



# **Avaliação da Rota de Produção de Ácido Linoleico Proveniente do Óleo de Palma**

**Mariana Paciencia de Souza**

**Thais Teixeira Mascena**

**Projeto de Final de Curso**

**Orientadora:**

**Prof.<sup>a</sup> Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.**

**Fevereiro de 2015**

# **Avaliação da Rota de Produção do Ácido Linoleico Proveniente do Óleo de Palma**

*Mariana Paciencia de Souza*

*Thais Teixeira Mascena*

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

Aprovado por:

---

Eliana Flávia Camporese Sérvulo, D.Sc.

---

Felipe Souto da Silva, M.Sc.

---

Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.

Orientado por:

---

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2015.

Souza, Mariana Paciencia.; Mascena, Thais Teixeira.

Avaliação da rota de produção de ácido linoleico proveniente do óleo de palma. / Mariana Paciencia de Souza; Thais Teixeira Mascena. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.  
xv; 67p.

Projeto Final – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

Orientadora: Silvia Maria Cruzeiro da Silva.

1. Ácido Linoleico. 2. Óleo de Palma. 3. Simulação. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ).  
5. Silvia Maria Cruzeiro da Silva. I. Avaliação da rota de produção do ácido linoleico proveniente do óleo de palma.

À memória de nossas avós Ceyris e Nicomedia,  
que sempre torceram por nós,  
partiram praticamente juntas  
e hoje estão em algum lugar lindo  
assistindo a essa nossa vitória.

“É caminhando que se faz o caminho”

Sérgio Britto

## AGRADECIMENTOS – Mariana Souza

A Deus, que dispensa palavras por saber melhor do que eu o que se passa em minha cabeça e meu coração. Obrigada, Deus, por absolutamente tudo!

À minha mãe, que ao longo destes anos de faculdade, ou melhor, ao longo de todos os segundos da minha vida, nunca mediu esforços para tornar a minha caminhada melhor. Mãe, você é meu maior exemplo! Te amo infinitamente!! “Mães de joelho, filhos de pé!”

Ao meu pai, que me proveu de todos os recursos possíveis para que hoje eu chegasse aqui. Muito obrigada por todas as repreensões, incentivos de leitura, ensinamentos financeiros, educação e amor. Te amo muito, pai!

À minha irmã, que surgiu em minha vida para me ensinar o mais profundo significado da palavra união. Maninha, você não imagina o quanto eu te amo e me esforço diariamente para ser um ótimo exemplo pra você. “Quando precisar, pode em mim se apoiar”. Sempre.

Ao meu namorado, que me convence a cada novo dia que nem tudo na vida é tão efêmero. Obrigada por tantos anos ao meu lado e por tantos conselhos, paciência, carinho, amizade e amor. Daniel Dias, eu te amo.

À nossa orientadora Silvia, que ministrou as aulas da matéria que mais me encantou na faculdade, que me confiou a responsabilidade de ser sua monitora por dois anos e que agora nos orientou nesse projeto, fazendo de cada reunião, uma aula acadêmica e de vida. Muito obrigada por tudo, Silvia! Você é uma das pessoas mais importantes dessa minha graduação.

Aos meus amigos da Escola Química, que me proporcionaram muitas emoções e ensinamentos. Amigos, é muito prazeroso ver como cada um de nós deixa uma marca na vida do outro. Tenho comigo lembranças muito agradáveis desses anos, graças a vocês. Obrigada!

À minha parceira de projeto final, minha primeira e eterna companheira de faculdade, Thais Mascena. Aquela que dividiu comigo todas as incertezas de um mundo acadêmico novo, os momentos em que pareciam que a gente nunca ia chegar até aqui e também os melhores almoços, as aulas, o tour pelo Fundão e os passeios pós aula quando tínhamos tempo pra isso. Nós iniciamos essa Graduação juntas e agora a encerramos juntas nesse projeto. Mas a nossa amizade não se encerra por aqui não! Porque mais do que amiga de faculdade, hoje você é minha *schwester* de vida. Obrigada por tudo, Thais.

## AGRADECIMENTOS – Thais Mascena

Agradeço em primeiro lugar a Deus pela força e foco que Ele tem me dado ao longo da vida. Sei que sem Ele eu nada seria e a Ele agradeço por todas as minhas conquistas. Obrigada, Pai, por estar em cada aspecto da minha vida e me perdoar pelas minhas falhas. Obrigada pelo Seu amor.

Aos meus pais, Angela e Sidnei, que com paciência aguentaram as minhas crises ao longo da faculdade. Obrigada por todos os valores que vocês me passaram e pelo amor incondicional. Obrigada pela preocupação, pelas broncas, confiança, torcida e por serem pais no significado mais bonito que essa palavra pode ter.

À minha parceira de projeto final, minha schwester, Mariana Paciencia. Você foi a pessoa mais presente durante toda a faculdade, e foi, na verdade, meu maior presente nela. Agradeço muito a Deus por ter colocado uma pessoa tão amiga pra me acompanhar nessa jornada. Obrigada por estar do meu lado esse tempo todo e por toda paciência durante o desenvolvimento desse projeto. É pra sempre!

À toda a minha família, pelo amor e compreensão. Peço desculpa pelas minhas ausências, pelos momentos em que eu morria de vontade de estar com vocês, mas tinha que estudar ou fazer algum trabalho. Vocês são a melhor família que eu podia desejar! Agradeço em especial aos meu avós Francisco e Iraci por serem meus exemplos e me darem tanto amor.

Aos meus avós Severino e Nicomédia, que não podem estar comigo. Obrigada pelo amor e pela família maravilhosa que me deixaram. Penso em vocês em cada olhar de orgulho dos meus pais.

À nossa orientadora Silvia pela confiança, paciência e direção. Obrigada pelo incentivo, pelos ensinamentos e pelas conversas descontraídas. Tenho enorme admiração por você como profissional e como pessoa. Muito obrigada por todo apoio.

Aos meus amigos da faculdade, meu tão amado Lado A. Obrigada por estarem sempre do meu lado e dividirem essa experiência comigo. A EQ não seria a mesma sem vocês, e eu certamente não seria a mesma. Sou muito grata a cada um de vocês.

Aos meus amigos de fora da faculdade pelos momentos de descontração e por sempre ouvirem minhas queixas e preocupações. Vocês são anjos na minha vida!

À minha família da SC Johnson, em especial a Anita, Gabriel, Carolina e Ailton. Vocês fizeram meus dias muito mais leves e me deram muito apoio nesse caminho. Sou muito grata pela amizade de vocês.

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

## **Avaliação da Rota de Produção do Ácido Linoleico Proveniente do Óleo de Palma**

Mariana Paciencia de Souza  
Thais Teixeira Mascena

Fevereiro, 2015.

Orientadora: Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

O ácido linoleico é um ácido graxo poli-insaturado muito importante para o metabolismo humano, mas que não é diretamente sintetizado pelo organismo. Suas principais fontes são os óleos vegetais, que podem ser obtidos a partir de diversas plantas, apresentando diferentes composições e propriedades. No presente trabalho, a fonte escolhida para obtenção do ácido linoleico foi o óleo de palma. O plantio de palma é a cultura de maior produtividade, dentre as oleaginosas, e a área destinada à sua plantação vem crescendo expressivamente nos últimos anos, tanto no Brasil como no exterior. Visando avaliar as melhores condições de obtenção do ácido linoleico, a partir da mistura de ésteres proveniente da transesterificação do óleo de palma, utilizou-se o software ASPEN HYSYS® versão 2.2. Este processo consiste na separação do linoleato de metila – éster correspondente ao ácido linoleico – dos demais ésteres metílicos da mistura após a transesterificação, em uma coluna de destilação. Em seguida, esse éster é submetido à reação de hidrólise, obtendo-se o ácido linoleico, com maior grau de pureza. Diversas simulações foram realizadas, de modo a obter a maior conversão e a maior pureza possíveis, além de uma vazão capaz de suprir a demanda do estado de Minas Gerais. As condições que apresentaram o melhor resultado foram a coluna de destilação operando com pressão do condensador total de 6 psia, pressão do retervedor de 13 psia, 30 estágios e razão de refluxo igual a 6,0. Quanto à reação de hidrólise, as condições escolhidas para o reator consideravam as correntes de entrada à pressão atmosférica e 250 °C, temperatura na qual se processa a reação. Essa configuração permitiu a obtenção de 59,68 Kmol/h de ácido linoleico, o que atenderia o consumo determinado. Foi realizada uma breve estimativa de custo para instalação dos equipamentos do fluxograma proposto, alcançando um valor de R\$7.150.099,21. Por fim, foi feita uma análise mercadológica preliminar, a partir da qual foi concluído que o Brasil caracteriza-se como um importador de ácido linoleico e seus derivados, tendo relações comerciais predominantes com o Mercosul.



Abstract of Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer.

## **Evaluation of the Palm Oil Linoleic Acid Production Route**

Mariana Paciencia de Souza  
Thais Teixeira Mascena

February, 2015.

Supervisor: Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Linoleic acid is a polyunsaturated fatty acid, very important for the human metabolism, but the body does not synthesize it directly. Its main sources are vegetable oils, which can be obtained from various plants, presenting different compositions and properties. In the present work, the source chosen for obtaining the linoleic acid was the palm oil. The planting of palm is the greatest productivity cultivation, among the oleaginous, and the area destined to its plantation has been growing significantly in recent years, both in Brazil and abroad. To analyze the best conditions for obtaining linoleic acid, from ester mixtures obtained from palm oil transesterification, it was used the ASPEN HYSYS® version 2.2 software. This process consist in the separation of methyl linoleate – linoleic acid corresponding ester – from the other esters of the mixture after the transesterification, in a distillation column. Then, this ester is submitted to hydrolysis reaction, thus obtaining the linoleic acid, with high purity. Several simulations were carried out in order to get the highest conversion and purity possible, associated to a flow rate able to attend the demand of Minas Gerais state. The best result was obtained with a distillation column operating with condenser pressure of 6 psia, reboiler pressure of 13 psia, 30 stages and reflux ratio equal to 6.0. As for the hydrolysis reaction, the conditions chosen for the reactor considered that the input matter streams were under atmospheric pressure and 250 °C, temperature which the reaction occurs. This configuration allowed obtaining 59.68 kmol/h of linoleic acid, which would attend the determined consumption. Later, it was realized a brief cost estimation for the proposed flowchart equipment installation, reaching a value of R\$7,150,099.21. It was done a preliminary market analysis. It was concluded that Brazil is a linoleic acid and its derivatives importer, with predominant trade relations with Mercosul.

## **SIGLAS E ABREVIATURAS**

°C – Graus Celsius

AA – Ácido Araquidônico

AOCS – American Oil Chemists' Society

CEI – Comunidade dos Estados Independentes.

EU-27 – União Europeia 27: reunião de países que fazem parte da União Europeia a partir de 01/01/2007, com exceção da Croácia que começou a integrar o grupo em 01/07/2013.

ND – Não Detectável, definido como  $\leq 0,05\%$

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do ácido linoleico. ....	1
Figura 2 – Estrutura molecular do ácido araquidônico.....	1
Figura 3 – Algumas funções das prostaglandinas no organismo humano.....	2
Figura 4 – Produção mundial de alguns óleos vegetais (em milhões de toneladas) nos últimos anos.....	10
Figura 5 – Consumo doméstico mundial de alguns óleos vegetais (em milhões de toneladas) nos últimos anos. ....	10
Figura 6 – Produção mundial de semente de óleo de semente de algodão, por país, em 2009. ....	11
Figura 7 – Produção mundial de semente de óleo de coco, por país, em 2009. ....	12
Figura 8 – Produção mundial de óleo de colza, por país, em 2009. ....	13
Figura 9 – Produção mundial de óleo de girassol, por país, em 2009. ....	14
Figura 10 – Produção mundial de óleo de milho, por país, em 2009. ....	15
Figura 11 – Produção mundial de óleo de palma, por país, em 2009.....	16
Figura 12 – Produção mundial de óleo de palmiste, por país, em 2009.....	16
Figura 13 – Produção mundial de óleo de soja, por país, em 2009. ....	17
Figura 14 – Produção mundial de óleo de palma e palmiste. ....	19
Figura 15 – Média do Rendimento de Óleo (toneladas/hectare/ano). ....	19
Figura 16 – Região de obtenção dos diferentes óleos da <i>Elaeis guineenses</i> . ....	20
Figura 17 – Área plantada de óleo de palma na Malásia. ....	22
Figura 18 – Evolução da área plantada de Palma na Indonésia.....	23
Figura 19 – Mercado Brasileiro dos óleos de Algodão, Palma e Palmiste no ano de 2013. ....	25
Figura 20 – Equação geral da reação de transesterificação metílica. ....	27
Figura 21 – Fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino.....	27
Figura 22 – Arranjo da coluna de destilação. ....	39
Figura 23 – Perfil de Temperatura na coluna de destilação. ....	41
Figura 24 – Perfil de Pressão na coluna de destilação.....	41
Figura 25 – Perfil de Vazão na coluna de destilação.....	42
Figura 26 – Perfil de composição dos ésteres na fase Vapor ao longo da coluna de destilação. ....	42

Figura 27 – Perfil de composição dos ésteres na fase Líquido ao longo da coluna de destilação. .....	43
Figura 28 – Fração de ácido linoleico no produto líquido versus pressão das correntes de entrada.....	45
Figura 29 – Conversão do éster em ácido linoleico versus pressão das correntes de entrada. .	45
Figura 30 – Ambiente de simulação final no Hysys.....	46
Figura 31 – Importação e exportação de ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres, 2015.....	54
Figura 32 – Gráfico da distribuição do volume de importação por blocos econômicos. ....	56
Figura 33 – Gráfico da distribuição do volume de exportação por blocos econômicos.....	56
Figura 34 – Condições da corrente de misturas de ésteres metílicos. ....	64
Figura 35 – Composição mássica normalizada da corrente de misturas de ésteres metílicos. .	64
Figura 36 – Dimensões da coluna de destilação.....	65
Figura 37 – Condições da carga, do destilado e do produto de fundo.....	65
Figura 38 – Composições da carga, do destilado e do produto de fundo.....	66
Figura 39 – Taxas de troca de calor no condensador e no refeedor. ....	66
Figura 40 – Perfil de temperatura na coluna de destilação.....	67
Figura 41 – Perfil de pressão na coluna de destilação.....	67
Figura 42 – Perfil de Fluxo na coluna de destilação.....	68
Figura 43 – Perfil de composição dos ésteres na fase Vapor ao longo da coluna de destilação. .....	68
Figura 44 – Perfil de composição dos ésteres na fase Líquido ao longo da coluna de destilação. .....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura, símbolo e ponto de fusão dos principais ácidos graxos .....	4
Tabela 2 – Composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais determinada por cromatografia gás líquido (expressa como percentual do total de ácidos graxos).....	5
Tabela 3 – Características físicas e químicas dos óleos vegetais crus.....	6
Tabela 4 – Produção mundial de óleo de palma em mil toneladas.....	18
Tabela 5 – Participação percentual na produção do óleo de palma em 2013 .....	18
Tabela 6 – Composição mássica de ácidos graxos para óleo de palma.....	20
Tabela 7 – Composição mássica de ácidos graxos para óleo de palmiste .....	21
Tabela 8 – Recomendação para o consumo diário de ácido linoleico dividido por grupos .....	26
Tabela 9 – Fórmula estrutural dos ácidos componentes do óleo de palma .....	28
Tabela 10 – Propriedades físicas dos ácidos carboxílicos presentes no óleo de palma.....	28
Tabela 11 – Ésteres metílicos obtidos na reação de transesterificação do óleo de palma .....	29
Tabela 12 – Dados da equação do método de contribuição de grupos.....	30
Tabela 13 – Grupos de 1ª e 2ª ordem e suas respectivas contribuições para cálculo das diversas propriedades .....	31
Tabela 14 – Principais condições da corrente de misturas de ésteres metílicos.....	33
Tabela 15 – Composições mássicas normalizadas da corrente de misturas de ésteres metílicos .....	33
Tabela 16 – Estimativa do consumo diário de ácido linoleico em MG.....	33
Tabela 17 – Principais condições da corrente de água pura .....	35
Tabela 18 – Temperaturas normais de ebulição dos diferentes ésteres metílicos, calculada pelo Método de contribuição de grupos .....	36
Tabela 19 – Percentual de éster obtido nas simulações com 5 e 10 estágios .....	37
Tabela 20 – Percentual de éster obtido nas simulações com 15 e 20 estágios .....	37
Tabela 21 – Percentual de éster obtido nas simulações com 25 e 28 estágios .....	37
Tabela 22 – Percentual de éster obtido nas simulações com 30 e 35 estágios .....	38
Tabela 23 – Simulações da coluna com diferentes estágios de carga .....	38
Tabela 24 – Dados da coluna de destilação .....	39
Tabela 25 – Principais dados das seções da coluna de destilação .....	39
Tabela 26 – Principais condições da carga, do destilado e do produto de fundo .....	40
Tabela 27 – Composições molares da carga, do destilado e do produto de fundo .....	40
Tabela 28 – Taxas de troca de calor no condensador e no refeedor.....	40

Tabela 29 – Calor necessário para aquecer as cargas .....	43
Tabela 30 – Vazões e conversões de linoleato de metila .....	44
Tabela 31 – Valores de $F_p$ .....	47
Tabela 32 – Valores de $F_m$ .....	47
Tabela 33 – Constantes da equação 9 .....	50
Tabela 34 – Preço do ácido linoleico de acordo com o tamanho da embalagem. ....	52
Tabela 35 – Importação do ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres .....	53
Tabela 36 – Exportação do ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres .....	53
Tabela 37 – Análise da Balança Comercial Brasileira do ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres .....	54
Tabela 38 – Importação do ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres por blocos econômicos.....	55
Tabela 39 – Exportação do ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres por blocos econômicos.....	55

## SUMÁRIO

Capítulo I – Introdução .....	1
Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....	4
II.1 Óleos Vegetais.....	4
II.1.1 Extração e Refino dos Óleos Vegetais .....	7
II.1.2 Produção e consumo doméstico mundial.....	9
II.1.3 Principais Fontes de Óleos Vegetais.....	11
II.2 Cultivo de Palma .....	17
II.2.1 Características do Cultivo de Palma.....	17
II.2.2 Adversidades/Impactos do Plantio de Palma .....	21
II.3 Produção do Óleo de Palma.....	22
II.3.1 Produção Mundial do Óleo de Palma .....	22
II.3.2 Produção de Óleo de Palma no Brasil.....	23
II.4 Ácido Linoleico no Óleo de Palma .....	25
II.5 Métodos de Separação de Ácidos Graxos presentes em Óleos Vegetais .....	26
Capítulo III – Materiais e Métodos.....	30
III.1 Cálculo das Temperaturas Normais de Ebulição .....	30
III.2 Simulação .....	31
Capítulo IV – Resultados e Discussão.....	36
IV.1 Temperaturas Normais de Ebulição dos Ésteres .....	36
IV.2 Simulação .....	36
IV.2.1 Coluna de Destilação.....	36
IV.2.2 Aquecedores .....	43
IV.2.3 Reator de Equilíbrio .....	43
IV.2.4 Arranjo Final.....	46
Capítulo V – Avaliação Econômica.....	47
V.1 Custo Instalado da Coluna de Destilação .....	47

<b>V.2 Custo Instalado do Condensador .....</b>	<b>48</b>
<b>V.3 Custo Instalado do Refervedor .....</b>	<b>48</b>
<b>V.4 Custo Instalado dos Aquecedores.....</b>	<b>49</b>
<b>V.5 Custo Instalado do Reator .....</b>	<b>49</b>
<b>V.6 Custo Físico Total.....</b>	<b>51</b>
<b>Capítulo VI – Análise Mercadológica .....</b>	<b>52</b>
<b>VI.1 Avaliação de Preço .....</b>	<b>52</b>
<b>VI.2 Comércio Exterior .....</b>	<b>52</b>
<b>Capítulo VII – Conclusões .....</b>	<b>57</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>59</b>
<b>Apêndice A – Imagens ASPEN HYSYS®.....</b>	<b>64</b>



## Capítulo I – Introdução

O ácido linoleico é um ácido graxo poli-insaturado de fórmula molecular  $C_{18}H_{32}O_2$ , massa molecular 280,45 g/mol e presente em abundância em óleos vegetais. É um composto indispensável à nutrição de mamíferos e é utilizado na biossíntese das prostaglandinas e membranas celulares.

As posições de suas duplas ligações foram consideradas pelos cientistas como sendo a característica estrutural determinante para entender o que torna essa molécula diferente de outros ácidos graxos (NEITZEL, 2010). Estas ligações estão presentes nos carbonos 9 e 12, contando a partir do grupamento ácido carboxílico e, portanto, esta substância também é denominada de ácido 9-12-octadecadienóico. Por outro lado, considerando-se o sistema de numeração dos carbonos que utiliza letras gregas, o carbono  $\omega$ -1 é o mais distante do grupo carboxila. Assim sendo, uma vez que o ácido linoleico apresenta sua primeira ligação dupla no carbono  $\omega$ -6, ele é considerado um ácido graxo ômega-6 (NEITZEL, 2010). A Figura 1 apresenta a estrutura molecular deste ácido.

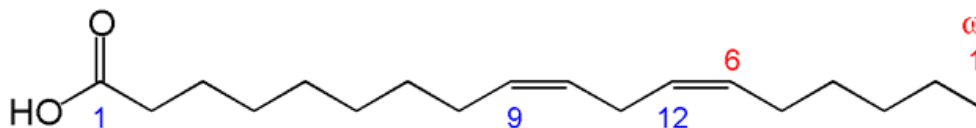


Figura 1 – Estrutura molecular do ácido linoleico.  
Fonte: Elaboração própria, 2014.

As enzimas dos organismos animais são capazes de adicionar novas ligações duplas apenas nos 10 carbonos contados a partir do carbono do grupo funcional ácido carboxílico. Assim sendo, elas não são capazes de adicionar uma dupla ligação ao carbono  $\omega$ -6 (NEITZEL, 2010). Por este motivo, essa molécula não é sintetizada pelos organismos e deve ser obtida via alimentação.

O ácido linoleico, pela ação de enzimas presentes no organismo animal, é convertido num ácido graxo com 20 moléculas de carbono e 4 duplas ligações, dando origem ao ácido araquidônico (A.A.) (NEITZEL, 2010). A Figura 2 apresenta a estrutura molecular do A.A.

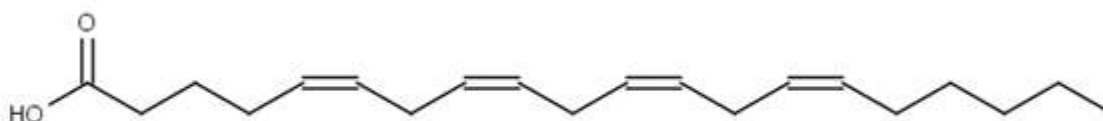


Figura 2 – Estrutura molecular do ácido araquidônico.  
Fonte: Elaboração própria, 2014.

O A.A. é precursor dos eicosanoides, que são mediadores inflamatórios de origem lipídica. Um exemplo de eicosanoides são as prostaglandinas. Elas apresentam variadas funções em diversos sistemas do organismo, como pode ser observado na Figura 3.

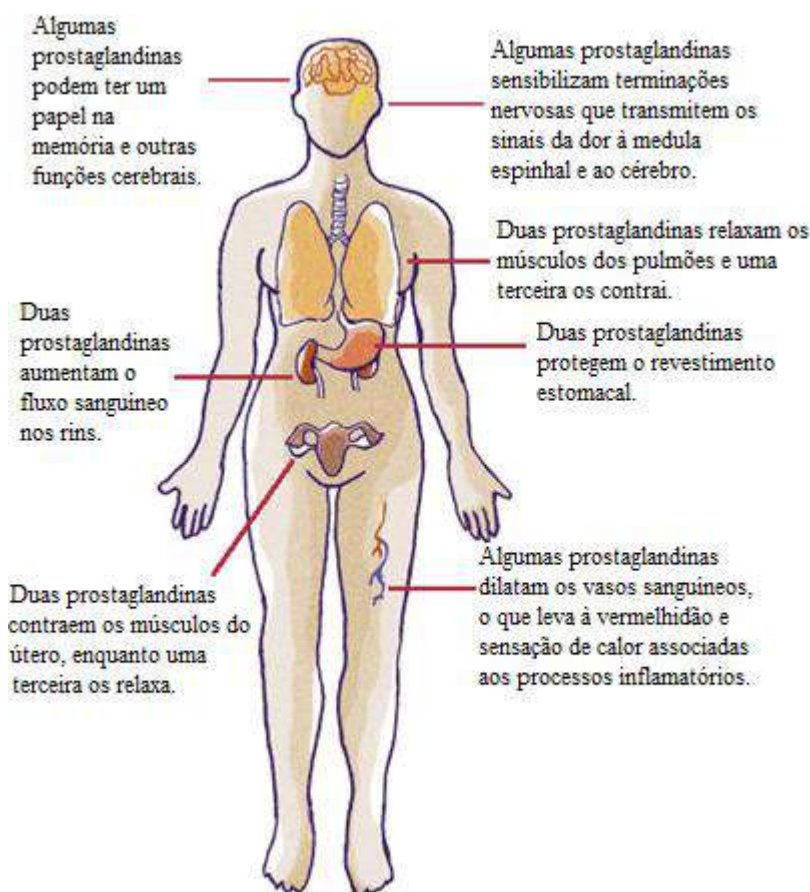


Figura 3 – Algumas funções das prostaglandinas no organismo humano.

Fonte: Elaboração própria a partir de Casa da Ciências – Fundação Calouste Gulbenkian, 2013.

Diante do exposto anteriormente, conclui-se que o ácido linoleico apresenta grande importância no metabolismo humano. Apesar disso, a literatura contém poucas referências sobre como obtê-lo de outras formas além da ingestão de peixes, óleos, carnes entre outros. Estes fatores, aliados ao fato da palma ser uma fonte oleaginosa de alta produtividade e adequação ao clima brasileiro, motivaram este estudo.

Este trabalho visa avaliar uma rota para produção do ácido linoleico proveniente do óleo de palma através da simulação da planta no software ASPEN HYSYS® versão 2.2, realizar um levantamento preliminar dos custos de instalação dos equipamentos e uma breve análise mercadológica.

O presente estudo encontra-se dividido em sete capítulos.

No capítulo 1 é apresentada uma introdução sobre o ácido linoleico e sua importância no organismo.

O capítulo 2 trata da revisão bibliográfica das diversas fontes oleaginosas, apresentando um panorama geral de suas características, processamento e comercialização, com maior enfoque à palma. Além disso, apresentam-se ainda um método de separação de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais e as propriedades destes ácidos e seus respectivos ésteres.

O capítulo 3 é referente à metodologia utilizada para simulação do processo.

No capítulo 4 são apresentados os resultados da simulação e sua discussão.

O capítulo 5 apresenta uma análise preliminar de custos de instalação dos equipamentos da unidade para o processamento do ácido linoleico.

No capítulo 6 é realizada uma breve análise de mercado.

O capítulo 7 refere-se à conclusão deste trabalho.

Por fim, são fornecidas as referências bibliográficas utilizadas, seguidas pelo apêndice A, onde são apresentadas as principais imagens captadas do ASPEN HYSYS®.

## Capítulo II – Revisão Bibliográfica

### II.1 Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são a principal fonte de ácido linoleico. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, em sua Resolução RDC 270/05, os óleos e gorduras vegetais são definidos como produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie(s) vegetal(ais). Podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura (ANVISA, 2014).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, livres ou esterificados. Quando saturados, possuem apenas ligações simples entre os carbonos e possuem pouca reatividade química. Já os ácidos graxos insaturados, contêm uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbônico; são mais reativos e mais suscetíveis à termo-oxidação (REDA e CARNEIRO, 2007). A Tabela 1 apresenta nomenclatura, símbolo e ponto de fusão dos principais ácidos graxos.

Tabela 1 – Nomenclatura, símbolo e ponto de fusão dos principais ácidos graxos

Nome oficial	Nome usual	Símbolo	Ponto de fusão (°C)
Ácido butanoico	Ácido butírico	C4:0	-8,0
Ácido hexanoico	Ácido capróico	C6:0	-3,0
Ácido octanoico	Ácido caprílico	C8:0	16,5
Ácido decanoico	Ácido cáprico	C10:0	31,0
Ácido dodecanoico	Ácido láurico	C12:0	44,0
Ácido tetradecanoico	Ácido mirístico	C14:0	54,0
Ácido hexadecanoico	Ácido palmítico	C16:0	63,0
Ácido cis-hexadec-9-enóico	Ácido palmitoleico	C16:1(9)	0,0
Ácido octadecanoico	Ácido esteárico	C18:0	70,0
Ácido cis-octadec-9-enóico	Ácido oleico	C18:1(9)	13,0
Ácido cis,cis-octadec-9,12-dienóico	Ácido linoleico	C18:2(9,12)	-5,0
Ácido cis,cis,cis-octadec-9,12,15-trienóico	Ácido linolênico	C18:3(9,12,15)	-11,0
Ácido eicosanoico	Ácido araquídico	C20:0	75,0

Fonte: Química Nova Interativa, 2010.

Os óleos vegetais podem ser obtidos a partir de uma grande variedade de plantas, sendo encontrados em sementes, nozes e algumas frutas. De acordo com a fonte, os óleos apresentarão diferentes composições, o que lhes conferirá variadas propriedades e aplicações. As Tabelas 2

e 3 ilustram, respectivamente, a composição em ácidos graxos de alguns tipos de óleos vegetais e dados técnicos de análise.

Tabela 2 – Composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais determinada por cromatografia gás líquido (expressa como percentual do total de ácidos graxos)

Óleos Ácidos Graxos	Algodão	Coco	Colza	Girassol	Milho	Palma	Palmiste	Soja
<b>C6:0</b>	ND	ND - 0,7	ND	ND	ND	ND	ND - 0,8	ND
<b>C8:0</b>	ND	4,6 - 10,0	ND	ND	ND	ND	2,4 - 6,2	ND
<b>C10:0</b>	ND	5,0 - 8,0	ND	ND	ND	ND	2,6 - 5,0	ND
<b>C12:0</b>	ND - 0,2	45,1 - 53,2	ND	ND - 0,1	ND - 0,3	ND - 0,5	45,0 - 55,0	ND - 0,1
<b>C14:0</b>	0,6 - 1,0	16,8 - 21,0	ND - 0,2	ND - 0,2	ND - 0,3	0,5 - 2,0	14,0 - 18,0	ND - 0,2
<b>C16:0</b>	21,4 - 26,4	7,5 - 10,2	1,5 - 6,0	5,0 - 7,6	8,6 - 16,5	39,3 - 47,5	6,5 - 10,0	8,0 - 13,5
<b>C16:1</b>	ND - 1,2	ND	ND - 3,0	ND - 0,3	ND - 0,5	ND - 0,6	ND - 0,2	ND - 0,2
<b>C17:0</b>	ND - 0,1	ND	ND - 0,1	ND - 0,2	ND - 0,1	ND - 0,2	ND	ND - 0,1
<b>C17:1</b>	ND - 0,1	ND	ND - 0,1	ND - 0,1	ND - 0,1	ND	ND	ND - 0,1
<b>C18:0</b>	2,1 - 3,3	2,0 - 4,0	0,5 - 3,1	2,7 - 5,6	ND - 3,3	3,5 - 6,0	1,0 - 3,0	2,0 - 5,4
<b>C18:1</b>	14,7 - 21,7	5,0 - 10,0	8,0 - 60,0	14,0 - 39,4	20,0 - 42,2	36,0 - 44,0	12,0 - 19,0	17,0 - 30,0
<b>C18:2</b>	46,7 - 58,2	1,0 - 2,5	11,0 - 23,0	48,3 - 74,0	34,0 - 65,6	9,0 - 12,0	1,0 - 3,5	48,0 - 59,0
<b>C18:3</b>	ND - 0,4	ND - 0,2	5,0 - 13,0	ND - 0,3	ND - 2,0	ND - 0,5	ND - 0,2	4,5 - 11,0
<b>C20:0</b>	0,2 - 0,5	ND - 0,2	ND - 3,0	0,1 - 0,5	0,3 - 1,0	ND - 1,0	ND - 0,2	0,1 - 0,6
<b>C20:1</b>	ND - 0,1	ND - 0,2	3,0 - 15,0	ND - 0,3	0,2 - 0,6	ND - 0,4	ND - 0,2	ND - 0,5
<b>C20:2</b>	ND - 0,1	ND	ND - 1,0	ND	ND - 0,1	ND	ND	ND - 0,1
<b>C22:0</b>	ND - 0,6	ND	ND - 2,0	0,3 - 1,5	ND - 0,5	ND - 0,2	ND - 0,2	ND - 0,7
<b>C22:1</b>	ND - 0,3	ND	> 2,0 - 60,0	ND - 0,3	ND - 0,3	ND	ND	ND - 0,3
<b>C22:2</b>	ND - 0,1	ND	ND - 2,0	ND - 0,3	ND	ND	ND	ND
<b>C24:0</b>	ND - 0,1	ND	ND - 2,0	ND - 0,5	ND - 0,5	ND	ND	ND - 0,5
<b>C24:1</b>	ND	ND	ND - 3,0	ND	ND	ND	ND	ND

Fonte: Elaboração própria a partir de “CODEX STANDARD FOR NAMED VEGETABLE OILS”, 1999.

Tabela 3 – Características físicas e químicas dos óleos vegetais crus

Óleos	Algodão	Coco	Colza	Girassol	Milho	Palma	Palmiste	Soja
<b>Densidade relativa (x °C/água a 20 °C)</b>	0,918 - 0,926 x = 20 °C	0,908 - 0,921 x = 40 °C	0,910 - 0,920 x = 20 °C	0,918 - 0,923 x = 20 °C	0,917 - 0,925 x = 20 °C	0,891 - 0,899 x = 50 °C	0,899 - 0,914 x = 40 °C	0,919 - 0,925 x = 20 °C
<b>Densidade aparente (g/mL)</b>						0,889 - 0,895 (50 °C)		
<b>Índice de Refração (ND 40 °C)</b>	1,458 - 1,466	1,448 - 1,450	1,465 - 1,469	1,461 - 1,468	1,465 - 1,468	1,454 - 1,456 a 50 °C	1,448 - 1,452	1,466 - 1,470
<b>Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)</b>	189 - 198	248 - 265	168 - 181	188 - 194	187 - 195	190 - 209	230 - 254	189 - 195
<b>Índice de Iodo (%)</b>	100 - 123	6,3 - 10,6	94 - 120	118 - 141	103 - 135	50,0 - 55,0	14,1 - 21,0	124 - 139
<b>Matéria Insaponificável (g/kg)</b>	≤ 15	≤ 15	≤ 20	≤ 15	≤ 28	≤ 12	≤ 10	≤ 15

Fonte: Elaboração própria a partir de “CODEX STANDARD FOR NAMED VEGETABLE OILS”, 1999.

As definições de cada um dos parâmetros presentes na Tabela 3 são:

**Densidade relativa:** consiste na densidade do óleo às temperaturas indicadas, com relação à densidade da água à 20 °C.

**Densidade aparente:** a massa por unidade de volume de um óleo é definida como a razão entre massa do óleo e seu volume a uma dada temperatura e é expressa em gramas por mililitro (g/mL) ou quilogramas por litro (kg/L) (AOCS, 2009).

**Índice de Refração:** trata-se da razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz na substância. Para medições práticas dos valores representados na Tabela 3, obtidos via método Cc 7-25 da AOCS, as escalas dos instrumentos padrões indicavam os índices de refração com relação ao ar e não ao vácuo. Este índice é característico para cada tipo de óleo e está relacionado ao grau de insaturação, mas é afetado por outros fatores como teor de ácido graxo livre, oxidação e tratamento térmico (AOCS, 2009).

**Índice de Saponificação:** de acordo com o método Cd 3-25 da AOCS, trata-se da quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida da amostra de teste. É expresso como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) requerido para saponificar 1 grama da amostra de teste (AOCS, 2013).

**Índice de Iodo:** trata-se de uma medida da insaturação de gorduras e óleos. De acordo com o método Tg1-64 da AOCS, é expressa em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama de amostra teste (% iodo absorvido). (AOCS, 2009).

Matéria insaponificável: inclui as substâncias encontradas frequentemente dissolvidas em gorduras e óleos e que não podem ser saponificados pelo tratamento cáustico usual, mas que são solúveis em solventes comuns de gorduras e óleos. Estão incluídos neste grupo de compostos os álcoois alifáticos, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos (AOCS, 2009).

Tais parâmetros são de importante conhecimento, pois através deles pode-se verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações, controlar adequadamente os processos de hidrogenação, etc.

### **II.1.1 Extração e Refino dos Óleos Vegetais**

O óleo vegetal é obtido inicialmente na sua forma bruta e, posteriormente, deve passar por etapas de refinamento para que se obtenha o óleo vegetal refinado.

A obtenção do óleo bruto ocorre em três etapas, a saber: armazenamento dos grãos, preparação dos grãos e extração do óleo bruto (EMBRAPA, 2001).

A primeira etapa consiste em assegurar condições de armazenamento que mantenham os grãos íntegros, a fim de se assegurar rendimentos desejáveis e a qualidade do produto final (EMBRAPA, 2001).

A segunda etapa consiste numa série de procedimentos para adequar o grão às condições ideais para seu processamento. Cada semente passa por procedimentos específicos segundo suas características físico-químicas. São eles (EMBRAPA, 2001):

1. Pré-limpeza: consiste na eliminação da sujidade mais grossa antes do armazenamento na indústria. Retiram-se da matéria-prima areia, terra e impurezas metálicas, visando à proteção dos equipamentos do processo. A realização deste procedimento diminui ainda os riscos de deterioração do material e reduz o uso indevido de espaço útil do silo.
2. Classificação: seleção das sementes mais adequadas para obtenção de um produto final de qualidade.
3. Descascamento: aplicado quando se deseja separar os cotilédones (polpas) dos tegumentos (cascas). Essa separação se dá em equipamentos nos quais as cascas são quebradas por batedores ou facas giratórias e são separadas das polpas por peneiras vibratórias e insuflação do ar.
4. Condicionamento: aquecimento dos cotilédones separados dos tegumentos.

5. Trituração e laminação: diminuem a distância entre o centro do grão e sua superfície aumentando, assim, a área de saída do óleo. A desintegração dos grãos ativa as enzimas celulares, especialmente, a lipase e a peroxidase, o que tem um efeito negativo sobre a qualidade do óleo e da torta ou farelo. Assim sendo, a trituração dos cotilédones e a laminação das pequenas partículas obtidas devem ser efetuadas o mais rápido possível (EMBRAPA, 2001).
6. Cozimento: ruptura adicional das paredes celulares, por meio do calor úmido, do vapor direto ou indireto, para facilitar a saída do óleo. Antes de ser submetido à prensagem mecânica, o material cozido deve ser secado.

A terceira etapa varia de acordo com a fonte oleaginosa que está sendo processada. Em geral, aplicam-se a prensagem mecânica, a extração por solvente ou ainda uma combinação dessas duas.

A prensagem mecânica é realizada em prensas contínuas. No final deste processo são obtidos dois materiais: a chamada torta, que é a parte sólida resultante da prensagem, e o óleo ou gordura brutos, que podem conter partículas sólidas resultantes da prensagem. Este óleo ou gordura bruto passa, então, por um processo de filtração em filtro-prensa. Após este processo, a torta é encaminhada para o processo de extração com solvente, enquanto o óleo ou gordura extraído e filtrado segue para as etapas de purificação (RAMALHO & SUAREZ, 2012). Este método apresenta bons rendimentos para algumas matérias-primas como a oliva ou a palma.

O processo de extração a solvente é empregado na torta resultante da prensagem, quando de interesse, e também em algumas oleaginosas que apresentam pouco conteúdo em óleo e, portanto, não têm seus grãos prensados mecanicamente ou hidraulicamente. O principal solvente utilizado é o hexano, pelo fato deste apresentar baixo ponto de ebulição (em torno de 70 °C), o que diminui a decomposição do óleo. Neste processo ocorre a solubilização do óleo no solvente por dois mecanismos: a dissolução por simples contato entre as células vegetais destruídas durante a prensagem ou moagem e através da difusão, onde o óleo atravessa lentamente as paredes semipermeáveis das células intactas para o meio líquido. Encerrada a extração, o solvente é recuperado e o óleo obtido no processo de extração por solvente é denominado de óleo bruto (RAMALHO & SUAREZ, 2012).

Obtido o óleo bruto, deve-se realizar o refino. O refinamento mais complexo envolve as seguintes etapas (Revista Aditivos e Ingredientes, 2010):

1. Degomagem: consiste na retirada de fosfatídeos, proteínas e outras substâncias coloidais a partir da hidratação do óleo bruto.



2. Neutralização: o óleo degomado é tratado com um álcali (soda cáustica ou barrilha, em geral) para remover os ácidos graxos livres, glicerol, carboidratos, resinas e metais.
3. Clarificação ou branqueamento: ao óleo neutralizado adiciona-se terra diatomácea ou carvão ativo, que absorvem os pigmentos colorantes e mucilagens presentes e, quando da filtração, os carregam para fora do óleo.
4. Winterização: visa a retirada da estearina natural a partir do resfriamento gradativo do óleo vegetal, em células especiais, de 5 a 6 °C, durante aproximadamente 36 horas. As pequenas quantidades de estearina irão se solidificar, aglutinando-se umas às outras e formando flocos maiores no meio do óleo, os quais são possíveis de serem filtrados.
5. Hidrogenação: o óleo refinado e clarificado é tratado com gás hidrogênio puro em presença de catalisador. Este catalisador sensibiliza o óleo, permitindo a adição de hidrogênio às ligações duplas carbono-carbono do óleo, aumentando seu ponto de fusão e transformando-o em gordura. Este óleo é resfriado levemente e, em seguida, é pós branqueado para eliminar quaisquer resíduos de catalítico e adequar a coloração da gordura fundida.
6. Desodorização: remoção das substâncias voláteis dos óleos e gorduras, que lhes dão sabores e odores diversos, por arraste de vapor.
7. Interesterificação: processo que permite que os ácidos graxos sejam redistribuídos na estrutura do glicerol. O grau de insaturação e o estado isomérico dos ácidos graxos não são modificados, mas este processo pode melhorar as propriedades funcionais do óleo. Esta etapa é aplicada, por exemplo, quando se deseja obter a consistência ideal em margarinas.

### **II.1.2 Produção e consumo doméstico mundial**

As Figuras 4 e 5 apresentam, respectivamente, dados da produção mundial e consumo doméstico dos principais óleos vegetais. Pode-se observar que, ao longo dos anos, os valores obtidos para estes dois indicadores somando-se os dados de cada óleo vegetal, apresentaram aproximadamente a mesma taxa de aumento, em torno de 20%, considerando-se os dados de Janeiro 2014/15 em relação aos de 2010/11.

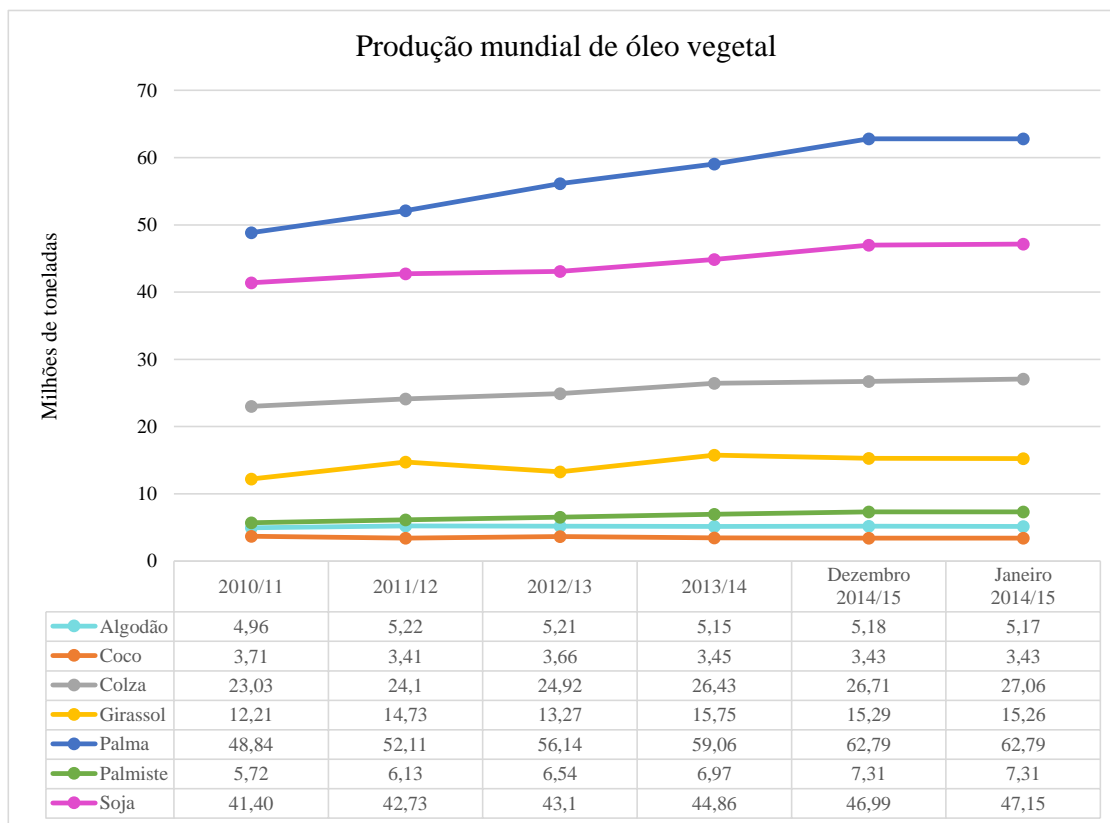


Figura 4 – Produção mundial de alguns óleos vegetais (em milhões de toneladas) nos últimos anos.  
 Fonte: Elaboração própria a partir de “Oilseeds: World Markets and Trade” – USDA, 2015.

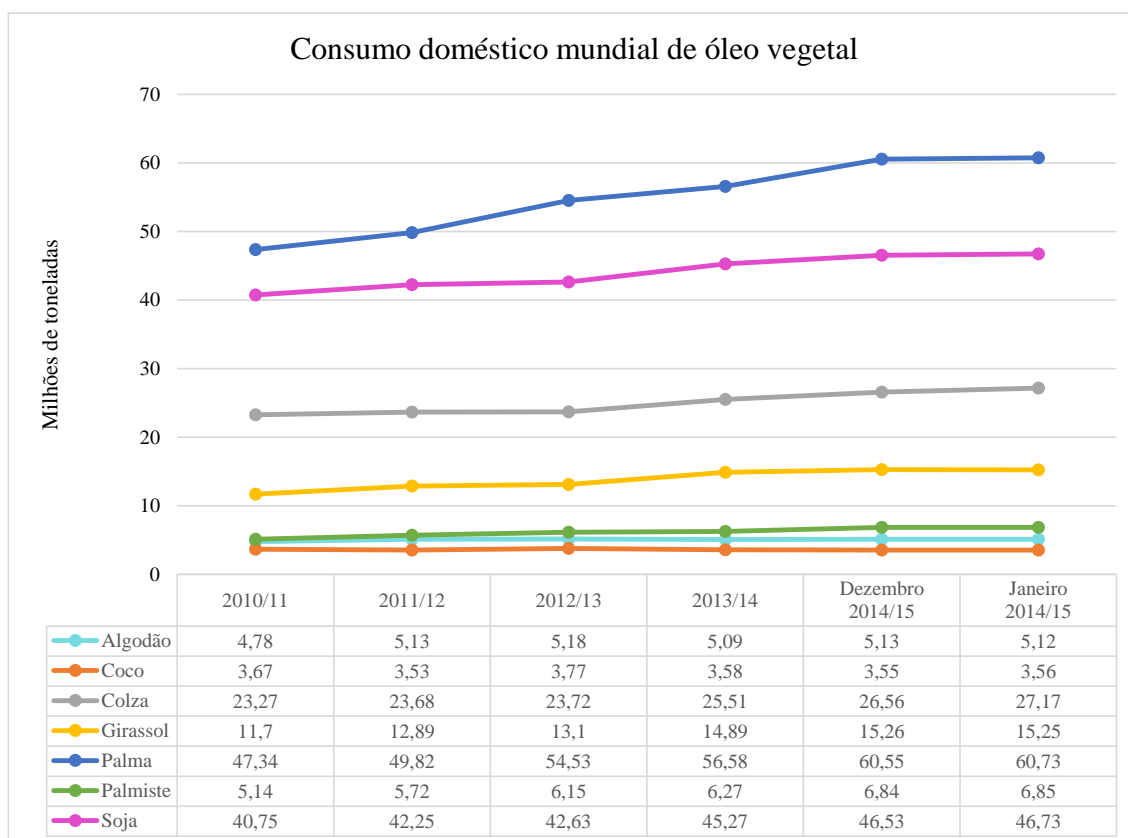


Figura 5 – Consumo doméstico mundial de alguns óleos vegetais (em milhões de toneladas) nos últimos anos.  
 Fonte: Elaboração própria a partir de “Oilseeds: World Markets and Trade” – USDA, 2015.

### II.1.3 Principais Fontes de Óleos Vegetais

#### *Algodão:*

O principal produto do cultivo do algodoeiro são as fibras e o óleo é um subproduto. A extração do óleo de semente de algodão em larga escala só começou no final do século XIX, quando o maquinário foi desenvolvido para separar as fibras do algodão das sementes e o óleo passou a ser utilizado há aproximadamente 100 anos atrás, quando surgiram as primeiras plantações de algodoeiro na Índia (FEDIOL, 2014).

Aproximadamente 70% da safra consiste em sementes contendo em torno de 20% de gordura. A prensagem e extração geram o óleo de semente de algodão, de aspecto viscoso e coloração vermelho-preto, que é então filtrado, purificado e refinado. O resíduo da prensagem produz uma torta rica em proteína, utilizada como suplemento alimentar. (FEDIOL, 2014). O óleo da semente de algodão cru contém gossipol ( $C_{30}H_{30}O_8$ ), um aldeído polifenólico e altamente tóxico. Ele induz sinais clínicos graves no homem e nos animais monogástricos, tais como edemas pulmonares e hemorragias hepáticas (JORGE, 2006). Assim sendo, deve-se assegurar que este composto seja removido no processo de refino do óleo. A principal utilização do óleo de semente de algodão é em uma grande variedade de aplicações alimentares.

A Figura 6 mostra a produção mundial de óleo de algodão por país em 2009.

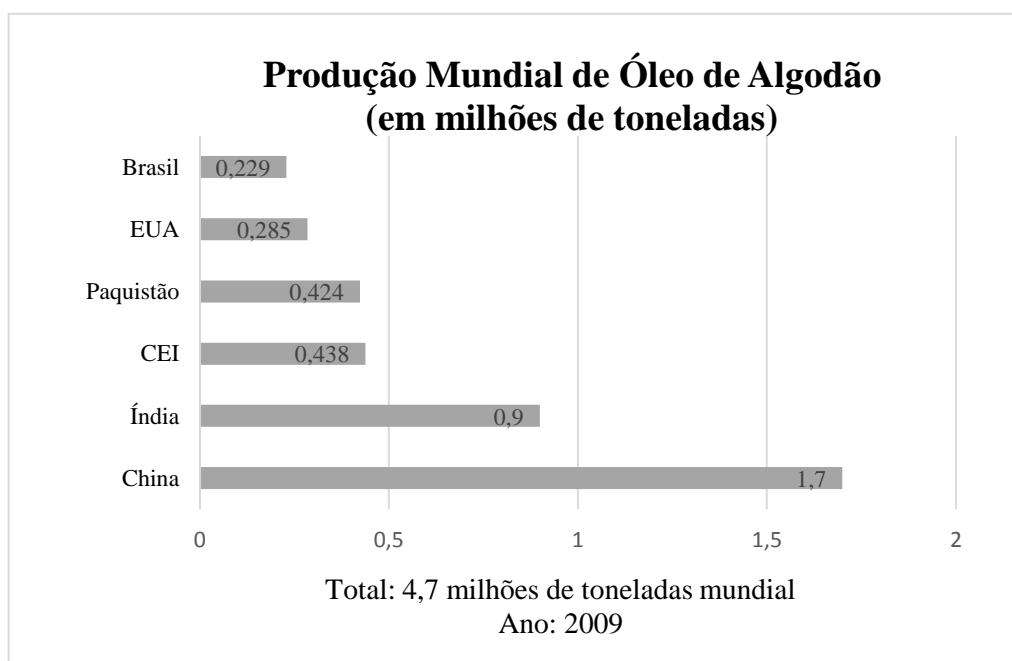


Figura 6 – Produção mundial de semente de óleo de semente de algodão, por país, em 2009.  
Fonte: Elaboração própria a partir de FEDIOL, 2014.

### *Coco:*

As fibras de coco e a copra (polpa seca do coco) são os produtos com maior destaque comercial da plantação de palmeira de coco. O óleo de coco representa de 63 a 70% da copra e é extraído dela. Este óleo é altamente saturado e apresenta-se na forma sólida à temperatura ambiente. Seu principal ácido graxo é o láurico, assim como o óleo de palmiste. Estes dois óleos são os únicos óleos láuricos com significância comercial e possuem composições e formas de uso similares. É utilizado na produção de sorvete e margarina, assim como em recheios de panificação e confeitaria. A indústria oleoquímica está usando óleo de coco para produção de sabões e álcoois graxos (FEDIOL, 2014).

As áreas mais importantes de cultivo e países exportadores são as Filipinas, Indonésia, Índia, Malásia, Sri Lanka, México e algumas ilhas na Oceania e grande parte da safra é consumida nos países de origem.

A Figura 7 mostra a produção mundial de óleo de coco por país em 2009.

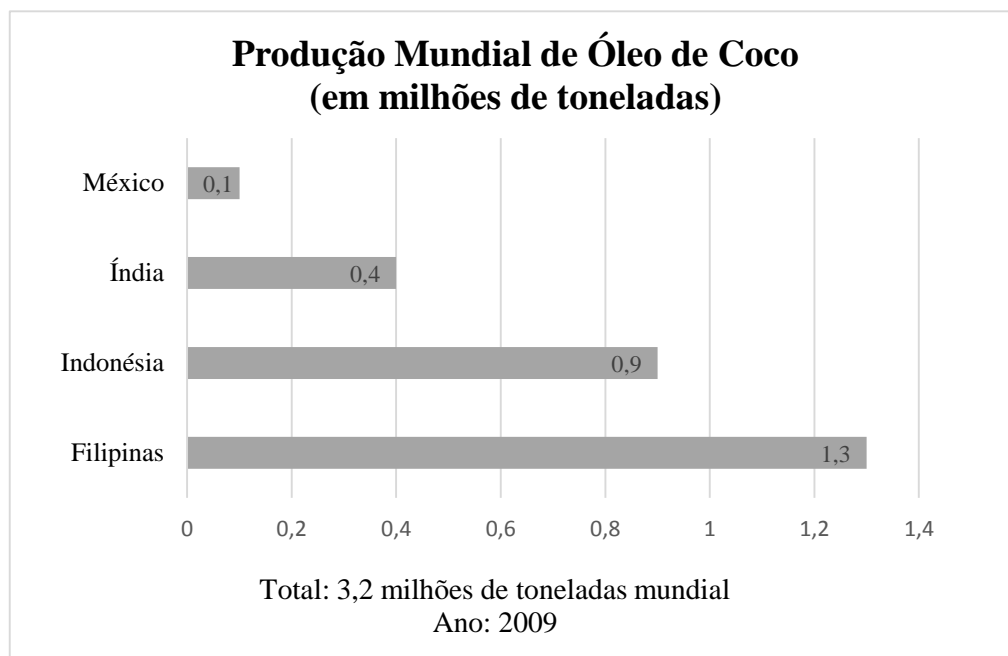


Figura 7 – Produção mundial de semente de óleo de coco, por país, em 2009.  
Fonte: Elaboração própria a partir de FEDIOL, 2014.

### *Colza:*

O cultivo de colza é um dos mais antigos e, até o século XIX, o óleo de colza era utilizado principalmente para fins de iluminação e como lubrificante. Nos dias atuais, o uso mais significativo deste óleo é no setor alimentício.

A colza apresenta variedades com baixo e alto teor de ácido erúico (Ômega 9). O óleo produzido a partir daquela que apresenta baixo teor deste ácido é também conhecido como óleo de canola e é largamente usado para aplicações como tempero de saladas, margarinas e molhos. A variedade com alto teor de ácido erúico é destinada a aplicações como óleo lubrificante biodegradável, alternativamente aos óleos lubrificantes com base mineral. O uso de metil-ésteres de óleo de colza como um substituto ao diesel combustível utiliza grandes volumes do óleo de colza (FEDIOL, 2014).

O teor de óleo presente na semente da colza é de 40% aproximadamente e sua obtenção é realizada através das seguintes etapas: pré-processamento, para eliminação de impurezas, seleção de sementes e retirada de terra e pedras pequenas; esmagamento, para fracionar a casca (tegumento) e romper as células de óleo; cozimento, para romper as células que tenham se mantido intactas durante a etapa anterior; prensagem, para extração de parte do óleo; e extração por solvente, para retirar a maior parte do óleo remanescente.

O óleo de colza é uma rica fonte de Ômega 3 e Ômega 6, ácidos graxos essenciais importantes que não são sintetizados pelo organismo humano e são necessários para diversas funções, desde construção de células saudáveis até manutenção das atividades nervosa e cerebral.

A Figura 8 mostra a produção mundial de óleo de colza por país em 2009.

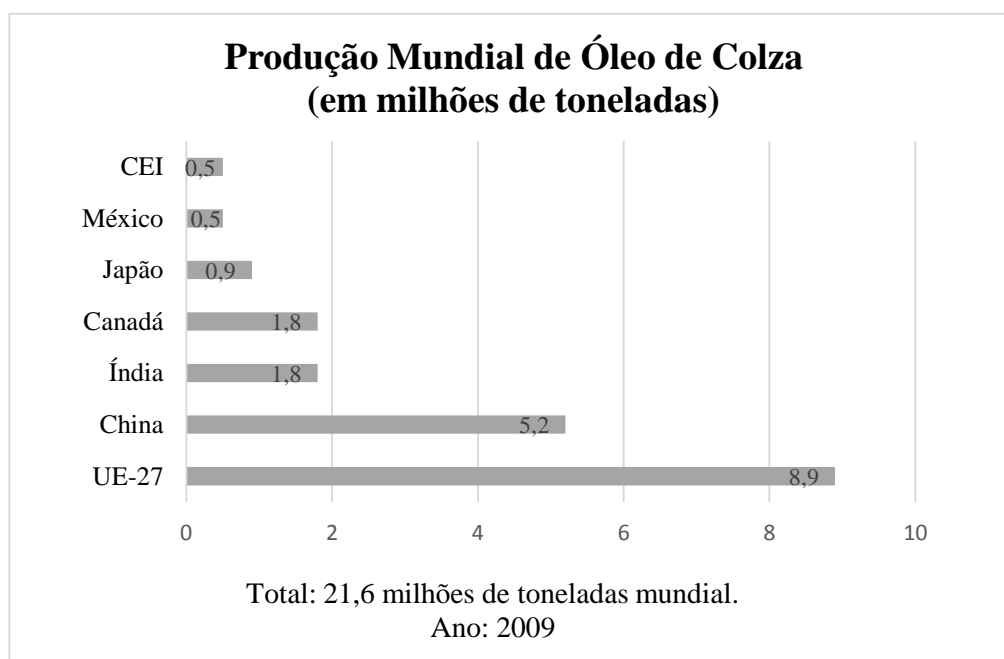


Figura 8 – Produção mundial de óleo de colza, por país, em 2009.  
Fonte: Elaboração própria a partir de FEDIOL, 2014.

### *Girassol:*

O teor de gordura das sementes de girassol maduras varia entre 30 e 45%. Os métodos para obtenção do óleo de girassol são, normalmente, a prensagem e a extração. Este óleo é, em geral, considerado um óleo nobre devido ao seu alto nível de ácidos graxos insaturados (tipicamente 90% de ácido oleico e linoleico) e ausência de ácido linolênico. É mais adequado a usos em baixas temperaturas como, por exemplo, em molhos, temperos, margarinas e azeite (FEDIOL, 2014).

A Figura 9 mostra a produção mundial de óleo de girassol por país em 2009.

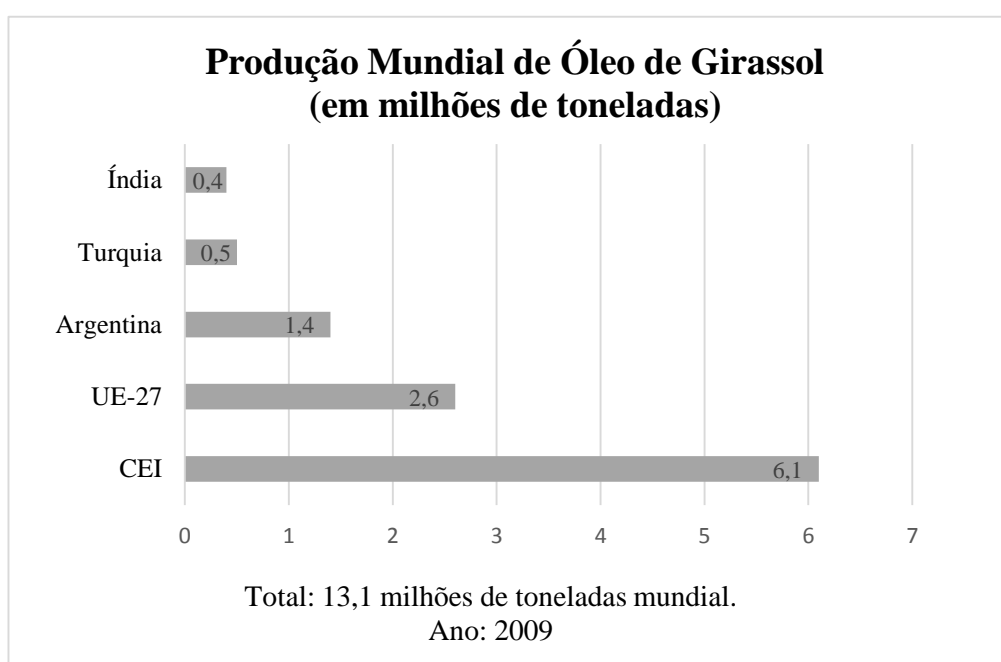


Figura 9 – Produção mundial de óleo de girassol, por país, em 2009.  
Fonte: Elaboração própria a partir de FEDIOL, 2014.

### *Milho:*

O óleo de milho é um subproduto da moagem seca ou úmida de ZeaMays (milho), sendo o produto principal deste processo o amido. Os gérmenes de milho contêm de 30 a 40% de óleo, que é obtido por processamento e extração. Este óleo apresenta um teor de ácido linoleico de aproximadamente 57% e tem uma composição similar ao óleo de girassol. Entretanto, tem uma composição diferente de tocoferol com predominância de  $\mu$ -tocoferol, o que o torna mais estável ao calor. O óleo de milho é usado tanto como azeite e óleo de fritura quanto na indústria farmacêutica e em diversas aplicações industriais (FEDIOL, 2014).

A Figura 10 mostra a produção mundial de óleo de milho por país em 2009.



Figura 10 – Produção mundial de óleo de milho, por país, em 2009.  
Fonte: Elaboração própria a partir de FEDIOL, 2014.

*Palma:*

O óleo de palma é natural do Oeste da África, onde é encontrado principalmente ao longo de leitos de rios. O óleo é extraído da polpa, a qual contém um teor de óleo de aproximadamente 50%, da fruta da espécie de palmeira denominada de *Elaeis guineenses*. Depois de obtido, o óleo de palma é processado por um processo de refino físico no qual o óleo cru se transforma em um óleo refinado amarelo ouro.

O óleo de palma é normalmente processado em diferentes partes: oleína, frações medianas e estearina. A oleína, uma fração líquida, é normalmente usada como azeite e para fritura. Já as frações medianas e estearina, frações sólidas, são usadas como componentes na margarina e panificação, confeitaria e outras aplicações alimentares, assim como em algumas aplicações industriais (FEDIOL, 2014).

A Figura 11 mostra a produção mundial de óleo de palma por país em 2009.

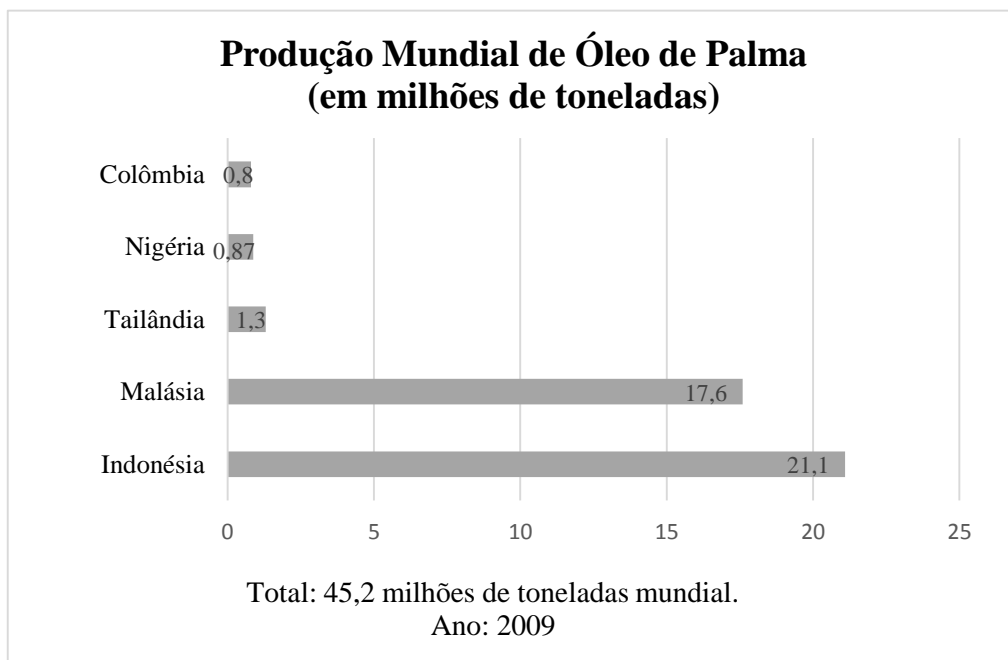


Figura 11 – Produção mundial de óleo de palma, por país, em 2009.  
Fonte: Elaboração própria a partir de FEDIOL, 2014.

*Palmiste:*

O óleo de palmiste, também conhecido como dendê, é obtido da amêndoa da palmeira. Ele é altamente saturado (>80%) e apresenta estabilidade quando exposto a elevadas temperaturas. Com um teor de ácido láurico em torno de 48%, pertence ao mesmo grupo do óleo de coco, isto é, óleos láuricos.

A Figura 12 mostra a produção mundial de óleo de palmiste por país em 2009.

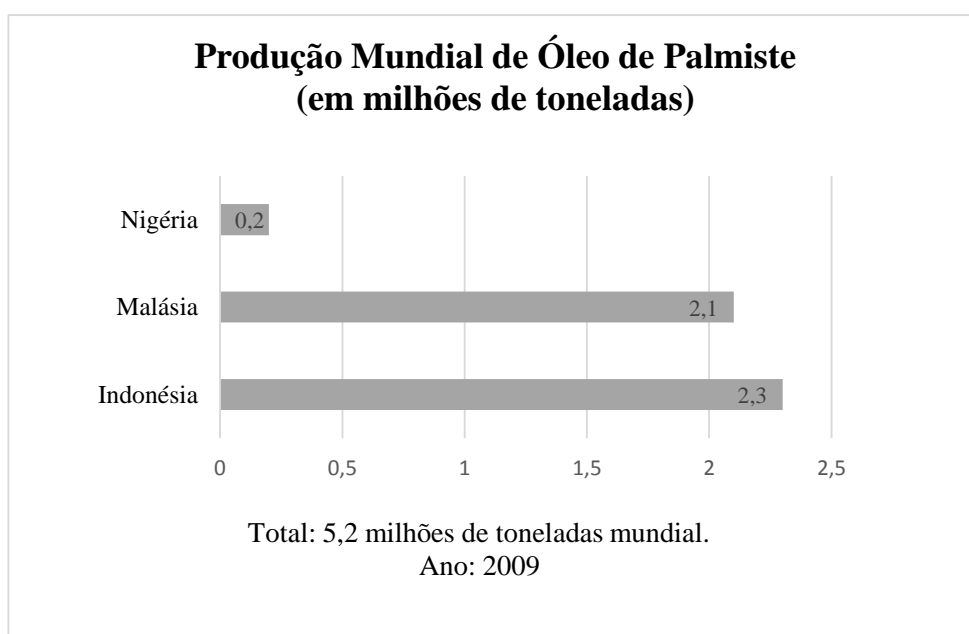


Figura 12 – Produção mundial de óleo de palmiste, por país, em 2009.  
Fonte: Elaboração própria a partir de FEDIOL, 2014.



### Soja:

O óleo de soja é extraído da semente de soja, que apresenta um teor de 15 a 20% em óleo, e é a principal oleaginosa produzida no Brasil. Possui uma coloração clara e pouco sabor; conseqüentemente é largamente utilizado em aplicações como produção de gorduras, maionese, óleo de fritura, azeite, margarina entre outros. Outros empregos deste óleo compreendem: o setor de envernizamento e como matéria-prima para o biodiesel (FEDIOL, 2014).

A Figura 13 mostra a produção mundial de óleo de soja por país em 2009.

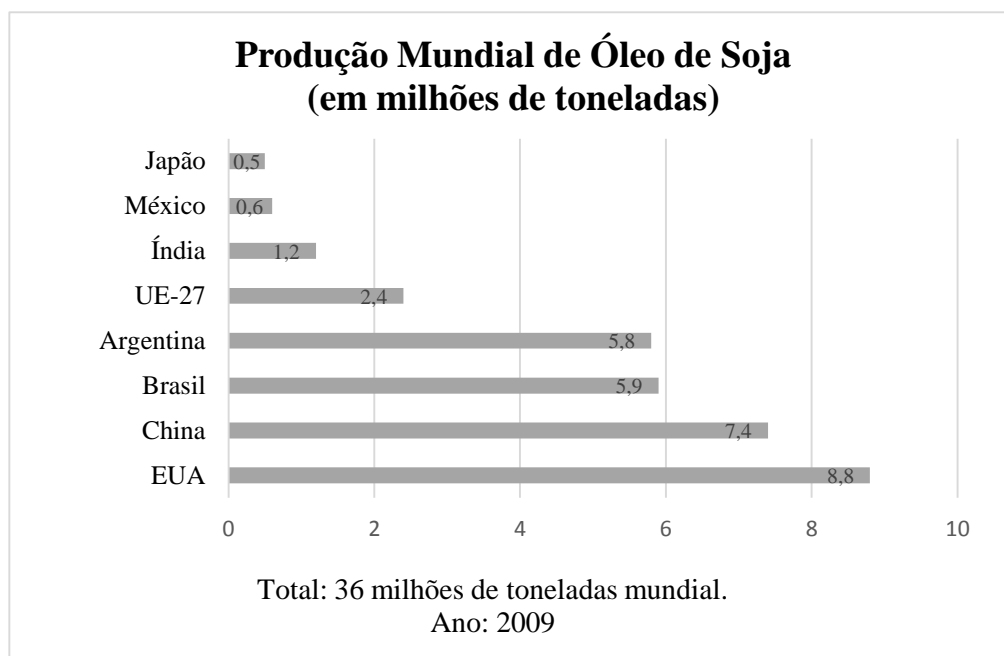


Figura 13 – Produção mundial de óleo de soja, por país, em 2009.  
Fonte: Elaboração própria a partir de FEDIOL, 2014.

Dentre as fontes oleaginosas apresentadas anteriormente, o presente trabalho se aprofundará na análise do óleo de palma.

## II.2 Cultivo de Palma

### II.2.1 Características do Cultivo de Palma

O cultivo da espécie de palma *Elaeis guineenses Jecq* teve origem na África e o processo de extração do seu óleo teve início na Malásia. Atualmente, a Malásia continua sendo uma das maiores produtoras do óleo de palma, somente superada pela Indonésia, como é possível analisar na Tabela 4, que mostra a produção anual do óleo de palma nos principais países produtores.

Tabela 4 – Produção mundial de óleo de palma em mil toneladas

<b>Safra</b> <b>País</b>	<b>2010/11</b>	<b>2011/12</b>	<b>2012/13</b>	<b>2013/14</b>	<b>Dez2014/15</b>	<b>Jan2014/15</b>
<b>Indonésia</b>	23600	26200	28500	30500	33000	33000
<b>Malásia</b>	18211	18202	19321	20161	21250	21250
<b>Tailândia</b>	1832	1892	2135	2150	2250	2250
<b>Colômbia</b>	753	945	1140	1042	1070	1070
<b>Nigéria</b>	850	850	910	930	930	930
<b>Outros</b>	3590	4022	4138	4276	4293	4293
<b>Total</b>	<b>48836</b>	<b>52111</b>	<b>56144</b>	<b>59059</b>	<b>62793</b>	<b>62793</b>

Fonte: Elaboração própria a partir de “Oilseeds: World Markets and Trade” – USDA, 2015.

Juntas, a Indonésia e a Malásia concentram mais de 80% da produção do óleo de palma e palmiste, como pode ser verificado na Tabela 5, e as projeções, apresentadas nos gráficos da Figura 14, indicam que o cenário permanecerá assim nos próximos anos.

Tabela 5 – Participação percentual na produção do óleo de palma em 2013

<b>País</b>	<b>Produção óleo de palma 2013/2014 (em mil toneladas)</b>	<b>Participação percentual</b>
<b>Indonésia</b>	30500	52%
<b>Malásia</b>	20161	34%
<b>Tailândia</b>	2150	4%
<b>Colômbia</b>	1042	2%
<b>Nigéria</b>	930	2%
<b>Outros</b>	4276	7%
<b>Total</b>	59059	100%

Fonte: Elaboração própria a partir de “Oilseeds: World Markets and Trade” – USDA, 2014.

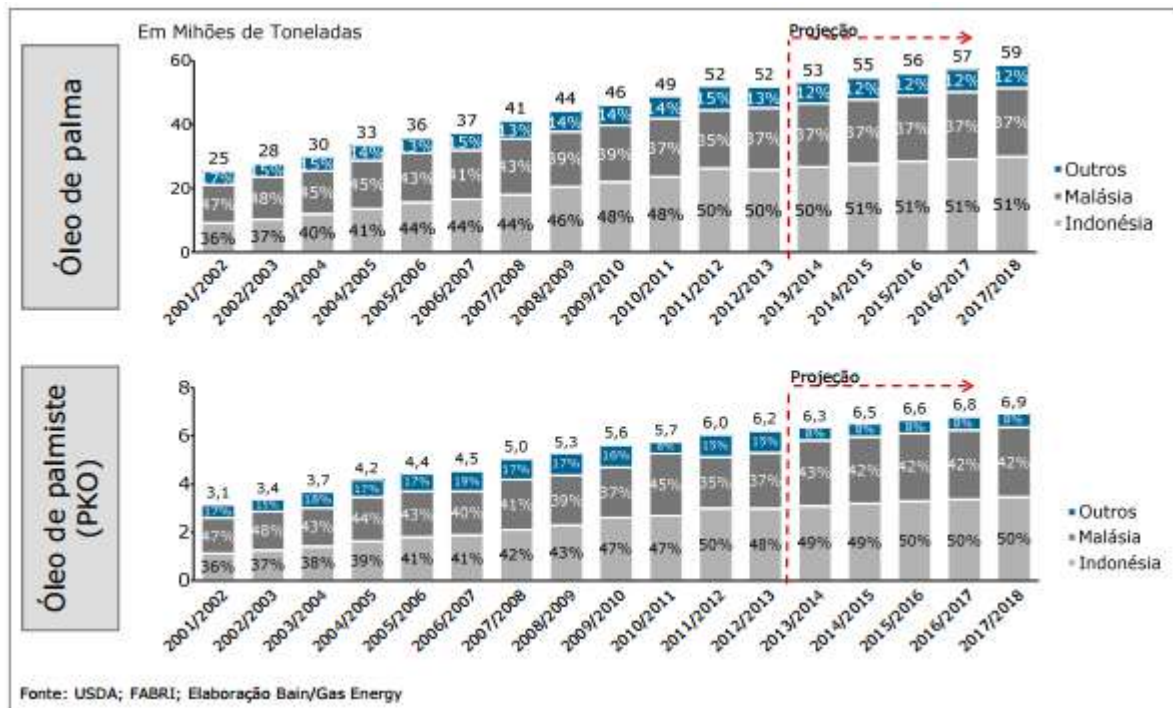


Figura 14 – Produção mundial de óleo de palma e palmiste.  
 Fonte: Relatório “Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira”, 2014.

A palma é uma cultura de alta produtividade, sendo a oleaginosa comercial de maior produtividade por área, devido ao fato de um hectare desse plantio permitir a produção de até 5 toneladas de óleo (BIODIESELBR, 2014). Na Figura 15, pode-se observar o rendimento médio do óleo de palma, em toneladas/hectare/ano, quando comparado aos óleos de colza, girassol e soja. A palma é um cultivo perene, com ciclo produtivo entre 25 e 30 anos, e suas condições climáticas ideais associam-se ao clima tropical úmido.

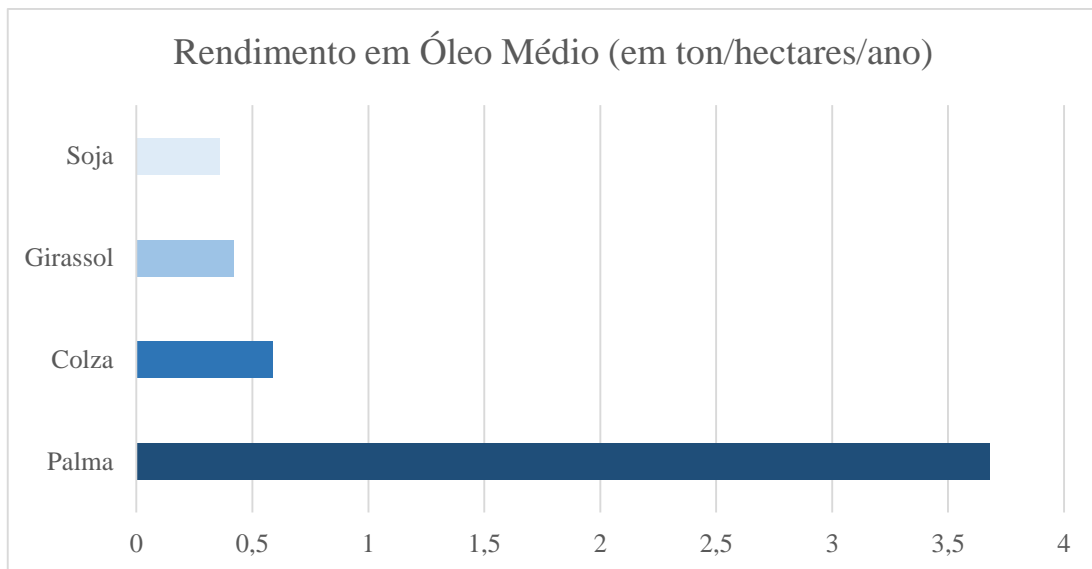


Figura 15 – Média do Rendimento de Óleo (toneladas/hectare/ano).  
 Fonte: Elaboração própria a partir de Sustainable Palm Oil Platform, 2014.

Da palma, podem-se obter dois tipos de óleo: o óleo de palma, extraído da polpa; e o óleo de palmiste, extraído da amêndoa, como pode ser observado na Figura 16. Esses dois óleos são amplamente usados nas indústrias química, alimentícia e na produção de biocombustíveis. O óleo de palmiste corresponde a 10% do volume de óleo extraído, sendo o óleo de palma da polpa o predominante. A principal diferença entre esses dois óleos refere-se ao teor de ácido palmítico e de ácido oleico. Nas Tabelas 6 e 7, é possível observar a composição de ácidos graxos para o óleo de palma e para o óleo de palmiste, respectivamente.



Figura 16 – Região de obtenção dos diferentes óleos da *Elaeis guineenses*.  
Fonte: Elaboração própria a partir de Aboissa – Óleos Vegetais.

Tabela 6 – Composição mássica de ácidos graxos para óleo de palma

Ácido Graxo	Óleo de Palma	Oleína de Palma Típica	Oleína de Palma Especial	Estearina de Palma
C14:0	1,1	1,0	1,1	1,3
C16:0	44,4	39,8	31,5	54,0
C18:0	4,5	4,4	3,2	4,7
C18:1	39,2	42,5	49,2	32,3
C18:2	10,1	11,2	13,7	7,0
C18:3	0,4	0,4	0,3	0,1
Índice de Iodo	53	58	66,4	39,9
Ponto de Fusão (°C)	36	21,6	12,0	51,3
Observações: Oleína de Palma Típica = Oleína fracionada uma única vez. Oleína de Palma Especial = Oleína duplamente fracionada.				

Fonte: Elaboração própria a partir de “Official Palm Oil Information Source”, 2014.

Tabela 7 – Composição mássica de ácidos graxos para óleo de palmiste

Ácido Graxo	Óleo de Palmiste	Oleína de Palmiste	Estearina de Pamiste
C6:0	0,3	0,3	0,1
C8:0	4,2	4,3	1,9
C10:0	3,7	3,6	2,7
C12:0	48,7	44,7	56,6
C14:0	15,6	14,0	22,4
C16:0	7,5	8,3	8,0
C18:0	1,8	2,3	1,8
C18:1	14,8	19,2	5,6
C18:2	2,6	3,3	0,8
Índice de Iodo	17,9	23,0	7
Ponto de Fusão (°C)	27,3	23,6	32,2

Fonte: Elaboração própria a partir de “Official Palm Oil Infomation Source”, 2014.

Como é possível observar nas Tabelas 4 e 5, o óleo de palma apresenta um teor de ácido palmítico (C16:0) em torno de 44%, contra apenas 7,5% do óleo de palmiste. Quanto ao teor de ácido oleico (C18:1), o óleo de palma tem 39,2%, enquanto o de palmiste, 14,8%. O óleo de palma também apresenta maior porcentagem de ácido linoleico (C18:2) – 10,1% – do que o óleo de palmiste – 2,6%.

## II.2.2 Adversidades/Impactos do Plantio de Palma

Há uma forte preocupação dos ambientalistas em relação ao cultivo de palma mundialmente. Devido ao aumento da demanda por óleo de palma na última década e projeções de crescimento para os próximos anos, áreas de florestas tropicais estão sendo abertas a fim de ampliar as regiões de plantação. O desflorestamento dessas regiões prejudica a biodiversidade desses ecossistemas, uma vez que essas localidades seriam os últimos habitats remanescentes de animais como o orangotango e o tigre da Sumatra. Esse desmatamento contribui ainda para aumentar as emissões de gases estufa, tanto em função das queimadas quanto pelo fato dessas regiões de desflorestamento estarem localizadas sobre turfas – sumidouros de carbono natural que contém grandes reservas de gases de efeito estufa. De acordo com OBIDZINSKI, K. et al., 2012, o desflorestamento e a conversão para um novo plantio contribuem de 15 a 25% para as emissões globais desses gases.

Em 2004, como resultado dessa preocupação ambiental associada ao cultivo de Palma, foi criado o RSPO (Roundtable on Sustainable Palm Oil). Trata-se de uma organização que visa

promover o óleo de Palma sustentável, fazendo uso de uma certificação de sustentabilidade. Ela estabelece os critérios da produção sustentável, certificando as empresas que os seguirem.

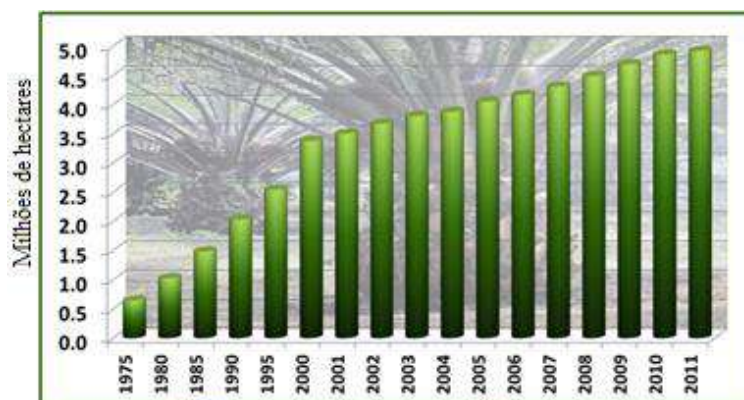
Nesse cenário, grandes empresas vêm cedendo à opinião pública e se comprometendo a comprar apenas óleo de palma cultivado legalmente e seguindo os padrões estabelecidos pelo RSPO. Assim, embora as projeções indiquem que a produção permaneça concentrada na Malásia e na Indonésia, também é esperado que o crescimento dessa produção desacelere nos próximos anos em função das restrições ambientais e da menor disponibilidade de terras para o cultivo.

Em Abril de 2014 foi aprovado o projeto de Lei da Câmara (PLC 119/2013) que cria o Programa de Produção Sustentável da Palma de Óleo no Brasil. Esse Programa estabelece diretrizes para o zoneamento agroecológico da Palma, intencionando a conservação da biodiversidade, utilização racional dos recursos naturais e respeito à função social da propriedade. (Agência Senado, 2014).

## II.3 Produção do Óleo de Palma

### II.3.1 Produção Mundial do Óleo de Palma

Como já citado, mais de 80% da produção mundial do óleo de Palma está concentrada na Indonésia e na Malásia. A área de cultivo de palma na Malásia teve um aumento de aproximadamente 44% em 10 anos - entre os anos 2001 e 2011, como é possível verificar na Figura 17, elaborado pela Malaysian Palm Oil Board.



2011: Área plantada total: 4,917 milhões de hectares  
Área colhida: 4,280 milhões de hectares (87,04%)  
Área em implantação: 0,637 milhão de hectare (12,96%)

Figura 17 – Área plantada de óleo de palma na Malásia.  
Fonte: Malaysian Palm Oil Board, 2014.

A área de cultivo na Indonésia teve um crescimento ainda mais expressivo no mesmo período. Entre 2000 e 2010, houve um aumento de aproximadamente 180% da área plantada de Palma. A evolução da área de plantações nas quatro últimas décadas na Indonésia está demonstrada na Figura 18.

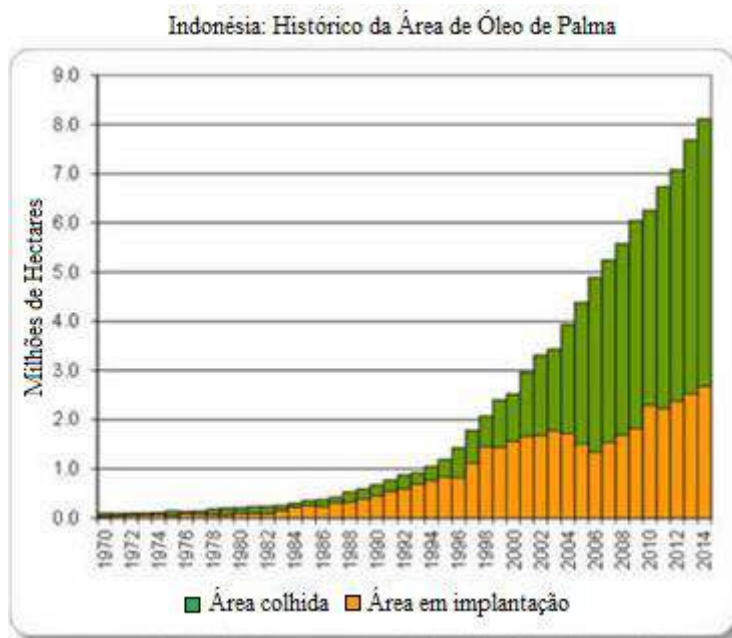


Figura 18 – Evolução da área plantada de Palma na Indonésia.

Fonte: Indonesia: Palm Oil Expansion Unaffected by Forest Moratorium – USDA, 2013.

O grande aumento observado na área para cultivo de Palma na Indonésia está associado às políticas de incentivo ao biodiesel, que começaram a ser implementadas a partir de 2006. Segundo informações do Núcleo de Estudos Industriais e Tecnológicos – UFRJ, “Desde setembro de 2013, a Indonésia tornou obrigatória a adição de 10% de biodiesel em todo o óleo consumido, o patamar de mistura anterior era de 7,5%. Já na Malásia, o aumento será feito de forma gradual, mas a ideia é sair de 5% para 10% do total, o que resultará em um consumo de 500 mil toneladas de éster metílico de palma por ano, de acordo com dados do governo”.

### II.3.2 Produção de Óleo de Palma no Brasil

A Palma chegou ao Brasil no século XVI, sendo plantada inicialmente no litoral sul da Bahia. Já na região Norte, o primeiro plantio comercial de Palma iniciou-se no estado do Pará, em 1968. Atualmente, o cultivo no Brasil se concentra nas áreas do Amazonas, Amapá, Bahia e principalmente no Pará, estado que apresenta 300 mil hectares de área plantada, a maior

participação brasileira. A maior parte do óleo de palma produzido no Brasil é destinado à produção de biodiesel, enquanto o de palmiste destina-se à geração de energia e às indústrias alimentícias.

Os principais fatores climáticos que afetam esse cultivo são a temperatura do ar, a precipitação pluvial e o índice de insolação. De acordo com um estudo do Ministério da Agricultura, a temperatura média anual ideal para o plantio da palma varia entre 25 °C e 28 °C e o cultivo exige também uma boa distribuição de chuvas. Especialistas acreditam que as condições climáticas e geológicas do Brasil poderiam proporcionar ao cultivo da palma, níveis de produtividade semelhantes aos apresentados na Indonésia e na Malásia. (BNDES, 2011).

O plantio de palma tem conquistado maior espaço nas últimas décadas em território nacional. Um primeiro fator que justifica essa afirmação é o surgimento, em 1982, do Grupo Agropalma, que apresenta capital 100% nacional, adequada infra-estrutura, domínio de todo o ciclo produtivo de óleo de palma de qualidade premium e exportação de 50% da sua produção para Europa e Estados Unidos da América. Este Grupo é o maior produtor de óleo de palma da América Latina e possui 100% de suas propriedades certificadas pelo RSPO, de acordo com AGROPALMA, 2014. Além disso, o Grupo apresenta metas arrojadas para os próximos dois anos como a inauguração de nova indústria de extração no município de Tailândia, no Pará, mecanização de 100% de carreamento de cachos de frutos frescos de palma nas plantações adultas e a inauguração da nova refinaria em Limeira, no estado de São Paulo, que deve apresentar capacidade de refino de 450 toneladas de óleo por dia e faz parte de um pacote de investimentos de R\$ 300 milhões para a consolidação da cultura no país.

Um segundo fator relevante que justifica o aumento da importância de óleo de palma nacional é a recente certificação RSPO, em Setembro de 2014, da cadeia de óleo de palma sustentável no Brasil da empresa Cargill, uma das maiores indústrias de alimentos no país.

Um terceiro fator é a assinatura, em Agosto de 2014, do Protocolo de Intenções Socioambiental da Palma de Óleo pelo governo do estado do Pará. De acordo com notícia publicada no veículo Repórter Brasil em 01 de Setembro de 2014, o protocolo pretende expandir, de forma sustentável, a atividade em áreas já antropizadas, ou seja, que já foram desmatadas e podem ser utilizadas para o plantio, além de afirmar que o estado tem potencial para ocupar o topo da cadeia mundial em área plantada, ultrapassando países como Indonésia e Malásia.

De acordo com dados de 2013, ilustrados na Figura 19, o consumo do óleo de Palma no Brasil vem apresentando destaque quando comparado ao segundo óleo mais produzido no



território Brasileiro – óleo de algodão. Entretanto, continua tendo uma importação significativa, o que indica uma oportunidade do aumento da produção.

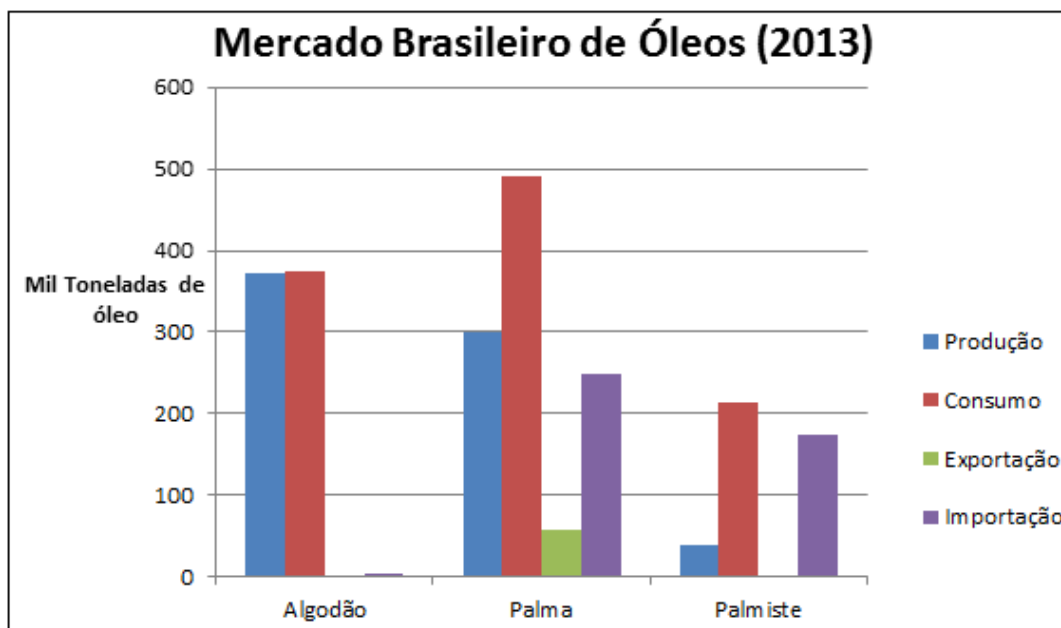


Figura 19 – Mercado Brasileiro dos óleos de Algodão, Palma e Palmiste no ano de 2013.  
Fonte: Elaboração própria a partir de União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene, 2014.

#### II.4 Ácido Linoleico no Óleo de Palma

Como já exposto anteriormente, o ácido linoleico apresenta propriedades importantes para o organismo animal. A tabela 8 apresenta o consumo diário de ácido linoleico recomendado para diferentes faixas etárias, de acordo com a FAO/OMS.

Tabela 8 – Recomendação para o consumo diário de ácido linoleico dividido por grupos

Grupo	Consumo de Ác. Linoleico (g/dia)
<b>Crianças</b>	
0-6 meses	4,4
6-12 meses	4,6
1-3 anos	7
4-8 anos	10
<b>Homens</b>	
9-13 anos	12
14-18 anos	16
19-30 anos	17
31-50 anos	17
51-70 anos	14
> 70 anos	14
<b>Mulheres</b>	
9-13 anos	10
14-18 anos	11
19-30 anos	12
31-50 anos	12
51-70 anos	11
>70 anos	11
Mulheres Grávidas ou amamentando	13
<b>Consumo Médio</b>	<b>11,5</b>

Fonte: Elaboração própria a partir do *Dietary Reference Intakes for Energy, Carbohydrate, Fiber, Fat, Fatty Acids, Cholesterol, Protein, and Amino Acids, 2002/2005* and *Dietary Reference Intakes for Water, Potassium, Sodium, Chloride, and Sulfate, 2005*.

Além disso, de acordo com as informações apresentadas na Tabela 2, o ácido linoleico representa de 9 a 12% do total de ácidos graxos encontráveis no óleo de palma.

Com o avanço da área plantada de palma no Brasil, observa-se uma possibilidade de crescimento da produção de óleo de palma e, conseqüentemente, de ácido linoleico extraído deste óleo.

## II.5 Métodos de Separação de Ácidos Graxos presentes em Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são constituídos, principalmente, de ácidos graxos de origem vegetais. A fim de se obter determinado ácido graxo do óleo, pode-se realizar o processo de transesterificação. Este processo consiste em converter as gorduras nos ésteres metílicos de

ácidos carboxílicos (biodiesel) e, para tal, fazem-se reagir os glicerídeos com metanol, em presença de um catalisador básico ou ácido (MORRISON; BOYD; SILVA, 1976). A reação envolvida neste processo está apresentada na Figura 20, e a Figura 21 representa o fluxograma simplificado da produção de biodiesel:

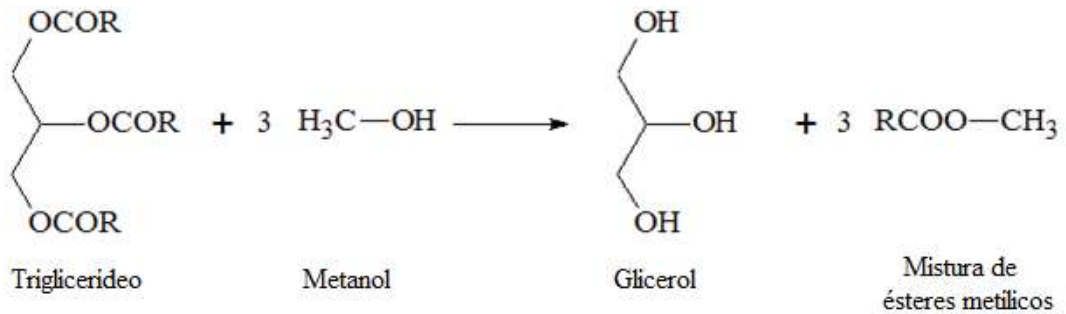


Figura 20 – Equação geral da reação de transesterificação metílica.  
 Fonte: Elaboração própria, 2014.

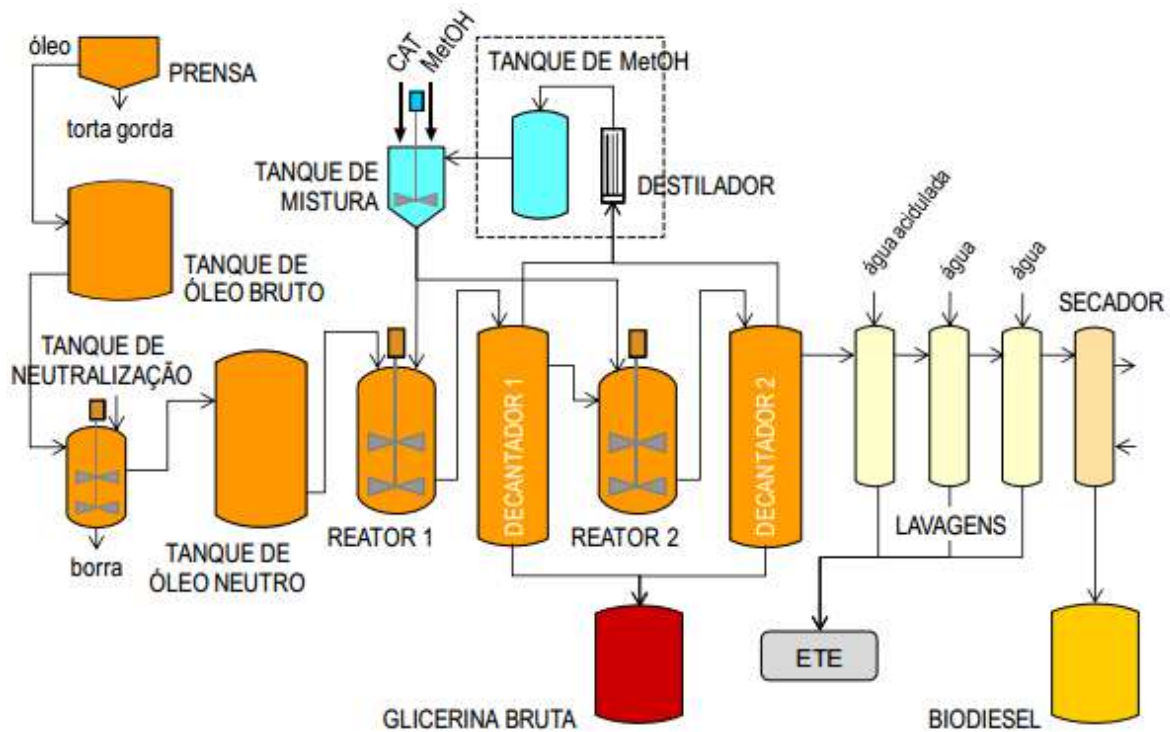


Figura 21 – Fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino.  
 Fonte: RAMOS, L.P., 2011.

Essa reação é necessária, uma vez que os ácidos carboxílicos presentes nos óleos vegetais possuem propriedades físico-químicas muito semelhantes, o que dificulta o processo de separação. Os ésteres metílicos da mistura denominada de biodiesel, por sua vez, podem ser separados uns dos outros através do processo de destilação fracionada. Em seguida, a partir de

cada éster podemos obter o respectivo ácido carboxílico em alto grau de pureza, por hidrólise (MORRISON; BOYD; SILVA, 1976).

A fórmula estrutural dos ácidos graxos encontrados no óleo de palma estão na Tabela 9.

Tabela 9 – Fórmula estrutural dos ácidos componentes do óleo de palma

Nome usual do ácido	Nome IUPAC do ácido	Estrutura (xx:y)	Fórmula
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Estearico	Octadecanóico	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Oleico	cis-9-octadecanóico	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoleico	cis-9,cis-12-Octadecadienóico	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolênico	cis-9,cis-12,cis15-Octadecatrienóico	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>

xx indica o número de carbonos e y, o número de dupla ligações na cadeia do ácido graxo.

Fonte: Elaboração própria a partir de COSTA, 2009.

A Tabela 10 apresenta as propriedades físico-químicas destes ácidos graxos. As temperaturas normais de ebulição apresentadas na Tabela 10 foram obtidas da biblioteca do Hysys.

Tabela 10 – Propriedades físicas dos ácidos carboxílicos presentes no óleo de palma

Nome	Massa Molecular	Densidade Relativa	Temperatura Normal de Ebulição, °C	Solubilidade em 100 partes		
				Água	Álcool	Éter
Ácido Mistérico	228,37	0.853 <sup>70/4</sup>	326,20	Insolúvel	Muito Solúvel	Muito Solúvel
Ácido Palmítico	256,42	0.849 <sup>70/4</sup>	351,00	Insolúvel	9 <sup>20</sup>	Solúvel
Ácido Estearico	284,48	0.847 <sup>69.3</sup>	375,20	0.03 <sup>25</sup>	2 <sup>20</sup>	6 <sup>9</sup>
Ácido Oleico	282,46	0.854 <sup>78/4</sup>	358,85	Insolúvel	∞	∞
Ácido Linoleico	280,45	0.903 <sup>18/4</sup>	353,85	Insolúvel	∞	∞
Ácido Linolênico	278,43	Não disponível	358,85	Não disponível	Não disponível	Não disponível

Fonte: Elaboração própria a partir de Perry e ASPEN HYSYS<sup>®</sup>.

Os ésteres metílicos, obtidos da reação de transesterificação desses ácidos com o metanol, e as suas fórmulas estruturais estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Ésteres metílicos obtidos na reação de transesterificação do óleo de palma

<b>Nome comum</b>	<b>Fórmula estrutural</b>
Miristato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOCH}_3$
Palmitato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3$
Estearato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_3$
Oleato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$
Linoleato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$
Linolenato de metila	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$

Fonte: Elaboração própria a partir de SILVEIRA, 2011.

As temperaturas normais de ebulição de cada éster da mistura resultante da transesterificação do óleo de palma não foram encontradas em uma única fonte da literatura. É possível calculá-las utilizando-se a metodologia de Contribuição de Grupos de Marrero e Gani.

## Capítulo III – Materiais e Métodos

### III.1 Cálculo das Temperaturas Normais de Ebulição

O método de contribuição de grupos de Marrero e Gani, comentado no capítulo II.5 para cálculo das temperaturas normais de ebulição dos ésteres, é representado pela Equação 1.

$$f(X) = \sum_i N_i C_i + w \sum_j M_j D_j + z \sum_k O_k E_k \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

$C_i$  = contribuição de grupos de primeira ordem, que ocorre  $N_i$  vezes;

$D_j$  = contribuição de grupos de segunda ordem, que ocorre  $M_j$  vezes;

$E_k$  = contribuição de grupos de terceira ordem, que ocorre  $O_k$  vezes;

$w$  e  $z$  = são parâmetros que assumem valores iguais a zero, caso não haja contribuições de segunda ou terceira ordem, ou um, caso haja essas contribuições;

$f(X)$  = é uma função que assume os valores de acordo com a Tabela 12.

Tabela 12 – Dados da equação do método de contribuição de grupos

Propriedade (X)	f(X)	Parâmetros Ajustáveis	Valores dos parâmetros ajustáveis
Ponto Normal de Fusão ( $T_m$ )	$\exp(T_m/T_{m0})$	$T_{m0}$	147,450 K
Ponto Normal de Ebulição ( $T_b$ )	$\exp(T_b/T_{b0})$	$T_{b0}$	222,543 K
Temperatura Crítica ( $T_c$ )	$\exp(T_c/T_{c0})$	$T_{c0}$	231,239 K
Pressão Crítica ( $P_c$ )	$(P_c - P_{c1})^{-0.5} - P_{c2}$	$P_{c1}$ $P_{c2}$	5,9827 bar 0,108998 bar <sup>-0.5</sup>
Volume Crítico ( $V_c$ )	$V_c - V_{c0}$	$V_{c0}$	7,95 cm <sup>3</sup> /mol

Fonte: Elaboração própria a partir de MARRERO & GANI, 2001.

Os grupos de primeira e segunda ordem de Marrero e Gani, assim como suas respectivas contribuições em cada propriedade são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Grupos de 1ª e 2ª ordem e suas respectivas contribuições para cálculo das diversas propriedades

Grupos de 1ª ordem	Tm1i	Tb1i	Tc1i	Pc1i	Vc1i
CH <sub>3</sub>	0,6953	0,8491	1,7506	0,018615	68,35
CH <sub>2</sub>	0,2515	0,7141	1,3327	0,013547	56,28
CH	-0,3730	0,2925	0,5960	0,007259	37,50
CH=CH	0,9460	1,5597	3,0741	0,023003	98,43
CH <sub>2</sub> COO	1,6329	2,9850	5,9619	0,026983	132,89
COOH	7,4042	5,1108	14,6038	0,009885	90,66
Grupo de 2ª ordem	Tm2j	Tb2j	Tc2j	Pc2j	Vc2j
CH <sub>2</sub> CH=CH	-0,1077	-0,0537	0,0262	0,000815	0,14

Fonte: Elaboração própria a partir de MARRERO & GANI, 2001.

Assim sendo, para o miristato de metila, cuja fórmula estrutural pode ser reescrita da seguinte maneira CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, observam-se a presença de 2 grupos CH<sub>3</sub>, 11 grupos CH<sub>2</sub> e 1 grupo CH<sub>2</sub>COO. Dessa forma, a Equação 1 para cálculo da Temperatura Normal de Ebulição fica:

$$\exp\left(\frac{Tb}{222,543}\right) = 2 * 0,8491 + 11 * 0,7141 + 1 * 2,985 + 0 + 0$$

Para cálculo da temperatura normal de ebulição para os demais ésteres metílicos saturados (palmitato e estearato) da mistura, realizou-se procedimento análogo ao apresentado anteriormente. Já para os ésteres metílicos insaturados (oleato, linoleato e linolenato), uma contribuição de 2ª ordem já está presente. Portanto, no caso do linoleato de metila por exemplo, cuja fórmula estrutural pode ser reescrita da seguinte maneira (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>COO(CH<sub>2</sub>CH=CH)<sub>2</sub>, observa-se a presença de 2 grupos CH<sub>3</sub>, 9 grupos CH<sub>2</sub>, 1 grupo CH<sub>2</sub>COO e 2 grupos CH<sub>2</sub>CH=CH. Dessa forma, a Equação 1 para cálculo da Temperatura Normal de Ebulição fica:

$$\exp\left(\frac{Tb}{222,543}\right) = 2 * 0,8491 + 9 * 0,7141 + 1 * 2,985 + 1 * 2 * (-0,0537) + 0$$

### III.2 Simulação

A obtenção do ácido linoleico a partir da mistura de ésteres produzida pela transesterificação do óleo de palma foi proposta e sua simulação foi realizada utilizando o software ASPEN HYSYS<sup>®</sup> versão 2.2. Inicialmente foram simuladas as condições para separação do linoleato de metila dos demais ésteres, de modo a obter o maior grau de pureza possível, em uma coluna de destilação e, em seguida, foram simuladas as condições para conversão deste éster no ácido linoleico em um reator de equilíbrio. Uma vez que esse

procedimento não é amplamente divulgado na literatura e, portanto, pouquíssimas informações práticas a seu respeito foram encontradas, a maioria dos parâmetros necessários para desenvolver simulação foram estimados.

A primeira etapa consistiu em inserir os dados necessários no *Simulation Basis Manager* do software. Para seleção do pacote de propriedades, foi aberta a tela *Fluid Package: Basis-1* e na aba *Prop Pkg* foi escolhido o modelo de Peng Robinson pois, segundo recomendações de Eric Carlson, este modelo é o mais apropriado para substâncias apolares de componentes reais e moléculas extensas. Os parâmetros de interação binária foram considerados nulos. Em seguida, foi selecionada a opção de apresentação da Biblioteca Completa de Componentes Puros (*Full Pure Component Library*) e escolhida a aba *Components*. As espécies químicas colocadas na listagem foram: miristato de metila, palmitato de metila, estearato de metila, oleato de metila, linoleato de metila (substâncias presentes na mistura de ésteres metílicos), água, ácido linoleico e metanol (substâncias relacionadas à reação de hidrólise, juntamente com o linoleato de metila). O linolenato de metila não foi contemplado no presente estudo pois sua fração molar na mistura de ésteres era desprezível.

Posteriormente, foi selecionada a aba *Reactions* do *Simulation Basis Manager*. Na seção dos Componentes foi inserido os que participarão da reação de hidrólise – linoleato de metila, água, ácido linoleico e metanol – e, na seção de Reação, foi selecionado a opção Reação de Equilíbrio com coeficientes estequiométricos balanceados, base fração molar, reação em fase líquida e usando constante de equilíbrio  $K_{eq}$  fixa. O valor da  $K_{eq}$  inserido foi o referente ao inverso da  $K_{eq}$  apresentada para a reação de esterificação do ácido linoleico a 250 °C no estudo de KOH, 2011, ou seja, 18,1818. Encerrada esta etapa, foi dado início ao procedimento.

No ambiente de simulação foi inserida, inicialmente, a corrente proveniente da transesterificação do óleo de palma, a qual é uma mistura de ésteres. Foi considerado que esta corrente, nomeada de “Ésteres”, está nas condições ambiente (pressão de 1 atm e temperatura de 25 °C), com vazão molar estimada em 800 kmol/h e composições mássicas de ésteres iguais às respectivas composições mássicas dos ácidos graxos encontrados no óleo de palma, conforme apresentado na Tabela 6, excluindo-se o linolenato de metila por motivos já apresentados e normalizando os demais valores. Assim, esta corrente ficou definida como está apresentado nas Tabelas 14 e 15.



Tabela 14 – Principais condições da corrente de misturas de ésteres metílicos

Nome da Corrente	Ésteres
Fração vaporizada da corrente	0,00000
Temperatura (°C)	25,000
Pressão (kPa)	101,32
Vazão Molar (kmol/h)	800,00
Vazão Mássica (kg/h)	$2,2678 \cdot 10^5$
Fluxo de Calor (kW)	$-1,6865 \cdot 10^5$

Tabela 15 – Composições mássicas normalizadas da corrente de misturas de ésteres metílicos

Miristato de metila	0,011078
Palmitato de metila	0,447130
Estearato de metila	0,045317
Oleato de metila	0,394763
Linoleato de metila	0,101712
Água	0,000000
Ácido Linoleico	0,000000
Metanol	0,000000

A vazão molar da mistura de ésteres utilizada no início do processo foi escolhida de modo a obter uma vazão final de ácido linoleico suficiente para suprir o consumo da população do estado de Minas Gerais, por exemplo. Esse cálculo foi realizado considerando-se a média do consumo diário de ácido linoleico, 11,5 g/dia, como demonstrado na tabela Tabela 16. Além disso, de acordo com dados do IBGE, a população deste estado em 2014 é estimada em 20.734.097 habitantes. Assim sendo, o consumo diário de MG seria de aproximadamente 238.442.115,5 g/dia de ácido linoleico, o que equivaleria a 850.212,57 mols/dia uma vez que a massa molar desta substância é 280,45 g/mol, conforme apresentado na Tabela 16.

Tabela 16 – Estimativa do consumo diário de ácido linoleico em MG

Consumo médio de ácido linoleico (g/dia)	População do estado de Minas Gerais (habitantes)	Consumo diário de ácido linoleico em MG (g/dia)	Consumo diário de ácido linoleico em MG (mols/dia)
11,5	20.734.097	238.442.115,5	850.212,57

Considerando uma fábrica funcionando em dois turnos de 8h, ou seja, com 16h de produção diária, seria necessária a geração de 53138,29 mol/h, ou 53,14 kmol/h.

Posteriormente, foi inserida a coluna de destilação. Para que este equipamento pudesse ser simulado no HYSYS, foi necessário colocar as seguintes informações: corrente de entrada, número de estágios, estágio de carga, a opção de condensador (Total, Parcial ou Refluxo Total), a(s) corrente(s) de saída no topo e a de saída no fundo, as correntes energéticas do condensador

e do refeedor, as pressões no condensador e no refeedor, a vazão do(s) produto(s) de topo e a razão de refluxo.

A corrente de entrada era a corrente “Ésteres”, conforme definida na Tabela 14.

O condensador escolhido foi do tipo total gerando uma corrente de saída no topo, denominada de Destilado. Sua vazão foi determinada considerando que pudéssemos atingir um Destilado com fração molar de linoleato de metila o mais alto possível. Assim sendo, uma vez que a fração molar deste componente na mistura de ésteres é de aproximadamente 9,79%, a vazão máxima dele que se poderia conseguir era de 78,32 kmol/h. Para obter este componente bem puro, determinou-se a vazão de Destilado igual a 75 kmol/h.

A corrente de saída no fundo e as correntes energéticas do condensador e do refeedor foram denominadas, respectivamente, de Prod.Fundo,  $Q_{cond}$  e  $Q_{ref}$  e tais parâmetros são definidos numericamente pelo software depois da simulação da coluna.

Com relação às pressões, foi determinado que a coluna operaria sob pressão reduzida e estimada, então, uma pressão de topo da coluna ( $P_T$ ) igual a 8 psia. A estimativa da pressão do condensador ( $P_D$ ), por recomendação de projeto de Perry, é o valor de  $P_T$  reduzido de 2 psia; assim,  $P_D$  é igual a 6 psia. Já a estimativa de projeto da pressão de fundo da coluna ( $P_F$ ) é o valor de  $P_D$  mais 7 psia; assim,  $P_F$  estimado é 13 psia.

Quanto ao número de estágio e à razão de refluxo, estes foram alterados a cada simulação para a avaliação dos valores que permitem atingir o objetivo esperado. Uma vez escolhidos os valores destes parâmetros, foram realizadas simulações considerando variações no estágio de carga ao redor do estágio indicado pelo Hysys: o estágio central da coluna.

Concluída a simulação da coluna, foi inserida no ambiente de simulação uma corrente material de água pura, denominada de Água, nas condições ambiente (pressão = 1 atm e temperatura = 25 °C) e com vazão 2,5 vezes superior à vazão de linoleato de metila obtida como Destilado ou seja, 187,55 kmol/h, uma vez que a reação de hidrólise de éster graxo necessita de um excesso de água para que o equilíbrio se desloque no sentido de formação do ácido linoleico. As características desta corrente estão apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Principais condições da corrente de água pura

Nome da Corrente	Água
Fração vaporizada da corrente	0,00000
Temperatura (°C)	25,000
Pressão (kPa)	101,32
Vazão Molar (kmol/h)	187,55
Vazão Mássica (kg/h)	3377,8
Fluxo de Calor (kW)	-1,4865*10 <sup>4</sup>
Composição em água	1,000000

Esta corrente de água pura, assim como a corrente do destilado da coluna, foram aquecidas em aquecedores diferentes para que as suas temperaturas fossem aumentadas para 250 °C, temperatura da reação de hidrólise. Suas pressões também foram aumentadas em diversos valores diferentes, para a avaliação de qual pressão resultaria em uma boa relação entre a quantidade de ácido linoleico produzido e seu grau de pureza. Feito isto, elas foram colocadas no Reator de Equilíbrio e a composição dos produtos líquidos obtidos para cada valor de pressão foram comparadas.

## Capítulo IV – Resultados e Discussão

### IV.1 Temperaturas Normais de Ebulição dos Ésteres

A Tabela 18 apresenta os valores de temperatura normal de ebulição para todos os ésteres metílicos da mistura, calculados pelo método da contribuição de grupos.

Tabela 18 – Temperaturas normais de ebulição dos diferentes ésteres metílicos, calculada pelo Método de contribuição de grupos

Éster	Temperatura Normal de Ebulição (K)	Temperatura Normal de Ebulição (°C)
Miristato de metila	562,76	289,61
Palmitato de metila	586,77	313,62
Estearato de metila	608,44	335,29
Oleato de metila	574,19	301,04
Linoleato de metila	533,69	260,54
Linolenato de metila	484,15	211

A partir do exposto na Tabela 18, pode-se observar os ésteres que apresentam menor ponto normal de ebulição. Assim sendo, no processo de destilação, os ésteres linolenato e linoleato de metila estariam em maiores quantidades no produto de topo.

### IV.2 Simulação

Os itens a seguir apresentam os resultados da simulação para os equipamentos componentes da planta. As imagens captadas da interface do software ASPEN HYSYS estão apresentadas no Apêndice A.

#### IV.2.1 Coluna de Destilação

As Tabelas 19 a 22 apresentam os percentuais de linoleato de metila na corrente do destilado obtidos para diferentes números de estágio e razão de refluxo durante a simulação da coluna de destilação. Em todos estes casos, o estágio de carga considerado era o estágio central.

Tabela 19 – Percentual de éster obtido nas simulações com 5 e 10 estágios

Número de Estágios	Estágio de Carga	Razão de Refluxo	% de Linoleato na corrente do Destilado	Número de Estágios	Estágio de Carga	Razão de Refluxo	% de Linoleato na corrente do Destilado
5	3	2	75,45	10	5	2	93,62
5	3	3	78,40	10	5	3	94,96
5	3	4	80,15	10	5	4	95,63
5	3	5	81,31	10	5	5	96,04
5	3	6	82,13	10	5	6	96,32
5	3	7	82,75	10	5	7	96,52
5	3	8	83,24	10	5	8	96,67
5	3	9	83,63	10	5	9	96,80
5	3	10	83,96	10	5	10	96,90

Tabela 20 – Percentual de éster obtido nas simulações com 15 e 20 estágios

Número de Estágios	Estágio de Carga	Razão de Refluxo	% de Linoleato na corrente do Destilado	Número de Estágios	Estágio de Carga	Razão de Refluxo	% de Linoleato na corrente do Destilado
15	7	2	97,80	20	10	2	99,06
15	7	3	98,51	20	10	3	99,56
15	7	4	98,85	20	10	4	99,73
15	7	5	99,04	20	10	5	99,81
15	7	6	99,16	20	10	6	99,85
15	7	7	99,24	20	10	7	99,87
15	7	8	99,30	20	10	8	99,89
15	7	9	99,35	20	10	9	99,90
15	7	10	99,38	20	10	10	99,91

Tabela 21 – Percentual de éster obtido nas simulações com 25 e 28 estágios

Número de Estágios	Estágio de Carga	Razão de Refluxo	% de Linoleato na corrente do Destilado	Número de Estágios	Estágio de Carga	Razão de Refluxo	% de Linoleato na corrente do Destilado
25	13	2	99,62	28	15	2	99,81
25	13	3	99,88	28	15	3	99,95
25	13	4	99,94	28	15	4	99,98
25	13	5	99,97	28	15	5	99,99
25	13	6	99,98	28	15	6	99,99
25	13	7	99,98	28	15	7	99,99
25	13	8	99,98	28	15	8	99,99
25	13	9	99,99	28	15	9	100
25	13	10	99,99	28	15	10	100

Tabela 22 – Percentual de éster obtido nas simulações com 30 e 35 estágios

Número de Estágios	Estágio de Carga	Razão de Refluxo	% de Linoleato na corrente do Destilado	Número de Estágios	Estágio de Carga	Razão de Refluxo	% de Linoleato na corrente do Destilado
30	15	2	99,87	35	18	2	99,93
30	15	3	99,97	35	18	3	99,99
30	15	4	99,99	35	18	4	100
30	15	5	99,99	35	18	5	100
30	15	6	100	35	18	6	100
30	15	7	100	35	18	7	100
30	15	8	100	35	18	8	100
30	15	9	100	35	18	9	100
30	15	10	100	35	18	10	100

A análise das Tabelas 19 a 22 permite verificar que uma corrente Destilado com 100% de linoleato de metila, desprezando o linolenato de metila, é obtida a partir do uso de 28 estágios de equilíbrio na coluna com razão de refluxo 9 e 10. Para encontrar uma configuração que permitisse a utilização de uma razão de refluxo menor e reduzindo, portanto, o consumo energético, foram realizadas simulações com números de estágio maiores, como apresentado na Tabela 22. A menor razão de refluxo simulada para a qual se obtinha 100% de linoleato no destilado foi 4, considerando-se 35 estágios. Entretanto, esse aumento no número de estágios acarreta em um maior custo fixo da coluna. Portanto, foi verificado que a coluna de destilação com 30 estágios e razão de refluxo 6,0 foi a que melhor atendia as determinações do objetivo.

A Tabela 23 apresenta os resultados das simulações realizadas em uma coluna com 30 estágios e razão de refluxo 6, variando o estágio de carga.

Tabela 23 – Simulações da coluna com diferentes estágios de carga

Estágio de Carga	% de Linoleato na corrente do Destilado
10	99,99
11	99,99
12	99,99
13	99,99
14	100
15	100
16	100
17	100
18	100
19	100
20	100

Com as simulações realizadas, o arranjo escolhido para obtenção do máximo de linoleato de metila com um grau de pureza 100% no destilado é o composto pelos dados apresentados na Tabela 24 e na Figura 22.

Tabela 24 – Dados da coluna de destilação

Número de estágios	30
Estágio de entrada da corrente Ésteres	15
Pressão do Condensador	6 psia
Pressão do Refervedor	13 psia
Vazão de Destilado	75 kmol/h
Razão de Refluxo	6,0

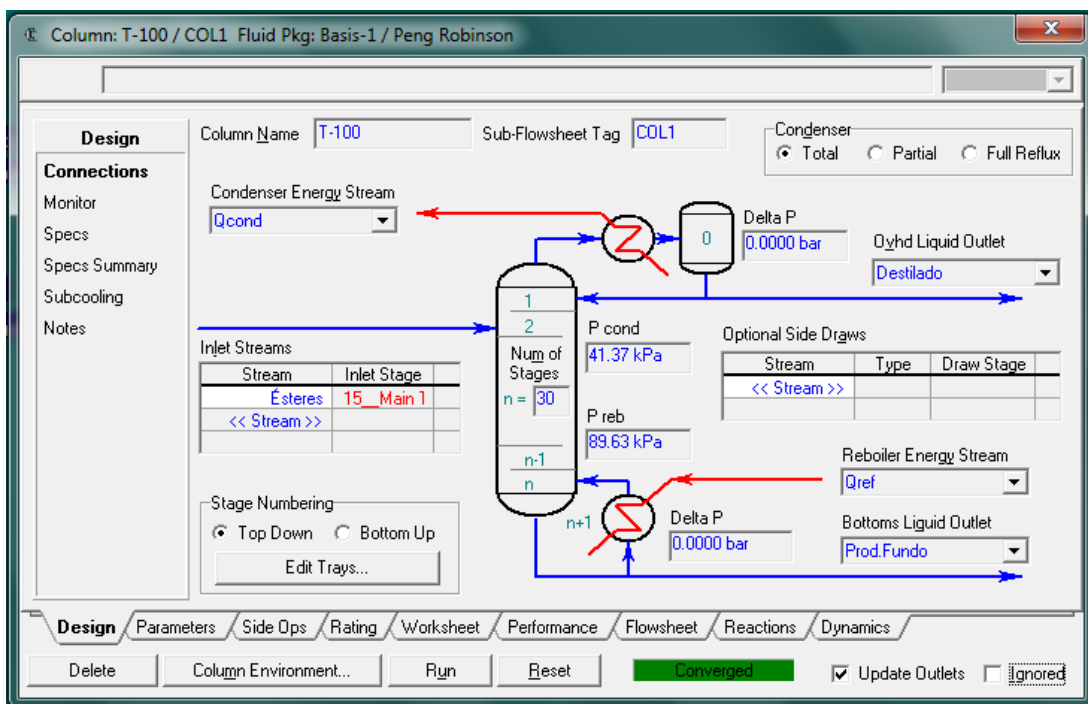


Figura 22 – Arranjo da coluna de destilação.

A coluna de destilação simulada a partir destes dados apresenta as dimensões apresentadas na Tabela 25, conforme obtido do software ASPEN HYSYS®.

Tabela 25 – Principais dados das seções da coluna de destilação

Seção	Seção 1	Seção 2
Internos	Prato com válvulas	Prato com válvulas
Diâmetro da seção (m)	3,962	8,077
Flooding máximo (%)	75,70	79,14
Área transversal (m <sup>2</sup> )	12,33	51,24
Altura da seção (m)	8,534	9,754
Queda de Pressão da Seção (bar)	0,1157	0,1264

A seção 1 refere-se à seção de absorção, aquela que compreende todos os estágios acima do estágio de carga. Por outro lado, a seção 2 refere-se à seção de esgotamento, que engloba todos os estágios abaixo do de carga.

Os resultados da simulação dessa coluna de destilação estão apresentados nas Tabelas 26 a 28. A vazão molar da corrente Destilado foi igual a 75,02 kmol/h nas condições de 238,90 °C e 0,41 atm (6 psia) com composição praticamente 100% em linoleato de metila. O produto de fundo apresentou vazão molar de 724,98 kmol/h, e condições de 325,29 °C e 0,88 atm (13 psia) e composições molares de: 1,43 % de miristato de metila, 51,72% de palmitato de metila, 4,75% de estearato de metila, 41,65% de oleato de metila e 0,45% de linoleato de metila.

Tabela 26 – Principais condições da carga, do destilado e do produto de fundo

Nome	Ésteres	Destilado	Prod.Fundo
Fração vaporizada	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,00	238,9	325,3
Pressão (kPa)	101,3	41,37	89,63
Vazão Molar (kmol/h)	800,00	75,02	724,98
Vazão Mássica (kg/h)	2,268*10 <sup>5</sup>	2,209*10 <sup>4</sup>	2,047*10 <sup>5</sup>
Fluxo de Calor (kW)	-1,686*10 <sup>5</sup>	-9577	-1,139*10 <sup>5</sup>

Tabela 27 – Composições molares da carga, do destilado e do produto de fundo

	Ésteres	Destilado	Prod.Fundo
Miristato de metila	0,0130	0,0000	0,0143
Palmitato de metila	0,4687	0,0000	0,5172
Estearato de metila	0,0430	0,0000	0,0475
Oleato de metila	0,3774	0,0000	0,4165
Linoleato de metila	0,0979	1,0000	0,0046
Água	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Linoleico	0,0000	0,0000	0,0000
Metanol	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 28 – Taxas de troca de calor no condensador e no refeedor

Nome da Corrente	Qcond	Qref
Fluxo de Calor (kW)	7,9178*10 <sup>3</sup>	5,3042*10 <sup>4</sup>

A Figura 23 demonstra como a temperatura aumenta do topo para o fundo ao longo da coluna de destilação. Sua análise revela que a temperatura na seção de absorção aumenta aproximadamente de forma linear, padrão este que não é observado na seção de esgotamento. É possível verificar ainda que no estágio de carga ocorre uma perturbação desta variável.



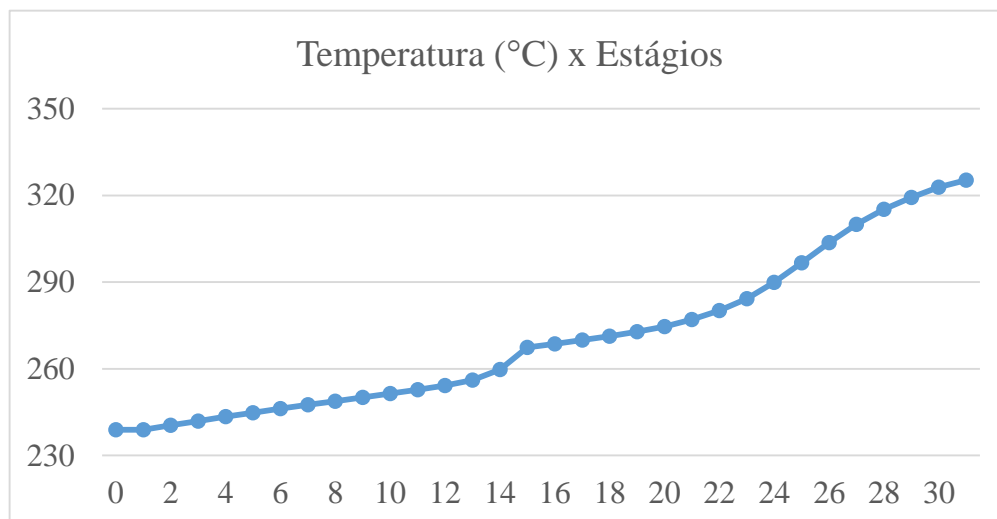


Figura 23 – Perfil de Temperatura na coluna de destilação.

A Figura 24 apresenta o comportamento linear da pressão ao longo da coluna de destilação. Este comportamento era esperado uma vez que os valores de pressão do condensador e do refeedor foram calculados a partir da pressão desejada no topo, utilizando as relações adequadas, como explicado no capítulo III.

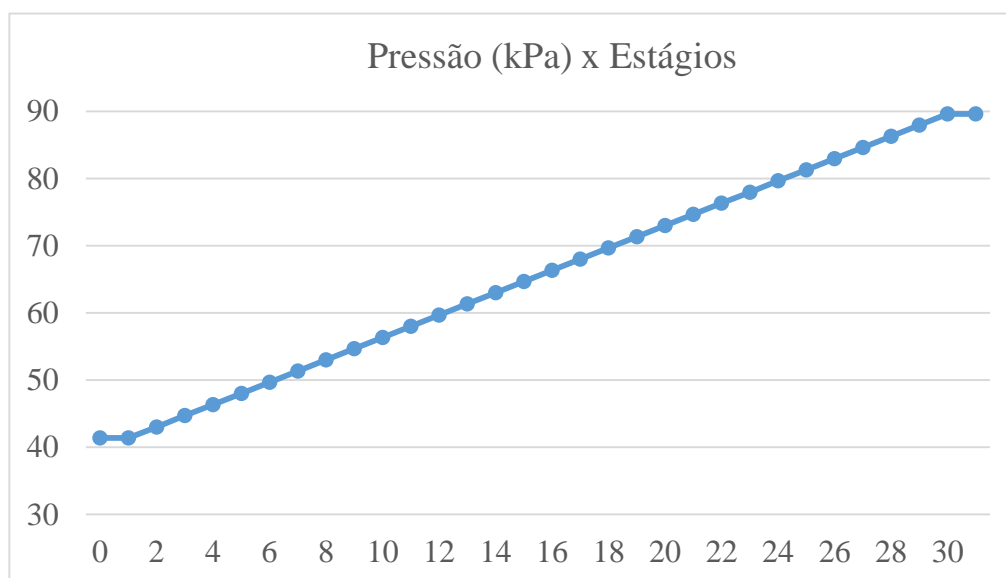


Figura 24 – Perfil de Pressão na coluna de destilação.

A Figura 25 apresenta as vazões das correntes Líquido e Vapor da coluna de destilação. A partir dela é possível verificar que as vazões se mantêm praticamente constantes dentro das seções, sofrendo alterações apenas no estágio de carga.

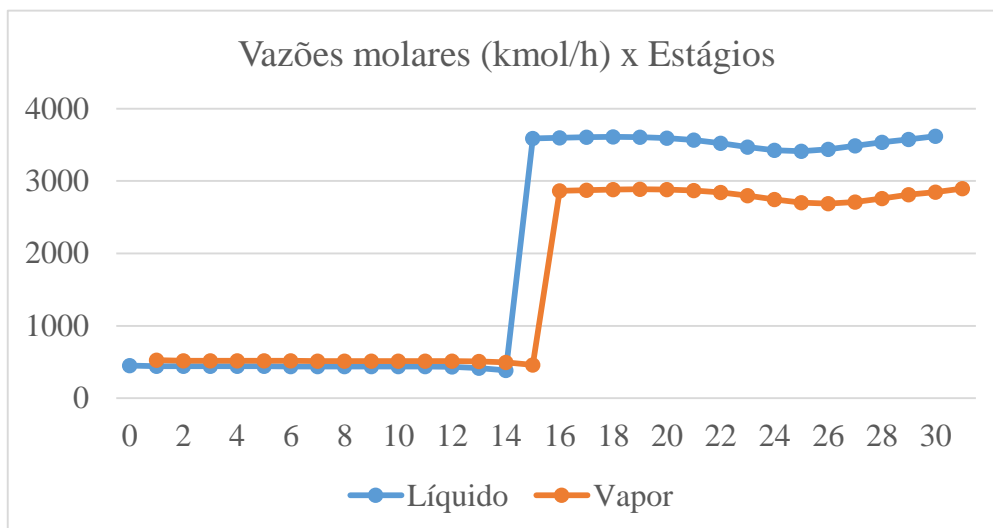


Figura 25 – Perfil de Vazão na coluna de destilação.

A Figura 26 apresenta o perfil de composição dos ésteres da mistura no Vapor presente na coluna de destilação. Sua análise demonstra que a corrente vapor que chega no condensador é composta apenas pelo linoleato de metila. Além disso, verifica-se ainda que a composição deste éster no vapor ao longo da seção de esgotamento vai diminuindo substancialmente.

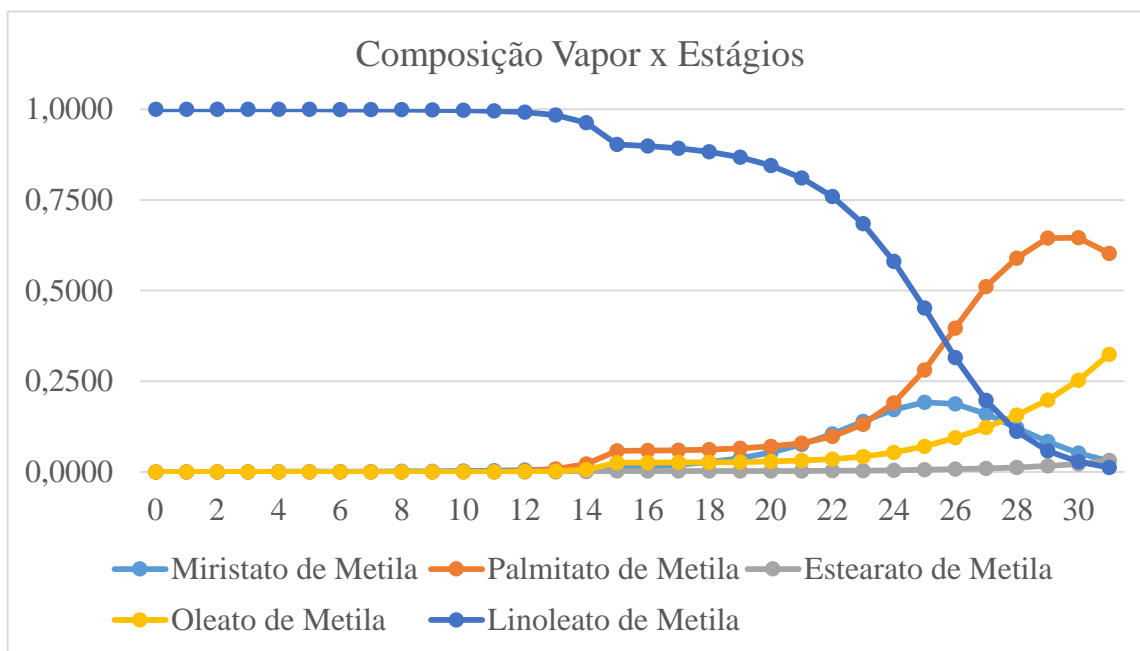


Figura 26 – Perfil de composição dos ésteres na fase Vapor ao longo da coluna de destilação.

A Figura 27 apresenta o perfil de composição dos ésteres da mistura no Líquido presente na coluna de destilação. Sua análise demonstra o comportamento esperado a partir da análise da Figura 26.

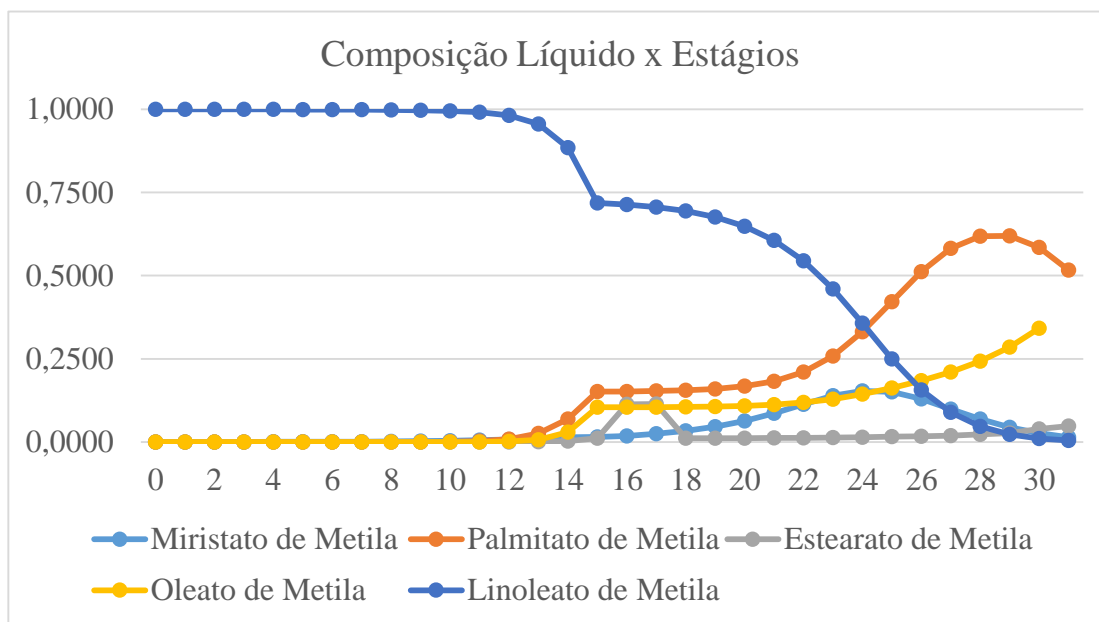


Figura 27 – Perfil de composição dos ésteres na fase Líquido ao longo da coluna de destilação.

#### IV.2.2 Aquecedores

A Tabela 29 apresenta o calor necessário em cada aquecedor para elevar a temperatura das correntes Destilado e Água.

Tabela 29 – Calor necessário para aquecer as cargas

Corrente	Calor requerido (kW)
Destilado	$1,74 \times 10^2$
Água	$2,67 \times 10^3$

#### IV.2.3 Reator de Equilíbrio

A Tabela 30 mostra as composições e vazões das correntes líquidas obtidas do reator para as diferentes pressões.

Tabela 30 – Vazões e conversões de linoleato de metila

Vazão de Linoleato (kmol/h)	Vazão de Água (kmol/h)	Pressão Correntes (atm)	Temp. Correntes (°C)	Vazão da FL (kmol/h)	Fração Ácido no Líquido	Vazão de Ácido (kmol/h)	Conversão	Estado das Correntes
75,02	187,55	1,0	250	63,05	0,947	59,68	79,55%	Linoleato Líquido e Água Vapor
75,02	187,55	2,0	250	69,37	0,929	64,47	85,94%	
75,02	187,55	2,5	250	71,28	0,921	65,66	87,52%	
75,02	187,55	5,0	250	77,59	0,881	68,37	91,14%	
75,02	187,55	7,5	250	82,35	0,843	69,41	92,53%	
75,02	187,55	10,0	250	86,82	0,806	69,96	93,26%	
75,02	187,55	15,0	250	95,89	0,736	70,54	94,03%	
75,02	187,55	20,0	250	105,69	0,670	70,84	94,44%	
75,02	187,55	25,0	250	116,57	0,609	71,04	94,70%	
75,02	187,55	30,0	250	128,19	0,555	71,16	94,86%	
75,02	187,55	35,0	250	141,74	0,503	71,28	95,02%	
75,02	187,55	38,7	250	262,52	0,275	72,31	96,39%	Linoleato Líquido e Água Líquida
75,02	187,55	40	250	262,57	0,275	72,31	96,39%	

FL = Fase Líquida.

As Figuras 28 e 29 apresentam, graficamente, a influência da pressão na fração de ácido linoleico obtido e conversão, respectivamente.

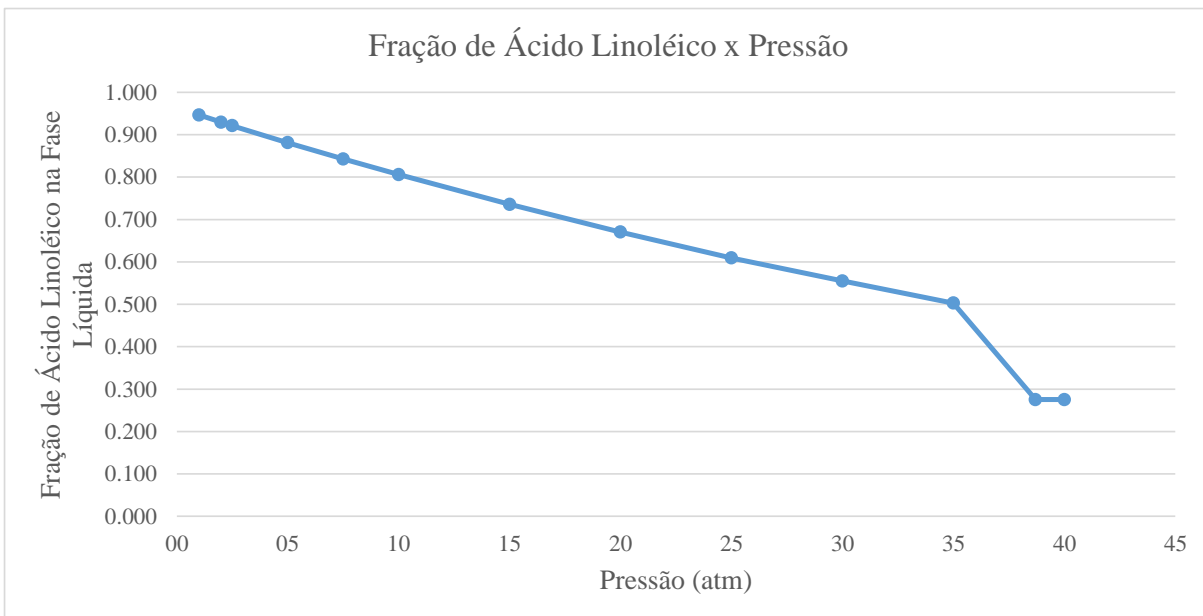


Figura 28 – Fração de ácido linoleico no produto líquido versus pressão das correntes de entrada.

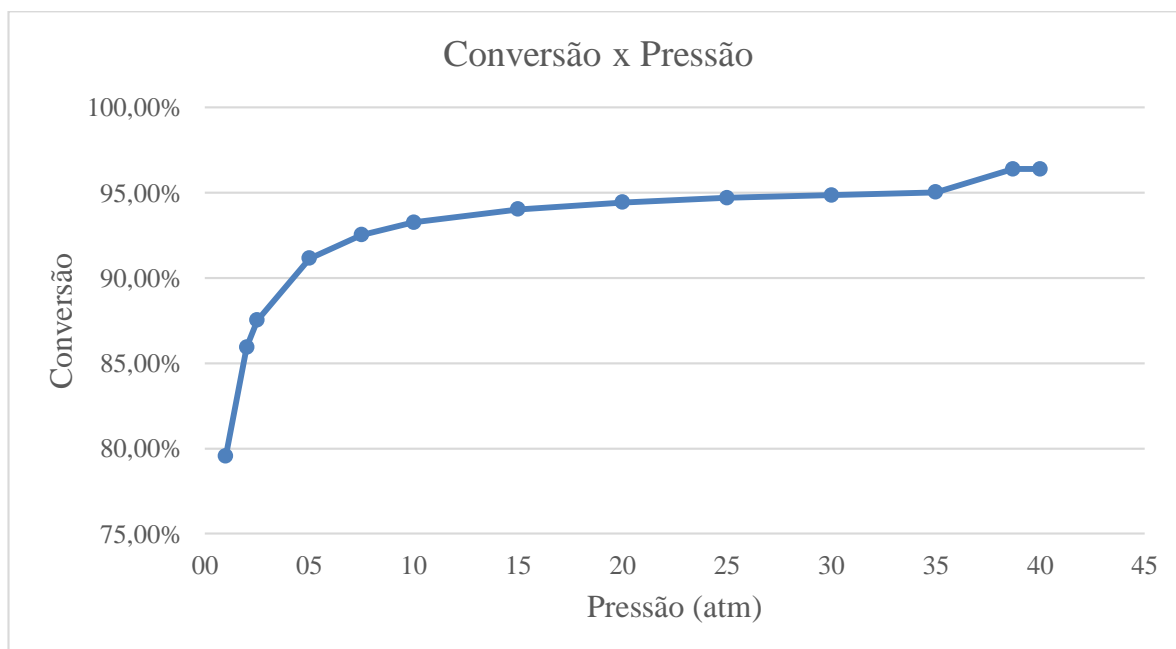


Figura 29 – Conversão do éster em ácido linoleico versus pressão das correntes de entrada.

A partir dos dados apresentados na Tabela 30 e das Figuras 28 e 29, é possível observar que o aumento de pressão acarreta em uma maior conversão e em uma menor pureza do ácido. Além disso, todas as pressões utilizadas nas simulações atingiriam o objetivo de produzir 53,14 kmol/h de ácido linoleico. Assim sendo, para obter o ácido com maior grau de pureza, a pressão escolhida para as correntes de entrada do reator foi de 1 atm. Esta escolha foi ainda estimulada por dispensar a necessidade de pressurização da corrente de Água.

#### IV.2.4 Arranjo Final

A estrutura final do ambiente de simulação pode ser observada na Figura 30.

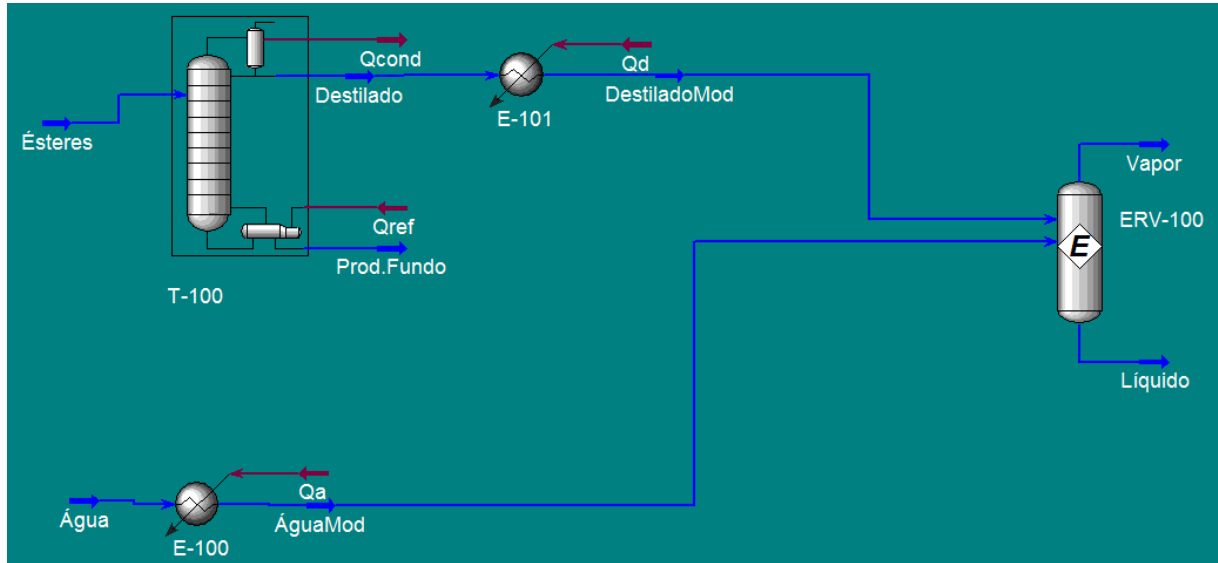


Figura 30 – Ambiente de simulação final no Hysys.

## Capítulo V – Avaliação Econômica

A fim de se avaliar os custos econômicos dos equipamentos do fluxograma proposto, foram utilizados os dados de Douglas (PERLINGEIRO, 2011) e de TURTON et al (BARBOSA, 2012). As equações fornecem o custo em moeda americana. A conversão para reais foi feita considerando-se o câmbio relativo ao mês de Dezembro de 2014, 1 US\$ = R\$ 2,66, de acordo com Ato Declaratório Executivo Cosit n° 3 da Receita Federal.

### V.1 Custo Instalado da Coluna de Destilação

A Equação 2 determina o custo do casco da coluna de destilação, em dólares.

$$C_{casco} = \frac{M \& S}{280} * 101,9 * D^{1,066} * H^{0,802} * (2,19 + F_c) \text{ US\$} \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

$M \& S$  = valor do índice Marshall & Swift = 1565 (dado do quarto trimestre de 2011);

$D$  = diâmetro da coluna (ft);

$H$  = altura da coluna (ft);

$F_c$  = fator de correção que leva em conta a pressão de projeto e o material do casco e é calculado de acordo com a Equação 3.

$$F_c = F_p F_m \quad (\text{Equação 3})$$

Os valores de  $F_p$  e  $F_m$  da Equação 3 são dados pelas Tabelas 31 e 32.

Tabela 31 – Valores de  $F_p$

Pressão de Projeto (psi)	até 50	até 100	até 200	até 300	até 500	até 700	até 1000
$F_p$	1,00	1,05	1,15	1,20	1,45	1,80	2,50

Fonte: PERLINGEIRO, 2011.

Tabela 32 – Valores de  $F_m$

Material do Casco	Aço Carbono	Aço Inoxidável	Monel	Titânio
$F_m$	1,00	2,25	3,89	4,25

Fonte: PERLINGEIRO, 2011.

De acordo com o apresentado anteriormente, e considerando que a coluna opera entre 6 e 13 psia e será feita de aço inoxidável, os parâmetros da Equação 2 assumirão os seguintes valores:

$D$  = maior diâmetro, ou seja, o da seção 2 = 26,50 ft;

$H$  = soma das alturas das seções 1 e 2 da coluna de destilação = 60 ft;

$F_p$  = 1,00;

$F_m$  = 2,25.

Logo,  $C = 2,219,069.32 \text{ US\$} = \text{R\$ } 5.902.724,39$ .

O custo de instalação dos internos da coluna pode ser estimado como 20% do custo do vaso instalado (PERLINGEIRO, 2011). Assim sendo, o custo dos internos será equivalente a R\$ 1.180.544,88. Portanto, o custo total final da coluna será R\$ 7.083.269,27.

## V.2 Custo Instalado do Condensador

A Equação 4 determina o custo do condensador da coluna de destilação, em dólares.

$$C_{cond} = \frac{M \& S}{280} * (328) \left( \frac{Q_C}{3000} * \ln \frac{T_b - 90}{T_b - 120} \right)^{0,65} \text{ US\$} \quad (\text{Equação 4})$$

onde:

$M \& S$  = valor do índice Marshall & Swift = 1565 (dado do quarto trimestre de 2011);

$Q_C$  = carga térmica do condensador (BTU/lb);

$T_b$  = temperatura de bolha do Destilado (°F).

O valor de  $Q_C$  foi obtido dividindo-se a taxa de calor do condensador, presente na Tabela 28, pela vazão de Destilado, resultando em 554,75 BTU/lb. Já  $T_b$  foi obtido encontrando-se, diretamente no software ASPEN HYSYS® a temperatura a partir da qual a corrente Destilado passava de fração vaporizada nula para unitária, ou seja, 462,03 °F. Logo,  $C_{cond} = 122.41 \text{ US\$} = \text{R\$ } 325,61$ .

## V.3 Custo Instalado do Refervedor

A Equação 5 determina o custo do refervedor da coluna de destilação, em dólares.

$$C_{ref} = \frac{M \& S}{280} * (328) \left( \frac{Q_R}{11250} \right)^{0,65} \text{ US\$} \quad (\text{Equação 5})$$

onde:



$M \& S$  = valor do índice Marshal & Swift = 1565 (dado do quarto trimestre de 2011);

$Q_R$  = carga térmica do refeedor (BTU/lb).

A carga térmica do refeedor  $Q_R$  foi calculada de forma análoga à do condensador, obtendo-se um valor de 401,08 BTU/lb. Portanto,  $C_{ref} = 209.93 \text{ US\$} = \text{R\$ } 558,41$ .

#### V.4 Custo Instalado dos Aquecedores

O custo instalado dos aquecedores utilizados foi estimado a partir da Equação 5, referentes ao refeedor. A carga térmica do aquecedor relacionado ao linoleato de metila foi de 11,86 BTU/lb enquanto que a relacionada à água foi de 1.243,82 BTU/lb. Assim sendo,  $C_{aq\acute{e}ster} = 21.29 \text{ US\$} = \text{R\$ } 56,63$  e  $C_{aq\acute{a}gua} = 438.10 \text{ US\$} = \text{R\$ } 1.165,35$ . O custo inferior do aquecedor de éster com relação ao de água ocorre por conta da diferença da ordem de grandeza das cargas térmicas requeridas para cada caso.

#### V.5 Custo Instalado do Reator

Para cálculo do custo instalado do reator é necessário o conhecimento das dimensões deste equipamento. Foi considerado que o dimensionamento do reator fosse realizado pelas relações empíricas para dimensionamento do tambor flash baseadas na constante empírica  $K_{drum}$ . O valor de  $K_{drum}$  foi correlacionado graficamente em 1967 por Watkins e, em 1984, Blackwell ajustou esta correlação na forma da Equação 2 (WANKAT, 1994). Nas equações utilizadas a seguir, a água corresponde à fase vapor e o linoleato de metila à fase líquida.

Foram calculadas as densidades das correntes de água ( $\rho_V$ ) e linoleato de metila ( $\rho_L$ ) à temperatura de 250 °C, utilizando-se as Equações 6 e 7, obtendo-se os valores de 0,42 e 682, 81 kg/m<sup>3</sup> respectivamente.

$$\rho_V (T = 250 \text{ }^\circ\text{C}) = \frac{P * MM_V}{R * T} \quad (\text{Equação 6})$$

onde:

$P$  = pressão da corrente = 1 atm;

$MM_V$  = massa molecular da água = 18,015;

$R$  = constante universal dos gases = 0,082 (atm.L)/(mol.K);

$T$  = temperatura da corrente = 250 °C = 523,15 K.

$$\rho (T_1 = 250^\circ\text{C}) = \rho (T_2 = 25^\circ\text{C}) * \left( \frac{T_c - T_1}{T_c - T_2} \right)^{1/3} \quad (\text{Equação 7})$$

onde:

$\rho (T_2 = 25^\circ\text{C})$  = densidade do linoleato de metila a  $25^\circ\text{C}$  =  $889 \text{ kg/m}^3$  (LAPUERTA et al, 2010);

$T_c$  é a temperatura crítica do linoleato de metila =  $709,56 \text{ K} = 1277,21^\circ\text{R}$  (ASPEN HYSYS® versão 2.2);

$T_1$  = temperatura na qual se deseja saber a densidade =  $250^\circ\text{C}$ ;

$T_2$  = temperatura cuja densidade é conhecida =  $25^\circ\text{C}$ .

Posteriormente, calculou-se o parâmetro de fluxo  $F_{lv}$  a partir da Equação 8, onde  $W_L$  e  $W_V$  são as vazões mássicas (W) de água e éster, respectivamente, obtendo-se o valor de 0,16.

$$F_{lv} = \frac{W_L}{W_V} \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_L}} = 0,162153618436 \quad (\text{Equação 8})$$

Em seguida determinou-se a constante  $K_{drum}$  pela Equação 9.

$$K_{drum} = e^{A+B*\ln F_{lv} + C*(\ln F_{lv})^2 + D*(\ln F_{lv})^3 + E*(\ln F_{lv})^4} \quad (\text{Equação 9})$$

onde os valores das constantes são apresentadas na Tabela 33.

Tabela 33 – Constantes da equação 9

Constante	Valor
A	-1,877478097
B	-0,8145804597
C	-0,1870744085
D	-0,0145228667
E	- 0,0010148518

Fonte: WANKAT, 1994.

Logo:  $K_{drum} = 0,391257320615$

Com  $K_{drum}$  determinada, utilizou-se a Equação 10 para cálculo da velocidade de admissão de vapor ( $u_{perm}$ ), obtendo-se o valor de  $15,77 \text{ ft/s}$ .

$$u_{perm} = K_{drum} \times \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} = 15,7708023046 \text{ ft/s} \quad (\text{Equação 10})$$

Com  $u_{perm}$  determinada, pôde-se aplicar a Equação 11 para cálculo da área de seção transversal, obtendo-se o valor de  $5,00 \text{ ft}^2$ .

$$A_c = \frac{V \times (MM_v)}{u_{perm} \times 3600 \times \rho_v} = 5,00419774376 \text{ ft}^2 \quad (\text{Equação 11})$$

onde:

$V$  = vazão molar do vapor em lbmols/h = 413,47;

$MM_v$ ,  $u_{perm}$  e  $\rho_v$  são como determinados anteriormente.

Finalmente, com  $A_c$  determinada, pôde-se utilizar a Equação 12 para cálculo do diâmetro do equipamento vertical ( $D$ ), encontrando-se o valor de 0,77 m.

$$D = \sqrt{\frac{4A_c}{\pi}} = 2,52 \text{ ft} = 0,77 \text{ m} \quad (\text{Equação 12})$$

Para determinação da altura do reator, uma vez que para tambores flash verticais a razão  $L/D$  varia normalmente entre 3 e 5 (WANKAT, 1994), foi selecionada uma razão  $L/D$  igual a 4, obtendo então uma altura do reator de 3,08m. Assim sendo, o reator apresentará um volume de 1,43 m<sup>3</sup>.

Com as dimensões do reator conhecidas, utilizou-se a estimativa de custo de TURTON et al (BARBOSA, 2012), dada pela Equação 13.

$$C = C_p^0 [2,25 + 1,82F_p F_m] \quad (\text{Equação 13})$$

onde:

$C_p^0$  = custo relacionado apenas à capacidade do equipamento;

$F_p$  e  $F_m$  apresentam os valores apresentados nas Tabelas 31 e 32 respectivamente.

Para um equipamento com volume  $V$ , tal que  $0,3 < V < 520 \text{ m}^3$ ,  $C_p^0$  é dado pela Equação 14.

$$\log_{10} C_p^0 = 3,4974 + 0,4485 \log_{10} V + 0,1074 (\log_{10} V)^2 \quad (\text{Equação 14})$$

Assim sendo,  $C_p^0 = 3,834.88 \text{ US\$}$ . Portanto, sendo o reator feito de aço inoxidável devido à formação de ácido, o seu custo  $C$  será de  $24,332.31 \text{ US\$} = \text{R\$ } 64.723,94$ .

## V.6 Custo Físico Total

A estimativa do custo total relacionado à instalação dos equipamentos é  $C_{total} = 7.083.269,27 + 325,61 + 558,41 + 56,63 + 1.165,35 + 64.723,94 = \text{R\$ } 7.150.099,21$ .

## Capítulo VI – Análise Mercadológica

### VI.1 Avaliação de Preço

O ácido linoleico apresenta um grande valor no mercado, como pode ser observado na Tabela 34.

Tabela 34 – Preço do ácido linoleico de acordo com o tamanho da embalagem.

Tamanho embalagem (g)	Tamanho embalagem (mol)	Preço	Preço/mol
0,01	$3,57*10^{-5}$	R\$ 113,00	R\$ 3.169.085,00
0,5	$1,78*10^{-3}$	R\$ 232,00	R\$ 130.128,80
1	$3,57*10^{-3}$	R\$ 256,00	R\$ 71.795,20
5	$1,78*10^{-2}$	R\$ 397,00	R\$ 22.267,73
10	$3,57*10^{-2}$	R\$ 722,00	R\$ 20.248,49
25	$8,91*10^{-2}$	R\$ 1.492,00	R\$ 16.737,26

Fonte: Sigma Aldrich, 2015.

### VI.2 Comércio Exterior

Para avaliar o mercado do ácido linoleico foi utilizado o Sistema Alice de Comércio Exterior. Entretanto, não foi possível visualizar os dados comerciais relativos somente ao ácido, uma vez que no sistema eles são fornecidos em conjunto com os dados do ácido linolênico e de compostos derivados desses ácidos. De modo a entender e estimar o desenvolvimento desse mercado ao longo dos anos, optou-se pelo uso dessas informações.

Inicialmente, foram analisados dados de importação e exportação brasileira no período de janeiro de 2000 até dezembro de 2014. As informações coletadas estão expostas nas Tabelas 35 e 36.

Tabela 35 – Importação do ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres

Importação – NCM = 29161520: Ácido linoleico e Ácido linolênico, seus sais e ésteres.			
Período	US\$ FOB	Peso Líquido (kg)	US\$ FOB/kg
01/2000 até 12/2000	874.065	617,535	1.42
01/2001 até 12/2001	693.776	530,876	1.31
01/2002 até 12/2002	682.361	521,013	1.31
01/2003 até 12/2003	352.058	243,669	1.44
01/2004 até 12/2004	865.266	488,325	1.77
01/2005 até 12/2005	211.252	47,773	4.42
01/2006 até 12/2006	241.271	15,472	15.59
01/2007 até 12/2007	389.912	23,740	16.42
01/2008 até 12/2008	516.091	58,165	8.87
01/2009 até 12/2009	217.399	43,751	4.97
01/2010 até 12/2010	158.231	24,950	6.34
01/2011 até 12/2011	243.699	57,733	4.22
01/2012 até 12/2012	172.099	42,346	4.06
01/2013 até 12/2013	284.246	81,877	3.47
01/2014 até 12/2014	196.096	50,392	3.89

Fonte: Elaboração própria a partir de Sistema AliceWeb, 2015.

Tabela 36 – Exportação do ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres

Exportação - NCM = 29161520 - Ácido linoleico e Ácido linolênico, seus sais e ésteres.			
Período	US\$ FOB	Peso Líquido (Kg)	US\$ FOB/Kg
01/2000 a 12/2000	73,362	54,525	1.35
01/2001 a 12/2001	22,083	23,850	0.93
01/2002 a 12/2002	286,764	342,905	0.84
01/2003 a 12/2003	269,040	297,820	0.90
01/2004 a 12/2004	0	0	
01/2005 a 12/2005	86,537	36,800	2.35
01/2006 a 12/2006	413,640	201,463	2.05
01/2007 a 12/2007	549,837	292,190	1.88
01/2008 a 12/2008	200,354	70,554	2.84
01/2009 a 12/2009	47,155	13,760	3.43
01/2010 a 12/2010	48,324	17,394	2.78
01/2011 a 12/2011	131,158	42,890	3.06
01/2012 a 12/2012	19,980	5,840	3.42
01/2013 a 12/2013	186,087	61,573	3.02
01/2014 a 12/2014	153,342	80,335	1.91

Fonte: Elaboração própria a partir de Sistema AliceWeb, 2015.

A partir desses dados, gerou-se a Figura 31, que permite analisar a evolução do comércio exterior brasileiro do ácido linoleico, ácido linolênico e seus derivados.

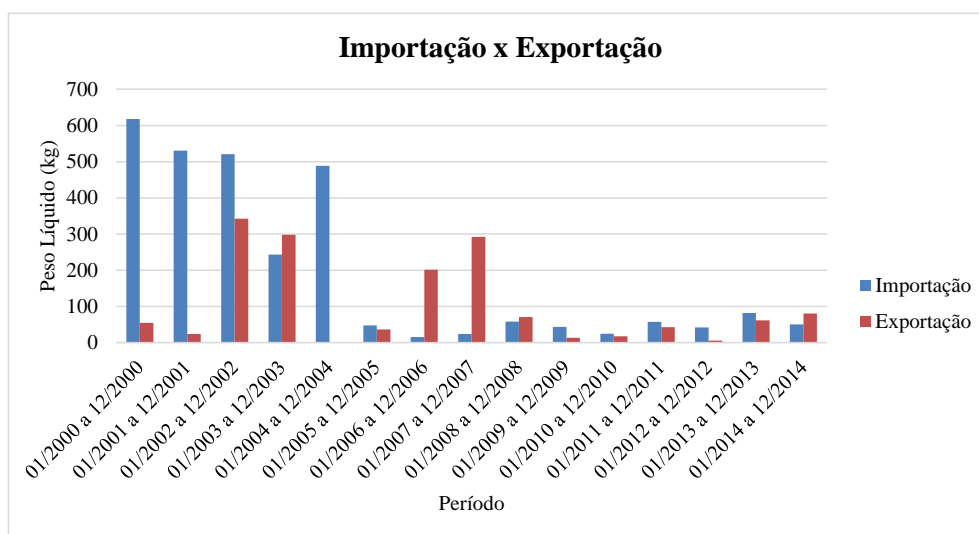


Figura 31 – Importação e exportação de ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres, 2015.

O gráfico revela que tanto a importação quanto exportação do ácido linoleico e seus derivados no Brasil apresentaram uma queda ao longo dos últimos anos. A Tabela 37 apresenta também uma análise da balança comercial brasileira referente a esses produtos.

Tabela 37 – Análise da Balança Comercial Brasileira do ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres

Período	Exportação (Em US\$ FOB)	Importação (Em US\$ FOB)	Saldo (Em US\$ FOB)
01/2000 a 12/2000	73,362	874,065	-800,703
01/2001 a 12/2001	22,083	693,776	-671,693
01/2002 a 12/2002	286,764	682,361	-395,597
01/2003 a 12/2003	269,040	352,058	-83,018
01/2004 a 12/2004	0	865,266	-865,266
01/2005 a 12/2005	86,537	211,252	-124,715
01/2006 a 12/2006	413,640	241,271	172,369
01/2007 a 12/2007	549,837	389,912	159,925
01/2008 a 12/2008	200,354	516,091	-315,737
01/2009 a 12/2009	47,155	217,399	-170,244
01/2010 a 12/2010	48,324	158,231	-109,907
01/2011 a 12/2011	131,158	243,699	-112,541
01/2012 a 12/2012	19,980	172,099	-152,119
01/2013 a 12/2013	186,087	284,246	-98,159
01/2014 a 12/2014	153,342	196,096	-42,754

Fonte: Elaboração própria a partir de Sistema AliceWeb, 2015.

Avaliando os saldos comerciais apresentados na Tabela 37, é possível notar que embora o volume de exportação brasileira dos produtos em questão tenha superado a importação em alguns períodos, a balança comercial para esses produtos, de modo geral, é negativa. Assim, o Brasil pode ser caracterizado como importador de ácido linoleico, linolênico, seus sais e ésteres.

Outro fator analisado através do Sistema Alice foram as relações comerciais do Brasil com os blocos econômicos, em relação a esses mesmos produtos. As Tabelas 38 e 39 apresentam os dados de importação e exportação, respectivamente.

Tabela 38 – Importação do ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres por blocos econômicos

Importação - NCM = 29161520 - Ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres				
Bloco Econômico	Período	US\$ FOB	Peso Líquido (kg)	US\$ FOB/kg
Mercosul	01/2000 até 12/2014	6,097,792	2,847,617	2.141
Nafta	01/2000 até 12/2014	1,916,996	902,006	2.125
Alca	01/2000 até 12/2014	1,920,981	903,651	2.126
União Europeia	01/2000 até 12/2014	3,475,384	1,739,110	1.998
BRICS	01/2000 até 12/2014	470,623	146,609	3.210

Fonte: Elaboração própria a partir de Sistema AliceWeb, 2015.

Tabela 39 – Exportação do ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres por blocos econômicos

Exportação - NCM = 29161520 - Ácido linoleico e ácido linolênico, seus sais e ésteres				
Bloco Econômico	Período	US\$ FOB	Peso Líquido (Kg)	US\$ FOB/Kg
Mercosul	01/2000 a 12/2014	72.852	16,732	0.00435405
Nafta	01/2000 a 12/2014	1,866,746	1,298,546	1.43756632
Alca	01/2000 a 12/2014	2,446,636	1,521,463	1.60808117
União Europeia	01/2000 a 12/2014	39,977	20,171	1.98190471
BRIC	01/2000 a 12/2014	0	0	0

Fonte: Elaboração própria a partir de Sistema AliceWeb, 2015.

Os dados de peso líquido das tabelas 38 e 39 também foram expostos nas Figuras 32 e 33 para melhor análise.

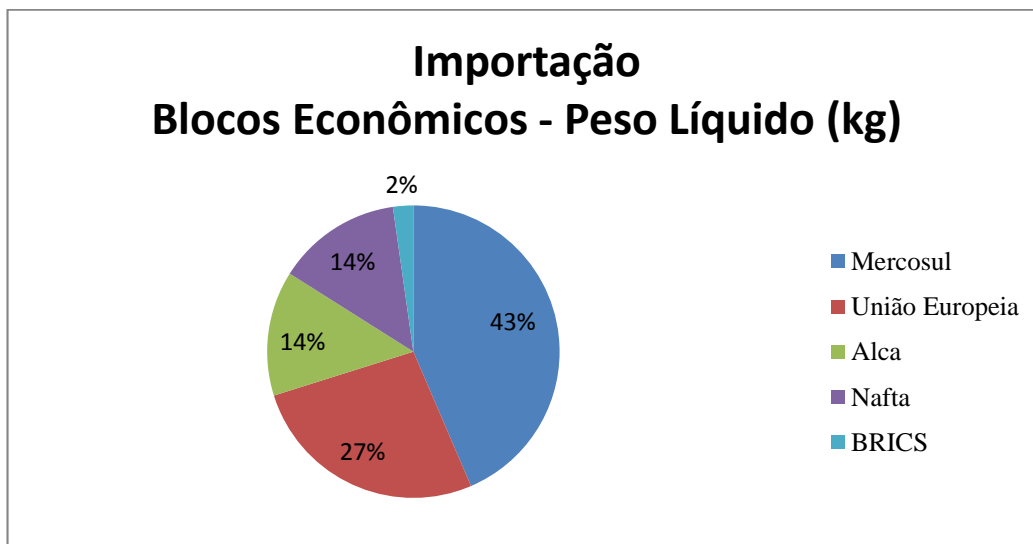


Figura 32 – Gráfico da distribuição do volume de importação por blocos econômicos.  
 Fonte: Elaboração própria a partir de Sistema AliceWeb, 2015.

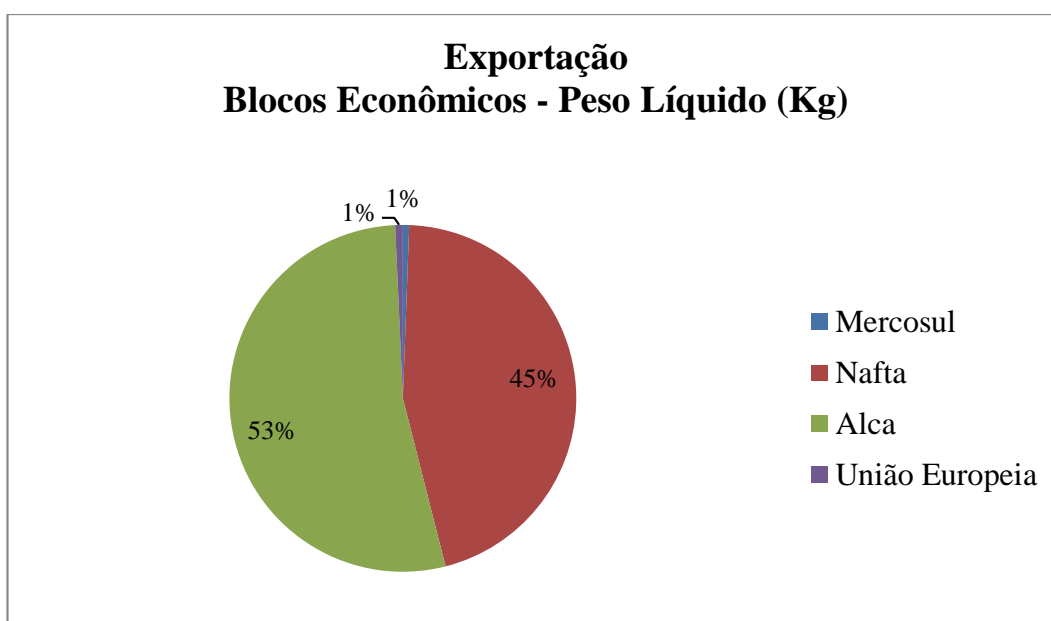


Figura 33 – Gráfico da distribuição do volume de exportação por blocos econômicos.  
 Fonte: Elaboração própria a partir de Sistema AliceWeb, 2015.

Pela análise dos dados e dos gráficos, observa-se que os blocos econômicos para os quais o Brasil mais exporta são a Alca e a Nafta, com destaque para a Alca e os blocos dos quais ele mais importa são o Mercosul e a União Europeia, com grande predominância do Mercosul.



## Capítulo VII – Conclusões

O fluxograma da rota para a produção do ácido linoleico proposto foi simulado para várias condições de operação tanto para a coluna como para o reator e também os parâmetros físicos da coluna foram testados para vários valores para otimizar a separação. As simulações realizadas foram a partir de uma mistura de ésteres proveniente da transesterificação do óleo de palma. No fluxograma proposto os equipamentos usados foram uma coluna de destilação, aquecedores e reator de equilíbrio.

A coluna obtida da simulação foi formada por 30 estágios, condensador e refeedor totais e opera em razão de refluxo de 6. A vazão molar da carga de mistura de ésteres foi 800 kmol/h, a qual produz 75 kmol/h de linoleato de metila puro, desprezando-se o linolenato de metila.

Os aquecedores utilizaram energia elétrica para elevar a temperatura das correntes que entrarão no reator a 250 °C, gastando no total  $2,84 \times 10^3$  kW. Além disso, o aquecedor de linoleato de metila também foi responsável por aumentar a pressão desta corrente de 41,37 kPa para 101,32 kPa.

No reator de equilíbrio ocorreu a hidrólise do éster, produzindo-se então 63,05 kmol/h de uma corrente líquida que continha 94,66% de ácido linoleico. Assim sendo, a conversão total do éster em ácido foi de 79,55%.

A análise preliminar dos custos dos equipamentos físicos totalizou R\$ 7.150,099,21, dos quais R\$ 7.084.153,29 são relativos à coluna com seu condensador e refeedor; R\$56,63 são do aquecedor da corrente de éster, R\$ 1.165,35 referem-se ao aquecedor da corrente de água e R\$ 64.723,94 relacionam-se ao reator.

A análise de mercado preliminar sugere o Brasil como um importador do ácido linoleico, o que sinaliza um nicho no mercado para a oferta deste ácido.

Os fatos expostos, baseados em um projeto preliminar e numa análise de mercado preliminar, indicam que:

- i. É possível a implantação de uma fábrica para a produção de ácido linoleico, porém deve-se verificar a viabilidade técnica do processo de destilação.
- ii. O custo de instalação dos equipamentos não é alto e o valor comercial do ácido linoleico é elevado.
- iii. As condições operacionais da unidade não são críticas, o que pode tornar o custo de produção do ácido não muito alto.

- iv.** A oferta do produto tendo um valor razoável apresenta a possibilidade de um maior consumo pela população.

## Referências Bibliográficas

A Evolução dos Óleos Vegetais. União Brasileira do Biodiesel e Querosene (UBRARIO). 2013, Mar. Disponível em: <[http://www.ubrario.com.br/1891/noticias/aevolucaodosoleosvegetais\\_183888/](http://www.ubrario.com.br/1891/noticias/aevolucaodosoleosvegetais_183888/)>. Acesso em: Novembro de 2014.

Agência Pará. Clipping: Pará assina protocolo para produção sustentável de dendê. Repórter Brasil – Centro de Monitoramento de Agrocombustíveis. 2014, Set. Disponível em: <<http://reporterbrasil.org.br/agrocombustiveis/clipping.php?id=197>>. Acesso em: Novembro de 2014.

AGROPALMA. Disponível em: <<http://www.agropalma.com.br/agropalma.asp>>. Acesso em: Agosto de 2014.

AGROPALMA – Relatório de Sustentabilidade. São Paulo. 2013. Disponível em: <[http://www.agropalma.com.br/media/relatorios\\_sustentabilidade/2013%20-%20Relatorio%20de%20Sustentabilidade%20-%20Portugues%20-%20final.pdf](http://www.agropalma.com.br/media/relatorios_sustentabilidade/2013%20-%20Relatorio%20de%20Sustentabilidade%20-%20Portugues%20-%20final.pdf)>. Acesso em Agosto de 2014.

AOCS – American Oil Chemists' Society. Disponível em: <<http://search.aocs.org/methods/>>. Acesso em: Agosto de 2014.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/82d8d2804a9b68849647d64600696f00/RDC\\_n\\_270.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/82d8d2804a9b68849647d64600696f00/RDC_n_270.pdf?MOD=AJPERES)>. Acesso em: Agosto de 2014.

BAIN & COMPANY. Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira. Rio de Janeiro. 2014. Relatório 3. Patrocinado por Banco Nacional do Desenvolvimento (BNDES). Disponível em: <[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep\\_fep/chamada\\_publica\\_FEPprospec0311\\_Oleoquimicos.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep_fep/chamada_publica_FEPprospec0311_Oleoquimicos.pdf)>. Acesso em: Dezembro de 2014.

BARBOSA, F. G. F. T. *Avaliação econômica de um processo de produção de biodiesel utilizando THF como co-solvente*. Rio de Janeiro. 2012. 101f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2012.

BUENO, T. *Obtenção de concentrados de ácidos graxos poli-insaturados por hidrólise enzimática do óleo de soja*. 2005. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, São Paulo. 2005.

CARGILL. Disponível em: <<http://www.cargill.com.br/pt/noticias/NA31689455.jsp>>. Acesso em: Outubro de 2014.

Casa da Ciências – Fundação Calouste Gulbenkian. Disponível em:  
<<http://imagem.casadasciencias.org/online/38850496/06-cap4.html>>. Acesso em: Setembro de 2014.

Codex Alimentarius Commission – FAO/ WHO. 2003. *Codex standard for Named Vegetable Oils- Codex Stan 210-1999 (Rev.3-2009. Amend. 3-2013)*. Disponível em:  
<[www.codexalimentarius.org/input/download/standards/336/CXS\\_210e.pdf](http://www.codexalimentarius.org/input/download/standards/336/CXS_210e.pdf)>. Acesso em: Agosto de 2014.

COSTA, R.A.B. *Estudo das eficiências de operação e consumo de energia em plantas de produção de biodiesel*. 2009. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2009.

COSTA, T. L. *Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona*. 2006. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006. Disponível em:  
<<http://www.deag.ufcg.edu.br/copeag/dissertacoes2006/DISSERTACAO%20COMPLETA%20-%20Ticiana%20Leite%20Costa.pdf>>. Acesso em: Setembro de 2014.

*Dietary Reference Intakes for Energy, Carbohydrate, Fiber, Fat, Fatty Acids, Cholesterol, Protein, and Amino Acids (2002/2005) and Dietary Reference Intakes for Water, Potassium, Sodium, Chloride, and Sulfate (2005)*. Disponível em:  
<[http://www.iom.edu/Activities/Nutrition/SummaryDRIs/~/\\_media/Files/Activity%20Files/Nutrition/DRIs/5\\_Summary%20Table%20Tables%201-4.pdf](http://www.iom.edu/Activities/Nutrition/SummaryDRIs/~/_media/Files/Activity%20Files/Nutrition/DRIs/5_Summary%20Table%20Tables%201-4.pdf)>. Acesso em: Janeiro de 2015.

EMBRAPA. *Tecnologia para produção de óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos*. 2001. Disponível em:  
<<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/462866/1/doc171.pdf>>. Acesso em: Outubro de 2014.

FEDIOL – The EU Vegetable Oil and Proteinmeal Industry. Disponível em:  
<<http://www.fediol.eu/>>. Acesso em: Agosto de 2014.

JORGE, F. A. S. *Aspectos fisiológicos do gossipol. In: Estudo da adsorção de gossipol existente em óleo de semente de algodão*. Fortaleza. 2006. 60f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2006. Disponível em:  
<<http://www.ppgcta.ufc.br/fernandojorge.pdf>>. Acesso em: Agosto de 2014.

KOH, A. D. *Two-step biodiesel production using supercritical methanol and ethanol*. Tese de Doutor da Filosofia PhD (Doctor of Philosophy), University of Iowa, 2011. Disponível em:  
<<http://ir.uiowa.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2623&context=etd>>. Acesso em: Janeiro de 2015.

LAPUERTA, M. et al. *Correlation for the estimation of the density of fatty acid esters fuels and its implications. A proposed Biodiesel Cetane Index*. Chemistry and Physics of Lipids. 2010. v.163, 720 – 727.

MARRERO, J.; GANI, R. *Group-contribution based estimation of pure components properties*. Fluid Phase Equilibria. 2001. Encontrável em: <<http://intranet.capec.kt.dtu.dk/documents/people/rgani/fpe-183-184-2001-183.pdf>>. Acesso em: Janeiro de 2015.

MORRISON, R. T.; BOYD R. N.; SILVA, M. A. *Química Orgânica*. 5ª Edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1976. Volume II.

NEITZEL, J. J. *Fatty Acid Molecules: A Role in Cell Signaling*. Scitable, Nature. 2010. Disponível em <<http://www.nature.com/scitable/topicpage/fatty-acid-molecules-a-role-in-cell-14231940>>. Acesso em: Outubro de 2014.

Núcleo de Estudos Industriais e Tecnológicos – UFRJ. Disponível em: <<http://neitec.com/energias-renovaveis/malasia-e-indonesia-devem-exportar-menos-oleo-de-palma-para-o-mundo/>>. Acesso em: Agosto de 2014.

OBIDZINSKI, K. et al. Environmental and social impacts of oil palm plantations and their implications for biofuel production in Indonesia. *Ecology and Society*. 2012. v. 17 (1). Artigo 25. Disponível em: < <http://www.ecologyandsociety.org/vol17/iss1/art25/>>. Acesso em: Outubro de 2014.

Official Palm Oil Information Source. Disponível em: <[http://www.palmoilworld.org/about\\_malaysian-industry.html](http://www.palmoilworld.org/about_malaysian-industry.html)>. Acesso em: Outubro de 2014.

Óleo de Palma – Aboissa Óleos Vegetais. 2013. Disponível em: <<http://www.aboissa.com.br/produtos/view/609/oleo-de-palma.html>>. Acesso em: Outubro de 2014.

Óleos Vegetais e o Estresse Térmico. *Revista Aditivos & Ingredientes*. Editora Insumos. Disponível em: <[http://www.insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/materias/180.pdf](http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/180.pdf)>. Acesso em: Agosto de 2014.

PERLINGEIRO, C. A. G. *Engenharia de Processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos*. São Paulo: Blucher, 2011.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. United States of America: McGraw-Hill Companies, 2008.

Portal BIODIESELBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/palma/palma.htm>>. Acesso em: Setembro 2014.

Processos Produtivos. Ecirtec – Processos Produtivos. Disponível em: <[http://www.ecirtec.com.br/pg\\_processosprodutivos.php](http://www.ecirtec.com.br/pg_processosprodutivos.php)>. Acesso em: Agosto de 2014.

PubChem. Disponível em: <[http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/linoleic\\_acid#section=Chemical-and-Physical-Properties](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/linoleic_acid#section=Chemical-and-Physical-Properties)>. Acesso em: Setembro de 2014.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. *A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino*. Revista Virtual Química, 2012. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/360/279>>. Acesso em: Outubro de 2014.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. *Tecnologias de produção de biodiesel*. Rev. Virtual Química, 2011. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/190/191>>. Acesso em: Outubro de 2014.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. *Óleos e gorduras: aplicações e implicações*. Revista Analytica, n.27, fev/mar 2007. Disponível em: <[http://www.revistaanalytica.com.br/ed\\_anteriores/27/art07.pdf](http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/27/art07.pdf)>. Acesso em: Agosto de 2014.

Revista Food Ingredients Brasil – Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materias/224.pdf>>. Acesso em: Agosto de 2014.

Revista Valor Econômico. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/empresas/2994952/agropalma-construira-refinaria-em-limeira>>. Acesso em: Setembro de 2014.

RSPO – Roundtable on Sustainable Palm Oil. Disponível em: <<http://www.rspo.org/>>. Acesso em: Outubro de 2014.

Sigma Aldrich. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/11376?lang=pt&region=BR>>. Acesso em: Fevereiro de 2015.

SILVA, C.L.P.M. Ato Declaratório Executivo Cosit nº 3, de 7 de janeiro de 2015. Secretaria da Receita Federal do Brasil – Ministério da Fazenda. 2014, Dez. Disponível em: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/legislacao/AtosExecutivos/2015/COSIT/ADCosit003.htm>>. Acesso em: Janeiro de 2015.

SILVEIRA, B.I. *Produção de Biodiesel – Análise e Projeto de Reatores Químicos*. 1ª ed. São Paulo: Biblioteca24horas, 2011. 416 p.

Sistema AliceWeb. Disponível em: <<http://www.aliceweb2.mdic.gov.br/>>. Acesso em: Janeiro de 2015.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ) – Química Nova Interativa. Disponível em: <<http://qnint.sbq.org.br/qni/visualizarConceito.php?idConceito=25>>. Acesso em: Agosto de 2014.

Sustainable Palm Oil Platform. Disponível em: <<http://www.sustainablepalmoil.org/consumers-retailers/consumers/what-is-palm-oil/>>. Acesso em: Agosto de 2014.

USDA – United States Department of Agriculture. Disponível em: <<http://apps.fas.usda.gov/psdonline/psdHome.aspx>>. Acesso em: Agosto de 2014.

United States Department of Agriculture – August 2014. Disponível em:  
<<http://usda.mannlib.cornell.edu/usda/fas/oilseed-trade//2010s/2014/oilseed-trade-08-12-2014.pdf>>. Acesso em: Setembro de 2014.

USDA – United States Department of Agriculture. Indonesia: Palm Oil Expansion Unaffected by Forest Moratorium. – Jun 2013. Disponível em  
<<http://www.pecad.fas.usda.gov/highlights/2013/06/indonesia/>>; Acesso em: Novembro de 2014.

VIEIRA, A. C. et al. *Winterização do óleo de soja associado à degomagem para produção de biodiesel*. In: Congresso Brasileiro de Mamona, 4, & Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, 1, 2010, João Pessoa. Inclusão Social e Energia: Anais... Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010, p. 1933-1938.

WANKAT, P. C. *Separation in chemical engineering: equilibrium-staged separations*. Elsevier Science Publishing Co., Inc. 1994.

## Apêndice A – Imagens ASPEN HYSYS®.

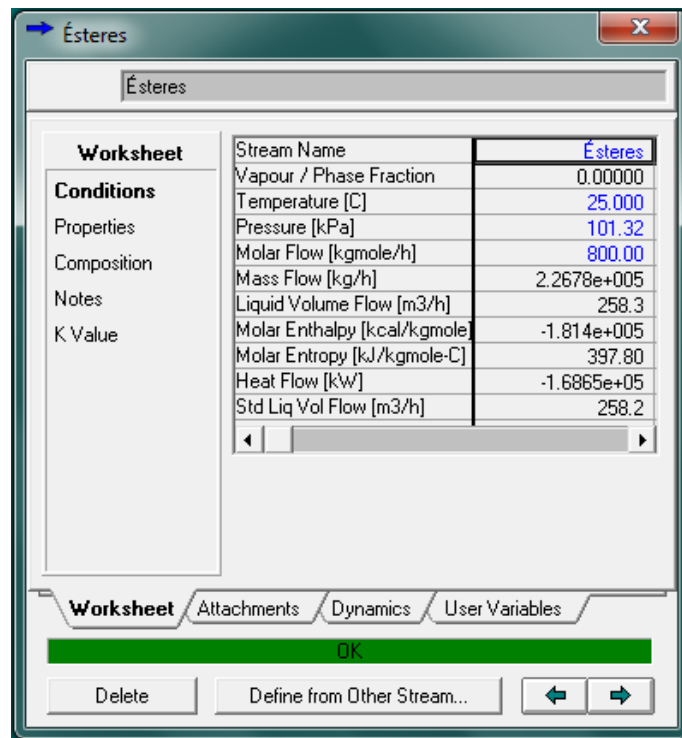


Figura 34 – Condições da corrente de misturas de ésteres metílicos.

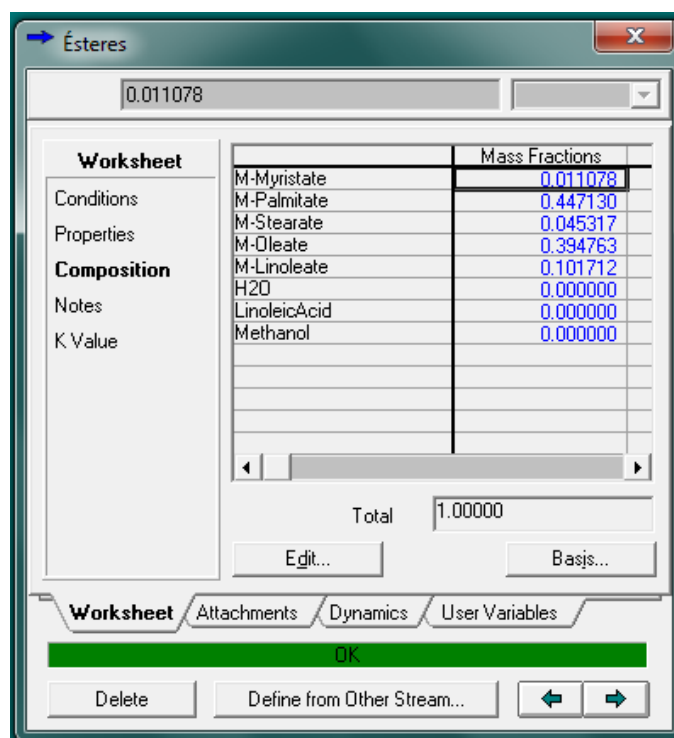


Figura 35 – Composição mássica normalizada da corrente de misturas de ésteres metílicos.



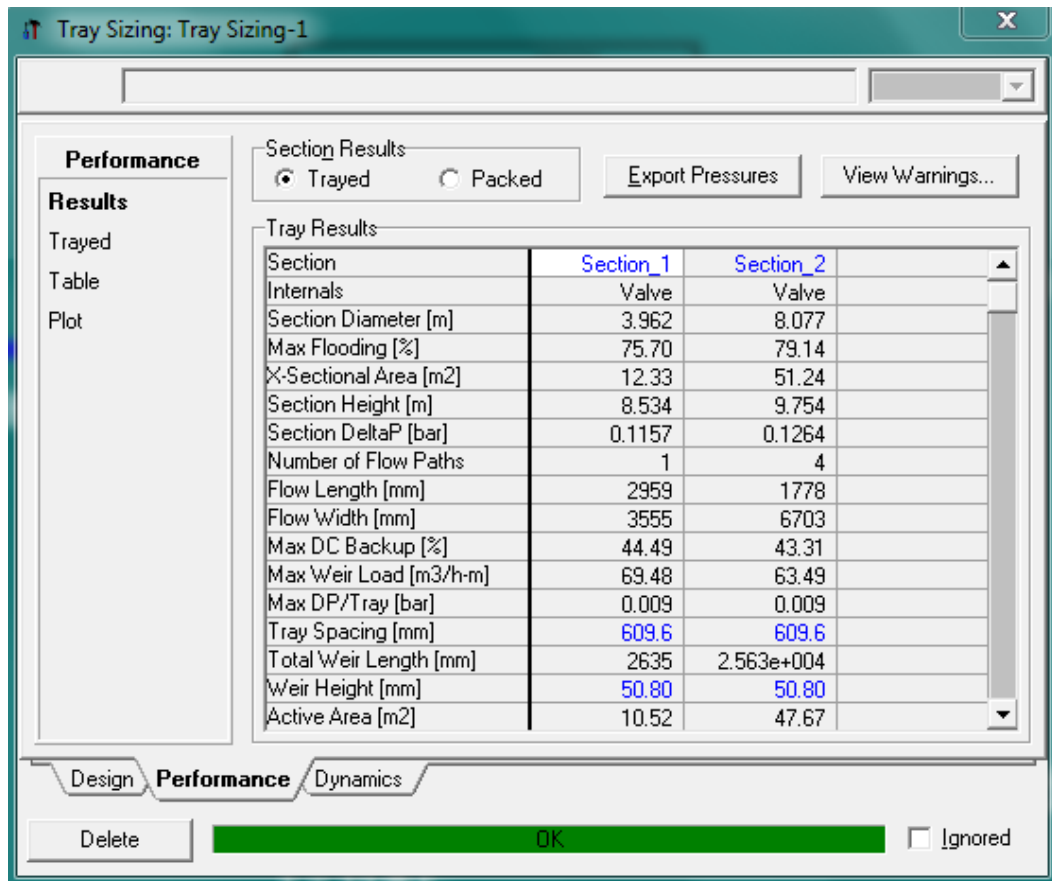


Figura 36 – Dimensões da coluna de destilação.

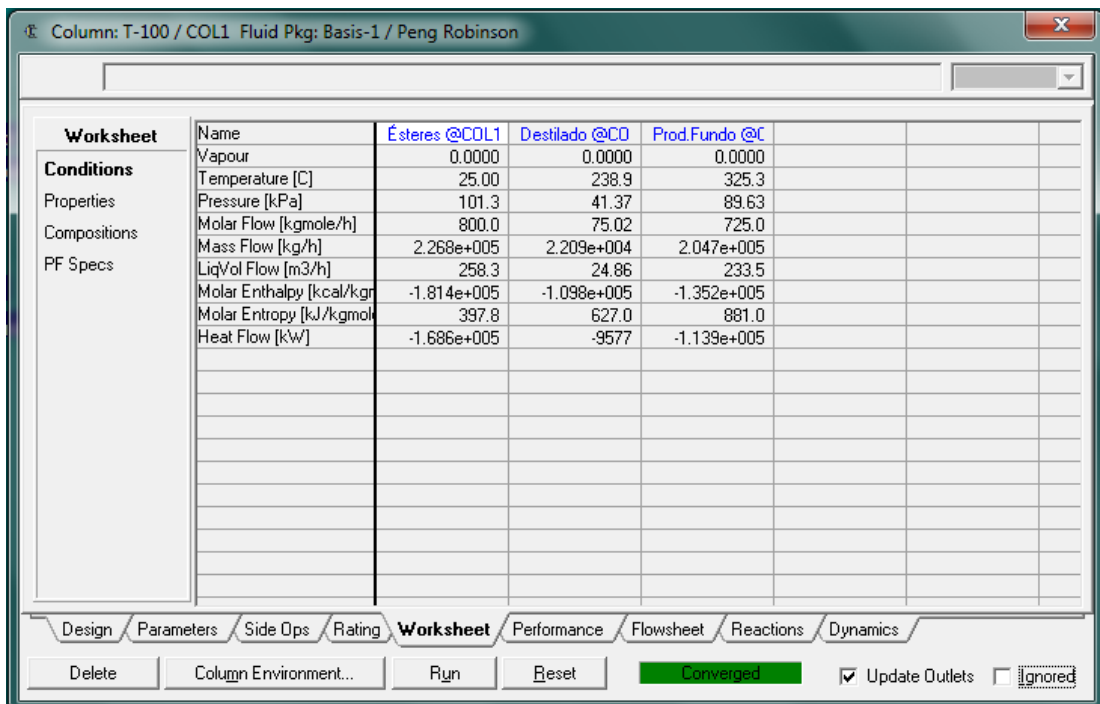


Figura 37 – Condições da carga, do destilado e do produto de fundo.

Column: T-100 / COL1 Fluid Pkg: Basis-1 / Peng Robinson

Worksheet		Ésteres	Destilado	Prod.Fundo
Conditions	M-Myristate	0.0130	0.0000	0.0143
	M-Palmitate	0.4687	0.0000	0.5172
Properties	M-Stearate	0.0430	0.0000	0.0475
	M-Oleate	0.3774	0.0000	0.4165
Compositions	M-Linoleate	0.0979	1.0000	0.0046
	H2O	0.0000	0.0000	0.0000
	LinoleicAcid	0.0000	0.0000	0.0000
	Methanol	0.0000	0.0000	0.0000
PF Specs				

Design Parameters Side Ops Rating **Worksheet** Performance Flowsheet Reactions Dynamics

Delete Column Environment... Run Reset **Converged**  Update Outlets  Ignored

Figura 38 – Composições da carga, do destilado e do produto de fundo.

Energy Stream: Qcond		Energy Stream: Qref	
Properties			
Stream Name	Qcond	Stream Name	Qref
Heat Flow [kW]	7.9178e+03	Heat Flow [kW]	5.3042e+04
Ref. Temperature [C]	<empty>	Ref. Temperature [C]	<empty>
Stream Unit Ops Dynamics Stripchart		Stream Unit Ops Dynamics Stripchart	
OK		OK	
Delete	← →	Delete	← →

Figura 39 – Taxas de troca de calor no condensador e no refeedor.

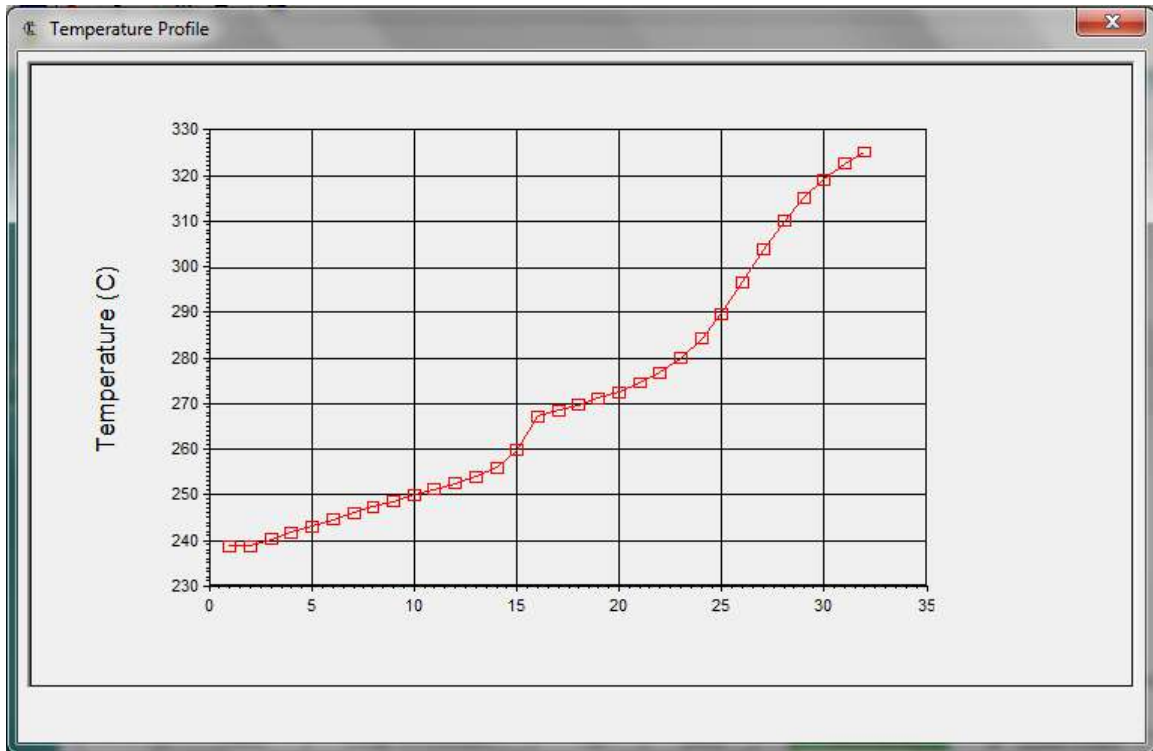


Figura 40 – Perfil de temperatura na coluna de destilação.

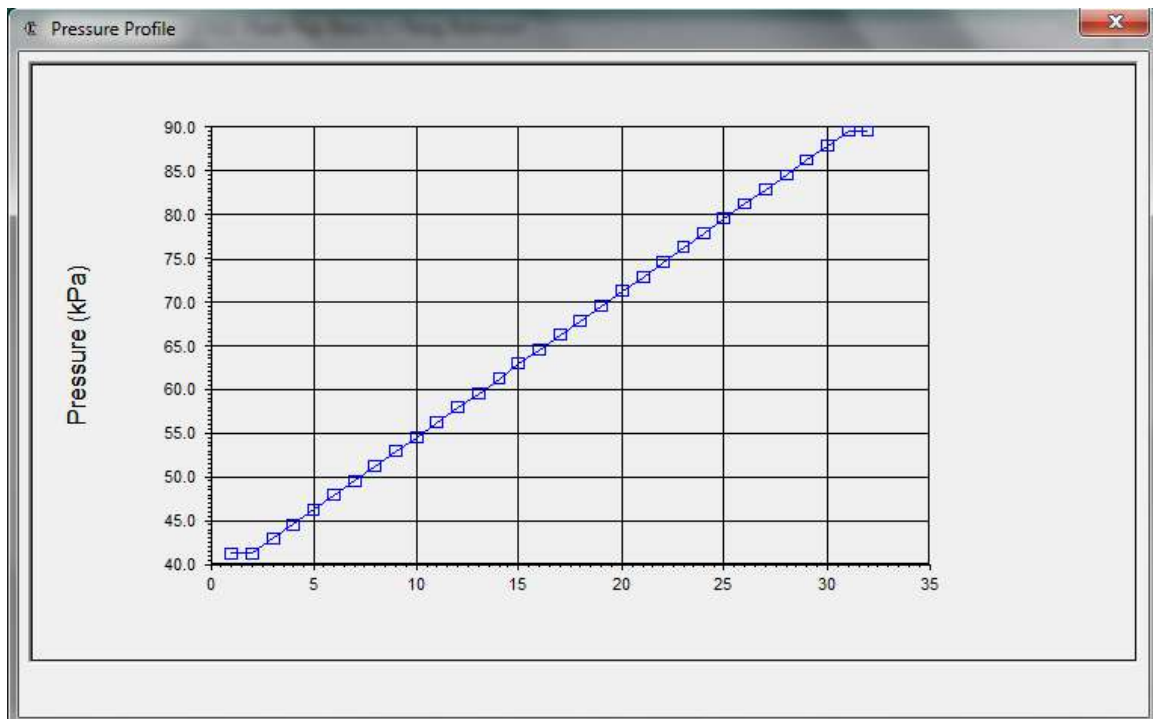


Figura 41 – Perfil de pressão na coluna de destilação.

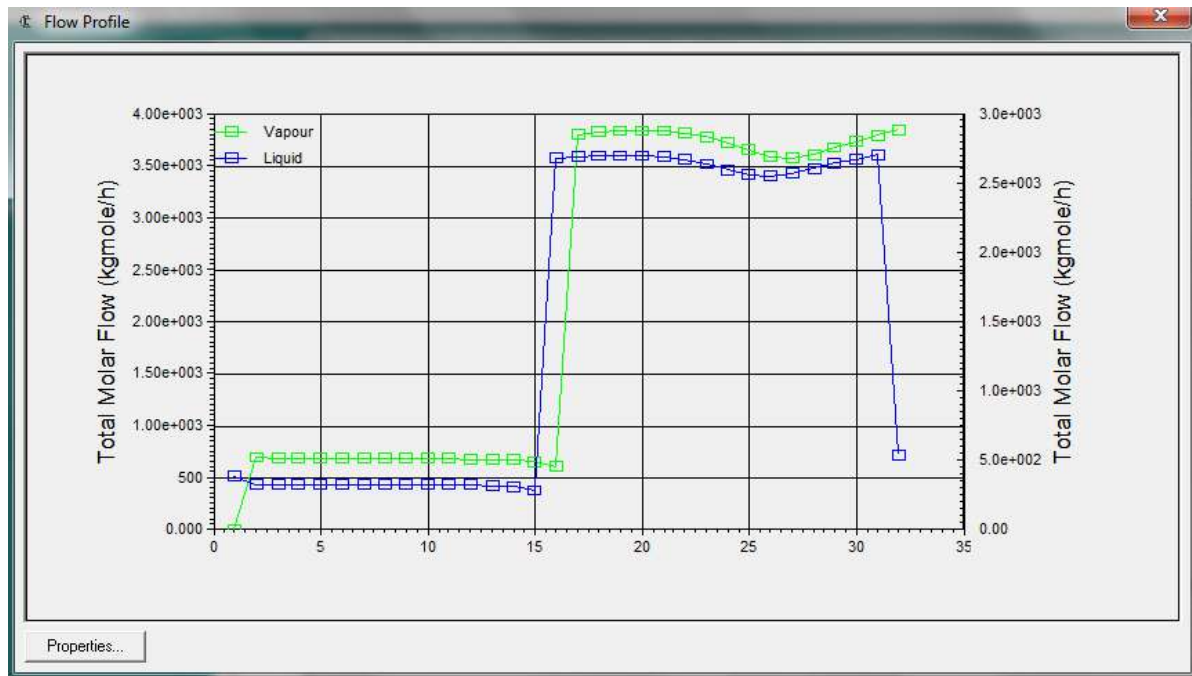


Figura 42 – Perfil de Fluxo na coluna de destilação.

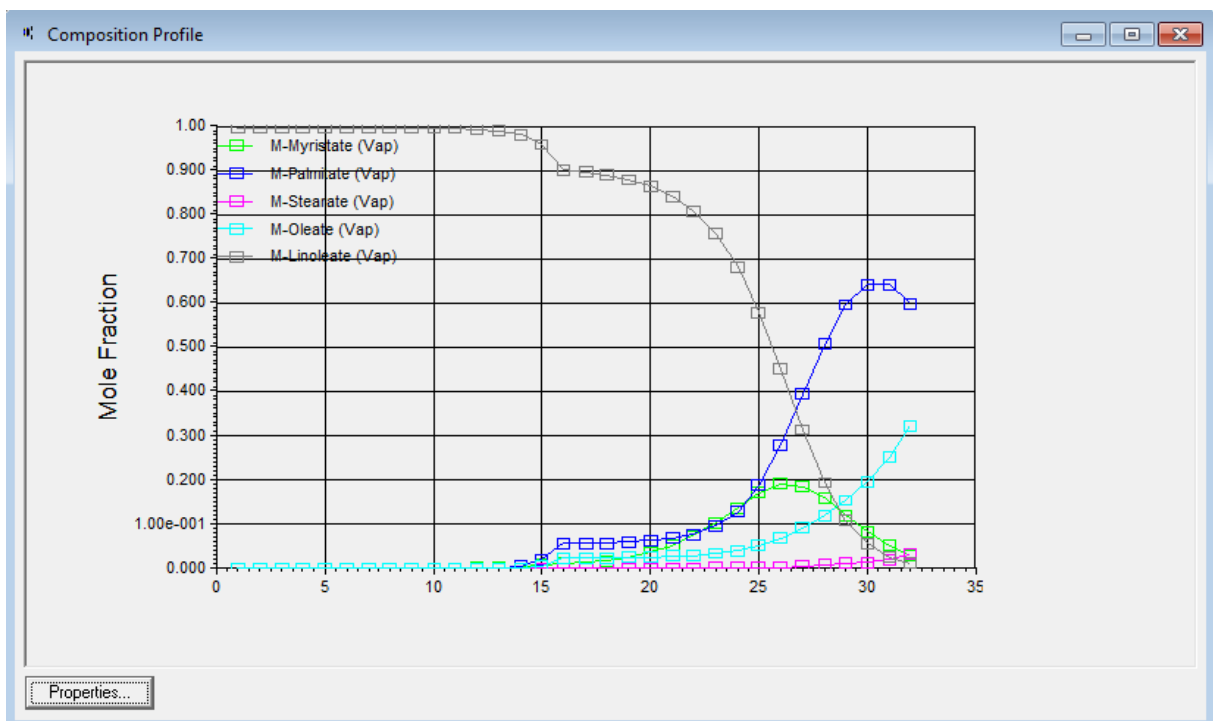


Figura 43 – Perfil de composição dos ésteres na fase Vapor ao longo da coluna de destilação.

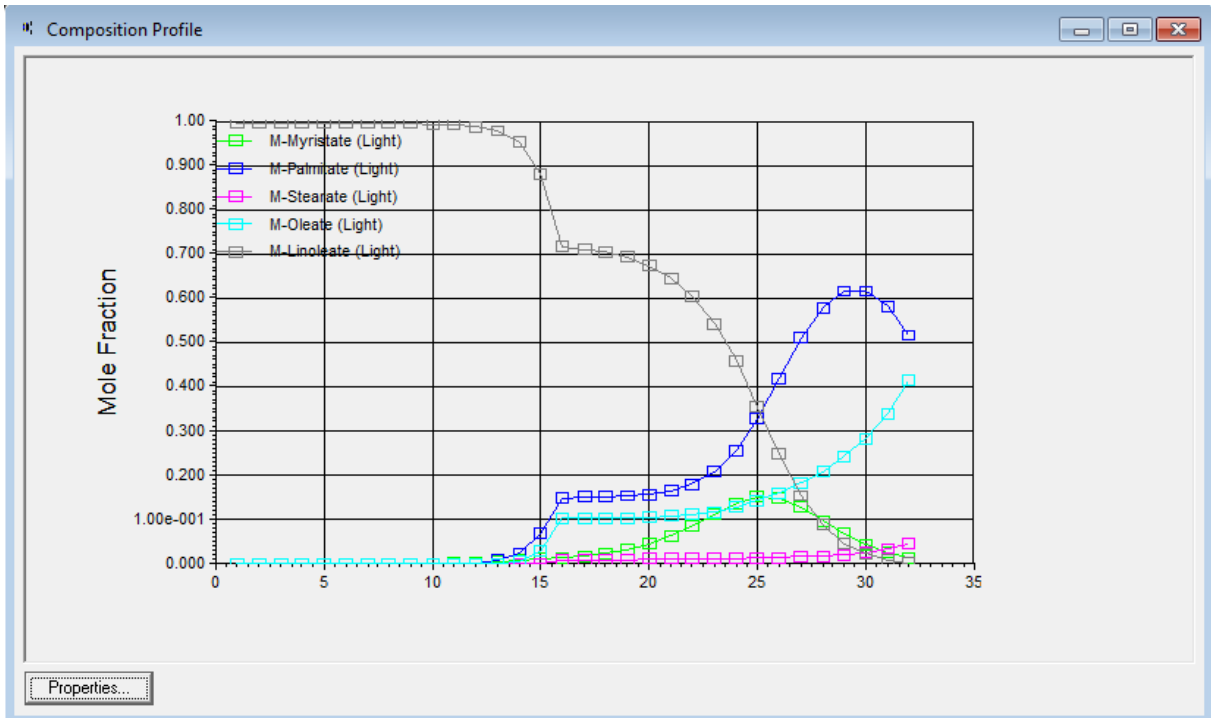


Figura 44 – Perfil de composição dos ésteres na fase Líquido ao longo da coluna de destilação.