as alternativas de matérias-primas os óleos utilizados em fritura. Esse combustível é utilizado para substituição do óleo diesel, em percentuais adicionados no óleo diesel ou integral, nos motores à combustão dos transportes rodoviários e aquaviários e nos motores utilizados para a geração de energia elétrica. O biodiesel compõe, junto com o etanol, uma importante oferta para o segmento de combustíveis. Ambos são denominados de biocombustíveis por serem derivados de biomassa (matéria orgânica de origem vegetal ou animal que pode ser utilizada para a produção de energia), menos poluentes e renováveis (SEBRAE, 2010).

A definição para biodiesel adotada na Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira é:

”Biodiesel: 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.”

Já a definição proposta pela resolução da ANP nº 7 de 19 de março de 2008 define o biodiesel como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme especificação contida em regulamento técnico.”

Assim sendo, se percebe uma diferença entre as duas definições propostas quanto à matéria-prima passível de ser utilizada na produção do biodiesel. Pela definição adotada pela ANP, que regula a venda e comercialização deste biocombustível no Brasil, a utilização de, por exemplo, bagaço de cana, como fonte triglicéride, não enquadraria o produto na definição de biodiesel, tornando-o impróprio aos leilões da agência.



## 3.2 Histórico do Biodiesel

A história do biodiesel começa no final do século XIX com a criação dos motores diesel. O motor concebido por Rudolf Diesel foi construído para operar com óleo mineral. Entretanto, a utilização de óleo vegetal no motor diesel foi testada por solicitação do governo francês com a intenção de estimular a auto-suficiência energética nas suas colônias do continente africano, minimizando os custos relativos às importações de carvão e combustíveis líquidos. Os testes foram realizados utilizando óleo de amendoim, cuja cultura era abundante nos países em questão. O motor diesel, produzido pela companhia francesa Otto, movido a óleo de amendoim, foi apresentado na Exposição de Paris em 1900.

Outros experimentos conduzidos por Rudolf Diesel foram realizados em São Petersburgo com locomotivas movidas a óleo de mamona e óleos animais. Em ambos os casos, os resultados foram muito satisfatórios e os motores apresentaram bons desempenhos. Nos trinta anos seguintes houve descontinuidade do uso de óleo vegetal como combustível, provocada, principalmente, pelo baixo custo do óleo diesel de fonte mineral, por alterações políticas no governo francês, incentivador inicial, e por razões técnicas. (Knothe, 2001)

Com o início da Segunda Guerra Mundial, muitos governos sentiram-se inseguros quanto ao suprimento dos derivados de petróleo e passaram a adotar o óleo vegetal como combustível de emergência. As indústrias de produção de óleo, instaladas para suprir a demanda emergencial, não dispunham de uma base tecnológica adequada e acabaram não progredindo após 1945, com o encerramento do conflito mundial. Contudo, a utilização do óleo vegetal como combustível deixou um importante legado no meio científico, abrindo caminhos para muitas pesquisas sobre a temática. Países como Estados Unidos, Alemanha e Índia deram seqüência às pesquisas com óleos vegetais e atualmente desfrutam de importantes posições mundiais como referência no uso de óleos vegetais como combustíveis (Knothe et al., 2005).

Alguns acontecimentos evidenciaram a necessidade de se buscar alternativas energéticas renováveis de menor custo e maior diversidade de matérias-primas. As crises do petróleo das décadas de 70 e 80 do século XX, ocasionadas pelo agravamento dos conflitos no Oriente Médio, provocaram insegurança no abastecimento e súbita elevação no preço do barril do petróleo. Além disso, os cientistas do IPCC -

*Intergovernmental Panel on Climate Changes* - vêm divulgando sobre as alterações climáticas decorrentes das emissões de gases estufa e seus impactos ambientais, fatores que se constituíram como determinantes para a intensificação do desenvolvimento de fontes renováveis de energia.

Esse movimento foi empreendido mais fortemente pela Europa, Estados Unidos e Brasil, que apostaram em fontes renováveis para assegurar insumos energéticos com autonomia e regularidade de fornecimento associados a menores custos. A elevada dependência das importações de petróleo no período estimulou o Brasil a iniciar de forma pioneira o programa de produção de álcool combustível, o Programa Nacional do Álcool – Pró-Álcool, instituído em 14 de novembro de 1975. O Pró-Álcool tinha como objetivo substituir parte da gasolina utilizada na frota nacional de veículos de passageiros (álcool hidratado em veículos com motores movidos a álcool) e, ainda, utilizar o álcool como aditivo à gasolina (álcool anidro), tornando menos poluente sua combustão. Surgiu também no mesmo período, mas de forma tímida, algumas experiências voltadas à produção de biodiesel, que acabaram não evoluindo na ocasião. Os estudos e experiências da década de 80 foram realizados com as matérias-primas provenientes das culturas de mamona e de soja.

A Europa, e em particular a Alemanha, intensificou as pesquisas e instituiu o biocombustível com a mistura no diesel de óleo à base de colza (canola), denominado biodiesel. Os EUA, por sua vez, estimularam a produção de álcool baseado na produção de milho.

A década de 90 marcou importantes avanços nos biocombustíveis, com notável revolução na oferta de alternativas derivados de biomassa aos combustíveis de origem fóssil e não-renovável. Atualmente, a União Européia, os EUA e vários outros países já produzem o biodiesel comercialmente e estão empenhando significativos esforços para o desenvolvimento de suas indústrias.

Acompanhando o movimento mundial e apoiado em suas experiências anteriores, o Brasil dirigiu sua atenção, no final dos anos 90, para os projetos destinados ao desenvolvimento do biodiesel. Essas iniciativas ficaram circunscritas às áreas de P&D, com especial destaque para as desenvolvidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa. Avanços mais significativos foram dados pelo Governo Brasileiro em dezembro de 2003, ao constituir a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG), ambos encarregados da implantação das ações para

produção e uso do biodiesel. Os estudos e relatórios da CEI e do GG subsidiaram a formulação do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB), lançado em dezembro de 2004.

As principais diretrizes do PNPB são: 1. Implantar um programa sustentável, promovendo inclusão social; 2. Garantir preços competitivos, qualidade e suprimento; e 3. Produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas. (PNPB, 2010)

Em 2005 o Congresso Nacional aprovou a Lei nº 11.097/05, que introduziu o biodiesel na matriz energética, de forma a estabelecer e monitorar a adição de percentuais mínimos de biodiesel ao diesel de petróleo. Entre os anos de 2005 e 2007, a mistura de 2% (B2) no diesel comercializado foi autorizada de forma não compulsória (período voluntário). O período de obrigatoriedade começou em janeiro de 2008 com a mistura B2, tendo de passar a 5% até 2013. No segundo semestre de 2008, o governo elevou a mistura para 3% (B3), e no segundo semestre de 2009 para 4% (B4). Embora inicialmente a mistura a 5% (B5) estivesse prevista para vigorar somente em 2013, durante o ano de 2009 esse prazo foi revisto, antecipando a meta de B5 a partir de janeiro de 2010.

Além disso, com o objetivo de assegurar a efetiva participação de pequenos produtores no programa, o governo lançou o Selo Combustível Social por meio da Instrução Normativa nº 02, de 30 de setembro de 2005. Esta dispõe ainda sobre os critérios e os procedimentos relativos ao enquadramento de projetos de produção de biodiesel ao Selo Combustível Social.

A Figura 3.1 abaixo, apresenta os principais acontecimentos, descritos anteriormente, desde o primeiro choque do petróleo na década de 70 até os dias atuais.

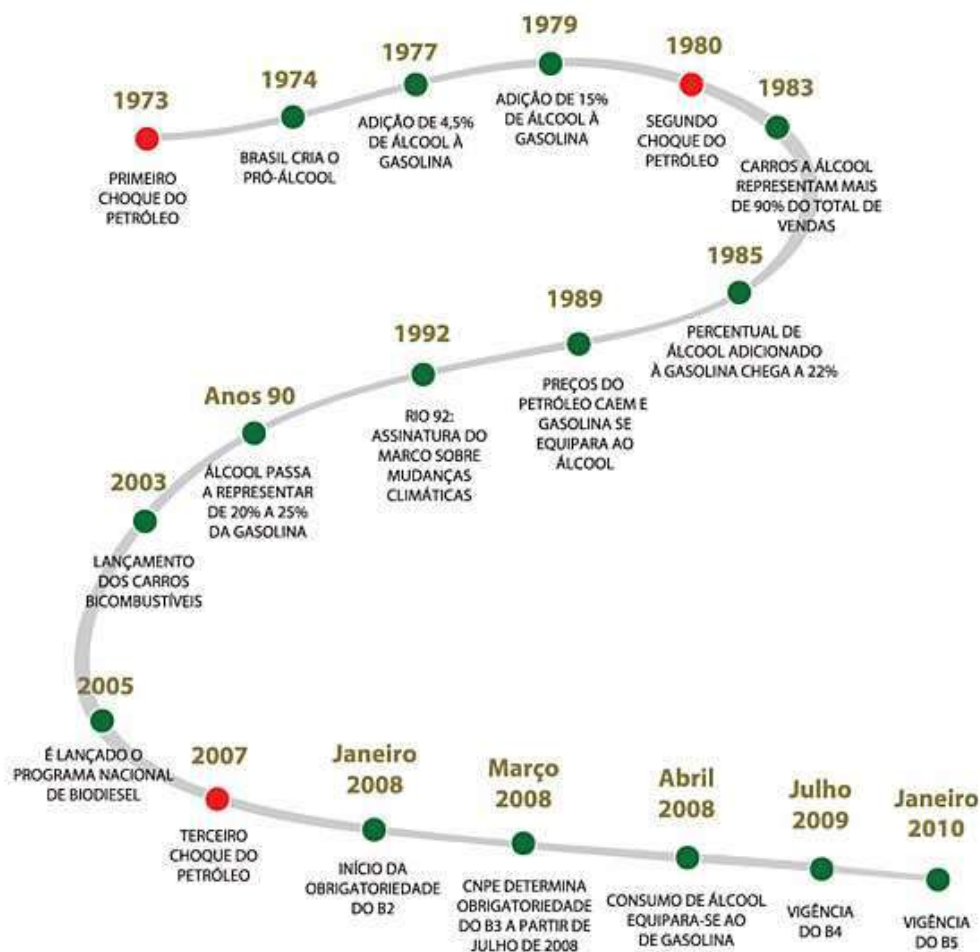
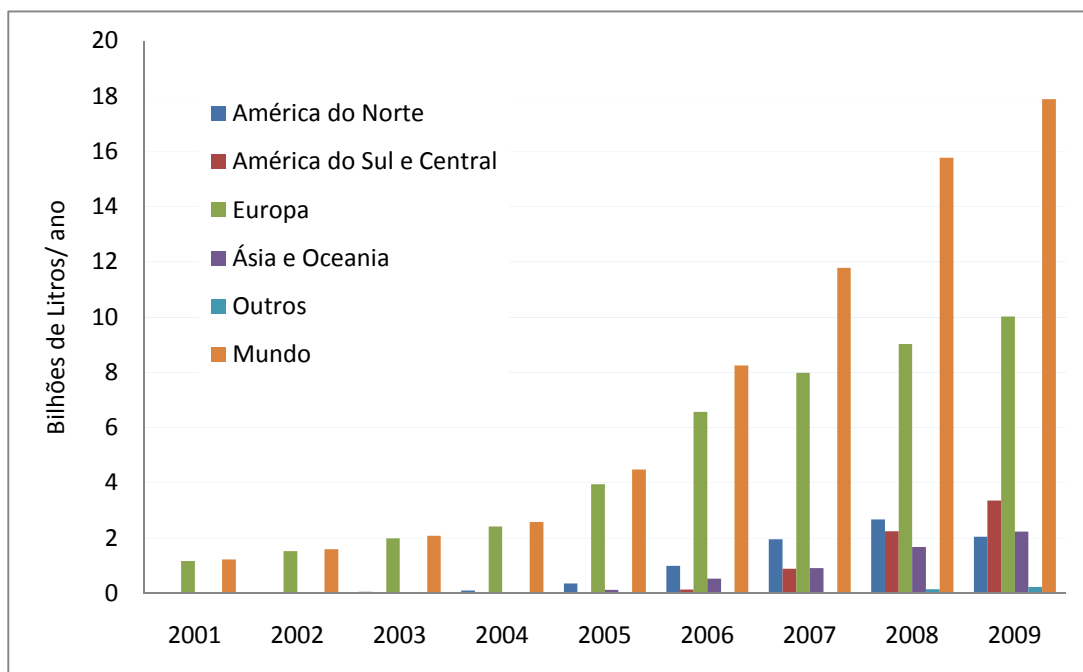


Figura 3.1 - Acontecimentos marcantes para o desenvolvimento do biodiesel.

### 3.3 Dados de Mercado

Segundo dados da *U.S. Energy Information Administration* – EIA, a produção de biodiesel no mundo em 2009 alcançou o valor de 4,7 bilhões *U.S. Gallons*, equivalente a 17,9 bilhões de litros. A Figura 3.2 apresenta os valores da produção mundial de biodiesel entre 2001 e 2009, assim como os valores por região.

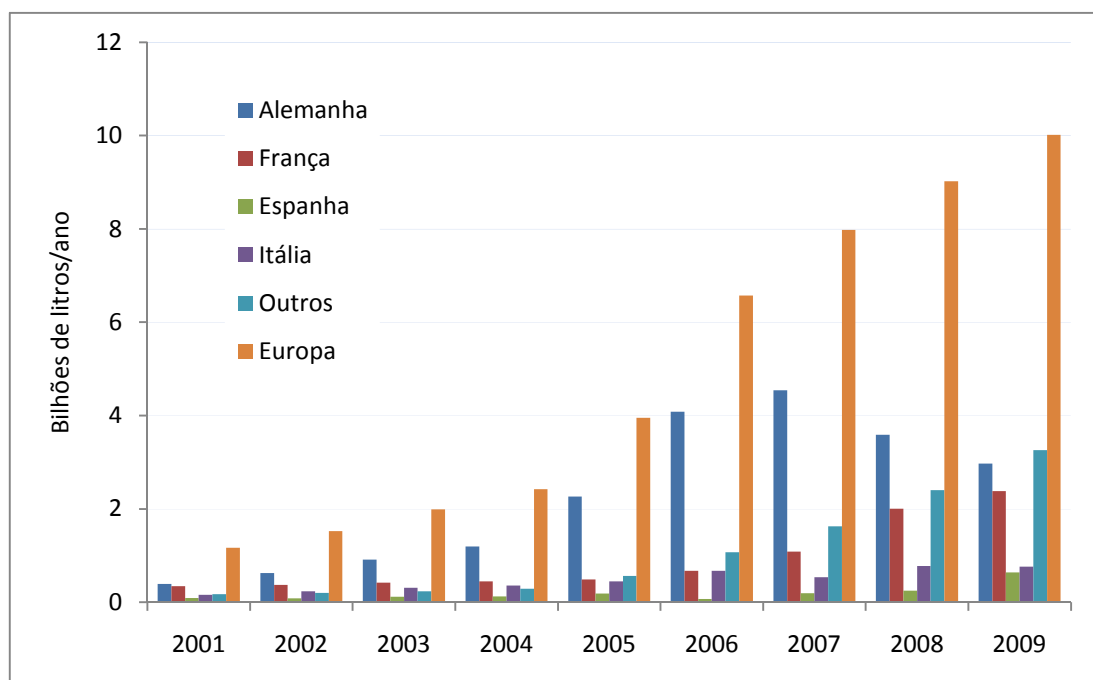


**Figura 3.2 - Produção mundial de biodiesel entre 2001 e 2009 (bilhões de litros/ano) (EIA).**

A União Europeia (UE) produz biodiesel em escala industrial desde 1992. Uma diretiva não-obrigatória da Comissão Europeia de 2003 sugeriu aos países da UE que substituíssem em 2% a demanda de combustíveis veiculares por biocombustíveis até o final de 2005 e 5,75% até 2010. Em 2007, uma nova diretiva traçou o plano de uso de energias renováveis: a UE deverá ter 20% de energias renováveis em sua matriz em 2020, sendo a participação mínima dos biocombustíveis de 10% do consumo de combustíveis do setor de transportes.

Segundo dados da *European Biodiesel Board* – EBB, até 2010, a União Europeia contava com 245 plantas industriais e com uma capacidade de produção anual de 21,9 milhões de toneladas métricas ou equivalente a 24,9 bilhões de litros. Essas plantas estão localizadas, principalmente, na Alemanha, na França, na Itália, na Espanha e na Holanda, sendo a Alemanha o país com maior concentração de usinas. Em 2009, a produção de biodiesel na UE alcançou a marca de 9 milhões de toneladas métricas, ou equivalente a 10,2 bilhões de litros, sendo a Alemanha responsável por 28% dessa produção, seguida da França com 22% e da Espanha com 10%. A principal matéria-prima utilizada para o processamento do biodiesel europeu é a colza (canola), e em menores proporções, os óleos de soja, de palma e de girassol.

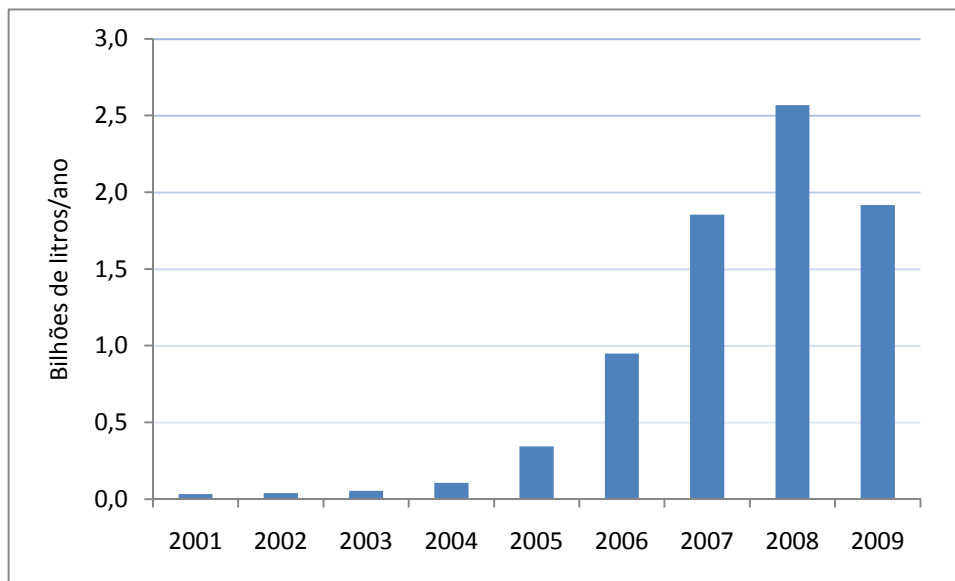
A Figura 3.3 apresenta os dados de produção de biodiesel na União Européia entre os anos de 2001 e 2009.



**Figura 3.3 - Produção de biodiesel na União Européia de 2001 a 2009 (bilhões de litros/ano) (EBB).**

Outro importante produtor de biodiesel são os Estados Unidos da América (EUA). De acordo com dados da *U.S. Energy Information Administration – EIA*, até 2009, existiam 122 plantas industriais com capacidade de produção de, aproximadamente, 2 bilhões de *U.S. Gallons*, equivalente a cerca de 7,6 bilhões de litros. A produção de biodiesel nos EUA é realizada principalmente com o óleo de soja, e em menor proporção com óleos variados e reciclagem de óleos de fritura.

Ainda baseado nos dados da EIA, em 2009, a produção desse biocombustível nos EUA alcançou a marca de 506 milhões de *U.S. Gallons*, equivalente a 1,9 bilhões de litros. Entretanto, diferentemente do resto do mundo, foi apresentada uma retração na produção entre 2008 e 2009, como pode ser visto na Figura 3.4. Isso ocorreu devido à forte crise econômica que afligiu os Estados Unidos nos anos citados, levando a redução dos investimentos no setor, além do aumento dos custos de produção do biodiesel. É importante ressaltar também que, neste país, o biodiesel enfrenta uma forte concorrência com o etanol produzido a partir do milho.

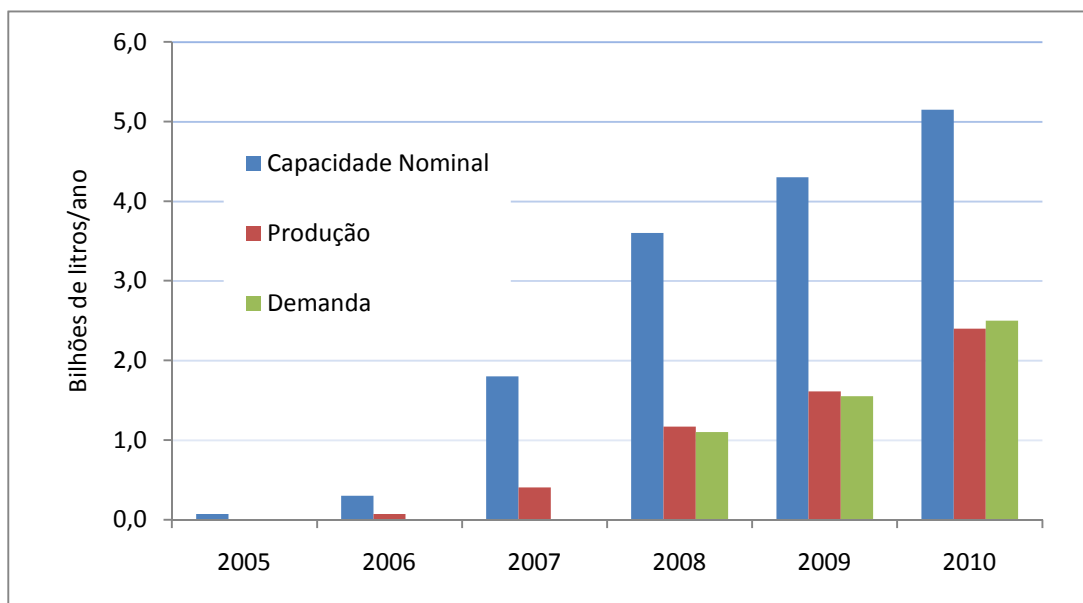


**Figura 3.4 - Produção de biodiesel nos Estados Unidos de 2001 a 2009 (bilhões de litros/ano) (EIA).**

Segundo a *National Biodiesel Board* – NBB, o nível de mistura do biodiesel nos Estados Unidos é diferente de acordo com o Estado, sendo Minnesota aquele com o maior nível de mistura - 10% (B10). A produção norte-americana ocorre atualmente em 32 diferentes Estados. Existem também incentivos aos veículos E85 - combustível automotivo líquido que consiste na mistura de 85% de etanol anidro e 15% de gasolina pura.

Já no Brasil, de acordo com dados da ANP, a produção do biodiesel apresentou um aumento expressivo nos últimos seis anos, saindo de 736 mil litros, em 2005, para 2,4 bilhões de litros, em 2010. Atualmente existem 66 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de, aproximadamente, 16 milhões de litros/dia. Existem ainda 4 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e outras 8 plantas autorizadas para ampliação de capacidade. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total autorizada poderá ser aumentada em 2,2 milhões de litros/dia. Destaca-se também que atualmente existem 22 solicitações de autorização para construção de novas plantas produtoras de biodiesel e 8 solicitações de autorização para construção referentes à ampliações de capacidade de plantas já existentes.

A Figura 3.5 ilustra a capacidade nominal, a produção e a demanda compulsória de biodiesel no Brasil entre os anos de 2005 e 2010.



**Figura 3.5 - Capacidade nominal, produção e demanda compulsória de biodiesel no Brasil de 2005 a 2010 (bilhões de litros/ano) (ANP).**

A busca pelo aumento da capacidade de produção de biodiesel vem sendo pautada pelas expectativas de consumo crescente nos próximos anos.

As projeções mundiais previstas para 2020 pela *International Energy Agency* – IEA assinalam crescente substituição das fontes de combustível de origem fóssil pelas fontes renováveis de origem de biomassa, dentre elas as derivadas da cana-de-açúcar e do milho, para a produção de etanol, e as derivadas dos óleos vegetais de canola, de soja, de mamona, entre outros, para a produção de biodiesel.

Portanto, as fontes renováveis de energia assumem importante presença no mundo contemporâneo pelas seguintes razões: possível finitude das reservas de petróleo; localização geográfica em áreas de conflito dos poços em exploração, com impactos no preço e regularidade de fornecimento; localização dos novos poços em áreas de elevado custo de extração; e danos irreversíveis ao meio ambiente causados pela ação humana até hoje. Assim sendo, o desenvolvimento sustentável se impõe a fim de garantir a continuidade dos recursos naturais disponíveis ao homem.



## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Matérias-Primas do Biodiesel

Dentre as matérias-primas para produção de biodiesel destacam-se os óleos vegetais, isso porque, além destes, sebo bovino, gordura de frango, algas marinhas e óleos de frituras também podem ser fonte de triglicerídeos para produção de biodiesel.

Os óleos vegetais são substâncias líquidas insolúveis em água, cuja composição consiste basicamente de triglicerídeos. Semelhantemente, as gorduras consistem basicamente de triglicerídeos, diferindo dos óleos, entretanto, pelo teor de ácidos graxos saturados; o que confere seu estado sólido à temperatura ambiente. A estrutura de um triglicerídeo composto por três ácidos graxos distintos está esquematizada na Figura 4.1. Componentes minoritários dos óleos vegetais incluem pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfatídeos e proteínas (Gonçalvez, 2004).

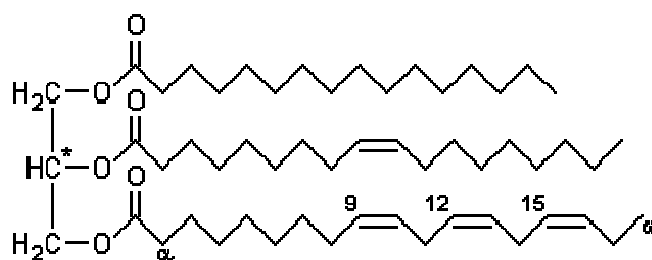


Figura 4.1 - Triglicerídeo formado por três ácidos graxos distintos.

Além dos componentes citados, os óleos vegetais e gorduras podem apresentar os chamados ácidos graxos livres, que conferem acidez às matérias-primas.

As principais fontes vegetais utilizadas para produção do biodiesel são: soja, colza, palma, amendoim, girassol, mamona, dendê, algodão, canola, pinhão-manso, entre outros.

Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima.

Os óleos de frituras representam um grande potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no Brasil superior a 30 mil toneladas por ano (Biodieselbr, 2010).

Algumas possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios, os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, águas residuais de processos de indústrias alimentícias.

O Brasil possui excelente potencial produtivo de oleaginosas utilizadas como matérias-primas do biodiesel, dentre as quais se destacam: algodão, amendoim, dendê, girassol, mamona, pinhão manso e soja. A produtividade e conteúdo de óleo de cada espécie são ditados pelas condições de clima e solo da região e das técnicas de cultivo utilizadas. A Tabela 4.1 resume características das diferentes oleaginosas usadas para produção do biodiesel no Brasil.

**Tabela 4.1- Características das principais oleaginosas produzidas no Brasil (SEBRAE).**

Oleaginosa	Produtividade (toneladas/hectare)	Porcentagem de óleo	Rendimento (tonelada de óleo/hectare)
Algodão	0,86 a 1,4	15	0,1 a 0,2
Amendoim	1,5 a 2	40 a 43	0,6 a 0,8
Dendê	15 a 25	20	3 a 6
Girassol	1,5 a 2	28 a 48	0,5 a 0,9
Mamona	0,5 a 1,5	43 a 45	0,5 a 0,9
Pinhão Manso	2 a 12	50 a 52	1 a 6
Soja	2 a 3	17	0,2 a 0,4

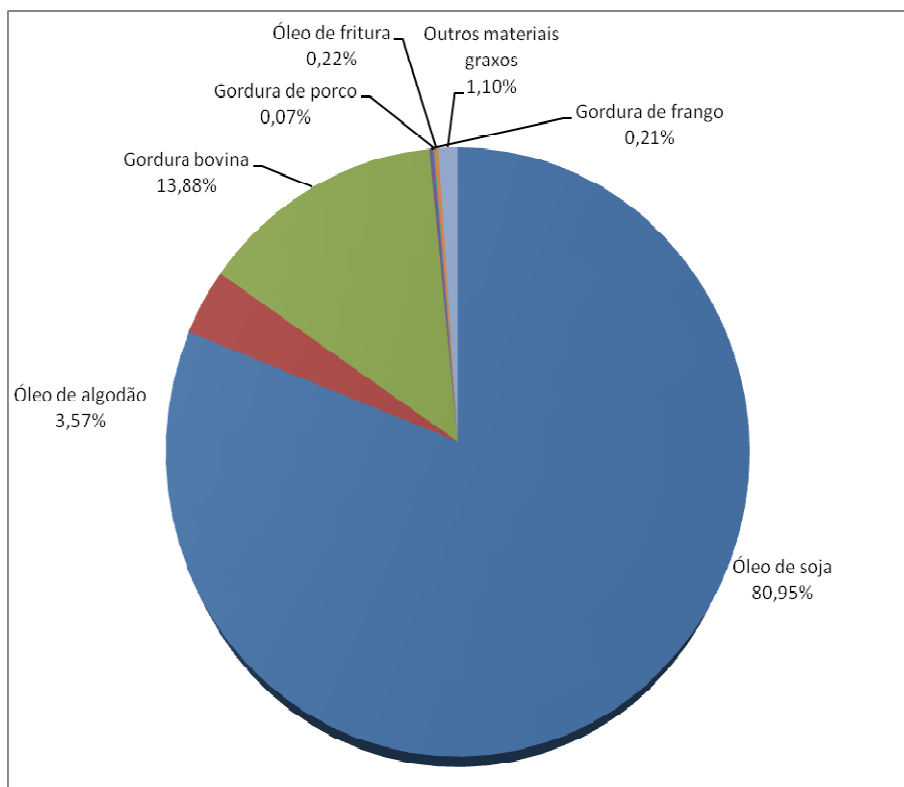
A Figura 4.2 complementa a tabela anterior, ilustrando a distribuição das oleaginosas, assim como das matérias-primas de origem animal, segundo os diferentes Estados brasileiros.



Figura 4.2- Matérias-primas do biodiesel por Estados produtores.

Observa-se nos últimos anos uma expansão da agricultura brasileira no sentido de atender à demanda crescente do setor energético de biocombustíveis (álcool e biodiesel). Esta expansão pode-se dar à custa de áreas de vegetação natural, cultivos alimentícios e pastagens, inclusive deslocando-as para áreas de conservação de biodiversidade. Assim, a ocupação e expansão agrícolas de culturas energéticas demandam planejamento e envolvimento de proprietários rurais, governo e sociedade no sentido de assegurar o desenvolvimento sustentável do negócio.

A Figura 4.3 mostra a distribuição das matérias-primas utilizadas no Brasil para produção de biodiesel, segundo dados do Boletim Mensal do Biodiesel publicado em dezembro de 2010 pela ANP.



**Figura 4.3 - Distribuição das matérias-primas do biodiesel em dezembro de 2010 (ANP).**

## 4.2 Catálise

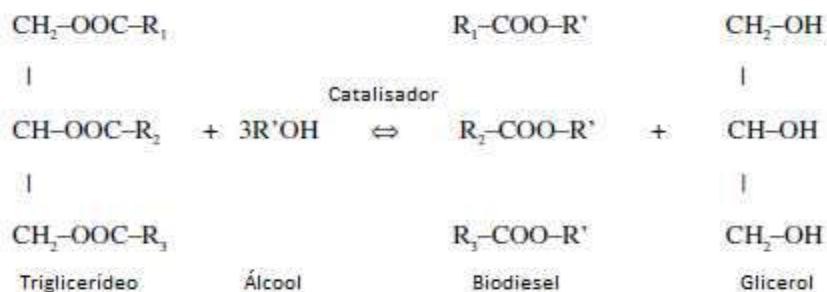
Os óleos vegetais e gorduras animais são geralmente convertidos em biodiesel a partir do processo de transesterificação. A transesterificação para produção de biodiesel pode ser realizada em meio homogêneo ou heterogêneo e, ainda mais, por catálise alcalina (ex: com catalisadores como KOH, NaOH, NaOCH<sub>3</sub>, NaOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ou ácida (ex: com catalisadores como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

A catálise básica é normalmente mais usada por razões econômicas, disponibilidade de catalisadores, rapidez, e por apresentar um melhor rendimento que a ácida (Ferrari et al., 2005).

Dos catalisadores utilizados para transesterificação alcalina, os hidróxidos de sódio e potássio (NaOH e KOH) são relativamente baratos, facilmente encontrados no mercado, e são necessários em pequenas quantidades (0,5 a 1,5% da massa de óleo utilizada).

A produção de biodiesel por transesterificação consiste em reagir o óleo vegetal ou gordura animal, fonte de triglicérido, com metanol (ou etanol), na presença de catalisador, produzindo glicerol e ésteres metílicos (ou etílicos) de ácidos graxos -

biodiesel. A reação de transesterificação alcalina global encontra-se ilustrada na Figura 4.4.



**Figura 4.4 - Reação genérica de transesterificação.**

Os radicais  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  da molécula de óleo vegetal (triglicerídeo) representam os diferentes tipos de ácidos graxos presentes nas diferentes matérias-primas produtoras de biodiesel. A Tabela 4.2 apresenta a composição dos diferentes tipos de óleos vegetais de acordo com seus ácidos graxos constituintes.

**Tabela 4.2 - Composição em termos de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.**

Ácido graxo (carbonos: duplas ligações)	Soja	Mamona	Dendê	Sebo Bovino
Láurico (12:0)	-	-	0,1	-
Mirístico (14:0)	0,1	-	1	3,7
Palmítico (16:0)	10,6	1,4	44,3	25,1
Esteárico (18:0)	4	0,9	4,6	22,7
Oléico (18:1)	23,3	3,8	38,7	39,8
Ricinoléico (18:1; OH)	-	88,2	-	-
Linoléico (18:2)	53,7	4,9	10,2	2,6
Linolênico (18:3)	7,6	0,3	0,3	-

O álcool é adicionado em excesso a fim de deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel e também para facilitar a separação do produto, através da formação de duas fases parcialmente miscíveis (uma rica em glicerina e outra rica nos ésteres do biodiesel). Razões molares da ordem de 6:1 (metanol : óleo vegetal) são comumente empregadas em processos industriais.

Um fator importante na cinética de transesterificação é a qualidade da matéria-prima utilizada. Isto porque óleos que contenham alto teor de acidez são bastante propícios à ocorrência da reação lateral de saponificação, que consome catalisador e diminui, assim, o rendimento da reação. Segundo Lopes (1983), os ácidos graxos livres são imediatamente saponificados, pois esta reação é cineticamente preferida. O teor de água também deve ser controlado, já que ao reagir com o triglicerídeo do óleo, forma mais ácidos graxos livres.

Outro fator importante na cinética de transesterificação é a intensidade de mistura do meio. Isto porque triglicerídeo e metanol são imiscíveis e, assim sendo, o contato entre os reagentes deve ser promovido por agitação mecânica, de forma a favorecer a transferência de massa e, conseqüentemente, a reação propriamente dita.

Na literatura existem diversos trabalhos que investigam a transesterificação alcalina homogênea de diferentes óleos. A seguir são citados alguns trabalhos relacionados à catálise em questão.

Freedman et al. (1986) transesterificaram óleo de soja, utilizando diferentes catalisadores, alcoóis e condições reacionais. Dentre outros, foram realizados experimentos com razão molar metanol/óleo de 6:1, faixa de temperatura entre 20 °C e 60 °C e 0,5% (em peso de óleo) de metóxido de sódio como catalisador. O ajuste computacional dos dados experimentais revelou como mais adequado um mecanismo formado por reações consecutivas reversíveis de segunda ordem e uma reação global reversível de quarta ordem. Esta última reação seria representada pelo ataque de três moléculas de metanol à molécula de triglicerídeo. Outros experimentos conduzidos por estes autores utilizaram razão molar bastante superior à estequiométrica – 30:1 – e revelaram que as reações consecutivas eram melhores descritas, devido ao grande excesso de álcool, por um mecanismo de pseudo-primeira ordem, neste caso, sem a reação global de quarta ordem.

Em seguida, Nouredini e Zhu (1997) investigaram a transesterificação de óleo de soja com metanol e catalisador hidróxido de sódio à pressão atmosférica, variando a temperatura reacional e a intensidade de mistura do meio, e mantendo constantes a proporção de metanol/óleo (6:1) e o teor de catalisador (0,2% em peso de óleo). Segundo os autores, a reação de transesterificação é formada de três etapas consecutivas e reversíveis, correspondendo à formação do diglicerídeo, monoglicerídeo e do glicerol.

Cada etapa produz uma das três moléculas de éster metílico da estequiometria global (Figura 4.5).

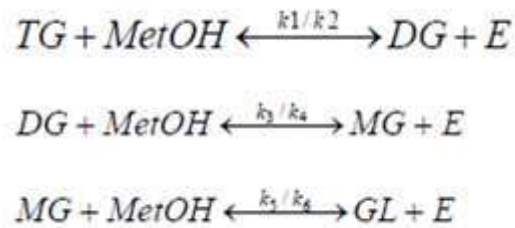


Figura 4.5 - Reações parciais da transesterificação do biodiesel.

Os autores propuseram o seguinte conjunto de equações diferenciais, dado pela Figura 4.6, para quantificar as variações de concentração dos componentes do meio reacional.

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

Figura 4.6 - Modelo cinético de formação do biodiesel (Noureddini e Zhu, 1997).

As equações diferenciais foram ajustadas computacionalmente, de acordo com os dados experimentais obtidos para as diferentes condições reacionais. A modelagem acima, de segunda ordem para todas as reações envolvidas (primeira ordem em relação a cada reagente), mostrou boa adequação aos pontos experimentais, comprovado pelos baixos valores de erros de correlação considerados. Os parâmetros da equação de Arrhenius foram obtidos, pelo ajuste acima, para todas as reações diretas e reversas e estão dispostos na Tabela 4.3 abaixo. Tais dados supõem intensidade de mistura do meio equivalente ao número de Reynolds de 6.200.

**Tabela 4.3 - Parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius (Re=6.200) - Noureddini e Zhu (1997).**

Reação	$E_a$ (cal/mol)	k (L/mol*min) a 50 °C	$k_0$ (L/mol*min)
TG → DG	13.145	0,050	$3,89 * 10^7$
DG → TG	9.932	0,110	$5,74 * 10^5$
DG → MG	19.860	0,215	$5,82 * 10^{12}$
MG → DG	14.639	1,228	$9,78 * 10^9$
MG → GL	6.421	0,242	$5,33 * 10^3$
GL → MG	9.588	0,007	$2,14 * 10^4$

(Equação de Arrhenius,  $k = k_0 * \exp(E_a/RT)$ ,  $E_a$  sendo a energia de ativação e  $k_0$  constante pré-exponencial. A unidade de concentração utilizada para o cálculo da velocidade das reações foi mol/L.)

Os autores sugeriram, a partir dos valores de energia de ativação acima, que o aumento da temperatura de reação favorece a formação do biodiesel. Isto se deve ao fato que, geralmente, para um sistema de múltiplas reações, aquelas com maiores energias de ativação são favorecidas a maiores temperaturas e aquelas com menores energias de ativação são favorecidas a menores temperaturas. Assim sendo, as reações diretas de formação de diglicerídeo e monoglicerídeo são favorecidas a maiores temperaturas frente às reações reversas correspondentes, já que as diretas apresentam maiores valores de energia de ativação. Já para a terceira reação, a reação reversa seria, teoricamente, mais favorecida a temperaturas maiores; o que é inibido devido à grande concentração de monoglicerídeo no meio. De maneira global, tem-se, portanto, que maiores temperaturas reacionais favorecem a produção de biodiesel, sendo que a conversão global atinge um valor assintótico em torno da temperatura de ebulição do metanol (65 °C).



A partir das curvas de composição sigmoidais obtidas para os reagentes - triglicérido e metanol - os autores propuseram que a transesterificação estudada apresentava três fases distintas: a primeira fase, lenta, era controlada pela transferência de massa do metanol para a interface óleo/álcool; a segunda fase, rápida, era cineticamente controlada e a terceira fase era lenta, por estar próxima do ponto de equilíbrio. A primeira fase só se mostrava significativa a baixas velocidades de agitação do meio, sendo insignificante para velocidades maiores. A segunda fase era independente da velocidade de agitação, mas dependente da temperatura reacional. Na modelagem realizada, a primeira etapa foi desprezada, já que, em condições industriais de transesterificação, o tempo desta fase é praticamente nulo.

Santos (2007) relata uma série de experimentos envolvendo catálise homogênea básica a partir de óleos de mamona, soja e sebo bovino, utilizando metanol e etanol e catalisadores diferentes, a 50 °C. A partir de óleo de soja, metanol e hidróxido de sódio, o trabalho apresenta dados de conversão de 91,5% (30 min) e 92,1% (60 min), para 0,4% em peso de catalisador; e 93,3% (30 min) e 93,5% (60 min) para 0,8% em peso de catalisador; todos considerando razão molar metanol/óleo 6:1, dentre outros. O estudo concluiu que o tempo de reação é a variável menos influente na conversão reacional, quando comparada a outras variáveis como teor de catalisador e razão molar metanol/óleo, também investigadas no trabalho. Além disto, um estudo cinético foi realizado com alguns sistemas óleo/álcool/catalisador, sendo que a maioria mostrou melhor ajuste dos dados experimentais segundo modelo de segunda ordem; sendo apresentadas as velocidades encontradas (todas a 50 °C).

### **4.3 Equilíbrio de Fases**

Os produtos da reação de transesterificação descrita no item anterior – glicerol e ésteres metílicos – são parcialmente miscíveis, o que exige uma etapa de separação subsequente na planta industrial de produção de biodiesel. Para a predição desta etapa de separação das fases glicerínica e orgânica, se fazem necessários dados de equilíbrio de fases envolvendo os componentes reacionais, principalmente do ternário éster metílico/metanol/glicerol.

Existem diversos trabalhos na literatura que tratam do comportamento de fases típicas do processo de produção do biodiesel, sendo os mais relevantes para o caso em estudo aqui citados.

Negi et al. (2006) estudaram o equilíbrio líquido-líquido de misturas de glicerol/metanol/oleato de metila e glicerol/monooleína/oleato de metila. Os dados experimentais obtidos para os dois sistemas a temperaturas pré-determinadas (60 °C e 135 °C, respectivamente) foram comparados com aqueles previstos pelos modelos de contribuição de grupos UNIFAC e UNIFAC-Dortmund. Concluiu-se que as predições dos modelos eram adequadas para o primeiro sistema, enquanto que para o segundo o mesmo não era verdadeiro.

Andreatta et al. (2008) estudaram o equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio vapor-líquido-líquido de misturas de glicerol/metanol/oleato de metila, na faixa de temperaturas de 313 K a 393 K. Percebe-se a maior solubilidade do metanol na fase glicerosa do que na fase orgânica; além da suave diminuição da região bifásica com o aumento da temperatura. Os dados experimentais obtidos foram comparados com aqueles calculados pelos modelos termodinâmicos GCA-EOS (do inglês, *group contribution with association equation of state*) e A-UNIFAC. O primeiro modelo citado, com os parâmetros ajustados, foi capaz de prever satisfatoriamente o comportamento experimental do sistema.

Lee et al. (2010) realizaram o estudo do equilíbrio líquido-líquido de quatro misturas diferentes, contendo água, glicerol, metanol, oleato de metila e linoleato de metila, na faixa de temperaturas de 298,2 K a 318,2 K e pressão atmosférica. O objetivo do estudo consiste em dispor dados termodinâmicos dos sistemas resultantes das cinéticas de esterificação e de transesterificação de óleos vegetais, de modo a ser possível a simulação acurada das seções de separação e purificação do biodiesel.

Os dados experimentais foram comparados, primeiramente, com aqueles previstos pelos modelos UNIFAC, UNIFAC-LLE e UNIFAC-Dortmund; do qual se concluiu que, embora os modelos predissessem bem a curva binoidal dos sistemas estudados, o mesmo não era verdade no que dizia respeito às *tie-lines* (composições das fases em equilíbrio). Em uma segunda tentativa de correlação dos dados experimentais, Lee utiliza os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC, para os quais obtém parâmetros ótimos, a partir da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as composições calculadas e as experimentais (função objetivo).

Com os parâmetros ótimos obtidos, foram calculados os erros globais; e finalmente, conclui-se que o modelo que mais ajustou os dados experimentais foi o UNIQUAC, com menores erros globais para todas as temperaturas testadas e ótima concordância com as tie-lines experimentais.

## **5 BIODIESEL – CONSIDERAÇÕES E PRODUÇÃO**

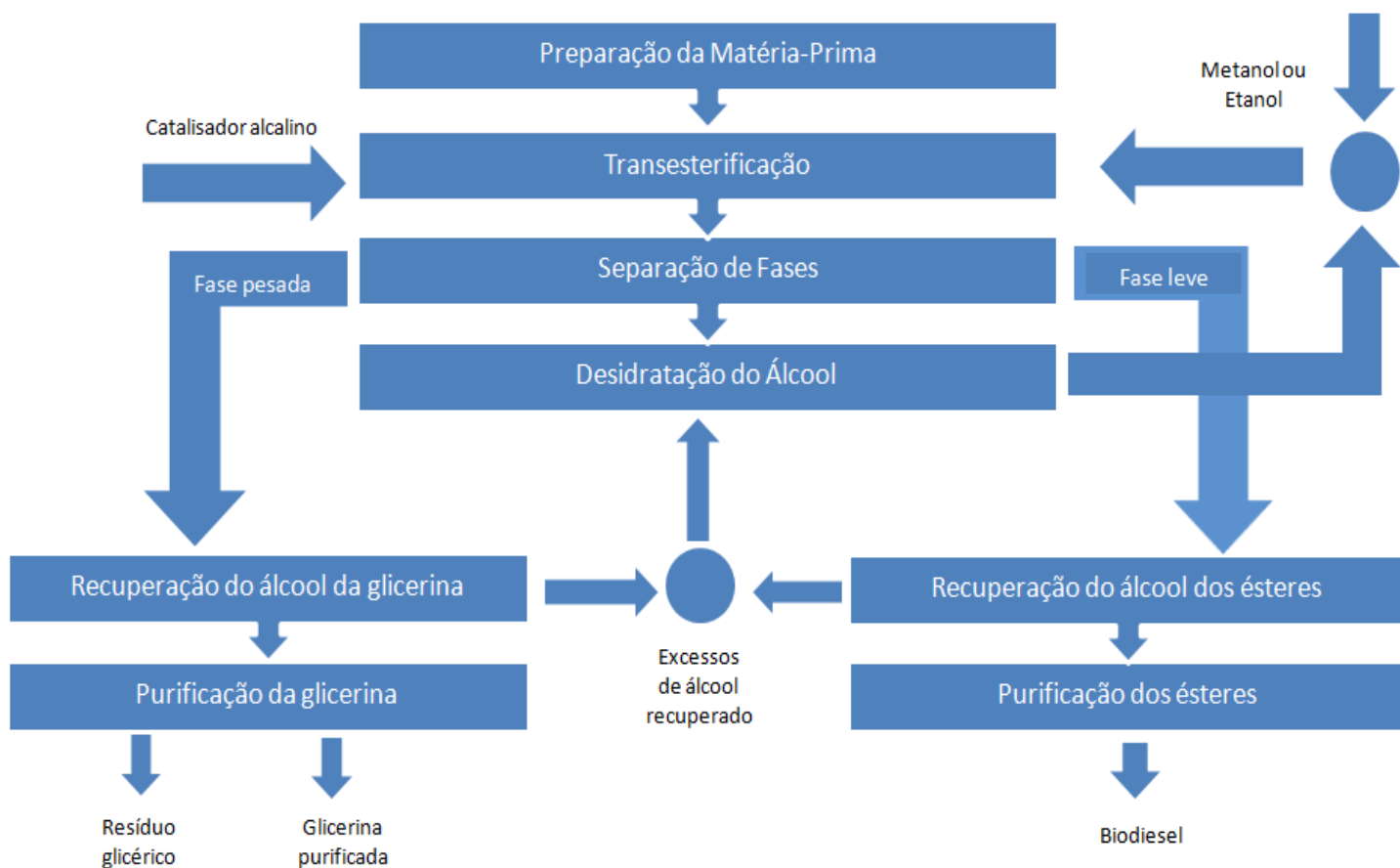
No presente capítulo são apresentadas todas as considerações utilizadas na simulação em HYSYS® da planta de produção de biodiesel a partir de transesterificação alcalina homogênea de óleo de soja. Deste modo, são discutidos: o fluxograma sugerido pelos orientadores, que embasou o presente trabalho; a escolha das matérias-primas e do catalisador; e os dados cinéticos e de equilíbrio de fases.

A discussão quanto ao equilíbrio de fases do sistema é explorada, sendo constituída de: fundamentação teórica do equilíbrio; apresentação de alguns modelos de coeficiente de atividade; além da apresentação do modelo proposto por Lee et al. (2010) para o equilíbrio de fases do sistema estudado neste trabalho.

### **5.1 Produção do Biodiesel**

No presente tópico é apresentado um diagrama de blocos do processo de produção de biodiesel a partir da transesterificação alcalina homogênea, além de uma breve análise do projeto conceitual utilizado como base para a elaboração do fluxograma preliminar.

A Figura 5.1 apresenta o diagrama de blocos referente ao processo de produção de biodiesel considerado no presente trabalho.



**Figura 5.1 - Diagrama de blocos da produção de biodiesel por transesterificação homogênea alcalina.**

O projeto conceitual apresentado como base para o presente trabalho consiste na produção em batelada de biodiesel a partir de transesterificação alcalina homogênea, utilizando óleo vegetal ou sebo bovino, metanol e catalisador KOH.

A etapa de transesterificação é realizada num reator com camisa de aquecimento de forma a manter a temperatura entre 40 e 45°C. O óleo vegetal não-reagido é realimentado ao reator.

Após a reação, a mistura segue para um tanque de decantação, onde há a separação do biodiesel bruto e da fase glicerosa.

Em seguida, é feita a lavagem do biodiesel com solução de ácido cítrico. O biodiesel úmido resultante é levado ao tanque secador, de forma a remover a água arrastada, utilizando temperaturas entre 120 e 130°C e vácuo de 200 mm de Hg.

O biodiesel seco efluente do tanque secador é alimentado ao tanque flash para separar o óleo residual utilizando vácuo de 20 a 30 torr e temperatura entre 200 e 255°C, fornecendo o produto final do processo.

A purificação da fase glicerínica, oriunda da mistura das fases pesadas da transesterificação e da lavagem, é realizada em duas etapas. A primeira delas consiste na remoção do metanol hidratado em um tanque flash à temperatura de 130°C. O efluente deste flash, o glicerol impuro, alimenta um tanque de acidificação, onde é feita a neutralização do catalisador mediante adição de solução de ácido clorídrico. Além disso, o ajuste do pH é realizado em um outro tanque a partir da adição de NaOH.

O vapor de metanol hidratado é alimentado a uma torre de destilação de recheio obtendo-se metanol puro que é reutilizado na reação de transesterificação.

## **5.2 Escolha das Matérias-Primas e Catalisador**

A escolha das matérias-primas para a produção de biodiesel é fundamental para o desenvolvimento do processo. Como já foi detalhado em seções anteriores, existem diversas opções de óleo vegetal, além disso, há também a definição do álcool a ser utilizado, normalmente metanol ou etanol, e, por fim, a escolha do catalisador. Tais escolhas são realizadas neste trabalho, de forma a adequar não somente o projeto conceitual, como também os dados obtidos na pesquisa bibliográfica.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o óleo de soja como matéria-prima dos triglicerídeos necessários para a reação de transesterificação. Esta escolha se baseou em dois pontos principais. Na literatura, a maioria dos trabalhos desenvolvidos realiza estudos de produção de biodiesel a partir de óleo de soja, palma ou colza. Além disso, o óleo de soja é a fonte mais utilizada, não somente no Brasil – como pode ser visto na Figura 4.3 – como também no mundo.

Já a escolha do álcool se restringe basicamente a duas opções: metanol e etanol. São diversas as vantagens e desvantagens de um dos alcoóis em relação ao outro.

As vantagens da produção de biodiesel pela rota metílica incluem, dentre outras:

- ✓ Menor consumo na reação;
- ✓ Maior reatividade;
- ✓ Menor consumo de utilidades no processo (vapor e eletricidade);
- ✓ Menor dimensionamento da planta industrial para mesma produtividade industrial.

Já as desvantagens da utilização do metanol incluem, dentre outras:

- ✓ É produzido tradicionalmente através de gás natural fóssil;
- ✓ É bastante tóxico;
- ✓ Maior risco de incêndios;
- ✓ Logística controlada pelo Governo Federal;
- ✓ Pequena capacidade produtiva brasileira de produção.

As vantagens da utilização de etanol incluem, dentre outras:

- ✓ Produção brasileira já consolidada e alta;
- ✓ Biodiesel produzido com maior índice de cetano e lubricidade;
- ✓ Produção de biodiesel 100% renovável (se etanol for produzido de biomassa);
- ✓ Maior economia de divisas para o país;
- ✓ Menor toxicidade em relação ao metanol;
- ✓ Menor risco de incêndios em relação ao metanol.

Já as desvantagens da rota etílica incluem, dentre outras:

- ✓ Ésteres etílicos produzidos têm maior afinidade pela glicerina, tornando a separação mais difícil;
- ✓ Maiores gastos de investimento e operacionais com recuperação do etanol (azeotropia com água);
- ✓ Maior dimensionamento da planta industrial para mesma capacidade produtiva;
- ✓ Custos de produção em geral maiores do que os da rota metílica.

Assim sendo, para o desenvolvimento de uma planta de produção de biodiesel, a escolha do álcool deve ser feita com muita atenção, de forma a minimizar os custos de produção e maximizar o rendimento de biodiesel.

Para este trabalho, o metanol foi escolhido como o álcool a ser utilizado no processo. Esta escolha foi realizada, não só pelas vantagens apresentadas, mas principalmente pela utilização do metanol no projeto conceitual de produção de biodiesel utilizado neste trabalho.

Por fim, há a escolha do catalisador do processo. Este, geralmente presente em pequenas proporções, serve como um acelerador na velocidade de reações químicas. No caso do biodiesel, sem a adição do catalisador, a produção se tornaria inviável economicamente.

A transesterificação pode ser conduzida na presença de catalisadores ácidos, básicos e enzimáticos, simples ou complexos. Normalmente, são empregados catalisadores básicos, já que os catalisadores ácidos - dentre os quais o ácido sulfúrico é o mais empregado - levam a uma cinética muito lenta de reação quando comparada ao uso de catalisadores básicos.

Dentre os catalisadores básicos podem ser destacados os hidróxidos e os alcolatos. Para o caso dos alcolatos, que são fabricados via eletrólise, o catalisador já está pronto para uso na produção de biodiesel e é praticamente isento de água, evitando a formação de sabões que são indesejados no processo, pois dificultam a separação do biodiesel e da glicerina e aumentam os custos de purificação. Além disso, os alcolatos propiciam uma maior conversão e produtividade no processo de produção do biodiesel. Entretanto, é importante frisar que não existem muitos estudos na literatura com o emprego de alcolatos, e que estes catalisadores são consideravelmente mais caros que os hidróxidos tradicionais.

Já os hidróxidos mais utilizados como catalisadores são os de sódio e de potássio (NaOH e KOH), pois são relativamente baratos, facilmente encontrados no mercado e são necessários em pequenas quantidades.

O fator motivador da escolha do NaOH como catalisador do processo, em detrimento ao KOH - utilizado no projeto conceitual, foi a maior disponibilidade de trabalhos na literatura que o utilizavam na cinética de transesterificação, dentre os quais pode ser citado aquele utilizado no presente trabalho - Nouredini e Zhu (1997) - que investigou a transesterificação de óleo de soja com metanol e catalisador hidróxido de sódio à pressão atmosférica.



### 5.3 Dados Cinéticos

A cinética de transesterificação considerada para simulação do processo industrial de produção de biodiesel foi embasada nos resultados experimentais obtidos por Noureddini e Zhu (1997), sujeitos às simplificações discutidas a seguir.

O modelo cinético proposto pelos autores sugeria a ocorrência de três reações parciais reversíveis e, eventualmente, uma reação global de quarta ordem reversível. Os parâmetros cinéticos de todas estas reações foram determinados experimentalmente, à temperatura de 50 °C (Tabela 4.3).

A consideração do modelo cinético completo proposto pelos autores (Figura 4.6) implicaria inserir na simulação os compostos intermediários - mono e diglicerídeos, para modelar a primeira e segunda reações parciais reversíveis. Ao invés disto, dada a alta conversão da reação, foi feita uma simplificação do modelo cinético, de modo a considerar apenas a última reação parcial reversível.

Assim sendo, os parâmetros cinéticos escolhidos na modelagem reacional foram aqueles referentes à última reação parcial (direta e reversa), dados nas duas últimas linhas da Tabela 4.3. A escolha desta reação, em detrimento da reação mais lenta do conjunto de reações parciais (a primeira reação parcial, de formação de diglicerídeo), foi embasada em sugestões de profissionais especializados na área. Segundo estes, como todas as reações apresentam velocidades de mesma ordem de grandeza, é comum, na prática, a utilização da última reação parcial como representativa da cinética, já que a mesma resulta na formação dos compostos principais da transesterificação (biodiesel e glicerol). Deste modo, os parâmetros cinéticos considerados na presente simulação foram: 6.421 cal/mol e 9.588 cal/mol, para as energias de ativação das reações direta e reversa, respectivamente; e  $5,33 \cdot 10^3$  L/(mol\*min) e  $2,14 \cdot 10^4$  L/(mol\*min), para as constantes pré-exponenciais das reações direta e reversa, respectivamente. Vale lembrar que foi considerada cinética reacional de segunda ordem, tanto para a reação direta quanto para a reação reversa (primeira ordem em relação ao óleo e primeira ordem em relação ao metanol, para a reação direta; e primeira ordem em relação ao glicerol e primeira ordem em relação ao oleato de metila, para a reação reversa).

## 5.4 Equilíbrio de Fases

### 5.4.1 Fundamentação Teórica

Sabe-se da termodinâmica que o estado de equilíbrio é definido como aquele em que as forças motrizes (ou potenciais) capazes de gerar mudanças são nulas, ou seja, um sistema em equilíbrio apresenta todas suas forças perfeitamente equilibradas.

Em processos industriais, os potenciais significantes são de três tipos: térmico, mecânico e químico. Os dois primeiros são bem conhecidos e surgem devido as diferenças de temperatura e pressão entre as fases do sistema, ocasionando fluxo de calor e processos de compressão e expansão. Já o potencial químico é responsável pelo trabalho exigido pelo transporte de massa entre as fases do sistema.

O equilíbrio térmico e mecânico de um sistema podem ser assegurados quando a temperatura e pressão de cada uma de suas fases foram idênticas. Já o equilíbrio químico exige a igualdade de potenciais químicos para todos os componentes entre as diferentes fases do sistema. Matematicamente, isso se traduz em:

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta) \dots = \mu(\pi) \quad (1)$$

Sabe-se que para sistemas abertos a temperatura e pressão constantes, o potencial químico é igual à energia livre de Gibbs parcial molar (Praunitz, 1999).

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2)$$

A fugacidade é definida abaixo como função auxiliar da energia livre de Gibbs.

$$dG = RT d(\ln f_i) \quad (3)$$

Sendo: R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e  $f_i$  é a fugacidade do componente i em determinada fase do sistema.

Sendo assim, conclui-se que o critério para equilíbrio químico de sistemas fechados consiste em igualdade de fugacidades de cada componente entre as fases que constituem o sistema.

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \dots = f_i^\pi \quad (4)$$

Como não é possível a medição da fugacidade de um componente em um sistema, a termodinâmica define duas funções auxiliares capazes de relacionar a fugacidade com

propriedades mensuráveis, como temperatura, pressão e volume. São elas: o coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) e o coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ), definidas abaixo:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i^v}{y_i P} \quad (5)$$

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^l}{x_i f_i^o} \quad (6)$$

Sendo:

$\hat{\phi}_i$  = coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase vapor

$\gamma_i$  = coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida

$\hat{f}_i^v$  = fugacidade do componente  $i$  na fase vapor

$\hat{f}_i^l$  = fugacidade do componente  $i$  na fase líquida

$f_i^o$  = fugacidade do componente  $i$  puro no estado de referência

$y_i$  = fração molar do componente  $i$  na fase vapor

$x_i$  = fração molar do componente  $i$  na fase líquida

$P$  = pressão do sistema

O coeficiente de fugacidade representa o distanciamento da idealidade do componente do sistema em relação ao gás ideal, enquanto o coeficiente de atividade representa o distanciamento do mesmo em relação à solução ideal. A relação destes coeficientes com a energia livre de Gibbs está abaixo equacionada.

$$\bar{G}_i^R = \ln \hat{\phi}_i = RT \int_0^P \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (7)$$

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (8)$$

Sendo:

$\bar{G}_i^R$  = energia livre de Gibbs parcial molar residual

$\bar{G}_i^E$  = energia livre de Gibbs molar em excesso

Definidas como:

$$\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{gi} \quad (9)$$

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ideal} \quad (10)$$

### 5.4.2 *Equilíbrio Líquido-Líquido*

Muitos pares de líquidos puros, quando misturados em certas faixas de composições, se dividem em duas fases de composições distintas. Caso estas fases estejam em equilíbrio termodinâmico, se fala em equilíbrio líquido-líquido (ELL).

Sendo o critério de equilíbrio de fases anteriormente descrito, introduzindo o coeficiente de atividade do componente  $i$  para as fases em equilíbrio e adotando o mesmo estado de referência para todos os componentes do sistema, como sendo líquidos puros à temperatura e pressão do sistema, chegamos à seguinte expressão para o ELL entre as fases líquidas  $\alpha$  e  $\beta$ :

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (11)$$

Então, para solucionar o ELL, devemos calcular os coeficientes de atividades de todos os componentes entre as fases. Isto se faz, como anteriormente discutido, a partir do cálculo da energia livre de Gibbs parcial molar de excesso dos componentes nas fases em equilíbrio, através de modelos. Estes modelos nos fornecem expressões para os coeficientes de atividade, como função da temperatura, pressão e composição das fases em equilíbrio e serão discutidos no próximo tópico do presente trabalho.

### 5.4.3 *Modelos Termodinâmicos Para Coeficiente de Atividade*

Os modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade consistem de expressões algébricas com parâmetros que podem ser obtidos a partir da regressão de dados experimentais em função das frações molares dos componentes e temperatura do sistema.

Existem diversos modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade, como a equação de Redlich/Kister, as equações de Margules e as equações de Van Laar, de tratamento generalista a partir de funções racionais. Estes modelos oferecem grande flexibilidade no ajuste de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários, mas falham ao admitir uma base racional para sistemas multicomponentes.

Diferentemente dos modelos acima citados, os modelos de composição local são fundamentados na termodinâmica molecular e admitem que em uma solução líquida, as

composições locais, diferentes da composição global, são responsáveis pelas orientações moleculares não-aleatórias e interações de curto alcance, que resultam de diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares (Smith et al, 2000).

Este conceito de não-randomicidade de misturas está presente em modelos como a equação de Wilson, a equação NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de Renon e Prausnitz (1968) e a equação UNIQUAC (Universal Quase-Chemical) de Abrams e Prausnitz (1975). Estas equações representam muito bem as propriedades de misturas fortemente não-ideais, o que não é observado nas equações clássicas, apresenta dependência com a temperatura e são facilmente estendidas para misturas multicomponentes utilizando apenas componentes de interação binários (Smith et al, 2000).

Um desenvolvimento posterior significativo, baseado na equação UNIQUAC, é o método UNIFAC, no qual os coeficientes de atividade são calculados a partir de contribuição de grupos estruturais das moléculas da solução.

No presente trabalho foram utilizados para predição do equilíbrio de fases e cálculo do coeficiente de atividade os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC. O modelo de Wilson falha ao prever a miscibilidade parcial de componentes em misturas, não podendo, então, ser utilizado para cálculos de equilíbrio líquido-líquido; e, sendo assim, não foi utilizado no presente trabalho. A fundamentação teórica dos modelos NRTL e UNIQUAC é descrita em detalhes a seguir.

#### **5.4.3.1 NRTL**

O modelo termodinâmico molecular NRTL (Non-Random-Two-Liquid) proposto por Renon e Prausnitz (1968) é uma extensão da equação de Wilson, mas diferentemente do último, o NRTL se aplica a sistemas com miscibilidade parcial, permitindo o cálculo dos equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor, incluindo misturas multicomponentes.

As equações do modelo NRTL estão apresentadas abaixo.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_k G_{ki} X_k} + \sum_j \frac{X_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} X_k} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_k X_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} X_k} \right]$$

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

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT}$$

Figura 5.2 - Equações do modelo de coeficiente de atividade NRTL.

Sendo:

$a_{ij}$  : parâmetro energético de interação entre os componentes i e j, independente da temperatura [cal/gmol];

$b_{ij}$  : parâmetro energético de interação entre os componentes i e j, dependente da temperatura [cal/gmol K]

$\alpha_{ij}$  : parâmetro representante da não-aleatoriedade da mistura, sendo a distribuição dos componentes ditada pela composição local.

Os três parâmetros do modelo NRTL acima definidos são ajustáveis a partir de dados experimentais. O modelo oferece uma boa representação dos dados para sistemas fortemente não-ideais, para os quais modelos como Van Laar ou Margules falham.

#### 5.4.3.2 UNIQUAC

O modelo termodinâmico UNIQUAC (Universal Quase-Chemical), proposto por Abrams e Prausnitz (1975), constitui uma extensão da teoria Quasi-Química de Guggenheim (1952) para moléculas distribuídas de maneira não aleatória em uma mistura com componentes de diferentes tamanhos.

A equação do modelo UNIQUAC consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve as contribuições entrópicas dos componentes; e uma parte residual, que leva em conta as interações moleculares responsáveis pela entalpia da mistura. A parte combinatorial depende apenas da composição, tamanho e forma das moléculas, necessitando apenas de dados dos componentes puros; enquanto a parte residual

depende das forças intermoleculares, de onde surgem os parâmetros ajustáveis, para cada par de componentes (parâmetros binários).

A expressão do modelo UNIQUAC é:

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

$$L_i = 0,5 Z (r_j - q_j) - r_j + 1$$

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

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

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

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

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

**Figura 5.3 - Equações do modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC.**

Onde:

Z : número de coordenação, igual a 10;

q<sub>i</sub>: parâmetro da estrutura molecular dependente do tamanho do componente;

r<sub>i</sub> : parâmetro da estrutura molecular dependente do volume da molécula;

A<sub>wi</sub> : área de Van der Waals;

V<sub>wi</sub> : volume de Van der Waals;

a<sub>ij</sub>: parâmetro energético de interação entre os componentes i e j, independente da temperatura [cal/gmol];

b<sub>ij</sub> : parâmetro energético de interação entre os componentes i e j, dependente da temperatura [cal/gmol K].

O modelo UNIQUAC é aplicável a uma ampla variedade de misturas líquidas não-eletrolíticas, contendo componentes polares ou não, incluindo sistemas parcialmente miscíveis.

Este trabalho utilizou os resultados de Lee et al. (2010) para predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários glicerol/metanol/oleato de metila e água/metanol/oleato de metila. Conforme descrito no item 4.3, o trabalho de Lee conclui ser o modelo UNIQUAC o mais adequado na predição dos dados experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas estudados, e apresenta os parâmetros binários ótimos do modelo ajustado, apresentados na Tabela 5.1 abaixo.

**Tabela 5.1 - Parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC obtidos por Lee et al. (2010).**

$a_{ij}$ (cal/gmol)	Água	Metanol	Glicerol	Oleato
Água	-	-1536	x	-239,41
Metanol	585,01	-	-491,18	71,82
Glicerol	x	1353,07	-	63,69
Oleato	2684,12	556,86	1378,61	-

Os parâmetros acima correspondem aos  $a_{ij}$  da equação  $\tau_{ij} = \exp\left(-\left(\frac{a_{ij}}{R \cdot T} + \frac{b_{ij}}{R}\right)\right)$ . Os parâmetros  $b_{ij}$  da equação são todos nulos.

Os ternários glicerol/metanol/oleato de metila e água/metanol/oleato de metila na temperatura de 298,2 K, conforme obtidos por Lee, estão apresentados na Figura 5.4 e na Figura 5.5 abaixo.



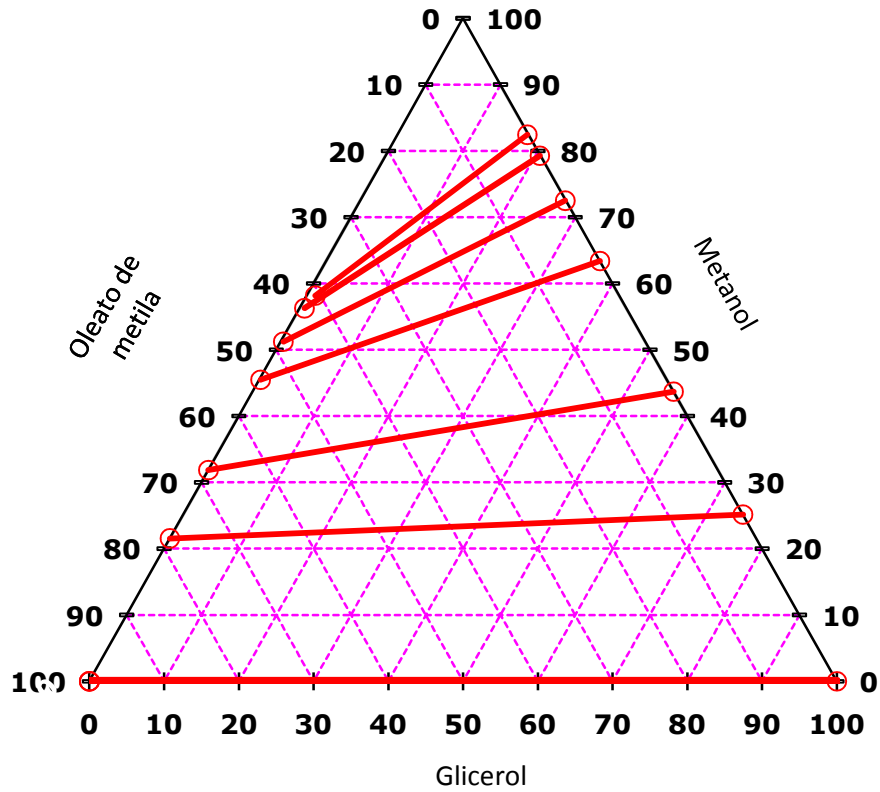


Figura 5.4 - Diagrama ternário glicerol/metanol/oleato de metila a 298,2 K (Lee, 2010).

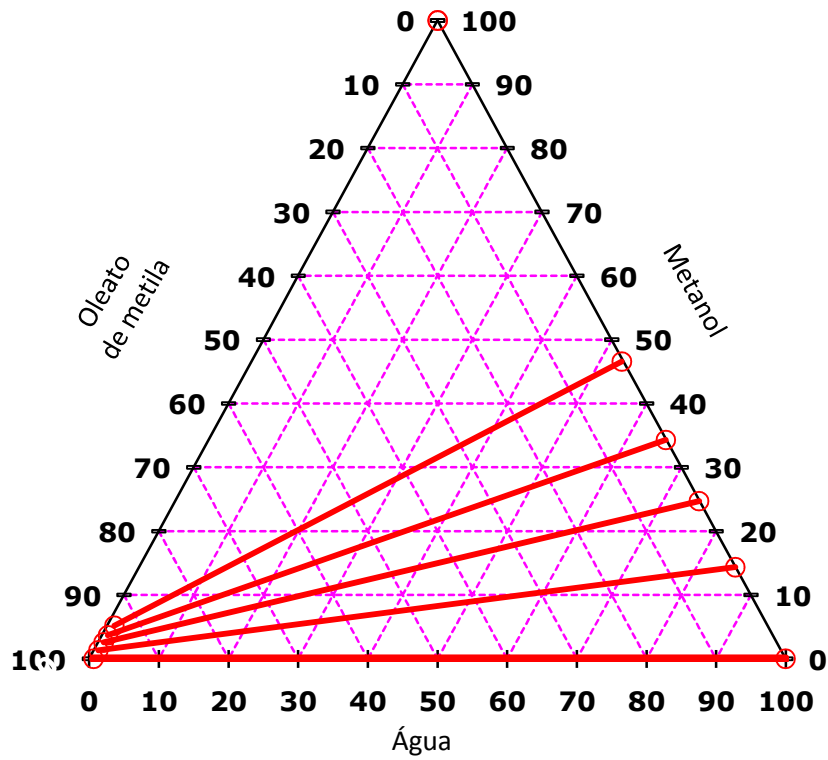


Figura 5.5 - Diagrama ternário água/metanol/oleato de metila a 298,2 K (Lee, 2010).

Em relação ao sistema contendo água, o trabalho conclui que o metanol se distribui favoravelmente na fase aquosa, deixando o biodiesel com apenas uma pequena quantidade de metanol residual. Já a solubilidade do metanol na fase rica em glicerina não é tão alta quanto na fase aquosa, o que leva a uma distribuição do metanol mais uniforme entre as fases glicerinosa e orgânica, exigindo uma etapa de refino subsequente.

Além disto, a análise do ternário água/metanol/oleato de metila (Figura 5.5) sugere que a água é uma boa escolha de solvente capaz de realizar a separação inicial do metanol do biodiesel, já que o metanol se distribui de maneira muito mais pronunciada na água do que no biodiesel.

Uma observação importante se deve ao fato que os parâmetros referentes aos binários água/metanol e vice-versa já constavam no banco de dados do HYSYS® e, assim sendo, foram preferidos àqueles obtidos por Lee et al. (2010). Já os parâmetros de equilíbrio envolvendo a trioleína foram estimados pelo método UNIFAC-LLE, implementado pelo HYSYS®.

## **6 SIMULAÇÃO DE PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

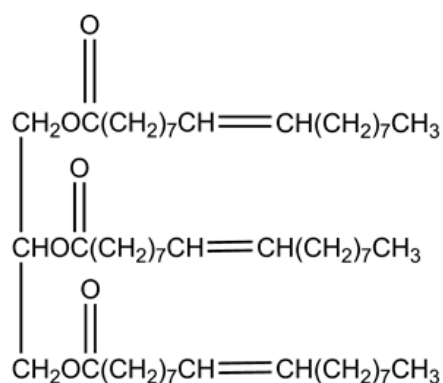
Para fins do presente trabalho, foram realizadas simulações computacionais de uma planta de produção de biodiesel, a partir da tecnologia catalítica homogênea alcalina e matéria-prima óleo de soja. O modelo termodinâmico utilizado foi o UNIQUAC, com parâmetros previstos por Lee et al. (2010), conforme o item 5.4.3. O simulador de processos utilizado foi o Aspen HYSYS®, com vasto banco de dados e excelente base termodinâmica.

A planta industrial simulada possui capacidade produtiva de, aproximadamente, 965 kg/h de biodiesel e utiliza para este fim vazão mássica de óleo de soja e de metanol, respectivamente, de 1.000 kg/h e 145 kg/h, onde a vazão de óleo utilizada foi baseada no valor sugerido pelo projeto conceitual. O tempo de produção anual assumido para a planta foi de 313 dias com operação ininterrupta, fornecendo produtividade anual de 7.250 ton/ano de biodiesel, a partir de 7.500 ton/ano de óleo de soja e 1.090 ton/ano de metanol. A conversão global da planta, em termos do óleo de soja, é de 96,2 % (em base mássica).

### **6.1 Composição da Matéria-Prima e Catalisador**

O óleo de soja, diferentemente dos outros componentes do processo (glicerol, oleato de metila, metanol e água), não consta no banco de dados do simulador HYSYS® e teve de ser inserido.

Apesar de ser constituído de triglicerídeos de diferentes ácidos graxos (Tabela 4.2) e de outros componentes minoritários, o óleo de soja foi representado nas simulações como sendo exclusivamente composto do triglicerídeo trioleína, ilustrada na Figura 6.1.



**Figura 6.1 - Estrutura molecular da trioleína.**

A trioleína foi inserida no simulador através do método de contribuição de grupos UNIFAC, tendo seus grupos funcionais sido distribuídos conforme a Tabela 6.1.

**Tabela 6.1 - Distribuição de grupos da trioleína pelo método UNIFAC.**

Trioleína	Número de grupos
CH <sub>3</sub>	3
CH <sub>2</sub>	35
CH	1
CH <sub>2</sub> COO	3
CH=CH	6

Os dados de propriedades físicas da trioleína foram também inseridos no programa, tendo sido retirados de Lim et al. (2003), conforme calculadas pelo método de Dohrn e Brunner (1994). A Tabela 6.2 abaixo resume as propriedades inseridas no HYSYS®.

**Tabela 6.2 - Propriedades físicas estimadas da trioleína (Lim, 2003).**

T <sub>b</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (kPa)	ω
879,92	954,10	360,15	1,8004

O catalisador NaOH não foi inserido nas simulações realizadas, pois, segundo Ardila (2009), o mesmo não altera de maneira significativa o equilíbrio de fases do sistema.

Dentre outros, o trabalho apresenta os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do sistema quaternário biodiesel/etanol/glicerina/NaOH e do sistema ternário biodiesel/etanol/glicerina a 25 °C e pressão atmosférica. A comparação dos diagramas pseudo-ternários (frações mássicas em base isenta de catalisador) com os diagramas ternários (sistemas sem catalisador) revela que a região bifásica e as “*tie-lines*” não mudam significativamente com a presença do catalisador. O trabalho também conclui que o catalisador se distribui majoritariamente em fases glicerinosa e aquosa, em comparação à fase orgânica.

Assim sendo, o catalisador foi desconsiderado nas simulações, já que aumentaria o esforço computacional sem alterar de forma significativa os resultados.

## **6.2 Simulação**

A configuração da planta de produção de biodiesel simulada encontra-se na página seguinte.

A seguir são descritas em tópicos as etapas da produção de biodiesel da planta simulada.

### **6.2.1 *Transesterificação***

A corrente 101, de metanol fresco contendo NaOH solubilizado, é misturada no misturador MIX-101, à corrente 123, de metanol de reciclo, formando a corrente 102. Esta é então misturada, no misturador MIX-102, à corrente 105, de óleo de soja fresco, formando a corrente 106, à montante do reator de transesterificação. A fim de facilitar a mistura entre as fases reagentes, a corrente de óleo de soja é pré-aquecida, no trocador de calor TC-101, até temperatura de 50 °C, tendo sua viscosidade reduzida.

Dada a natureza exotérmica da reação de transesterificação do biodiesel, o reator tem de liberar uma carga térmica Q-R-101 para manutenção da temperatura reacional de 50 °C.

A corrente 107, mistura pós-reacional, segue para o vaso de decantação V-101, onde as fases glicerinosa e orgânica serão separadas por gravidade.

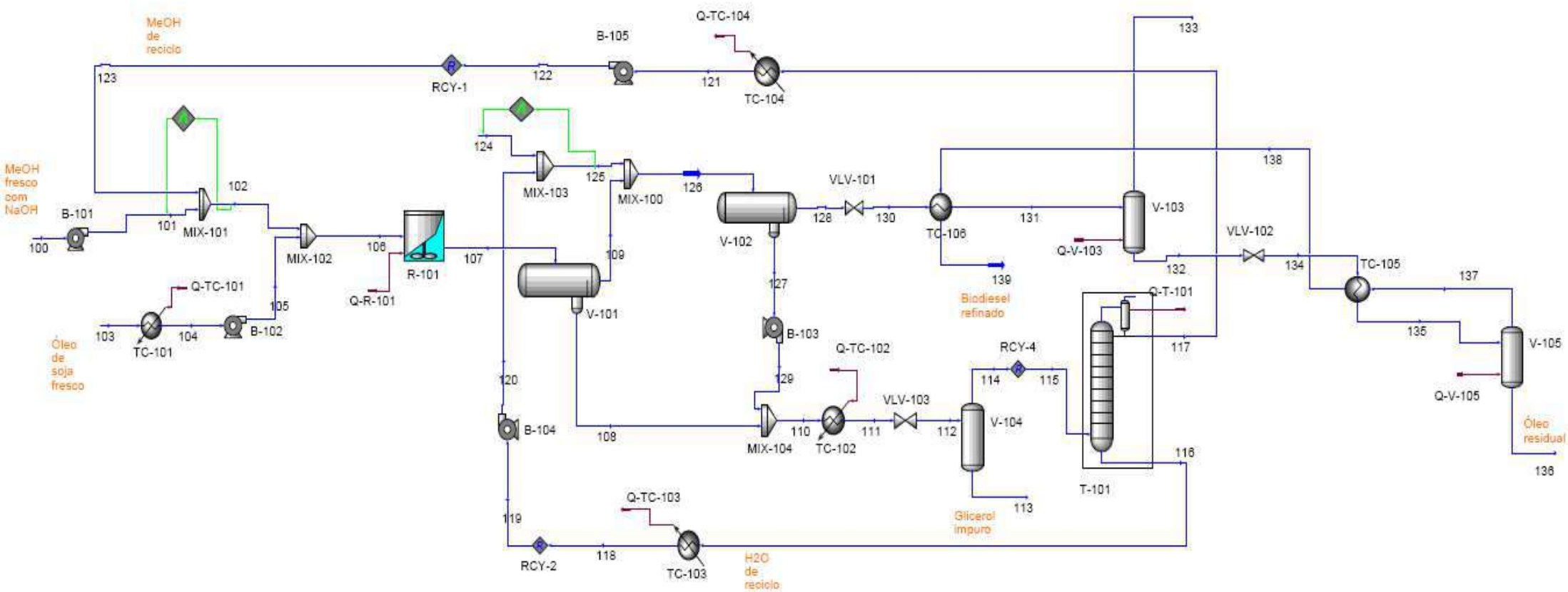


Figura 6.2 - Fluxograma preliminar de planta de produção de biodiesel simulado em HYSYS.

### ***6.2.2 Separação das fases ricas em glicerina e biodiesel***

No vaso de decantação V-101, ocorre a separação por gravidade entre a fase rica em glicerina, mais pesada, e a fase rica em biodiesel, mais leve. A fase glicerinosa sai através da corrente 108 e a fase de biodiesel através da corrente 109. A separação se dá à temperatura da corrente efluente do reator, ou seja, 50 °C.

### ***6.2.3 Lavagem do biodiesel***

Segundo conclusões de Lee et al. (2010), o metanol se distribui preferencialmente em fase aquosa quando comparado à fase rica em biodiesel. Tal fato sugere que uma purificação inicial do biodiesel pode ser feita de maneira relativamente fácil pela sua lavagem com água, que irá retirar o catalisador e também recuperar parte do metanol dissolvido no biodiesel. Apesar da retirada do catalisador do biodiesel não estar representada na simulação, segundo as conclusões de Ardila (2009), o catalisador se distribui preferencialmente em fases glicerinosa e aquosa, o que corrobora a premissa de que todo o catalisador é retirado na corrente aquosa da lavagem.

A corrente 109, de biodiesel bruto, é misturada à corrente 125, de água de lavagem, antes de entrar no extrator V-102, formando a corrente 126. A corrente 125 é formada pela mistura, no misturador MIX-103, da corrente 120, de água de reciclo, e da corrente 124, de água de “make-up”.

O biodiesel lavado sai pelo topo do extrator através corrente 128 e a água de lavagem com metanol, glicerol e catalisador sai pelo fundo da torre através da corrente 127.

### ***6.2.4 Purificação do biodiesel***

Finalmente, a purificação do biodiesel é realizada através de dois vasos de flash em série, V-103 e V-105. As condições de operação estão embasadas no projeto conceitual, logo o vaso V-103, opera a temperatura de 135 °C e a vácuo de 200 mmHg, que tem o intuito de retirar resíduos de água e metanol do biodiesel. Já o vaso V-105, que opera a temperatura de 240 °C e a vácuo de 30 mmHg, tem o intuito de retirar a trioleína não-reagida do biodiesel.

O vaso de flash V-105 opera bem próximo ao vácuo, a fim de promover a separação da trioleína não-reagida em uma temperatura na qual não haja risco de degradação térmica do biodiesel (240 °C).

A corrente 128, de topo do extrator V-102, segue para o vaso V-103, onde são retirados resíduos de água e metanol (corrente 133). A corrente 132, de fundo do vaso V-103, segue para o vaso V-105, de onde a trioleína residual sai pelo fundo (corrente 136). A corrente de topo do vaso V-105, de biodiesel refinado (corrente 137), passa por dois trocadores de integração (TC-105 e TC-106, na ordem), de modo a pré-aquecer as correntes de entrada dos dois vasos de flash (correntes 130 e 134, respectivamente).

Os dois vasos de flash se utilizam de cargas térmicas, Q-V-103 e Q-V-105, de forma a manter as temperaturas de suas operações em 135 °C e 240 °C, respectivamente.

Vale lembrar que, no projeto detalhado da planta de produção de biodiesel, a trioleína não-reagida do processo seria recirculada ao reator, de modo a aumentar a conversão global da planta industrial. O reciclo da trioleína não-reagida não está prevista pelo presente trabalho, pelos motivos descritos no item 6.3.2 deste trabalho.

### ***6.2.5 Recuperação de metanol e água de lavagem***

A corrente 108, rica em glicerina, que deixa o vaso de separação V-101, é misturada com a corrente 129, refinado do extrator V-102, no misturador MIX-104, formando a corrente 110. O metanol contido nestas correntes deverá ser recuperado e recirculado ao reator, assim como deverá ser recuperada a água de lavagem, para ser recirculada ao extrator.

A recuperação do metanol e da água é feita de maneira concomitante através de uma operação flash e outra de destilação.

A corrente 110 é parcialmente vaporizada no trocador de calor TC-102, entrando posteriormente no vaso de flash V-104, a aproximadamente 100 °C. Este vaso separa fundamentalmente a glicerina do metanol e água, que devem ser recuperados. Do vaso saem as correntes 113, de glicerol impuro, e 114, essencialmente de água e metanol.

A corrente 114 segue para a torre de destilação T-101, que opera à pressão atmosférica, onde será feita a separação do metanol e da água. A corrente 117, de topo, rica em metanol, é recirculada ao reator, após ser resfriada até 50 °C no trocador de calor TC-



104. Já a corrente 116, de fundo, rica em água, é recirculada ao extrator, após ser resfriada até 70 °C no trocador de calor TC-103.

Vale lembrar que não foi considerado neste trabalho um processo de purificação do glicerol impuro que deixa o vaso de flash V-104. Este processo seria necessário para retirar a quantidade razoável de água e quantidades minoritárias de metanol e biodiesel contidos nesta corrente, de forma a tornar possível sua comercialização.

### ***6.2.6 Integração energética***

Foi avaliada a possibilidade de realização de uma integração energética da planta de produção de biodiesel, de acordo com os potenciais energéticos das correntes.

As três correntes que necessitam ceder calor no processo (“correntes quentes”) são aquelas correspondentes aos ciclos de água e metanol (correntes 116 e 117, respectivamente) e a corrente de biodiesel refinado (corrente 137), a ser resfriada para armazenamento. Já as correntes que necessitam receber calor (“correntes frias”) são a de óleo de soja a ser pré-aquecido (corrente 103), a de água, metanol e glicerina (corrente 110) a adentrar o vaso V-104 e a corrente de biodiesel a adentrar no vaso V-105 (corrente 132).

A corrente 110, conforme anteriormente descrito, sofre uma vaporização parcial e, devido a esta mudança de fase, necessita de uma carga térmica elevada, em comparação àquelas requeridas pelas outras correntes. Dado o baixo potencial de troca térmica das correntes quentes do processo em relação à necessidade energética da corrente 110, foi desconsiderada a integração desta corrente com qualquer outra do processo.

As correntes de reciclo (correntes 116 e 117) são resfriadas a fim de evitar a entrada de vapor nas bombas (B-104 e B-105, respectivamente), o que prejudicaria sua operação normal, dada a possibilidade de cavitação. Sendo assim, as cargas térmicas envolvidas no resfriamento das mesmas são muito pequenas, o que não viabiliza a integração destas com outras correntes de processo.

Tanto a corrente de biodiesel a adentrar no vaso V-105 (corrente 132) quanto a corrente efluente deste vaso (corrente 137) sofrem mudança de fase e apresentam vazões mássicas e composições próximas. Tal fato sugere a integração energética das mesmas no processo, o que foi realizado mediante o trocador de integração TC-105.

A corrente efluente do trocador de calor TC-105 (corrente 138) necessita ainda de resfriamento, o que pode ser conseguido mediante a integração com a corrente a adentrar no vaso V-103 (corrente 130). Tal troca foi realizada no trocador de calor de integração TC-106. Esta integração possibilita ainda uma redução da carga térmica do vaso V-103, diminuindo custos com utilidades do processo.

Vale lembrar que os trocadores de calor simulados neste trabalho foram projetados de modo a operarem com um “*approach*” mínimo de 5 °C.

Mais ainda, esta análise não considerou a utilização das cargas térmicas dos trocadores de calor da coluna de destilação T-101. A integração a partir destes poderia, no entanto, ser feita, destacando-se, inclusive, o bom potencial de troca térmica do condensador total da coluna de destilação, que opera com carga térmica comparável à necessária no TC-102.

A Tabela 6.3 abaixo resume os dados de cargas térmicas dos equipamentos de processo citados ao longo do trabalho.

**Tabela 6.3- Cargas térmicas dos equipamentos de processo.**

Equipamento	Q (kW)
R-101	- 54,4
TC-101	11,61
TC-102	265,5
TC-103	- 10,62
TC-104	- 1,07
TC-105	137,3
TC-106	47,71
V-103	25,12
V-105	5,89
T-101	235,3

### **6.3 Especificação das variáveis de processo**

No presente tópico serão discutidas as especificações das variáveis de processo consideradas para simulação do processo de produção de biodiesel no HYSYS®, a saber:

- Razão molar metanol/óleo de soja na entrada do reator;
- Dimensionamento do reator;

- Temperatura de reação;
- Vazão de água de lavagem;
- Dimensionamento da coluna de retificação.

### ***6.3.1 Razão molar metanol/óleo de soja na entrada do reator***

A razão molar metanol/óleo de soja na entrada do reator utilizada é de 6:1, de acordo com os dados obtidos por Nouredini e Zhu (1997), discutidos no item 5.3 deste trabalho.

Para garantir a proporção dos reagentes na entrada do reator de processo, discutida anteriormente, lançou-se mão do recurso computacional “*Adjust*” do HYSYS®. Este recurso garante o alcance de uma determinada meta – a variável alvo - através do cálculo iterativo de outra variável – a variável ajustada. No caso considerado, a vazão de metanol fresco que entra no processo foi ajustada de modo que a razão molar metanol/óleo na entrada do reator fosse de 6:1 (Para uma vazão de 1.000 kg/h de óleo que entra na planta, o ajuste deve garantir, à entrada do reator, uma vazão de metanol próxima de 220 kg/h).

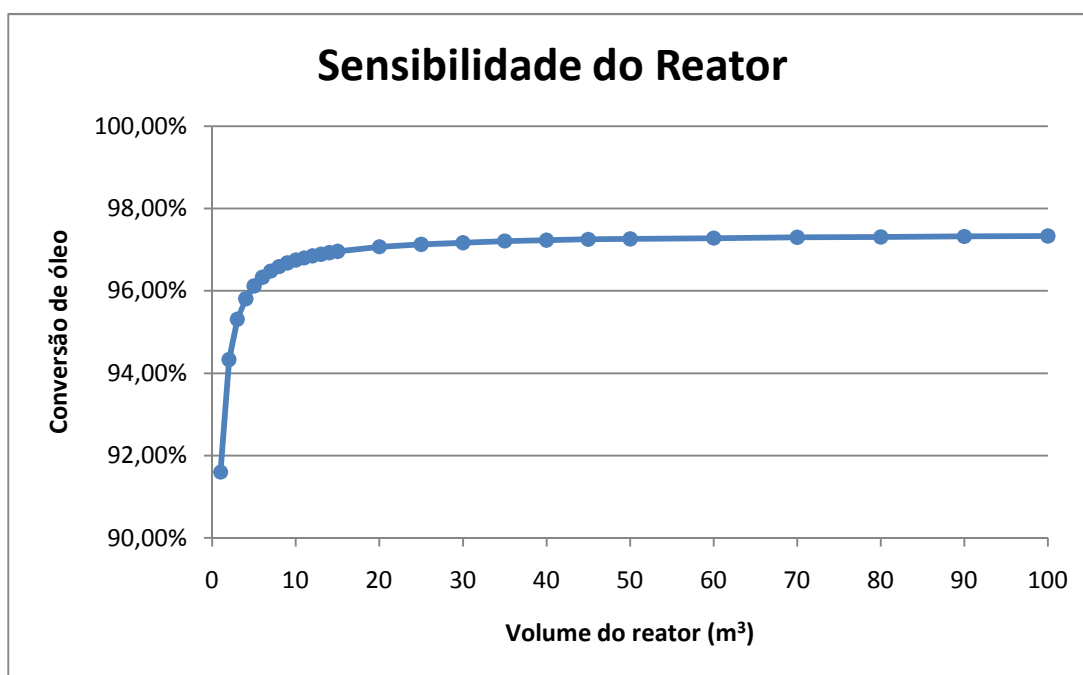
### ***6.3.2 Dimensionamento do reator***

O dimensionamento dos reatores foi realizado utilizando o HYSYS®, de maneira simplificada. Simplificações foram necessárias, já que o software realiza apenas a simulação do processo, necessitando, para tal fim, do dimensionamento dos equipamentos de processo. Assim sendo, lançou-se mão de uma estratégia de simulação em separado do sistema reacional, de modo a ter-se uma idéia razoável do dimensionamento do reator de processo a ser utilizado na simulação completa da planta industrial. Vale lembrar que, pelas razões anteriormente citadas, o dimensionamento obtido pela estratégia aqui descrita não equivale ao dimensionamento ótimo do sistema reacional.

Uma simplificação imposta foi de que a corrente de entrada do sistema reacional era formada pelos reagentes de processo puros, e, mais ainda, na razão molar metanol/óleo de 6:1. No processo real, sabe-se que esta corrente apresenta quantidades minoritárias

de outros componentes, como água e glicerol, haja vista que o processo real conta com reciclo de metanol não-reagido.

A cinética reacional considerada foi aquela descrita no item 5.3 deste trabalho, com parâmetros apresentados no mesmo. Como a cinética considerada é de natureza reversível, foi determinada a conversão de equilíbrio reacional. A Figura 6.3 abaixo revela que o valor da conversão de equilíbrio situa-se entre 97,00 % e 97,50 % (o valor correto determinado pelo HYSYS® é de 97,39 %).



**Figura 6.3 - Conversão de óleo em função do volume do reator de processo.**

Percebe-se, portanto, que o dimensionamento de 25 m<sup>3</sup> por reator já leva a um valor de conversão quase assintótico para a cinética considerada. A partir daí, o incremento de conversão começa a não compensar o aumento do volume reacional total. Sendo assim, foi considerado um dimensionamento de 25 m<sup>3</sup> para o reator no processo industrial, que confere um valor de conversão de 97,13 %.

### **6.3.3 Temperatura de reação**

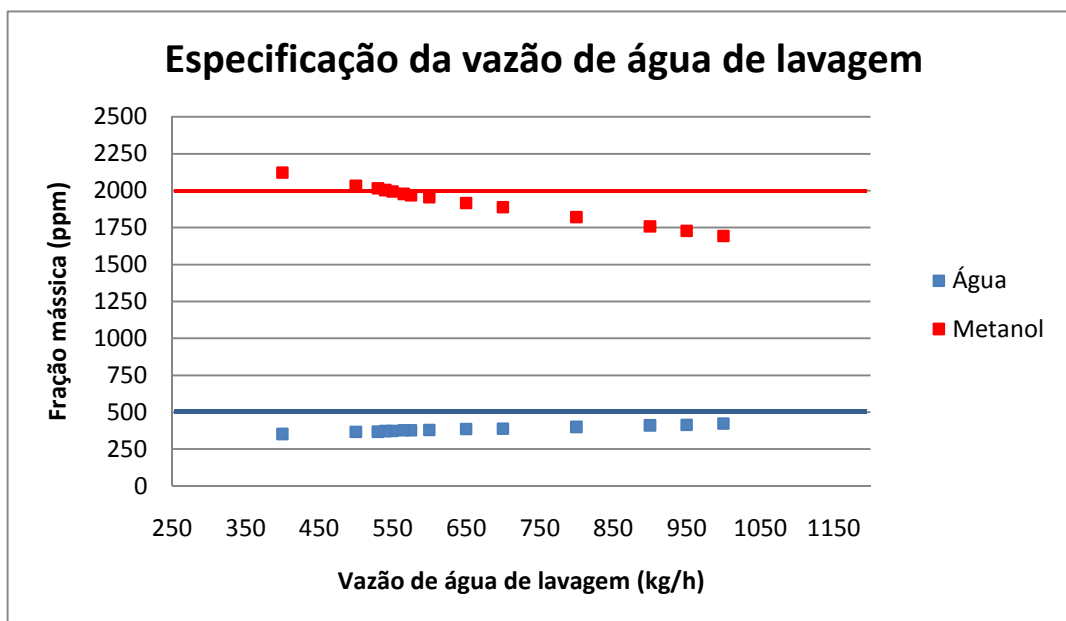
A temperatura de reação considerada foi de 50 °C, em concordância com os dados cinéticos considerados no trabalho (Noureddini e Zhu, 1997).

O aumento da temperatura reacional até valores próximos do ponto de ebulição do metanol (em torno de 65 °C) poderia ser considerado; entretanto, foi utilizada temperatura de 50 °C, pois a mesma já fornece um valor de conversão bastante próximo do de equilíbrio, de acordo com o dimensionamento descrito no item anterior.

### **6.3.4 Vazão de água de lavagem**

A vazão da água de lavagem do extrator foi estipulada de modo a obter-se uma corrente de biodiesel seco (corrente 132) com teor mássico de metanol próximo de 0,2 % e teor de água abaixo de 500 ppm, conforme especificações da ANP (Apêndice A1).

Esta análise foi realizada com auxílio do recurso computacional “*Adjust*”, que neste caso ajustou a vazão de água de lavagem (corrente 125) através da vazão de água de “*make-up*” (corrente 124). Variando-se a vazão de água de lavagem, observou-se as composições resultantes de água e metanol na corrente de biodiesel seco, de modo que a análise resultasse na menor vazão de água passível de atender às especificações da ANP. A Figura 6.4 abaixo ilustra a análise realizada para determinação da vazão de água ótima segundo os quesitos discutidos anteriormente.



**Figura 6.4 - Análise da vazão de água de lavagem necessária de modo a atender às especificações da ANP.**

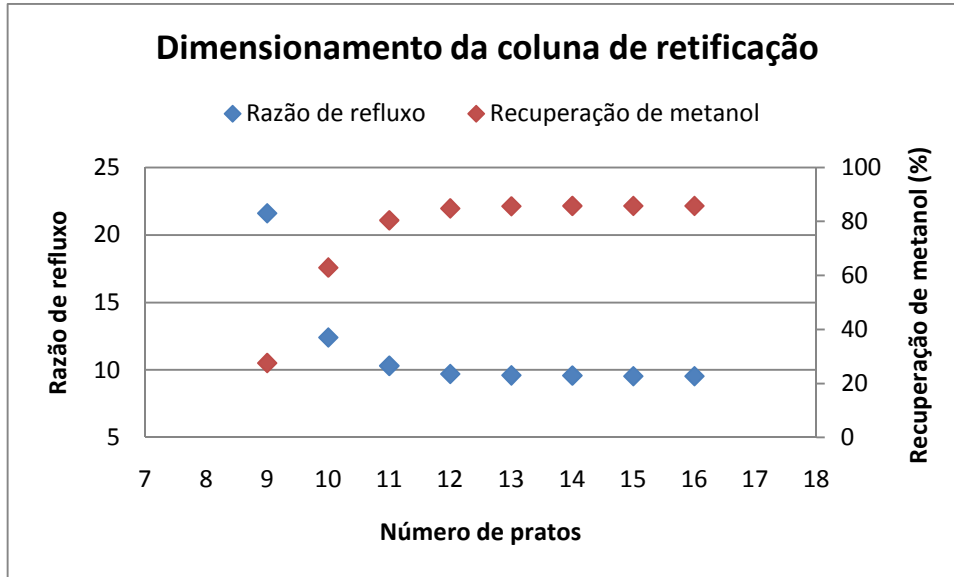
Após análise da Figura 6.4 acima, foi estipulada uma vazão de água de 550 kg/h, já que a mesma garante a fração mássica de metanol próxima de 0,2 % (2000 ppm), assim como a da água inferior a 500 ppm, conforme especificações de ANP.

### **6.3.5 Dimensionamento da coluna de retificação**

A escolha de uma coluna retificadora em detrimento de uma coluna com seções de retificação e esgotamento foi feita já que a meta de alta pureza é aquela para o metanol, pois o mesmo deve ser recirculado ao reator isento de água, sob pena de causar a reação lateral de saponificação. Em contrapartida, o produto de fundo da coluna dispensa uma seção de esgotamento, já que este, ao possuir traços de metanol, não interfere em grande extensão na operação de extração, que carrega metanol do biodiesel. Ao mesmo tempo, a carga da coluna, bastante rica em água, garante que a composição de água no fundo seja razoável (próximo a 98,0 % em base molar), mesmo na ausência de uma seção de enriquecimento deste componente.

O dimensionamento da coluna de retificação foi realizado buscando um bom comprometimento entre a razão de refluxo e a recuperação de metanol, mantendo-se uma meta de composição molar de metanol no topo de 0,999. Deste modo, variou-se o

número de pratos da coluna e analisou-se estas variáveis. A Figura 6.5 abaixo ilustra o dimensionamento da coluna conforme o procedimento descrito.



**Figura 6.5 - Dimensionamento da coluna de retificação.**

A partir da Figura 6.5, percebe-se que 13 pratos teóricos garantem valores de razão de refluxo e recuperação praticamente assintóticos, sendo a razão de refluxo praticamente a mínima e a recuperação de metanol praticamente a máxima, o que justifica este dimensionamento como aquele a ser considerado na simulação posterior.

As Tabelas 6.4, 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8 abaixo listam dados das principais correntes de processo calculadas, a partir do uso do modelo termodinâmico UNIQUAC.

Tabela 6.4 - Propriedades das principais correntes de processo utilizando modelo UNIQUAC (parte 1).

Corrente							
	101	102	105	106	107	108	109
T (°C)	25,0	34,3	50,0	45,0	50,0	50,0	50,0
P (kPa)	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0
Vazão mássica (kg/h)	139,0	220,0	1000,0	1220,0	1220,0	132,9	1087,0
Vazão molar (kmol/h)	4,34	6,87	1,13	8,00	8,00	2,10	5,90
Fração molar							
Trioleína	-	-	1,0000	0,1412	0,0041	-	0,0055
Metanol	1,0000	0,9997	-	0,8585	0,4470	0,4787	0,4358
Oleato de metila	-	-	-	-	0,4115	0,0001	0,5578
Água	-	0,0003	-	0,0003	0,0003	0,0004	0,0002
Glicerol	-	-	-	-	0,1371	0,5208	0,0007
Fração mássica							
Trioleína	-	-	1,0000	0,8196	0,0235	-	0,0264
Metanol	1,0000	0,9998	-	0,1804	0,0939	0,2422	0,0758
Oleato de metila	-	-	-	-	0,7998	0,0005	0,8975
Água	-	0,0002	-	-	*	0,0001	*
Glicerol	-	-	-	-	0,0828	0,7572	0,0003

Tabela 6.5 - Propriedades das principais correntes de processo utilizando modelo UNIQUAC (parte 2).

Corrente							
	110	113	114	116	117	118	120
T (°C)	53,2	98,8	98,8	96,7	64,2	70,0	70,0
P (kPa)	120,0	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	120,0
Vazão mássica (kg/h)	693,2	278,0	415,2	343,6	73,2	343,6	343,6
Vazão molar (kmol/h)	31,6	10,61	20,94	18,73	2,28	18,73	18,73
Fração molar							
Trioleína	-	-	-	-	-	-	-
Metanol	0,0944	0,0311	0,1264	0,0205	0,9990	0,0205	0,0205
Oleato de metila	0,0002	0,0003	0,0001	0,0001	-	0,0001	0,0001
Água	0,8706	0,8652	0,8733	0,9792	0,0010	0,9792	0,9792
Glicerol	0,0349	0,1034	0,0002	0,0002	-	0,0002	0,0002
Fração mássica							
Trioleína	-	-	-	-	-	-	-
Metanol	0,1377	0,0381	0,2044	0,0358	0,9994	0,0358	0,0358
Oleato de metila	0,0024	0,0037	0,0014	0,0018	-	0,0018	0,0018
Água	0,7138	0,5946	0,7934	0,9613	0,0006	0,9613	0,9613
Glicerol	0,1461	0,3636	0,0008	0,0009	-	0,0009	0,0009



Tabela 6.6 - Propriedades das principais correntes de processo utilizando modelo UNIQUAC (parte 3).

Corrente							
	121	122	124	125	126	127	128
T (°C)	50,0	50,0	35,0	57,7	53,8	53,8	53,8
P (kPa)	100,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0
Vazão mássica (kg/h)	73,2	73,2	183,8	527,4	1615,0	560,4	1054,0
Vazão molar (kmol/h)	2,28	2,28	10,20	28,93	34,83	29,46	5,37
Fração molar							
Trioleína	-	-	-	-	0,0009	-	0,0060
Metanol	0,9990	0,9990	-	0,0133	0,0849	0,0671	0,1823
Oleato de metila	-	-	-	0,0001	0,0945	0,0002	0,6123
Água	0,0010	0,0010	1,0000	0,9865	0,8195	0,9325	0,1994
Glicerol	-	-	-	0,0001	0,0002	0,0003	*
Fração mássica							
Trioleína	-	-	-	-	0,0178	-	0,0272
Metanol	0,9994	0,9994	-	0,0234	0,0587	0,1130	0,0298
Oleato de metila	-	-	-	0,0012	0,6047	0,0028	0,9247
Água	0,0006	0,0006	1,0000	0,9748	0,3184	0,8830	0,0183
Glicerol	-	-	-	0,0006	0,0004	0,0012	*

Tabela 6.7 - Propriedades das principais correntes de processo utilizando modelo UNIQUAC (parte 4).

Corrente							
	129	130	131	132	133	134	135
T (°C)	53,8	53,8	100,2	135,0	135,0	134,0	230,1
P (kPa)	120,0	26,7	26,7	26,7	26,7	4,0	4,0
Vazão mássica (kg/h)	560,4	1054,0	1054,0	1005,0	49,0	1005,0	1005,0
Vazão molar (kmol/h)	29,46	5,37	5,37	3,40	1,97	3,40	3,40
Fração molar							
Trioleína	-	0,0060	0,0060	0,0095	-	0,0095	0,0095
Metanol	0,0671	0,1823	0,1823	0,0186	0,4652	0,0186	0,0186
Oleato de metila	0,0002	0,6122	0,6122	0,9658	0,0014	0,9658	0,9658
Água	0,9325	0,1994	0,1994	0,0061	0,5334	0,0061	0,0061
Glicerol	0,0002	*	*	-	*	-	-
Fração mássica							
Trioleína	-	0,0272	0,0272	0,0285	-	0,0285	0,0285
Metanol	0,1130	0,0298	0,0298	0,0020	0,5983	0,0020	0,0020
Oleato de metila	0,0028	0,9247	0,9247	0,9691	0,0160	0,9691	0,9691
Água	0,8830	0,0183	0,0183	0,0004	0,3857	0,0004	0,0004
Glicerol	0,0012	*	*	-	*	-	-
Água	*	0,0004	0,0004	0,0004			
Glicerol	-	-	-	-			

Tabela 6.8 - Propriedades das principais correntes de processo utilizando modelo UNIQUAC (parte 5).

Corrente							
	136	137	138	139			
T (°C)	240,0	240,0	139,0	58,8			
P (kPa)	4,0	4,0	4,0	4,0			
Vazão mássica (kg/h)	40,3	964,7	964,7	964,7			
Vazão molar (kmol/h)	0,07	3,33	3,33	3,33			
Fração molar							
Trioleína	0,4470	0,0001	0,0001	0,0001			
Metanol	*	0,0190	0,0190	0,0190			
Oleato de metila	0,5530	0,9748	0,9748	0,9748			
Água	*	0,0061	0,0061	0,0061			
Glicerol	-	-	-	-			
Fração mássica							
Trioleína	0,7070	0,0002	0,0002	0,0002			
Metanol	*	0,0021	0,0021	0,0021			
Oleato de metila	0,2930	0,9973	0,9973	0,9973			

\* quantidade desprezível

## 7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são discutidos tópicos relevantes do processo simulado de produção de biodiesel, dentre os quais: conversão; recuperações nas operações de lavagem, flashes e destilação; dentre outros.

O sistema reacional consiste de um reator de mistura perfeita, dimensionado a partir de uma simplificação do modelo cinético apresentado por Nouredini e Zhu (1997). O dimensionamento realizado resulta em um reator de 25 m<sup>3</sup> e conversão por passe de 97,13 %. Dado que o escopo do trabalho não contempla a análise de viabilidade econômica da planta simulada, o dimensionamento não considerou o arranjo de reatores em série, que poderia levar a uma redução de custos totais do processo. Convém lembrar que não está previsto no presente trabalho o reciclo da trioleína não-reagida no processo, isto é justificado pois o reator apresenta uma conversão por passe bem próxima a do equilíbrio.

A operação unitária de separação da corrente efluente do sistema reacional foi simulada a partir de dados de equilíbrio de fases expostos em Lee et al. (2010). Não foi necessário nenhum tipo de dimensionamento do equipamento referente a esta operação por ter sido considerada de um único estágio com eficiência de 100 %, ou seja, que resulta em duas correntes equilibradas quimicamente. O metanol (e, caso fosse simulado, o catalisador) se distribui preferencialmente na fase glicerínica, em comparação à fase rica em biodiesel, conforme discutido anteriormente.

A etapa de lavagem do biodiesel também foi simulada a partir dos dados de equilíbrio líquido-líquido apresentados em Lee et al. (2010), cujos resultados também justificam o uso da água como solvente na operação. Conforme mencionado no decorrer do trabalho, a água possui grande afinidade pelo metanol e baixa afinidade pelo biodiesel, logo se conclui que o metanol distribuir-se-á majoritariamente na fase aquosa – o teor mássico de metanol na fase aquosa é de 11,3 %, enquanto na fase orgânica é de 3,0 %. Também é de fundamental importância na escolha do solvente a facilidade de sua recuperação, que, neste caso, é alcançada por um flash seguido de uma coluna de retificação. A vazão de água de lavagem, de 550 kg/h, foi especificada de modo a se obter uma corrente de biodiesel seco que atendesse às especificações da ANP quanto aos teores de metanol e água no produto a ser comercializado.

A operação de flash subsequente, que opera próximo de 100 °C, visa a separar o glicerol da corrente aquosa efluente da extração. Este processo alcança uma recuperação mássica de metanol de 88,9 %. A purificação para venda da glicerina não fez parte do escopo do trabalho, até mesmo pelo fato do mesmo não realizar um estudo de viabilidade da planta simulada.

O reaproveitamento tanto do metanol quanto da água de lavagem é conseguido mediante uma operação de destilação em uma coluna de retificação. O dimensionamento foi realizado de modo a ser obtido um produto de topo com composição molar de metanol de 99,9 %. Foi observado que não há aumento considerável na recuperação de metanol utilizando-se mais de 13 pratos teóricos. Esta quantidade de pratos resulta em uma razão de refluxo de 9,55, com 85,6% de recuperação de metanol. A grande força motriz para a separação, dada pela alta volatilidade relativa entre o metanol e a água, possibilita uma separação razoável mesmo a partir de uma carga com grande proporção de água (87,3 % de água em base molar).

A purificação do biodiesel compreende duas operações de flash em série, que operam a baixas pressões, uma com a função de secar o produto e a outra com a função de retirar a trioleína não-reagida. A recuperação de biodiesel é bastante elevada nos dois flashes utilizados para alcançar as especificações do produto final, sendo de 99,9 % no primeiro e 98,8 % no segundo, totalizando 98,7 %. Essa elevada recuperação é alcançada devido a grande diferença de temperaturas de ebulição dos componentes presentes nos separadores.

A Tabela 7.1 apresenta os valores de coeficientes técnicos obtidos a partir da planta de produção de biodiesel proposta neste trabalho. Para cada tonelada de biodiesel produzido, serão necessários 1,0366 toneladas de óleo de soja, 0,1441 toneladas de metanol e 0,0021 toneladas de catalisador NaOH; e como subproduto, é produzido 0,1047 toneladas de glicerol. Além disso, são utilizadas 0,1905 toneladas de água de lavagem para cada tonelada de biodiesel produzida.

**Tabela 7.1 - Coeficientes técnicos da planta de produção de biodiesel proposta.**

<b>Matérias-Primas</b>	<b>Consumo (ton/ton Biodiesel)</b>
Óleo de Soja	1,036
Metanol	0,144
Hidróxido de Sódio	0,002
<b>Subprodutos</b>	
Glicerol	0,105
<b>Utilidades</b>	
Água de Lavagem	0,190

## 8 CONCLUSÕES

Os resultados da simulação do processo de produção de biodiesel por catálise alcalina indicaram a viabilidade técnica de se produzir biodiesel do óleo de soja de forma contínua a partir do projeto conceitual apresentado pelos orientadores deste trabalho, ou seja, a partir do modelo em batelada fornecido, foi possível desenvolver um modelo contínuo do processo, com algumas simplificações.

O biodiesel foi produzido de forma a atender as composições de água, ésteres e metanol exigidas pelos padrões da ANP. Entretanto não foi escopo deste trabalho, avaliar outras propriedades físicas exigidas tais como: ponto de fulgor, fluidez, viscosidade e outros, que são de difícil análise, pois são altamente dependentes da composição do óleo utilizado, que não pôde ser analisada nesse estudo, devido à simplificação do óleo de soja ser composto por apenas um triglicerídeo. Composições residuais, como teores mínimos de cinzas, enxofre total, sais, dentre outros, também não foram consideradas neste trabalho.

Dados cinéticos e de equilíbrio de fases foram obtidos por pesquisa bibliográfica, sendo que o modelo cinético foi simplificado, de modo a facilitar a análise. Além desta simplificação, o trabalho assume outras, como a representação do óleo de soja pela trioleína, a não-inserção do catalisador e a estimativa de alguns parâmetros binários do modelo termodinâmico pelo método UNIFAC-LLE.

O detalhamento deste trabalho poderia levar a resultados mais confiáveis, através de considerações como: modelo cinético rigoroso, com as três reações reversíveis, de modo a inserir os componentes intermediários mono e diglicerídeos; introdução do óleo de soja como composto por triglicerídeos de diferentes ácidos graxos, além de impurezas; inserção do catalisador na simulação da planta; realização de experimentos a fim de obter parâmetros de equilíbrio de fases entre a trioleína (ou óleo de soja) e demais componentes.

## **9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para trabalhos futuros, poderia ser realizada uma análise mais minuciosa das condições operacionais dos equipamentos considerados na planta, de modo a otimizar parâmetros como consumo de utilidades, consumo de matérias-primas, conversão global do processo, pureza dos produtos, entre outros.

A utilização de diferentes matérias-primas, tais como outros óleos e etanol, permitiria uma análise mais criteriosa dos resultados, possibilitando assim a melhor escolha da combinação entre óleo e álcool. Além do uso de diferentes matérias-primas, o óleo de soja poderia ser simulado de acordo com a sua composição em diferentes ácidos graxos, que não apenas o ácido oléico. Apesar de não ser esperado uma grande diferença na seção reacional do processo, as seções de separação e purificação poderiam ser de certa maneira modificadas com a consideração de diferentes ácidos graxos como constituintes do óleo de soja.

Vale ressaltar que não foi realizada uma análise de viabilidade econômica da planta simulada, que consideraria o comprometimento entre custos operacionais e de investimento, a fim de se obter um dimensionamento ótimo. Assim sendo, um estudo deste tipo tornaria o projeto obtido neste trabalho não só viável tecnicamente, mas também economicamente.

## 10 FONTES BIBLIOGRÁFICAS

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

ANDREATTA, A. E., CASÁS, L. M., HEGEL, P., BOTTINI, S. B., BRIGNOLE, E. A. Phase equilibria in ternary mixtures of methyl oleate, glycerol and methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 47, p. 5157-5164. 2008.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acesso em 10 de fevereiro de 2011.

ARDILA, Y. C. Sistemas de extração líquido-líquido para processos de purificação de biodiesel. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP. 2009.

BIODIESELBR. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com>. Acesso em 20 de outubro de 2010.

BRAY, R.G., *Advances in Biodiesel and Renewable Diesel Production*. SRI Consulting. p. 20 – 24. 2007.

DOHRN, R., BRUNNER, G. An estimation method to calculate  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  and  $\omega$  from the liquid molar volume and the vapour pressure, *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> international symposium on supercritical fluids*. p. 241-248. 1994.

EUROPEAN BIODIESEL BOARD – EBB. Disponível em: <http://www.ebb-eu.org>. Acesso em 14 de fevereiro de 2011.

FERRARI, A. R, OLIVEIRA, V. S., SEABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v.28, n° 1, p. 19-23. 2005.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R. O., PRYDE, E. H. Tranesterification kinetics of soybean oil. *Journal of American Oil Chemistry's Society*, v. 63, n° 10, p. 1375-1380. 1986.

GOES, T., ARAUJO, M., MARRA, R. Biodiesel e a sustentabilidade. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa. Disponível em:



[http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/Trabalho\\_biodiesel\\_11\\_de\\_janeiro\\_de\\_2010-versao\\_final.pdf](http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/Trabalho_biodiesel_11_de_janeiro_de_2010-versao_final.pdf). Acesso em 14 de fevereiro de 2011.

GONÇALVEZ, C.B. Equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleos vegetais, ácidos graxos e etanol hidratado. FEA/UNICAMP. Campinas, Brasil. 2004.

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

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE – IPCC. Disponível em: <http://www.ipcc.ch>. Acesso em 10 de fevereiro de 2011.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA. Disponível em: <http://www.iea.org>. Acesso em 14 de fevereiro de 2011.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J. The Biodiesel Handbook. AOCS Press. P. 12 – 18. 2005.

KNOTHE, G. Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. Industrial Oils. v.12. p. 1103 – 1107. 2001.

LEE, M., LO, Y., LIN, H. Liquid-liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol. Fluid Phase Equilibria 299, p. 180-190. 2010.

LIM, C. S., MANAN, Z. A., SARMIDI, M. R. Simulation modeling of the phase behavior of palm oil-supercritical carbon dioxide. Journal of American Oil Chemistry's Society, v. 80, n° 11, p. 1147-1156. 2003.

LOPES, O. C. Novos catalisadores para transesterificação de óleos vegetais. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. 1983.

MENDES, A. P. A., COSTA, R. C. Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras. BNDES Setorial. n° 31, p. 253 – 280. Rio de Janeiro, Brasil. 2010.

NATIONAL BIODIESEL BOARD – NBB. Disponível em: [www.biodiesel.org](http://www.biodiesel.org). Acesso em 14 de fevereiro de 2011.

NEGI, D. S., SOBOTKA, F., KIMMEL, T., WOZNY, G., SCHOMÄKER, R. Liquid-liquid phase equilibrium in glycerol-methanol-methyl oleate and glycerol-monoolein-methyl oleate ternary systems. Ind. Eng. Chem. Res. v. 45, p. 3693-3696. 2006.

NOUREDDINI, H., ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of American Oil Chemistry's Society*, v. 74, n° 11, p. 1457-1463. 1997.

PERLINGEIRO, C. A. G., Engenharia de Processos. Análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos. São Paulo, Brasil. Editora Blucher. 2005.

PRAUNSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., DE AZEVEDO, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Prentice Hall, 3ª ed. 1999.

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL – PNPB. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br>. Acesso em 20 de outubro de 2010.

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

SANTANA, G. C. S., Simulação e análise de custos na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, Brasil. 2008.

SANTOS, R. T. P. Planejamento experimental aplicado a reações de catálise homogênea básica para produção de biodiesel. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil. 2007.

SEBRAE. Cartilha do Biodiesel. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/Documentos.html>. Acesso em 20 de outubro de 2010.

SMITH, J. M., VAN NESS, H.C., ABBOTT M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. LTC, 5ª ed. 2000.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION – EIA. Disponível em: <http://www.eia.doe.gov>. Acesso em 21 de março de 2011.

WEST, A. H., POSARAC, D., ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. *Bioresource Technology*. n° 99. p. 6587–6601. 2008.

**APÊNDICE A1**

<b>Características</b>	<b>Unidade</b>	<b>Limite</b>
Massa específica a 20 °C	kg/m <sup>3</sup>	850-900
Viscosidade cinemática a 40 °C	Mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0
Teor de água, max.	mg/kg	500
Contaminação total, max.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100
Teor de éster, mín.	% massa	96,5
Resíduo de carbono	% massa	0,05
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02
Enxofre total, máx.	mg/kg	50
Sódio + potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Número de cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19
Índice de acidez	mg KOH/g	0,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Mono, di e triacilglicerol	% massa	Anotar
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,2
Índice de iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	H	6