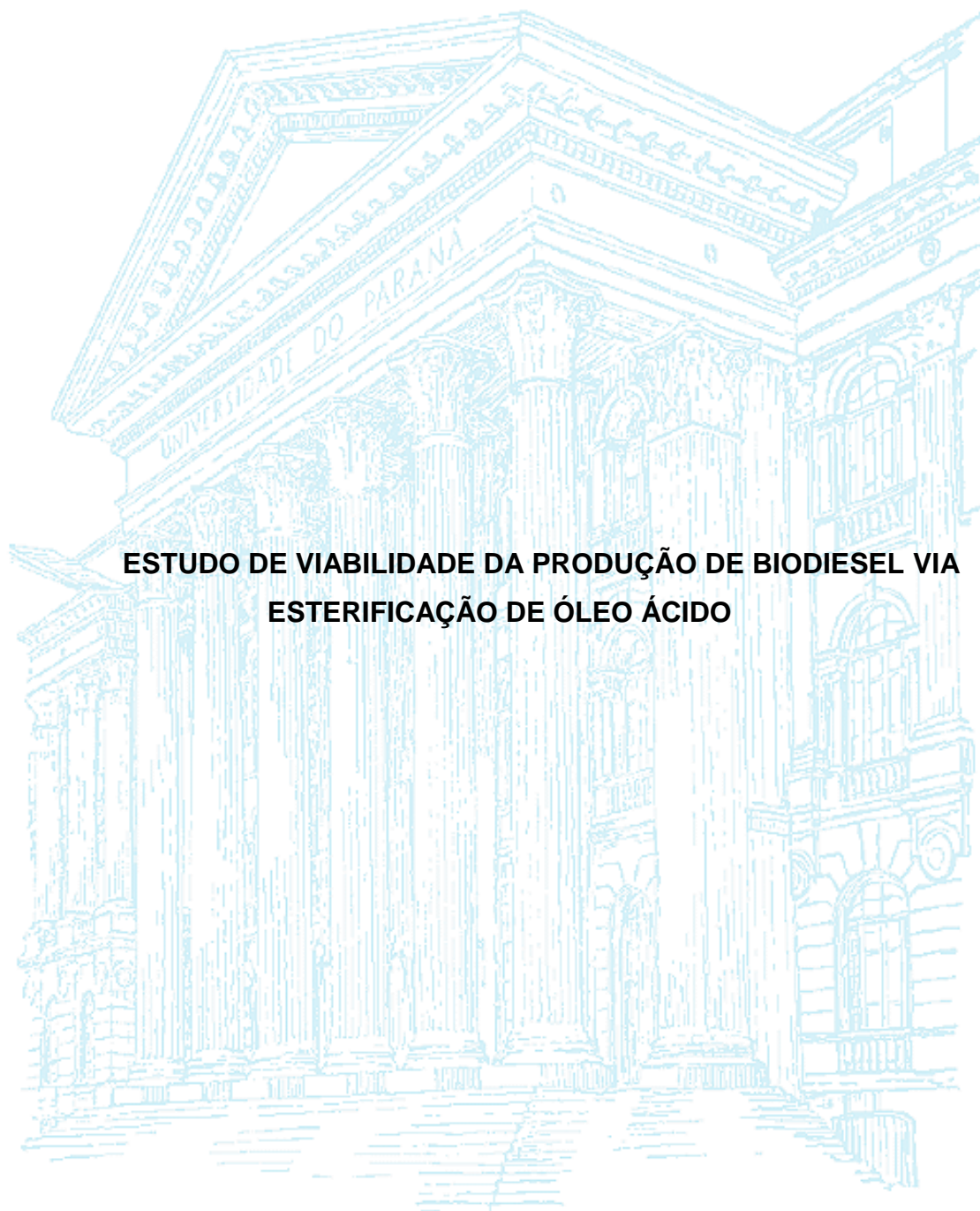


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PAULA CRISTINA MURAD



**ESTUDO DE VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA  
ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO ÁCIDO**

CURITIBA

2017

PAULA CRISTINA MURAD

**ESTUDO DE VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA  
ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO ÁCIDO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Jr.

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll

CURITIBA

2017

---

M972e

Murad, Paula Cristina

Estudo de viabilidade da produção de biodiesel via esterificação de óleo ácido / Paula Cristina Murad. – Curitiba, 2017.

90 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

Orientador: Luiz Fernando de Lima Luz Jr.

Coorientador: Fernando Augusto Pedersen Voll.

1. Química. 2. Biodiesel. 3. Óleo ácido. I. Universidade Federal do Paraná. II. Luz Jr, Luiz Fernando de Lima. III. Voll, Fernando Augusto Pedersen. IV. Título.

CDD: 540

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor TECNOLOGIA  
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA

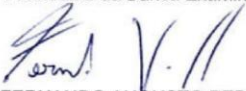
ATA Nº96


## ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

No dia vinte e nove de Março de dois mil e dezessete às 13:30 horas, na sala Auditório Inferior, Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico da UFPR, foram instalados os trabalhos de arguição da mestranda **PAULA CRISTINA MURAD** para a Defesa Pública de sua dissertação intitulada **Estudo de viabilidade da produção de biodiesel via esterificação de óleo ácido**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR (UFPR), FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL (UFPR), MARCOS LÚCIO CORAZZA (UFPR), HENRY FRANÇA MEIER (FURB). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e a mestranda deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela aprovação da aluna. A mestranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 29 de Março de 2017.

  
LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL  
Co-orientador - Avaliador Interno (UFPR)

  
MARCOS LÚCIO CORAZZA  
Avaliador Interno (UFPR)

  
HENRY FRANÇA MEIER  
Avaliador Externo (FURB)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por sempre ter me iluminado em todas as decisões e por ter permitido concluir mais esta missão.

Aos meus pais, João Luiz e Terezinha, que sempre acreditaram em mim e me apoiaram durante toda a vida.

Ao meu noivo Luiz, por estar ao meu lado, me compreender e incentivar.

Aos professores Luiz Fernando de Lima Luz Junior e Fernando Pedersen Voll, pela orientação, apoio e confiança no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores que passaram pela minha caminhada, em especial ao professor Marcos Lúcio Corazza, pela ajuda e sugestões.

À Universidade Federal do Paraná, pela infraestrutura e oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná e a todos os professores, pela oportunidade e suporte.

Ao Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA) pela infraestrutura oferecida para o desenvolvimento deste trabalho, assim como a toda equipe do LACTA, em especial à pós-doutoranda Fabiane Hamerski por toda a sua ajuda e paciência.

Ao CAPES pelo auxílio financeiro.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Do longo sono secreto na entranha  
escura da terra, o carbono acorda  
diamante.

(HELENA KOLODY, 1985.)

## RESUMO

O biodiesel é uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis amplamente utilizados no mundo inteiro, como o carvão, petróleo e gás natural, que além de estarem em relativa escassez, são os principais agentes poluidores ambientais. A produção de biodiesel pela rota etílica é ambientalmente vantajosa, já que o etanol pode ser obtido em fontes biorrenováveis e ainda, sendo o Brasil um dos maiores produtores mundiais de etanol, essa rota também é economicamente atrativa. Diversos processos industriais geram um óleo rico em ácidos graxos livres como resíduo, que necessita passar por processos de separação para retirar os ácidos graxos livres e torná-lo apto à reutilização, descarte ou venda. Porém ao utilizar este óleo ácido para a obtenção do biodiesel, seria possível fazer esta separação através da esterificação da parte ácida seguida da transesterificação da parte neutra restante. Este processo substitui outros de separação que seriam necessários e que são normalmente muito caros. Assim um resíduo industrial torna-se um produto com maior valor agregado. Para desenvolver o processo proposto, primeiramente foi realizado o estudo cinético da esterificação de três ácidos graxos diferentes (láurico, esteárico, oleico) com álcool etílico empregando ácido sulfúrico como catalisador. Também foi estudada a cinética da esterificação de uma mistura de ácido láurico com óleo de soja refinado (Bunge), simulando um óleo ácido. As proporções de 10 % e 40 % de ácido graxo para óleo de soja (m/m) foram analisadas. E por fim, foi realizado o estudo cinético da esterificação do etanol com um óleo residual composto por vários tipos de ácidos graxos, com diferentes tamanhos de cadeia e graus de saturação. Nesses estudos foram avaliados os efeitos dos parâmetros: temperatura (40 a 70 °C), razão molar álcool:ácido graxo (1:1 a 12:1) e quantidade de catalisador (0,33 a 0,66 % em relação a massa reacional total). Assim, foi observado que o comportamento das cinéticas de esterificação de diferentes ácidos graxos são semelhantes, obtendo uma conversão máxima de aproximadamente 90 % com qualquer ácido graxo estudado em temperaturas acima de 40 °C em até 6 horas de reação. O modelo cinético foi proposto e os parâmetros cinéticos foram estimados e implementados no simulador Aspen Plus para desenvolvimento e simulação do processo combinado de esterificação e transesterificação. O fluxograma proposto mostrou que este processo combinado tem potencial técnico e econômico para ser uma alternativa viável para a produção de biodiesel através de um óleo ácido. O modelo cinético foi ajustado com os dados cinéticos da esterificação do ácido láurico, e foi extrapolado com sucesso para prever o comportamento cinético de todos os ácidos graxos estudados, inclusive do óleo ácido residual.

**Palavras-chave:** biodiesel, óleo ácido, processo combinado.

## ABSTRACT

Biodiesel is a sustainable alternative to fossil fuels widely used worldwide, such as coal, oil and natural gas, which despite being in relative scarcity, are responsible for much of the environmental pollution. The production of biodiesel by ethanolysis is environmentally advantageous as ethanol can be obtained from biorenewable sources. And it is also an economically attractive route, since Brazil is one of its largest producers. Several industrial processes end up producing some waste, like oily streams with high levels of free fatty acids. This stream needs to pass through separation processes for removing the free fatty acids in order to make it suitable for reuse, disposal or sale. By using this acid oil for biodiesel production, it would be possible to avoid greater expenses in the separation process, through esterification of the acid part followed by transesterification of the remaining neutral part. Moreover, this waste acid oil may become a product with higher added value. In order to develop the proposed process was first carried out a kinetic study of the esterification of three different fatty acids with ethanol employing sulfuric acid as catalyst. It was also studied the esterification kinetics of a mixture of lauric acid with a refined soybean oil (Bunge-Brazil) to represent an acid oil. The proportion of 10 % and 40 % of fatty acid to soybean oil (w/w) were evaluated. Finally, experiments were performed with the esterification reaction of ethanol and an animal tallow residue composed of different types of fatty acids, which differ in the length of the chain and degree of saturation. These studies evaluated the effects of the following parameters: temperature (40 °C to 70 °C), molar ratio ethanol to free fatty acid (1:1 to 12:1) and quantity of catalyst (0.33 to 0.66 % related to the total reactional mass). It was observed that the kinetic behavior of different esterification of fatty acids is similar, obtaining maximum conversion around 90 % with any of the fatty acids studied at temperatures above 40 °C within 6 hours of reaction. The kinetic model was proposed and the kinetic parameters were estimated and these were implemented in the simulator Aspen Plus for the development and simulation of the combined process of esterification and transesterification. The flowsheet proposed showed that the combined process has technical and economical potential to be an alternative to biodiesel production using acid oil. The kinetic model was fitted with the kinetic data of the esterification of lauric acid and was successfully extrapolated to predict the kinetic behavior of all the fatty acids studied, including residual acid oil.

**Key-words:** biodiesel; acid oil; combined process.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MAPA COM A LOCALIZAÇÃO DAS PLANTAS AUTORIZADAS PARA A PRODUÇÃO NO BRASIL.....	23
FIGURA 2 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	24
FIGURA 3 - (A) REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO, (B) REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO ÉSTER FORMADO. ....	25
FIGURA 4 - ETAPAS REACIONAIS DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA. ....	26
FIGURA 5 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....	27
FIGURA 6 – DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO COMBINADO PROPOSTO. ....	36
FIGURA 7 - PREPARAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS.....	37
FIGURA 8 - PREPARAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS UTILIZANDO O ULTRASSOM.....	38
FIGURA 9 - ESQUEMA DEMONSTRATIVO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS E PARÂMETROS ANALISADOS. ....	39
FIGURA 10 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....	41
FIGURA 11 - GRÁFICO DO ENSAIO EM TRIPLICATA COM DESVIO PADRÃO EXPERIMENTAL.....	43
FIGURA 12 - INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR (ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO) NA CONVERSÃO, REAÇÃO A 50 °C, 6 HORAS E 0,33 % M/M DE CATALISADOR H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL. ....	44
FIGURA 13 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CONVERSÃO, REAÇÃO NA RAZÃO MOLAR 9:1(ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO), 6 HORAS E 0,33 % M/M DE CATALISADOR H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL. ....	45
FIGURA 14 - INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL E DA TEMPERATURA NA CONVERSÃO, REAÇÃO NA RAZÃO MOLAR 9:1 (ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO) E 6 HORAS. ....	46
FIGURA 15 - INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR (ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO) E QUANTIDADE DE ÁCIDO LÁURICO NA CONVERSÃO, REAÇÃO A 50 °C, 6 HORAS E 0,33 % M/M DE CATALISADOR H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL. ....	47

FIGURA 16 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA, REAÇÃO NA RAZÃO MOLAR 12:1 (ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO), 40 % M/M DE ÁCIDO LÁURICO, 6 HORAS E 0,33 % M/M DE CATALISADOR H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL.....	48
FIGURA 17 - INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÁCIDO GRAXO LIVRE NA CONVERSÃO, REAÇÃO NA RAZÃO MOLAR 9:1 (ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO), 6 HORAS E 0,33 % M/M DE CATALISADOR H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL. (A) 60 °C; (B) 70 °C.....	49
FIGURA 18 – INFLUÊNCIA DO ULTRASSOM NA CONVERSÃO, REAÇÃO NA TEMPERATURA DE 50 °C, RAZÃO MOLAR 9:1 (ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO), 6 HORAS E 0,33 % M/M DE CATALISADOR H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL.....	50
FIGURA 19 - CONVERSÕES EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHAS) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO CATALISADA COM ÁCIDO SULFÚRICO NUMA RELAÇÃO MOLAR ETANOL: ÁCIDO LÁURICO DE 9:1 E 0,33 % M/M DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL PARA DIFERENTES TEMPERATURAS.....	51
FIGURA 20 – CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHAS) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO CATALISADA COM ÁCIDO SULFÚRICO A 50°C COM UMA RAZÃO MOLAR ETANOL: ÁCIDO LÁURICO DE 9:1 PARA DIFERENTES QUANTIDADES DE CATALISADOR H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	52
FIGURA 21 – CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHAS) A PARTIR DE ESTERIFICAÇÃO COM ÁCIDO LÁURICO CATALISADA COM ÁCIDO SULFÚRICO A 50 ° C COM 0,33 % M/M DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL PARA DIFERENTES RAZÕES MOLARES DE ETANOL / ÁCIDO LÁURICO.....	52
FIGURA 22 - CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHAS) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO CATALISADA COM ÁCIDO SULFÚRICO A 70°C COM 0,66 % M/M DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL E UMA RAZÃO MOLAR ETANOL / ÁCIDO LÁURICO DE 9: 1. ....	54
FIGURA 23 – CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHAS) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO LÁURICO NUMA MISTURA DE 60 % M/M DE ÓLEO DE SOJA E 40 % M/M DE ÁCIDO LÁURICO, CATALISADO	

COM 0,33 % M/M DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL PARA DIFERENTES TEMPERATURAS E RAZÕES MOLARES DE ETANOL / ÁCIDO LÁURICO. ....	55
FIGURA 24 – CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E PREVISTA (LINHAS), (COM AS INCERTEZAS DE PREVISÃO DE 95 %) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO ESTEÁRICO CATALISADA COM 0,33 % M/M DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL E UMA RELAÇÃO MOLAR ETANOL / ÁCIDO ESTEÁRICO DE 9:1. (A) 60 °C; (B) 70 °C. ....	56
FIGURA 25 - CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E PREVISTA (LINHAS) (COM AS INCERTEZAS DE PREVISÃO DE 95 %) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO CATALISADA COM 0,33 % M/M DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL E UMA RELAÇÃO MOLAR ETANOL / ÁCIDO OLEICO DE 9:1. (A) 60 °C; (B) 70 °C. ....	57
FIGURA 26 - CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E PREVISTA (LINHAS) (COM AS INCERTEZAS DE PREVISÃO DE 95 %) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DE UMA MISTURA DE ÁCIDOS GRAXOS DESTILADOS CATALISADA COM 0,33 % M/M DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL E UMA RELAÇÃO MOLAR ETANOL / ÁCIDO GRAXO DE 9:1. (A) 60 °C; (B) 70 °C. ....	59
FIGURA 27 - FLUXOGRAMA DE PROCESSO DA ALTERNATIVA PROPOSTA PARA A REMOÇÃO DE AGL DE CORRENTES OLEOSAS. ....	60
FIGURA 28 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO – CASO BASE – PRODUÇÃO DE 1000 KG/H DE BIODIESEL. ....	66
FIGURA 29 - PERFIL DE COMPOSIÇÃO MOLARES DA FASE LÍQUIDA NA COLUNA D-01. ....	70
FIGURA 30 - PERFIL DE TEMPERATURA AO LONGO DOS ESTÁGIOS NA COLUNA D-01. ....	70
FIGURA 31 - VARIAÇÃO DOS CUSTOS DO PROCESSO EM FUNÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. ....	81
FIGURA 32 - VARIAÇÃO DOS CUSTOS DO PROCESSO EM FUNÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. ....	82
FIGURA 33 - VARIAÇÃO DOS CUSTOS DO PROCESSO EM FUNÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. ....	82

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NO ÓLEO DE SOJA.....	30
TABELA 2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL E DO ÓLEO DE SOJA.....	30
TABELA 3 - PROPRIEDADES DO METANOL E ETANOL.....	31
TABELA 4 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DE METANOL E ETANOL NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	32
TABELA 5 – PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO ESTIMADOS COM SUAS RESPECTIVAS INCERTEZAS EXPANDIDAS DE 95 %. .....	51
TABELA 6 - RESULTADOS PARA A VARIAÇÃO DO TEMPO DE RESIDENCIA DO REATOR PARA O CASO BASE. ....	67
TABELA 7 - PARÂMETROS E VARIÁVEIS UTILIZADAS NA SIMULAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA – D-01 – CASO BASE. ....	68
TABELA 8 - COMPOSIÇÃO MOLAR NOS ESTÁGIO DA COLUNA D-01 – CASO BASE.....	71
TABELA 9 - CONSUMOS MOLARES DE REAGENTES E A GERAÇÃO DE PRODUTOS NOS DIFERENTES ESTÁGIOS DA COLUNA D-01 – CASO BASE. ..	71
TABELA 10 – RESULTADOS DE SIMULAÇÕES VARIANDO A RAZÃO DE REFLUXO. ....	73
TABELA 11 - RESULTADOS DE SIMULAÇÕES VARIANDO A RAZÃO MOLAR D:F. ....	73
TABELA 12 - PARÂMETROS E VARIÁVEIS UTILIZADAS NA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA. ....	74
TABELA 13 - MELHORES RESULTADOS PARA O CASO 1.....	77
TABELA 14 - MELHORES RESULTADOS PARA O CASO 2.....	77
TABELA 15 - MELHORES RESULTADOS PARA O CASO 3.....	78
TABELA 16 - MELHORES RESULTADOS PARA O CASO 4.....	79
TABELA 17 - RESULTADOS DE CUSTOS DE CAPITAL E CUSTOS OPERACIONAIS.....	83
TABELA 18 - RESULTADOS DE CUSTOS DE CAPITAL E CUSTOS OPERACIONAIS COM CORRIDAS DESTACADAS.....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	- Ácidos Graxos Livres
AIE	- Agência Internacional de Energia
ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	- The American Oil Chemists' Society
CNNPA	- Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
LACTA	- Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada
NREL	- Laboratório Nacional de Energia Renovável
PROÁLCOOL	- Programa Nacional do Alcool
PRO-BIODIESEL	- Programa Brasileiro de Biodiesel
PROÓLEO	- Plano de Produção de Óleos Vegetais para fins Energéticos
UFPR	- Universidade Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta H$  – variação de entalpia

$N$  - normalidade

$m$  - massa

$V$  - volume

$MM$  – massa molar

$FFA$  – porcentagem de ácido graxo livre

$X$  - conversão

$\nu$  – número de mols

$N_i$  – número de mols do componente  $i$

$r_i$  – taxa de reação em relação ao componente  $i$

$NC$  – número de componentes

$V_{m_i}$  – volume molar do componente  $i$

$k$  – fator pré-exponencial

$a$  – fator pré-exponencial

$E$  – energia de ativação

$R$  – constante dos gases ideais

$T$  - temperatura

$A$  - constante

$\Sigma$  - somatório de números

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1	JUSTIFICATIVA.....	18
1.2	OBJETIVOS .....	19
1.2.1	Objetivo Geral.....	19
1.2.2	Objetivos Específicos .....	19
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
2.1	BIODIESEL.....	20
2.2	PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL .....	21
2.3	ROTAS DE PRODUÇÃO.....	23
2.3.1	Transesterificação homogênea .....	23
2.3.2	Esterificação homogênea .....	27
2.4	MATÉRIAS PRIMAS.....	28
2.4.1	Óleos e gorduras .....	28
2.4.2	Álcool.....	31
2.5	PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES LISTADAS NA LITERATURA .....	33
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
3.1	PROCESSO COMBINADO .....	36
3.2	ESTUDO CINÉTICO.....	37
3.3	MODELAGEM CINÉTICA.....	41
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
4.1	ESTUDO CINÉTICO.....	43
4.1.1	Influência da razão molar na esterificação do ácido láurico .....	43
4.1.2	Influência da temperatura na esterificação do ácido láurico .....	44
4.1.3	Influência da quantidade de catalisador e temperatura na esterificação do ácido láurico .....	45
4.1.4	Influência da razão molar e quantidade de ácido láurico na esterificação do óleo ácido.....	46
4.1.5	Influência da temperatura na esterificação do óleo ácido.....	47
4.1.6	Influência do tipo de ácido graxo livre.....	48
4.1.7	Influência do ultrassom.....	50
4.1.8	Hidrólise.....	50
4.2	MODELAGEM CINÉTICA.....	51

4.2.1	Esterificação do ácido láurico .....	51
4.2.2	Esterificação do óleo ácido .....	54
4.2.3	Esterificação do ácido esteárico e oleico .....	55
4.2.4	Esterificação de uma mistura de ácidos graxos destilados .....	58
4.3	<b>SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE OLÉO ACIDO .....</b>	<b>60</b>
4.3.1	Processo proposto.....	60
4.3.2	Descrição do processo de tratamento .....	61
4.3.3	Caso base .....	61
4.3.4	Análise de sensibilidade paramétrica .....	74
4.3.5	Análise de custos de capital e de custos operacionais.....	80
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>84</b>
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>86</b>
	<b>ANEXO A – FLUXOGRAMA DO PROCESSO COM BALANÇO DE MASSA.....</b>	<b>90</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis amplamente utilizados em todo o mundo, como carvão, petróleo e gás natural, que, além de estarem em relativa escassez, são responsáveis por grande parte da poluição ambiental. A produção de biodiesel por etanolise é ambientalmente vantajosa, já que o etanol pode ser obtido a partir de fontes biorrenováveis. E também é uma rota economicamente atraente, já que o Brasil é um dos seus maiores produtores.

O custo elevado do biodiesel é uma barreira principal a sua comercialização, comparada ao óleo diesel baseado no petróleo. O custo elevado do biodiesel é devido a sua produção que usa principalmente o óleo virgem caro de alta qualidade com um baixo índice de ácidos graxos livres. Portanto, uma maneira de reduzir o custo do biodiesel é usar óleos residuais que podem ser alimentícios ou até industriais.

Vários processos industriais acabam produzindo alguns resíduos de correntes oleosas com altos níveis de ácidos graxos livres. Este fluxo precisa passar por processos de separação para torná-lo adequado para reutilização, eliminação ou venda. Utilizando este óleo ácido para produção de biodiesel, seria possível tratá-la sem a necessidade de vários processos de separação, que são normalmente muito caros. Assim, este óleo ácido residual pode tornar-se um produto com maior valor agregado.

A esterificação de ácidos graxos livres pode ser uma complementação adequada à transesterificação em duas abordagens diferentes. A primeira consiste em esterificar os ácidos graxos livres presentes em um óleo ácido em vez de submetê-lo ao processo de refino. Este procedimento tornaria o óleo apropriado para uma transesterificação subsequente devido à conversão prévia de ácidos graxos livres em ésteres alquílicos. A segunda abordagem consiste em esterificar os ácidos graxos livres da mistura obtidos na fase de refinação.

No presente estudo, foi proposto um processo combinado de esterificação e transesterificação para produzir biodiesel a partir de um óleo ácido, composto por diversos ácidos graxos.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A energia mundial tem sido produzida, principalmente, a partir de combustíveis fósseis, porém o esgotamento dessa fonte pode acontecer futuramente. Além disso, a preocupação com os impactos ambientais tem gerado restrições para as emissões atmosféricas provenientes da combustão. Sendo assim, o desenvolvimento de fontes alternativas para a produção de energia tem sido amplamente discutido e o biodiesel, em detrimento ao diesel, tem sido uma alternativa estudada e implementada nos últimos anos.

O biodiesel tem atraído especial atenção de setores da indústria, pequenos agricultores, cooperativas, e o público em geral por ser uma alternativa para os combustíveis fósseis devido com vantagens ambientais e principalmente por ser uma alternativa renovável. E ainda, apresenta algumas vantagens em relação ao óleo diesel em termos de desempenho do motor, lubrificação e benefícios ambientais. O biodiesel surge como alternativa por ser de origem renovável, sustentável, biodegradável e emitir menor quantidade de gases que afetam o efeito estufa (ATADASHI *et al.*, 2012). As formas mais comuns de obtenção destes ésteres na indústria são através da transesterificação de óleos e gorduras ou da esterificação de ácidos graxos.

Sendo o biodiesel um combustível de origem vegetal, tem a vantagem de ser renovável e possuir um nível de biodegradabilidade maior que o diesel; o biodiesel apresenta, ainda, vantagens ambientais, pois permite reaproveitar resíduos energéticos, com economia dos recursos naturais não renováveis e que, geralmente, são dispostos em ambientes, de forma inadequada, destacando-se os esgotos, rios, lixões, dentre outros. A possibilidade de ocorrência de chuvas ácidas ocasionadas pela combustão do biodiesel é reduzida uma vez que este combustível possui teor de enxofre 400 vezes menor que o encontrado no diesel oriundo do petróleo, contribuindo menos com o efeito estufa, além de não produzir resíduos poluentes no processamento do biodiesel.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

A dissertação tem por objetivo principal estudar a produção de biodiesel através de um óleo ácido por um processo combinado de esterificação e transesterificação; analisar a viabilidade técnica e econômica do processo combinado proposto, de modo que esta tecnologia possa ser empregada pela indústria nacional de biocombustíveis.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) Estudo cinético da esterificação de diferentes ácidos graxos puros;
- b) Estudo cinético da esterificação de um óleo ácido (mistura de ácidos graxos);
- c) Estudo cinético da esterificação do ácido graxo na presença de óleo de soja;
- d) Desenvolver um processo combinado, propondo um fluxograma de processo;
- e) Modelagem, simulação e análise econômica do processo combinado através da implementação dos dados cinéticos obtidos experimentalmente no simulador Aspen Plus;

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIODIESEL

A produção de Biodiesel surgiu principalmente como uma tentativa de manter a segurança no fornecimento de combustível, porém recentemente, mais atenção tem sido centrada no uso de combustíveis renováveis, a fim de minimizar a taxa global de emissão dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) proveniente da queima de combustíveis fósseis de caráter não renováveis (ATADASHI *et al.*, 2011).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP), biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, derivado de biomassa renovável. O biodiesel é constituído por ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos, um combustível com propriedades físico-químicas próximas ao diesel (óleo derivado do petróleo e composto por longas cadeias de hidrocarbonetos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>) podendo então ser utilizado em motores à combustão interna com ignição por compressão tanto na forma pura quanto em misturas de diferentes proporções com o óleo diesel. O processo convencional de produção de biodiesel é dado pela reação entre uma matéria-graxa e álcool na presença de um catalisador alcalino. Desta forma a transesterificação dos óleos vegetais transformam os em ésteres alquílicos que apresentam propriedades como número de cetanos, viscosidade, dentre outras, semelhantes ao óleo diesel mineral (SANTANA, 2008; LIM *et al.*, 2009).

A justificativa para a utilização do biodiesel reside no fato de que ele pode ser utilizado em qualquer motor diesel sem exigir grandes ajustes além de proporcionar baixo impacto no desempenho do mesmo. A redução da emissão de poluentes que levam a um menor impacto sobre o aquecimento global também é um fator relevante (ARAÚJO *et al.*, 2010). O biodiesel, ésteres de ácidos graxos, não apresenta nitrogênio em sua estrutura, logo este biocombustível não contribui para a formação do “smog” fotoquímico, fenômeno caracterizado pela formação de substâncias tóxicas e irritantes como, ozônio e o nitrato de peroxiacetileno. O biodiesel também não apresenta enxofre em sua estrutura, logo não contribui com o fenômeno de acidificação das precipitações (WUST, 2004).

O biodiesel, em comparação com o diesel mineral, apresenta baixa emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e material particulado. Além disso, o dióxido de

carbono emitido pode ser reciclado através da fotossíntese realizada durante o crescimento da matéria-prima de origem vegetal.

Segundo a Agência Internacional de Energia (AIE), a produção global de biodiesel cresceu 295 % entre os anos 2000 e 2005 e a uma tendência mundial de substituir os combustíveis fósseis por biocombustíveis. A AIE estima que em 2030, a participação de biocombustíveis nos transportes rodoviários será de aproximadamente 7 % (no ano de 2004 este valor foi de apenas 1 %). O Plano de Agroenergia Brasileiro 2006-2011, elaborado pelo Ministério da Agricultura e Pecuária, considera que o Brasil possui uma série de vantagens que vai impulsionar o país para uma posição de liderança no mercado global de bioenergia: a disponibilidade de terras agrícolas, o clima tropical, a biodiversidade e os recursos de água e a indústria agrícola estabelecida (GARCEZ *et al.*, 2009).

A especificação brasileira para biodiesel é similar a europeia e americana, porém apresenta certa flexibilização para atender às características das diversas matérias-primas nacionais. Enquanto a especificação europeia determina expressamente o uso de metanol para a produção de biodiesel, a especificação brasileira e americana, não restringe o uso do etanol. O ponto fundamental é que a mistura de biodiesel ao diesel fóssil deve atender a especificação do diesel, principalmente com relação às exigências do sistema de injeção, de filtragem e de exaustão.

## 2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL

O plano de produção de óleos vegetais para fins energéticos (PROÓLEO), criado em 1975, foi o primeiro incentivo ao desenvolvimento de tecnologias para a produção de biodiesel no Brasil. Contudo o PROÓLEO não chegou a ser implementado de fato, sendo substituído pelo Programa Nacional do álcool, o PROÁLCOOL. Durante este programa houve o desequilíbrio no perfil de refino de petróleo, ocasionado pela substituição parcial da gasolina pelo álcool, o que provocou a necessidade de importação de cerca de 20 % do diesel consumido e exportar uma parte da gasolina produzida (CASTELLANELLI, 2008).

Segundo Castellaneli (2008) com a tentativa de fortalecer a agricultura familiar e promover a inclusão social, a portaria nº 720 de 2002, instituiu o Programa Brasileiro de Biodiesel (Pro-biodiesel). O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi criado durante o mandato do Presidente Luiz Inácio Lula da Silva e oficializado em 6 de dezembro de 2004, através do decreto presidencial Nº 5.297 (GARCEZ *et al.*, 2009). Uma

das primeiras ações resultantes do PNPB foi o estabelecimento da mistura de biodiesel ao diesel, com percentuais mínimos, (correspondendo a 2 % (v/v) em 2008, passando a 5 % em 2013) através da Lei 11.097/2005, ação que garantiu a inclusão do biodiesel na matriz energética brasileira.

Segundo Rathmann *et al.* (2012) a melhora na balança comercial do país é outra justificativa para a implementação do PNPB. Em 2009, cerca de US\$ 1,67 bilhões dólares foi gasto para importar o total de 3,51 bilhões de litros de diesel mineral (equivalente a 7,9 % do diesel consumido no Brasil). Com a adição obrigatória de biodiesel ao diesel, no período de 2008-2009, houve uma queda de 39,7 % das importações do diesel.

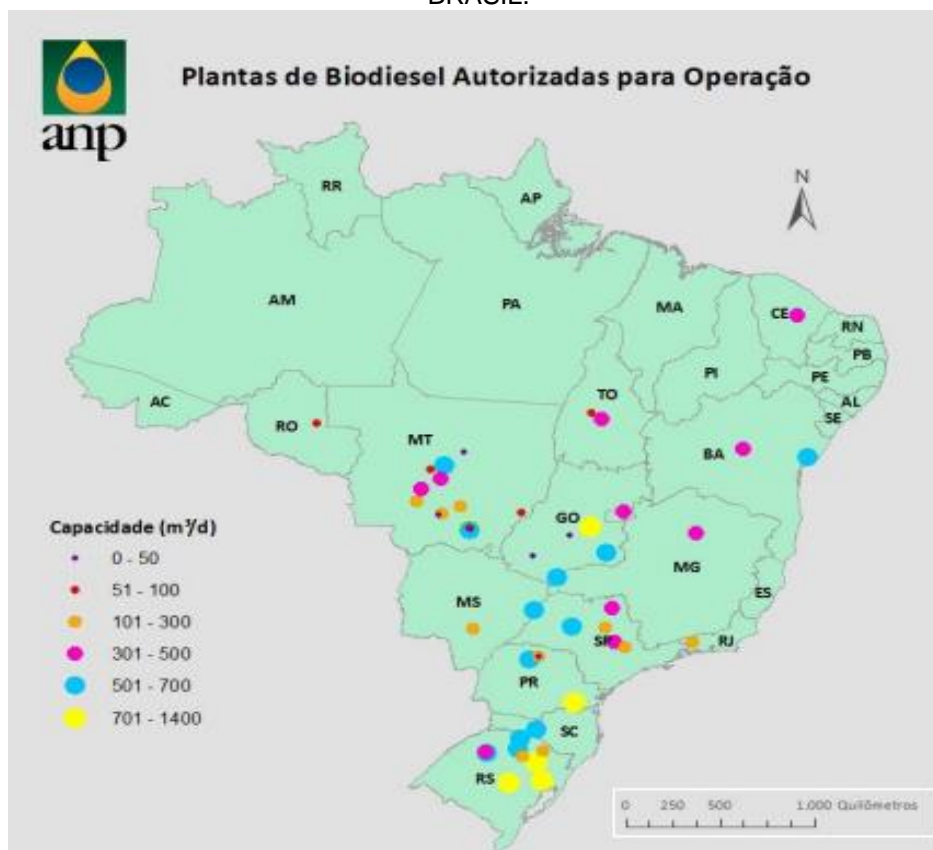
Em novembro de 2011, havia 59 plantas autorizadas para a produção de biodiesel, correspondendo a capacidade de produção licenciada de 6,2 milhões de m<sup>3</sup>/ano (500.000 m<sup>3</sup>/mês). Sabe-se que destas plantas autorizadas 79 % detêm o Selo Combustível Social. A FIGURA 1 apresenta a distribuição das plantas no Brasil. A região Centro-Oeste tem o maior número de plantas e a maior capacidade instalada. As regiões Sul e Sudeste são as outras maiores regiões, respectivamente. Embora as regiões Norte e Nordeste apresentem menor número de plantas e capacidade instalada, estas regiões recebem atenção especial do PNPB que promove inclusão social e diversificação de matéria-prima para a produção de biodiesel (PADULA *et al.*, 2012).

Segundo Sarmento (2010), 70 % das usinas de biodiesel no Brasil produzem até 70 milhões de litros/ano e 17 % produzem entre 70 e 135 milhões de litros/ano. Desta forma, a maioria das indústrias de biodiesel no Brasil é considerada de pequeno e médio porte. Enquanto 9 % do total, 6 usinas, produzem mais que 200 milhões de litros/ano. Em 2010, a indústria de biodiesel no Brasil apresentava 64 plantas, com as regiões sudeste e centro-oeste totalizando quase 70 % do total. Segundo Rathmann *et al.* (2012), mais de 95 % das refinarias brasileiras utilizam a reação de transesterificação para produzir biodiesel, com a grande maioria, 82 % das usinas utilizam a rota metílica.

De acordo com Leoneti (2012) no Brasil há 67 usinas atuais de produção de biodiesel instaladas no Brasil com capacidade de produção global de aproximadamente 16.500 m<sup>3</sup>/d onde as principais matérias-primas utilizadas são o óleo de soja (75 %) e sebo bovino (21 %). A maioria das unidades do Brasil, 42 das 67 totais, foram projetadas para produzir biodiesel via rota metílica embora as demais 25 unidades sejam projetadas para produzir ésteres metílicos e etílicos, estas unidades vêm trabalhando com a rota metílica

porque o uso do metanol para produção de biodiesel apresenta algumas vantagens como menor custo e a utilização de menor razão álcool/óleo no processo via rota metílica.

FIGURA 1 - MAPA COM A LOCALIZAÇÃO DAS PLANTAS AUTORIZADAS PARA A PRODUÇÃO NO BRASIL.



FONTE: ANP (2017).

## 2.3 ROTAS DE PRODUÇÃO

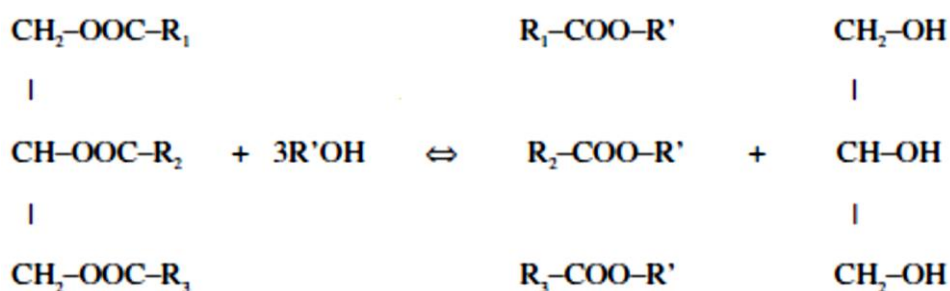
Catalisadores são utilizados nos processos comerciais de biodiesel para aumentar a velocidade de reação podendo ser homogêneos, formando uma única fase no meio reacional, ou heterogêneos, não sendo miscíveis com os reagentes. Além disso, os catalisadores podem ser diferenciados em ácidos e alcalinos (ATADASHI *et al.*, 2013). Ainda podem ser utilizadas as catálises enzimática e supercrítica, neste trabalho as rotas de produção estudadas são a transesterificação e esterificação homogêneas.

### 2.3.1 Transesterificação homogênea

Segundo West *et al.* (2008) a transesterificação é uma reação reversível de um material composto principalmente de triglicerídeos (óleos ou gorduras), o qual reage com

um álcool para formar alquil ésteres de ácidos graxos e glicerol. A reação requer estequiometricamente uma razão molar 3:1 (álcool/óleo), porém geralmente se adiciona o álcool em excesso para favorecer a formação dos produtos. A FIGURA 2 representa a reação de transesterificação.

FIGURA 2 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.



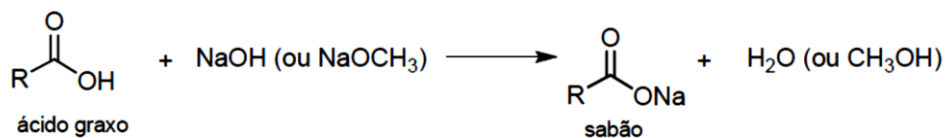
FONTE: WEST *ET AL.* (2008).

O alto índice de acidez nos óleos ou gorduras pode favorecer a reação de saponificação que compete com a transesterificação do óleo levando ao menor rendimento de biodiesel obtido no final do processo. A presença de água na transesterificação alcalina pode proporcionar a formação de emulsões que dificultam a purificação do biodiesel (PISARELLO *et al.*, 2010), pode ainda favorecer a reação de saponificação (KIWJAROUN *et al.*, 2009) e reduzir a eficácia de catalisadores alcalinos (ATADASHI *et al.*, 2008). Os ácidos graxos livres reagem com o catalisador alcalino produzindo sabão e água (KIWJAROUN *et al.*, 2009).

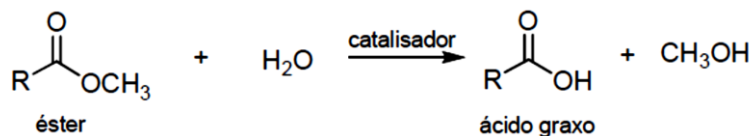
A mistura de sabões, biodiesel e outras matérias não reagidas pode formar emulsões e dificultar a purificação do biodiesel Moraes (2010) ressalta a problemática da água no processo de transesterificação alcalina, citando que a água pode hidrolisar o éster formado na presença de catalisador básico originando ácidos graxos livres e álcool. Os ácidos graxos livres, por sua vez, são propícios a reação de saponificação. A FIGURA 3(A) representa a reação de Saponificação e a FIGURA 3(B) a reação de hidrólise do éster formado.



FIGURA 3 - (A) REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO, (B) REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO ÉSTER FORMADO.



(A)



(B)

FONTE: MORAES (2010).

Candeia (2008) relata que se a acidez do óleo for menor que 1 mg KOH/g, não é necessário neutralizá-lo pois a reação procederá com eficiência. Segundo Pisarello *et al.*, (2010) o índice de acidez deve está na ordem de 0,1 g de ácido oléico para 100g de amostra de óleo, e o teor de umidade não deve ultrapassar 500 ppm. Estas são condições necessárias para viabilizar a rota de transesterificação alcalina.

Segundo West *et al.* (2008) a rota de transesterificação alcalina apresenta condições ótimas a pressão atmosférica sob aquecimento de 60° C, 1 % (massa) de catalisador e razão molar álcool/óleo de 6:1.

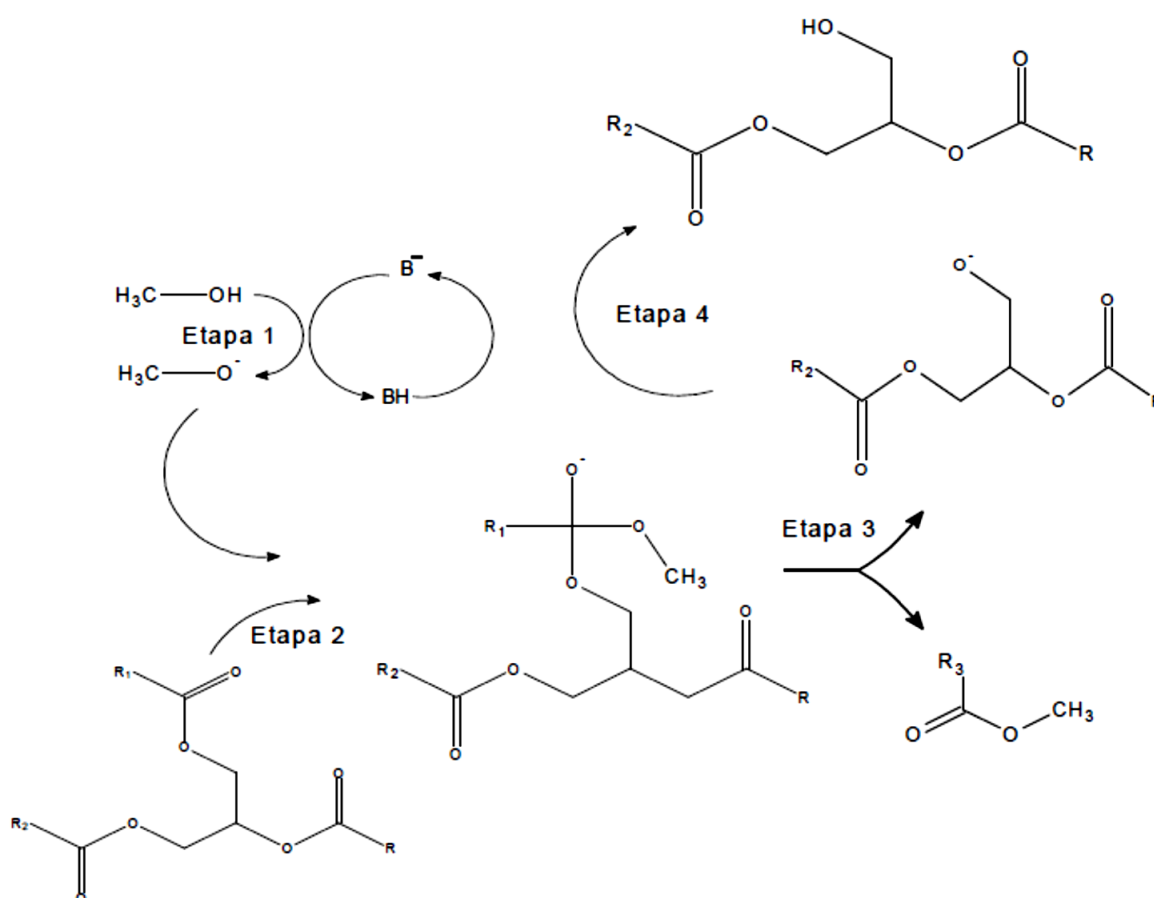
As etapas da reação de transesterificação homogênea alcalina foram bem apresentadas na FIGURA 4, desenvolvido por Andrade (2010), onde a reação é apresentada em 4 etapas. Etapa (1): formação do alcóxido; Etapa (2): adição do nucleófilo; Etapa (3) eliminação do grupo de saída e Etapa (4) regeneração do catalisador.

A reação de transesterificação também pode ser catalisada por ácido, porém esta reação é consideravelmente mais lenta do que a reação alcalina. Por exemplo, para o óleo refinado, com razão molar álcool/óleo de 6:1 a temperatura de 60 °C e 0,5 % m/m de metóxido de sódio, obtem-se uma conversão de 98 % em apenas 1 h. Por outro lado, utilizando-se 3 % de ácido sulfúrico, 48 e 96 horas são os tempos necessárias para atingir as conversões de 87,8 e 95,1 %, respectivamente (PISARELO *et al.*, 2010).

Os catalisadores alcalinos mais comumente utilizados na reação de transesterificação são o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). O NaOH é mais barato e forma sais solúveis em água durante a etapa de neutralização com ácido.

O KOH é mais caro e pode formar sal insolúvel em água quando neutralizado com ácido sulfúrico ou fosfórico. Com o uso do KOH há a possibilidade de reaproveitamento da água de lavagem no processo industrial através de sua recirculação, reduzindo assim o consumo total de água no processo. O precipitado pode ainda ser vendido para produção de adubo (SOTOFT *et al.*, 2010).

FIGURA 4 - ETAPAS REACIONAIS DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA.



FONTE: ANDRADE (2010).

Após a etapa reacional dar-se a etapa de purificação do biodiesel onde são retirados alguns resíduos como traços de sabões, ácidos graxos e glicerina. Uma das principais técnicas de purificação do biodiesel produzido é a lavagem com água. Segundo Zhang *et al.*, (2003) o uso de água de lavagem aquecida a 50 °C foi à melhor maneira de obter um elevado grau de pureza do biodiesel. Sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos, glicerina, álcoois dentre outros são contaminantes presentes na água de lavagem, logo, este resíduo é quimicamente inadequadas para serem lançadas a qualquer

corpo hídrico (GRANGEIRO, 2009). A lavagem do biodiesel é seguida pelas etapas de filtração e desumidificação do biodiesel.

### 2.3.2 Esterificação homogênea

A reação de esterificação ocorre entre o ácido graxo e o álcool na razão molar de 1:1. A FIGURA 5 apresenta a reação de esterificação.

FIGURA 5 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.



FONTE: SAWANGKEAW *ET AL.* (2010).

Matérias primas de baixa qualidade como, os óleos e gorduras residuais, que apresentam altos teores de ácidos graxos livres podem ser aproveitados na produção de biodiesel através da esterificação catalisada por ácido. Segundo Kiwjaroun *et al.* (2009) a esterificação catalisada por ácido é um processo relativamente lento e com custo elevado devido à natureza corrosiva do catalisador ácido. Porém, este sistema tem sido utilizado como uma fase de pré-tratamento de óleos com elevado índice de acidez antes de serem processados em unidades de transesterificação alcalina.

Quando a matéria prima com elevado índice de acidez é esterificada via catálise ácida ocorre conjuntamente a transesterificação ácida dos triglicerídeos. Porém a esterificação dos ácidos graxos livres ocorre muito mais rápido do que a transesterificação dos triglicerídeos. Desta forma, a transesterificação ácida é desprezível neste processo pois além de ser bem mais lenta é ainda inibida pela água produzida na esterificação. A reação de hidrólise de triglicerídeos e a reação entre o ácido sulfúrico e metanol, ou etanol, também ocorrem paralelamente a esterificação dos ácidos graxos (PISARELO *et al.*, 2010).

## 2.4 MATÉRIAS PRIMAS

### 2.4.1 Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são constituídos por triglicerídeos (triacilgliceróis), compostos resultantes da combinação entre uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos (BUENO, 2007). Estruturalmente, a molécula de triglicerídeo seria formada por uma molécula de glicerol sem o hidrogênio ligado ao oxigênio. No lugar do oxigênio têm-se três radicais de ácidos graxos ligados, RCO-. Por outro lado, quando o radical de ácido graxo está ligado a hidroxila (OH) ao invés de estar ligado a molécula de glicerol, tem-se o ácido graxo livre (AGL) composto que confere o teor ácido aos óleos e gorduras (SANTANA, 2008). Associado aos glicerídeos tem-se: peróxidos, ácidos graxos livres, fosfatídeos, carotenóides, terpenos e tocoferóis, que somados, raras vezes ultrapassam 5 % da massa total (BUENO, 2007).

Os ácidos graxos apresentam uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal, característico dos ácidos orgânicos, chamado “grupo carboxila”. Os ácidos graxos saturados são aqueles que possuem todos os átomos de carbono, a cadeia hidrocarbonada ligados a pelo menos, dois átomos de hidrogênio. Por outro lado, os ácidos graxos insaturados apresentam uma ou mais duplas ligações, gerando carbonos ligados a um só átomo de hidrogênio (MORETTO, 1987).

A diferença entre óleos e gorduras reside exclusivamente na sua aparência física. Os óleos apresentam aspecto líquido enquanto as gorduras apresentam aspecto sólido. A resolução nº 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos) define a temperatura de 20 °C como limite inferior para o ponto de fusão de gorduras. A matéria-graxa é classificada como óleo quando o ponto de fusão se situa abaixo de tal temperatura. Contudo, o termo gordura, é o mais abrangente e usualmente empregado quando o estado físico não tem significância (MORETTO, 1989).

A massa molar dos óleos vegetais supera o valor da massa molar do diesel em aproximadamente três vezes, pois, está na faixa de 600 a 900 g/mol. A viscosidade cinemática também é elevada e enquadra-se na faixa de 30 e 40 mm<sup>2</sup>/s na temperatura de 38 °C. O número de cetano do diesel apresenta valores entre 40 e 45, enquanto o número de cetano dos óleos vegetais varia na faixa de 32 a 40. Dependendo do grau de insaturação o índice de iodo dos óleos pode variar de 0 a 200. O ponto de fulgor dos óleos vegetais

(acima de 200 °C) os torna seguros para armazenamento e transporte. O poder calorífico dos óleos vegetais é aproximadamente 10 % inferior ao poder calorífico do diesel, devido à presença de oxigênio quimicamente ligado a estrutura molecular dos triglicerídeos. O poder calorífico superior (PCS) ou o valor negativo da entalpia de combustão dos óleos vegetais está na faixa de 39 e 40 MJ/kg. Este parâmetro é 45 MJ/kg para do diesel mineral (VALLE, 2009).

#### 2.4.1.1 Óleo de soja

O óleo de soja é constituído por ácidos graxos de cadeia satura e insaturada. Sabe-se que dos 98 % dos ácidos graxos que constituem o óleo de soja, mais da metade são de cadeia insaturada, sendo os principais constituintes: monoinsaturado oléico (ácido (Z)-octadeca-9- enóico), linoléico (ácido (Z, Z)-octadeca-9,12-dienóico) e linolênico (ácido (Z, Z, Z)-octadeca-9, 12,15-trienóico) (VALE, 2011).

Observa-se que após a reação de transesterificação, uma das principais rotas de produção de biodiesel, a proporção relativa dos ácidos graxos se mantém constante. Esta característica é relativamente constante para a maioria dos óleos comerciais disponíveis para a produção do biocombustível. Outros constituintes do óleo de soja, além dos ácidos graxos, são componentes não glicéricos, como as ceras, fosfatídeos, hidrocarbonetos, fitoteróis, carotenóides e os tocoferóis como antioxidantes naturais (VALE, 2011). A TABELA 1, apresenta a composição de ácidos graxos, em termos percentuais, presentes no óleo de soja.

O biodiesel com maior quantidade de oleato e linoleato é mais susceptível a oxidação que o biodiesel contendo palmitato, por exemplo, uma vez que compostos com mais de uma ligação insaturada são duas vezes mais reativos que os compostos monoinsaturados. Outros fatores que facilitam o fenômeno da oxidação no biodiesel, além da presença de ligações insaturadas são o armazenamento inadequado com presença de luz, ar, umidade, calor e metais tais como ferro, níquel e cobre, dentre outros fatores (SANTANA, 2008).

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NO ÓLEO DE SOJA.

Ácidos Graxos	Número de Carbonos	Concentração (%)
<b>Saturados</b>		
Láurico	C 12:0	0,1 (máx.)
Mirístico	C 14:0	0,2 (máx.)
Palmítico	C 16:0	9,9 - 12,2
Estearico	C 18:0	3 - 5,4
Araquídico	C 20:0	0,2 - 0,5
Behênico	C 22:0	0,3 - 0,7
Lignocérico	C 24:0	
<b>Insaturados</b>		
Palmitoleico	C 16:1 (9)	Traços - 0,2
Oleico	C 18:1 (9)	17,7 – 26
Linoleico	C 18:2 (9,12)	49,7 – 56,9
Linolenico	C 18:3 (9,12,15)	5,5 – 9,5
Gadoleico	C 20:1 (5)	0,1 – 0,3
Erúcico	C 22:0	0,3 (máx.)

FONTE: VALLE (2011).

Candeia (2008) realizou a síntese e caracterização físico-química do biodiesel metílico e etílico a partir do óleo de soja, utilizando razão molar óleo/álcool (1:6), 1 % de KOH e temperatura de 32 °C. O rendimento reacional em relação à massa inicial de óleo de soja, para o biodiesel metílico e etílico foi 98,1 e 96,0 %, respectivamente. Nas análises físico-químicas do biodiesel, que podem ser vistas na TABELA 2, todos os parâmetros estavam de acordo com as exigências dos limites permitidos pelo Regulamento Técnico nº 4 da ANP.

TABELA 2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL E DO ÓLEO DE SOJA.

Análises	Óleo de soja refinado	Biodiesel metílico de soja
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,28	0,69
Ácidos graxos livres (%)	0,11	0,01
Índice de saponificação (mgKOH/g)	189,0	-
Índice de iodo (gl <sub>2</sub> /100g)	122,6	114
Umidade (% água)	0,06	0,04
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s <sup>-1</sup> )	38,40	5,75
Glicerina total (%)	-	0,19
Massa específica a 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	-	882,8
Ponto de fulgor, mín (°C)	-	168
Enxofre total, máx (%)	-	0,00
Índice de cetano, mín	-	56
Ponto de Entupimento de filtro a frio	-	-5

FONTE: CANDEIA (2008).

## 2.4.2 Álcool

De acordo com Ferreira (2007), a razão molar óleo/álcool é considerada a variável mais importante para a conversão do óleo em biodiesel. A razão molar especificada está relacionada ao tipo de catalisador utilizado. O excesso de álcool direciona a reação no sentido da formação de biodiesel e glicerol, porém um grande excesso deve ser evitado, pois dificulta separação desses produtos uma vez que há um aumento da solubilidade da glicerina no biodiesel. Os tipos de álcool mais utilizados na produção de biodiesel são o metanol e o etanol, suas propriedades podem ser vistas na TABELA 3.

TABELA 3 - PROPRIEDADES DO METANOL E ETANOL.

<b>Propriedades</b>	<b>Metanol</b>	<b>Etanol</b>
Ponto de fusão (°C)	-94	-117
Ponto de ebulição (°C)	65	78,9
Densidade (g/ml)	0,7914	0,7914
$\Delta H$ combustão (kJ/mol)	-736	-1367
$\Delta H$ combustão (kJ/g)	-22,7	-29,7

FONTE: BUENO (2007).

Oliveira *et al.* (2011) destaca os benefícios do uso de etanol na produção de biodiesel. Ésteres etílicos de ácidos graxos têm um maior calor específico, número de cetano e melhores propriedades de armazenamento. Do ponto de vista ambiental o uso do reagente etílico também é mais favorável, visto que a queima de ésteres etílicos apresenta menores emissões e óxidos de nitrogênio e monóxido quando comparadas as emissões provocadas pela queima dos ésteres metílicos.

Segundo Santana (2008), a reação com etanol forma mais rapidamente a emulsão que também é mais estável se comparada a reação com metanol. Sabe-se que quanto maior a estabilidade da emulsão maior a dificuldade da separação da fase biodiesel da fase glicerol. O uso de etanol na produção de biodiesel tem alguns inconvenientes como a dificuldade de purificação dos ésteres etílicos produzidos pois, estes são mais miscíveis na glicerina (CHAVES, 2008).

As vantagens e desvantagens do uso do metanol e do etanol para a produção do biodiesel, estão listadas na TABELA 4.

TABELA 4 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DE METANOL E ETANOL NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.

	Vantagens	Desvantagens
<b>Metanol</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor consumo de metanol no processo de transesterificação. Cerca de 45 % menor que do etanol anidro;</li> <li>• O preço do metanol é inferior ao preço do etanol;</li> <li>• O metanol é mais reativo;</li> <li>• O tempo de reação quando se usa o metanol é menos de metade do tempo quando se emprega o etanol para a mesma taxa de conversão e mesmas condições operacionais;</li> <li>• Menos gasto energético. O consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20 % do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade para a mesma produção de biodiesel;</li> <li>• Os equipamentos de processo da planta com rota metílica ocupam de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pode ser produzido a partir de biomassa, porém é tradicionalmente um produto fóssil;</li> <li>• É muito tóxico;</li> <li>• Com uso do metanol há maior risco de incêndios, pois este composto é mais volátil e sua chama é invisível.</li> </ul>
<b>Etanol</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produção consolidada;</li> <li>• Produção de biocombustível com maior índice de cetano e lubricidade, em comparação ao biodiesel metílico;</li> <li>• Quando produzido a partir da biomassa gera um combustível 100 % renovável;</li> <li>• Gera mais renda no meio rural;</li> <li>• Não é tóxico;</li> <li>• Há menor risco de incêndios.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dificuldade no processo de separação da glicerina uma vez que os ésteres etílicos possuem maior afinidade a este composto;</li> <li>• Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos;</li> <li>• Os equipamentos do processo com uso de metanol ocupam cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade;</li> <li>• Os custos de produção de biodiesel etílico podem ser até 100 % maiores que o metílico, pois dependem do preço da matéria-prima.</li> </ul>

FONTE: COELHO (2011); RIBEIRO (2010).



## 2.5 PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES LISTADAS NA LITERATURA

Tesser *et al.* (2009), estudou a reação de esterificação dos AGL com metanol, catalisada por resinas de ácido sulfônico de permuta iônica, em diferentes configurações de reator numa mistura modelo composta por óleo de soja artificialmente acidificado com ácido oleico utilizando uma resina de troca de ácido como catalisador. Esse estudo foi baseado na necessidade de um estágio preliminar de redução da acidez, para este processo, se o material de partida é caracterizado por uma acidez livre superior a 0,5% em massa, contido frequentemente em matéria prima mais barata, o que reduz os custos de produção. O modelo cinético que foi desenvolvido com base em várias corridas foi capaz de simular também o comportamento do reator tubular circular dinâmico, desde que a resistência de transferência de massa externa seja devidamente contabilizada.

Jasen e Marchetti (2012), estudou a produção de biodiesel pela esterificação de ácido graxo, que normalmente é considerado uma impureza. A evolução da reação utilizando ácido oleico (diluído em triglicerídeos) e etanol, na presença de catalisador heterogêneo foi analisada. Foram desenvolvidas expressões cinéticas para as reações de esterificação e transesterificação acontecendo simultaneamente e ajustadas com dados experimentais. Foi demonstrado que quando as duas reações são levadas em conta, os dados cinéticos se ajustam melhor aos dados experimentais, visto que a interação entre todos os componentes envolvidos é considerada. A expressão cinética obtida representou satisfatoriamente os dados cinéticos obtidos em diversas condições operacionais.

Mandolesi de Araújo *et al.* (2013), avaliou os métodos de produção de biodiesel com diferentes tipos de óleos usados. Foram listados vários estudos científicos com processos de pré-tratamento e transesterificação de óleos usados com suas possíveis variações: catálise alcalina, catálise ácida, catálise enzimática e técnicas de conversão não catalítica, e ainda pesquisas sobre a cadeia produtiva deste tipo de biocombustível que foram realizadas no Brasil, destacando as principais vantagens e desvantagens de cada rota analisada. O uso de catalisadores alcalinos em transesterificação é a técnica mais comum empregada pela indústria, sendo o KOH o catalisador mais recomendado para a reação com óleo de cozinha usado. Quando o teor de água e acidez é alto, as técnicas de pré-tratamento e outros catalisadores, como ácidos sólidos, são recomendados. Além disso, foram analisados os benefícios econômicos do óleo de cozinha utilizado, indicando reduções de até 45% dos custos diretos de produção em relação aos óleos virgens, mesmo

com os custos adicionais do pré-tratamento. Por fim, estimou-se a disponibilidade de matéria-prima, indicando que o óleo usado teria potencial para suprir até 13% da demanda por biodiesel no Brasil.

Sarantopoulos *et al.* (2014), investigou uma reação de transesterificação, com catálise homogênea em duas etapas, de gordura animal residual para a produção de biodiesel de baixo custo. Para isto, foram aplicadas duas concepções fatoriais completas dos experimentos. Foram manipuladas seis variáveis que geralmente afetam o processo de produção estudado: tempo de reação de esterificação (60-120 min), concentração de catalisador  $H_2SO_4$  (20-40% em massa), razão molar metanol:AGL (15: 1-23: 1), tempo de reação de transesterificação (30-60 min), concentração de catalisador KOH (1-2% em massa) e razão molar metanol:triglicerídeos (6: 1-9: 1). A etapa de esterificação foi significativamente afetada pelo tempo de reação e o razão molar metanol:AGL. E a etapa de transesterificação foi afetada principalmente pelo tempo de reação, concentração do catalisador KOH e razão molar metanol:triglicerídeos. E ainda foram desenvolvidos dois modelos empíricos que descrevem a evolução do processo de transesterificação em duas etapas, que podem ser úteis no processo de ampliação de escala predizendo os rendimentos com nível de confiança de 95 %.

Chai *et al.* (2014), comparou estudos laboratoriais e práticas industriais do processo de esterificação, e realizou um estudo de otimização utilizando óleo vegetal com 5 % de AGL. As condições ótimas para este óleo, como razão molar metanol:AGL (40:1) e concentração de catalisador  $H_2SO_4$  (10 % em massa), fugiram das condições sugeridas pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL, em inglês) dos Estados Unidos, entre elas a razão molar de metanol:AGL (19,8:1) e 5 % de catalisador. No estudo foi observado que essa razão molar sugerida pelo NREL é mais adequada quando o teor de AGL está entre 15-25 %, enquanto a concentração de catalisador sugerida funciona melhor com um teor de AGL entre 15-35 %. Fora desses intervalos é sugerido realizar estudos de otimização.

Sirsam *et al.* (2016), apresentou uma visão geral da pesquisa referente aos catalisadores ácidos sólidos para reações de esterificação, as literaturas que apareceram nas últimas duas décadas foram evidenciadas. Uma grande variedade de reações catalisadas por catalisadores ácidos sólidos foi tabulada de acordo com a sua ampla classificação; algumas reações industriais importantes foram delineadas. Foram também

discutidos exemplos em que a utilização de vários catalisadores ácidos sólidos conduziu a uma melhoria na selectividade dos produtos desejados. Várias reações de esterificação catalisadas utilizando diferentes abordagens e estudos cinéticos anteriores foram revistas. Os tipos, preparação e síntese de vários catalisadores ácidos sólidos foram revistos e discutidos.

Scillipoti *et al.* (2017), desenvolveu um procedimento de cálculo para prever a conversão de reagentes em equilíbrio no caso de esterificação de lipase em sistema de solventes orgânicos em duas fases. O método baseia-se na termodinâmica convencional utilizando o modelo preditivo da UNIFAC para calcular o valor dos coeficientes de atividade dos compostos. A abordagem foi validada por comparação com resultados experimentais no caso da esterificação enzimática de ácido oleico por 1-butanol numa água / n-heptanossistema de duas fases. Nesta configuração só o 1-butanol se divide significativamente entre as duas fases. Com este procedimento, mostrou-se que a conversão do ácido oleico no equilíbrio foi influenciada pela proporção de fração molar inicial dos reagentes, a razão de volume da fase orgânica para a fase aquosa, assim como a temperatura e a natureza do solvente orgânico. Os resultados enfatizam o papel proeminente da atividade termodinâmica do 1-butanol na mistura reacional. No caso de diferentes solventes investigados, mostrou-se que a atividade termodinâmica deste composto tem de ser maximizada para favorecer a conversão de ácido oleico em equilíbrio.

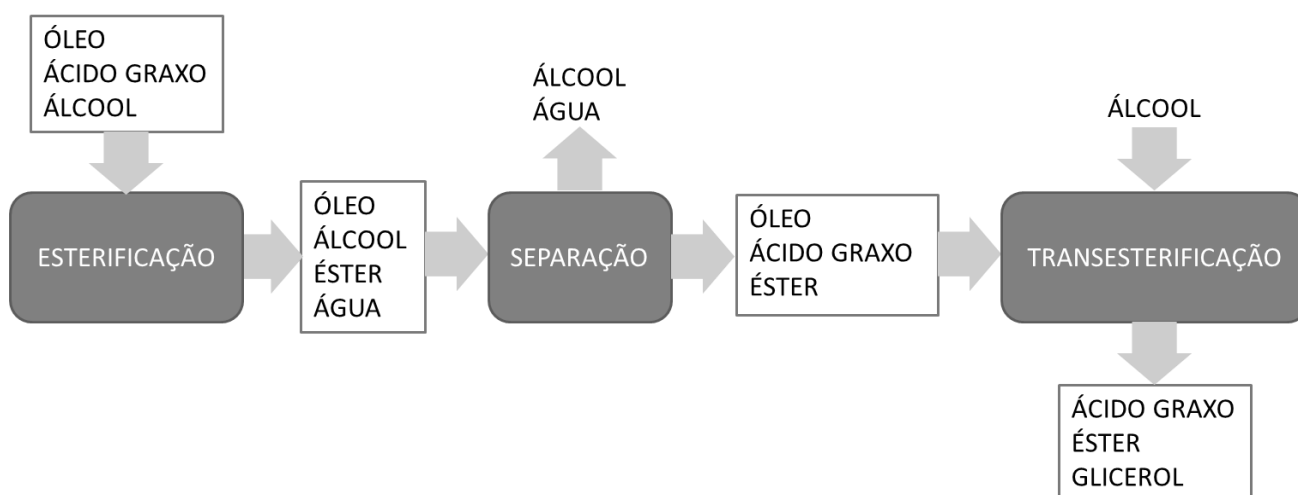
Conforme a revisão dos trabalhos apresentada a esterificação de ácidos graxos livres é um assunto bem estudado, assim como os melhores catalisadores a serem utilizados e as condições reacionais ótimas. O mesmo pode ser dito sobre a transesterificação de óleos residuais ou de reuso, porém até o momento existem poucas informações na literatura sobre estudos realizando as duas reações de esterificação/transesterificação complementando uma a outra para obtenção de biodiesel através de um óleo ácido.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 PROCESSO COMBINADO

Um processo combinado foi proposto para otimizar a produção de biodiesel com um óleo ácido residual, neste caso composto de uma mistura de ácidos graxos destilados. Este óleo ácido residual, como o nome sugere, é um ácido graxo com alguma quantidade de óleo. Portanto, com este material é possível fazer ambos os processos, a esterificação e a transesterificação, aumentando a quantidade de biodiesel produzido se comparado com um dos processos sozinhos. Na FIGURA 6, é apresentado este processo na forma de um diagrama.

FIGURA 6 – DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO COMBINADO PROPOSTO.



FONTE: O AUTOR.

No diagrama acima temos uma corrente de óleo com ácidos graxos levada para a esterificação com álcool, após a reação há a presença de água na corrente que necessita ser retirada através de um processo de separação, já que ela é prejudicial a próxima etapa, que é a transesterificação do óleo com álcool. Com esse processo o biodiesel (éster) é produzido em duas etapas, na esterificação e na transesterificação.

### 3.2 ESTUDO CINÉTICO

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA) na Universidade Federal do Paraná (UFPR). Na FIGURA 7 tem-se a foto da bancada com os materiais utilizados. E na FIGURA 8 os materiais utilizados nos experimentos com ultrassom.

FIGURA 7 - PREPARAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS.



FONTE: O AUTOR.

Os materiais utilizados nos experimentos estão listados abaixo:

- Óleo de soja refinado (Bunge);
- Ácido láurico 98,0 % (Sigma-Aldrich);
- Ácido esteárico 98,0 % (Sigma-Aldrich);
- Ácido oleico 90,0 % (Sigma-Aldrich);
- Óleo ácido residual (Potencial Biodiesel S/A);
- Álcool 99,5 % P.A. (Neon);
- Ácido sulfúrico 98,0 % (Vetec);
- Hidróxido de sódio P.A (Vetec);
- Biftalado de potássio P.A. (Neon);
- Balança analítica;
- Agitador magnético com aquecimento;

- Banho térmico;
- Béquer de 250 mL;
- Termopar;
- Bureta;
- Pipeta;
- Frascos para amostragem;
- Indicador fenolftaleína;
- Ultrassom UIP-500hd (Heilscher).

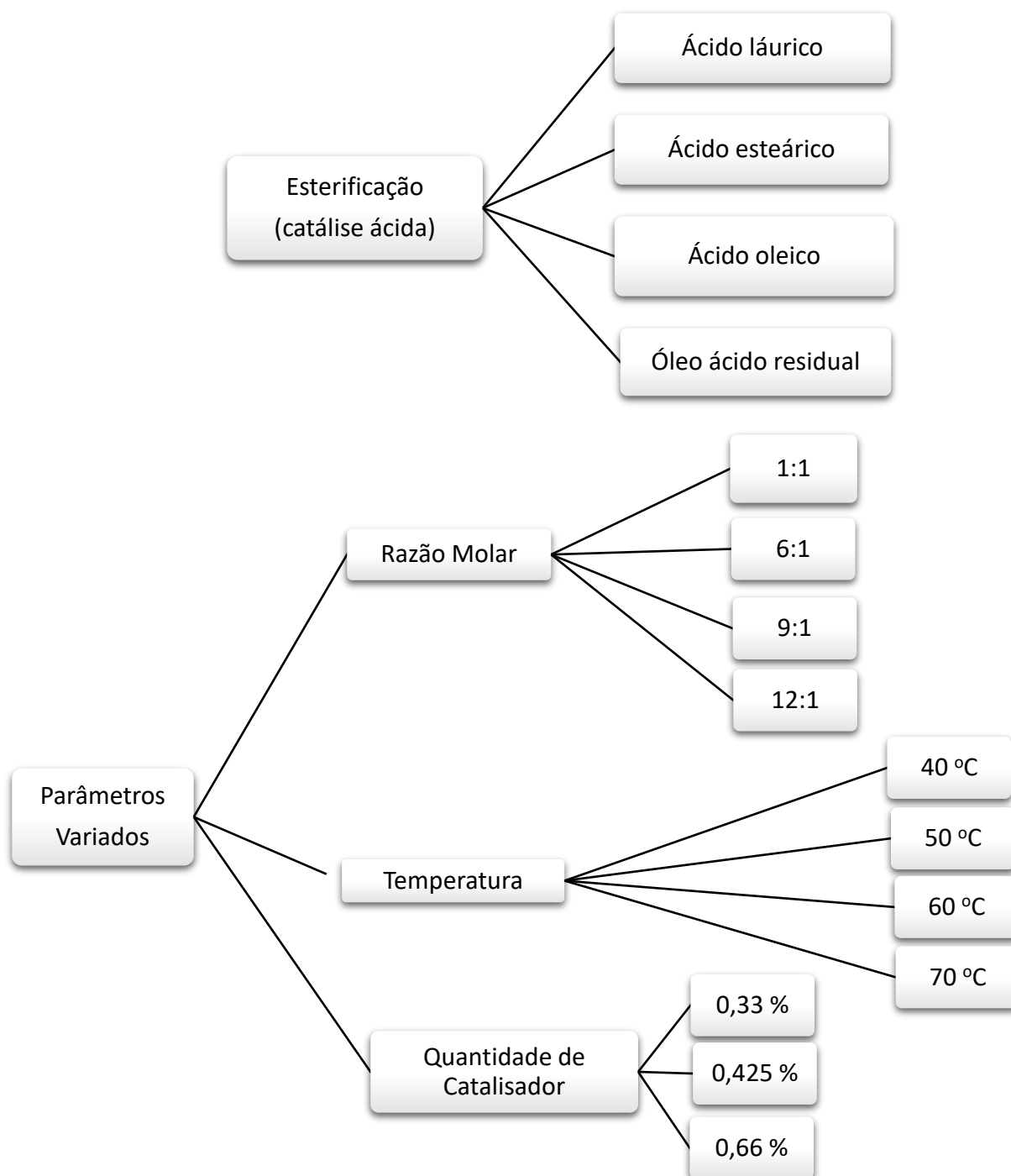
FIGURA 8 - PREPARAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS UTILIZANDO O ULTRASSOM.



FONTE: O AUTOR.

Após a determinação dos ácidos graxos que seriam utilizados para o estudo cinético da esterificação, foram escolhidos os parâmetros a serem analisados e como eles seriam manipulados. Os experimentos foram realizados de acordo com os esquemas apresentados nas FIGURA 9.

FIGURA 9 - ESQUEMA DEMONSTRATIVO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS E PARÂMETROS ANALISADOS.



FONTE: O AUTOR.

A esterificação catalisada de ácidos graxos livres foi realizada sob agitação magnética num reator de vidro, o qual foi aquecido sob banho de água. Quantidades precisas de ácido graxo e etanol foram adicionadas ao reator e mantidas sob agitação até estabilização da temperatura. Em seguida, uma quantidade específica de ácido sulfúrico foi carregada no sistema para iniciar a reação. As amostras foram coletadas ao longo do tempo de reação e tituladas com solução de NaOH (padronizada com biftalato de potássio) para o cálculo do consumo de ácidos graxos livres.

O preparo da solução de NaOH para a titulação seguiu a normatização da AOCS Specification H 12-52, que foi realizada com uma solução de NaOH ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) padronizada. Para calcular a normalidade ( $N$ ) real da solução de NaOH tem-se a equação (1):

$$N = \frac{m_{KHC_8H_4O_4}}{V_{NaOH} \cdot 0,2044} \quad (1)$$

Onde  $m_{KHC_8H_4O_4}$  é a massa de biftalato de potássio e  $V_{NaOH}$  é o volume da solução de NaOH.

A determinação da quantidade de ácido graxo na amostra seguiu a normatização da "AOCS Official Method" Ca 5a-40, e o cálculo da conversão da reação feito através da porcentagem de ácido graxo livre na amostra ( $FFA$ ) com a equação (2):

$$FFA(\%) = \frac{V_{NaOH} \cdot N \cdot MM_{\text{ácido graxo}}}{m_{\text{alíquota}}} \quad (2)$$

Onde  $MM_{\text{ácido graxo}}$  é a massa molar do ácido graxo e  $m_{\text{alíquota}}$  é a massa da alíquota retirada na amostragem.

O cálculo da conversão ( $\chi$ ) de ácido graxo em éster foi feito com a equação (3):

$$\chi(\%) = \frac{v_{\text{inicial}} - v_{\text{final}}}{v_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (3)$$

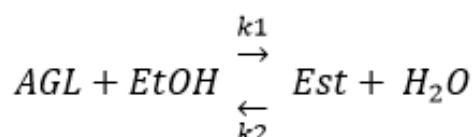
Onde  $v$  é o número de mols do reagente.



### 3.3 MODELAGEM CINÉTICA

A reação de esterificação está apresentada na FIGURA 10, onde *AGL* representa o ácido graxo livre, *EtOH* o etanol, *Est* o éster formado e *H<sub>2</sub>O* a água. O catalisador empregado é o ácido sulfúrico, como nos experimentos.

FIGURA 10 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.



FONTE: O AUTOR.

O modelo cinético utilizado neste trabalho para descrever a esterificação em batelada de ácidos graxos livres com etanol é definido pelas equações diferenciais (4) - (7).

$$\frac{dN_{AGL}}{dt} = r_{AGL} \cdot V \quad (4)$$

$$\frac{dN_{Est}}{dt} = -r_{AGL} \cdot V \quad (5)$$

$$\frac{dN_{EtOH}}{dt} = r_{AGL} \cdot V \quad (6)$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dt} = -r_{AGL} \cdot V \quad (7)$$

Onde  $N_{AGL}$ ,  $N_{Est}$ ,  $N_{EtOH}$ ,  $N_{H_2O}$  são o número de mols de ácidos graxos livres, éster, etanol e água, respectivamente.  $V$  é o volume reacional, enquanto  $r_{AGL}$  é a taxa de reação do ácido graxo livre, considerando a reação de esterificação como elementar e reversível.

$$V = \sum_{i=1}^{NC} N_i \cdot \underline{v}m_i \quad (8)$$

$$r_{AGL} = -k_1[AGL] \cdot [EtOH] + k_2[Est] \cdot [H_2O] \quad (9)$$

Onde o subscrito  $i$  corresponde a reagentes/produtos e também ao triacilglicerol (somente quando o óleo ácido é utilizado),  $NC$  é o número de componentes da reação,  $N_i$  é o número de mols do componente  $i$ , e  $\underline{v}m_i$  é o volume molar do componente  $i$ .  $k_1$  e  $k_2$  são constantes cinéticas, que foram consideradas como sendo dependentes da temperatura segundo a equação de Arrhenius:

$$k_1 = a_1 \cdot e^{\left(-\frac{E_1}{RT}\right)} \quad (10)$$

$$k_2 = a_2 \cdot e^{\left(-\frac{E_2}{RT}\right)} \quad (11)$$

Onde  $a_1$  e  $a_2$  são os fatores pré-exponenciais,  $E_1$  e  $E_2$  são as energias de ativação,  $T$  é a temperatura absoluta de reação e  $R$  é a constante dos gases ideais. Os fatores pré-exponenciais foram expressos como sendo dependentes da razão mássica de ácido sulfúrico para etanol, de acordo com o mecanismo de reação proposto por Zeng *et al.* (2012):

$$a_1 = A_1 \cdot \left(\frac{m_{H_2SO_4}}{m_{EtOH}}\right) \quad (12)$$

$$a_2 = A_2 \cdot \left(\frac{m_{H_2SO_4}}{m_{EtOH}}\right) \quad (13)$$

Onde  $A_1$  e  $A_2$  são constantes que foram ajustadas junto com as energias de ativação para que o modelo possa descrever adequadamente os dados experimentais.

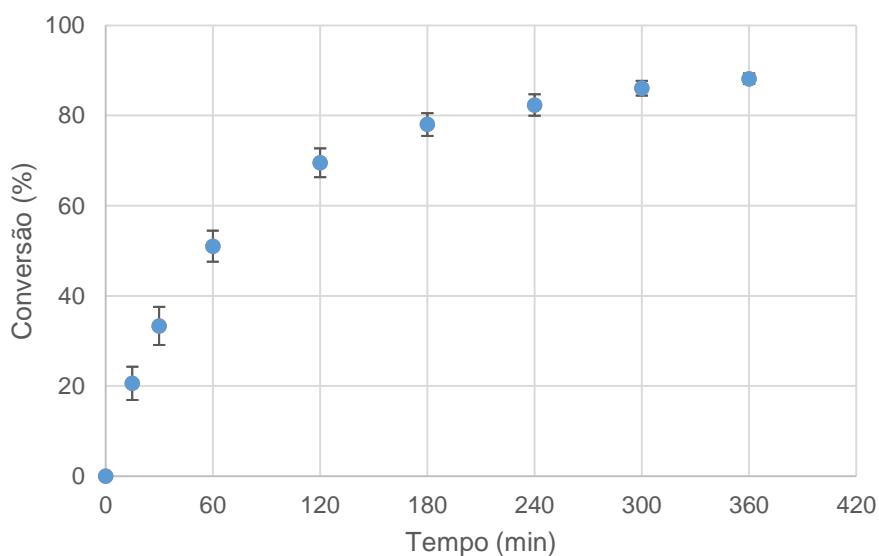
Os parâmetros do modelo ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $E_1$  e  $E_2$ ) foram estimados ajustando o modelo aos dados experimentais por minimização da soma de quadrados dos erros entre os valores calculados e experimentais. O software Matlab foi utilizado para a estimação dos parâmetros. A sub-rotina “ode23s” foi utilizada para resolver numericamente as equações diferenciais ordinárias, e a sub-rotina “fminsearch” foi empregada para a minimização do erro global pelo método de otimização Simplex. Dez conjuntos de dados experimentais com 78 informações experimentais de rendimento do éster etílico do ácido láurico para estimação de parâmetros. As incertezas dos parâmetros e as previsões de incertezas do modelo foram calculadas de acordo com Gomes *et al.* (2013).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ESTUDO CINÉTICO

Primeiramente foi realizado um ensaio em triplicata para obter o desvio padrão dos resultados experimentais. Esse ensaio foi feito com a reação de esterificação do ácido láurico com álcool, com uma razão molar de 9:1, temperatura de 60 °C e 0,33 % de catalisador  $H_2SO_4$  em relação à massa reacional total. Essas condições experimentais foram escolhidas de acordo com os dados já disponíveis na literatura sobre a esterificação do ácido láurico. Na FIGURA 11 tem-se o gráfico que representa esse ensaio com a barra de desvio padrão ponto a ponto. O desvio padrão é maior no início do experimento (inferior a 5 %) e vai diminuindo conforme a reação chega no equilíbrio.

FIGURA 11 - GRÁFICO DO ENSAIO EM TRIPLICATA COM DESVIO PADRÃO EXPERIMENTAL.



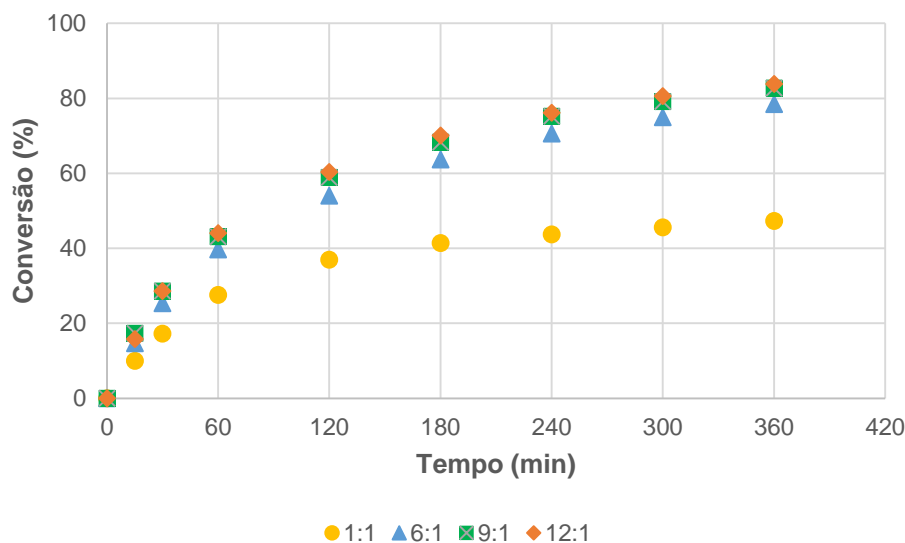
FONTE: O AUTOR.

#### 4.1.1 Influência da razão molar na esterificação do ácido láurico

A variação da conversão de ácidos graxos livres para as quatro diferentes razões molares iniciais de álcool para ácido láurico é mostrada na FIGURA 12. A temperatura de reação foi estabelecida a 50 °C e a quantidade de catalisador  $H_2SO_4$  utilizada foi 0,33 % relacionada com a massa reacional total. Quando a proporção molar de álcool para ácido láurico era baixa (1: 1), a reação ocorreu mais lentamente e não atingiu a mesma conversão

final (aproximadamente 80 %) se comparada quando uma razão molar mais elevada foi utilizada (6:1, 9:1 e 12: 1). Estas três razões molares tiveram aproximadamente o mesmo comportamento cinético, foi escolhido utilizar a razão molar de 9:1 nas experiências seguintes.

FIGURA 12 - INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR (ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO) NA CONVERSÃO, REAÇÃO A 50 °C, 6 HORAS E 0,33 % M/M DE CATALISADOR H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL.

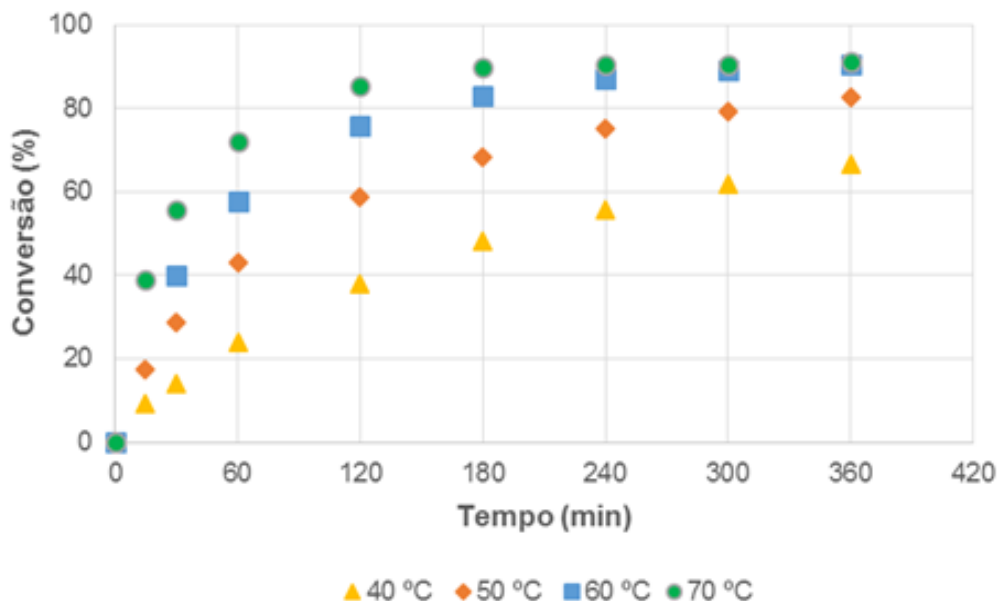


FONTE: O AUTOR.

#### 4.1.2 Influência da temperatura na esterificação do ácido láurico

Como a temperatura de reação também deveria afetar a conversão de ácidos graxos livres, avaliou-se a reação a 40, 50, 60 e 70 °C, mantendo os demais parâmetros de reação constantes, a razão molar de álcool para ácido láurico foi de 9:1 e a quantidade do catalisador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizado foi de 0,33 % em relação à massa reacional total. Os resultados mostraram que se a temperatura aumenta a taxa de reação também aumenta alcançando a conversão de equilíbrio mais rapidamente, como representado na FIGURA 13. Observou-se que os pontos experimentais das temperaturas de 60 e 70 °C eram muito semelhantes, portanto não era necessário trabalhar em temperaturas mais elevadas.

FIGURA 13 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CONVERSÃO, REAÇÃO NA RAZÃO MOLAR 9:1(ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO), 6 HORAS E 0,33 % M/M DE CATALISADOR H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL.

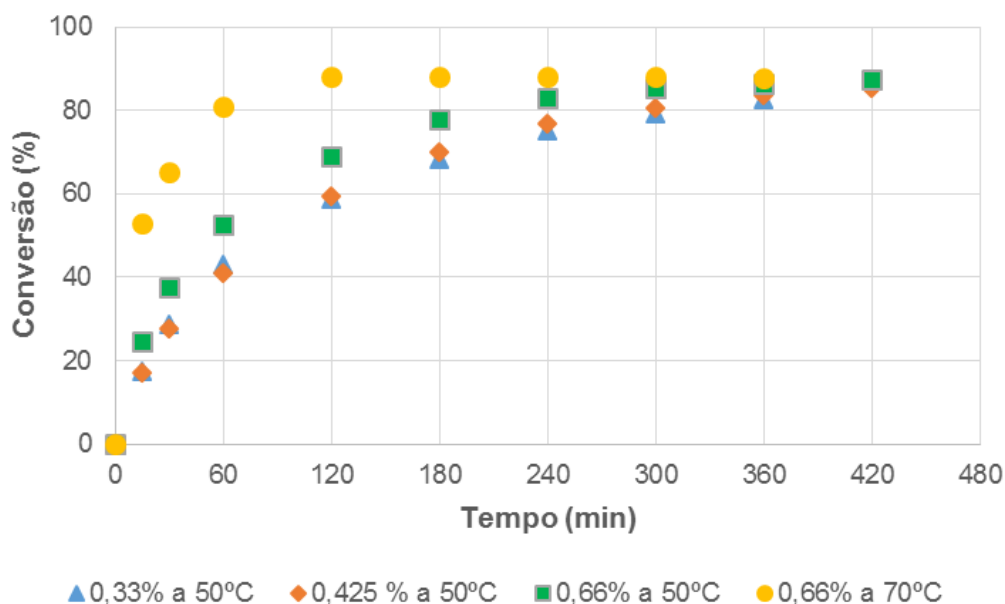


FONTE: O AUTOR.

#### 4.1.3 Influência da quantidade de catalisador e temperatura na esterificação do ácido láurico

Foram estudados os efeitos da variação da quantidade de catalisador nas condições de reação, na razão molar de álcool para ácido láurico de 9:1 e temperatura de 50 °C. No experimento final também foi aumentada a temperatura para 70 °C, para analisar seu efeito com a maior quantidade de catalisador. Os resultados são apresentados na FIGURA 14 e mostram que a reação foi dependente da quantidade de catalisador, uma vez que não ocorreu na sua ausência, mas não se notou uma alteração significativa no comportamento cinético que justificou a sua utilização em maior quantidade. Quando a quantidade de catalisador foi aumentada e com uma temperatura mais elevada, a velocidade da reação foi inicialmente mais elevada mas atingiu o mesmo valor de conversão final. Portanto, os experimentos seguintes foram realizados com a quantidade de 0,33 % em relação à massa reacional total, que seria suficiente para os resultados desejados.

FIGURA 14 - INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR  $H_2SO_4$  EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL E DA TEMPERATURA NA CONVERSÃO, REAÇÃO NA RAZÃO MOLAR 9:1 (ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO) E 6 HORAS.

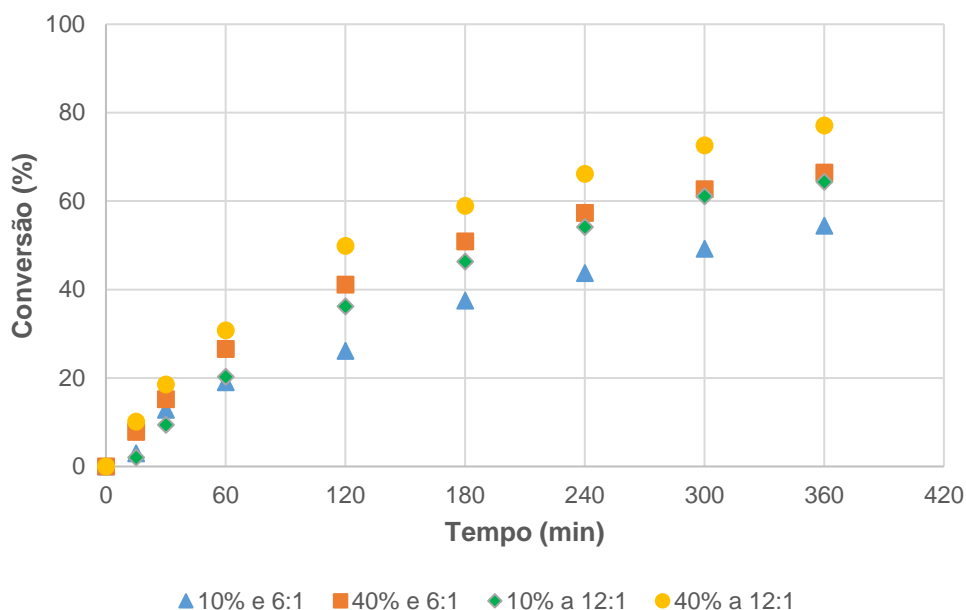


FONTE: O AUTOR.

#### 4.1.4 Influência da razão molar e quantidade de ácido láurico na esterificação do óleo ácido

Para simular a reação de esterificação com um óleo ácido, analisou-se os efeitos da variação da razão molar de etanol para ácido láurico em duas condições, com 10 ou 40 % em massa de ácido láurico em proporção ao óleo de soja. A temperatura de reação foi ajustada a 50 °C e a quantidade de catalisador  $H_2SO_4$  utilizada foi 0,33 % em relação à massa reacional total. Os resultados mostraram que a reação atingiu uma melhor conversão final com uma grande quantidade de ácido láurico (40 %), com ambas as razões molares de álcool para ácido láurico, o que era esperado uma vez que uma maior concentração dos reagentes é favorável à reação, como representado na FIGURA 15. Por consequência, o experimento seguinte foi realizado com 40 % em massa de ácido láurico e razão molar de 12:1 de álcool em relação ao ácido láurico.

FIGURA 15 - INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR (ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO) E QUANTIDADE DE ÁCIDO LÁURICO NA CONVERSÃO, REAÇÃO A 50 °C, 6 HORAS E 0,33 % M/M DE CATALISADOR H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL.

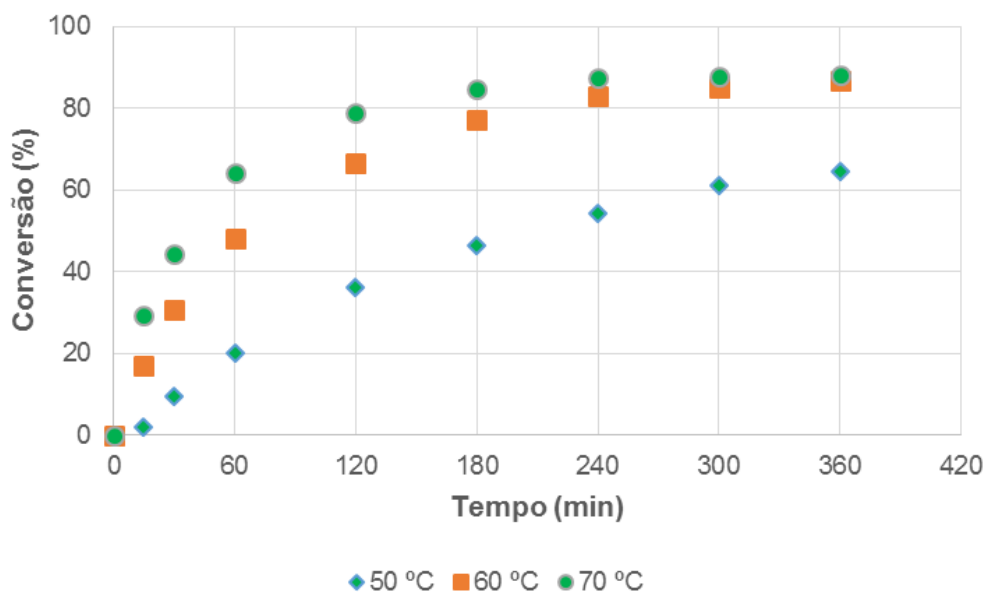


FONTE: O AUTOR.

#### 4.1.5 Influência da temperatura na esterificação do óleo ácido

Os efeitos da variação de temperatura foram também analisados na reação que simula um óleo ácido. Foi avaliada a reação a 50, 60 e 70 °C, mantendo os demais parâmetros de reação constantes, razão molar de álcool para ácido láurico 12:1, quantidade de ácido láurico relacionado ao óleo de soja 40 % em massa, quantidade de catalisador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizada foi 0,33 % em relação à massa reacional total. Os resultados são apresentados na FIGURA 16 e mostram que a taxa de reação aumenta com a elevação da temperatura, como esperado, e que com temperaturas acima de 60 °C a velocidade da reação é aumentada, bem como a conversão final.

FIGURA 16 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REAÇÃO NA RAZÃO MOLAR 12:1 (ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO), 40 % M/M DE ÁCIDO LÁURICO, 6 HORAS E 0,33 % M/M DE CATALISADOR  $H_2SO_4$  EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL.



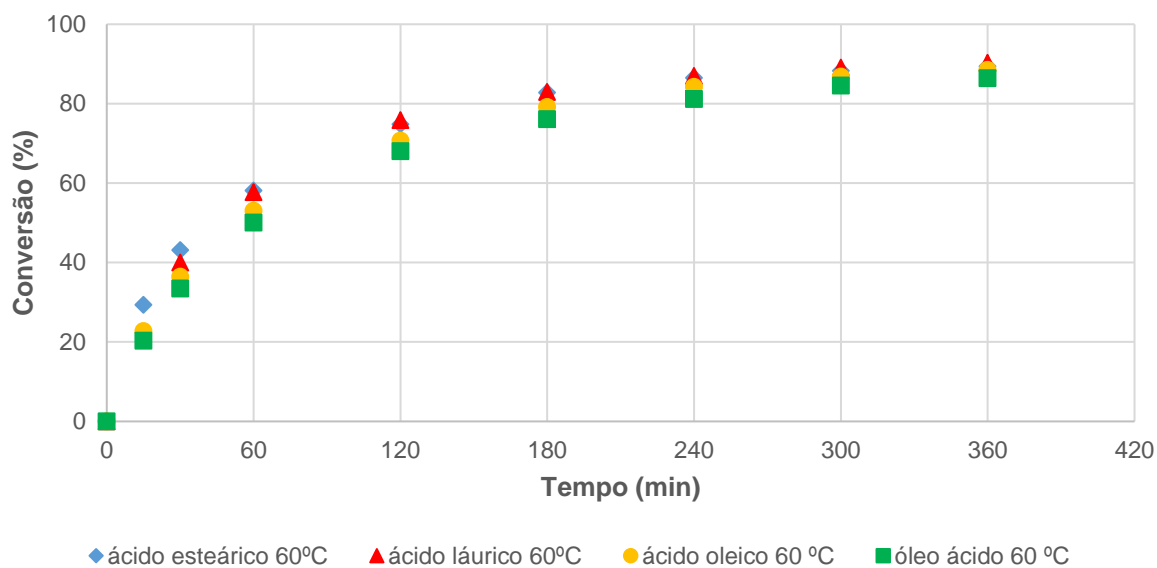
FONTE: O AUTOR.

#### 4.1.6 Influência do tipo de ácido graxo livre

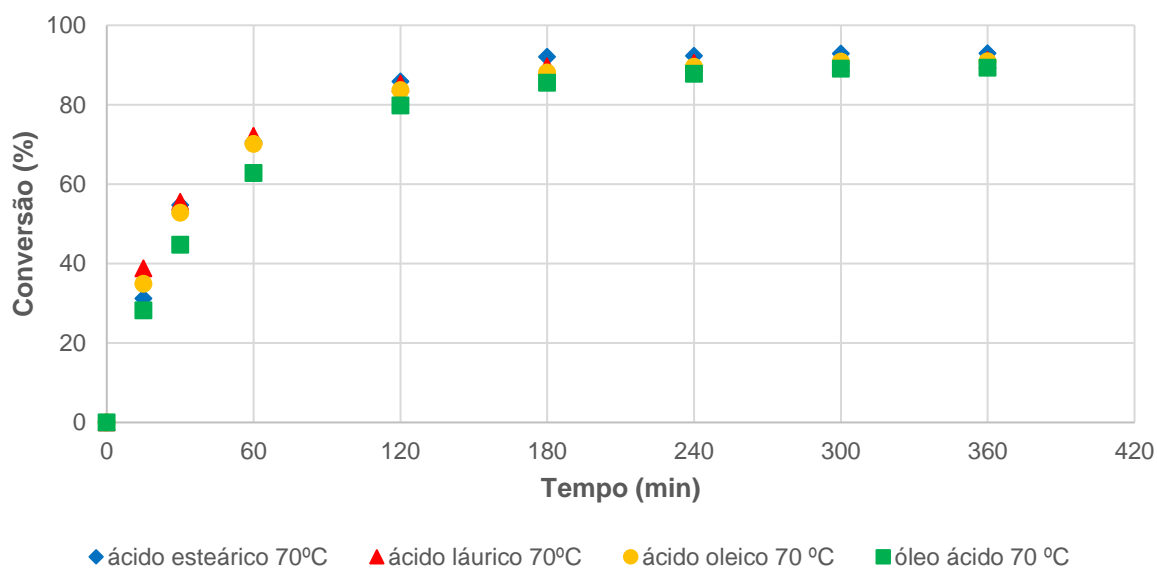
Três ácidos graxos diferentes foram utilizados e comparados com o óleo ácido residual (proveniente de sebo animal), ácidos esteárico, láurico e oleico. A temperatura foi variada entre 60 e 70 °C, para analisar sua influência, mantendo os demais parâmetros de reação constantes, a razão molar de álcool para ácido láurico foi de 9:1 e a quantidade de catalisador  $H_2SO_4$  utilizada 0,33 % em relação à massa reacional total. Os resultados exibidos na FIGURA 17 demonstraram que o óleo ácido residual tem um comportamento semelhante em comparação com os outros ácidos graxos em ambas as temperaturas, como esperado a reação foi mais rápida com o aumento da temperatura com todos os ácidos graxos e a conversão final foi semelhante também, se comparados dentro das respectivas faixas de temperatura. Portanto, foi demonstrado que qualquer dos ácidos graxos estudados, nestas condições de reação, poderia representar o óleo ácido residual. Isso é essencial para a simulação do processo de esterificação no software ASPEN PLUS, pois facilita sobremaneira a obtenção de propriedades e parâmetros para uma boa representação do processo.



FIGURA 17 - INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÁCIDO GRAXO LIVRE NA CONVERSÃO, REAÇÃO NA RAZÃO MOLAR 9:1 (ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO), 6 HORAS E 0,33 % M/M DE CATALISADOR  $H_2SO_4$  EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL. (A) 60 °C; (B) 70 °C.



(A)



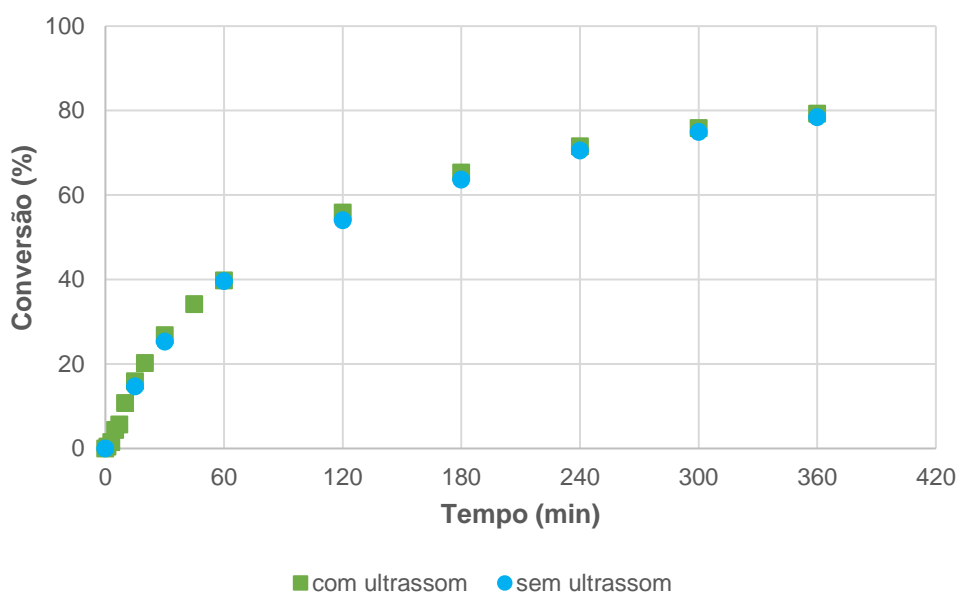
(B)

FONTE: O AUTOR.

#### 4.1.7 Influência do ultrassom

Foram realizados alguns experimentos com a presença do ultrassom com o intuito de verificar sua influência nas reações de esterificação. Em todos os experimentos foi observado que o ultrassom não contribui de nenhuma forma na cinética da reação de esterificação, o que pode ser comprovado pelo gráfico da FIGURA 18 a seguir. O fato do ultrassom não promover nenhuma melhora, indica que o sistema não tem nenhuma limitação de transferência de massa e encontra-se homogêneo. Isso devido a principal vantagem do ultrassom ser promover uma agitação muito mais vigorosa do que procedimentos comuns.

FIGURA 18 – INFLUÊNCIA DO ULTRASSOM NA CONVERSÃO, REAÇÃO NA TEMPERATURA DE 50 °C, RAZÃO MOLAR 9:1 (ETANOL PARA ÁCIDO LÁURICO), 6 HORAS É 0,33 % M/M DE CATALISADOR H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL.



FONTE: O AUTOR.

#### 4.1.8 Hidrólise

Durante a realização dos experimentos foi levantada a hipótese de que a hidrólise poderia estar contribuindo com parte da conversão do ácido láurico em éster no experimento do óleo ácido. Para analisar essa possibilidade experimentos preliminares de hidrólise do óleo de soja e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram realizados em condições de maior temperatura do

que as utilizadas no trabalho. Todas as conversões foram iguais a zero ao longo do tempo até 60 min (tempo considerado na corrida experimental como suficiente para a avaliação).

## 4.2 MODELAGEM CINÉTICA

### 4.2.1 Esterificação do ácido láurico

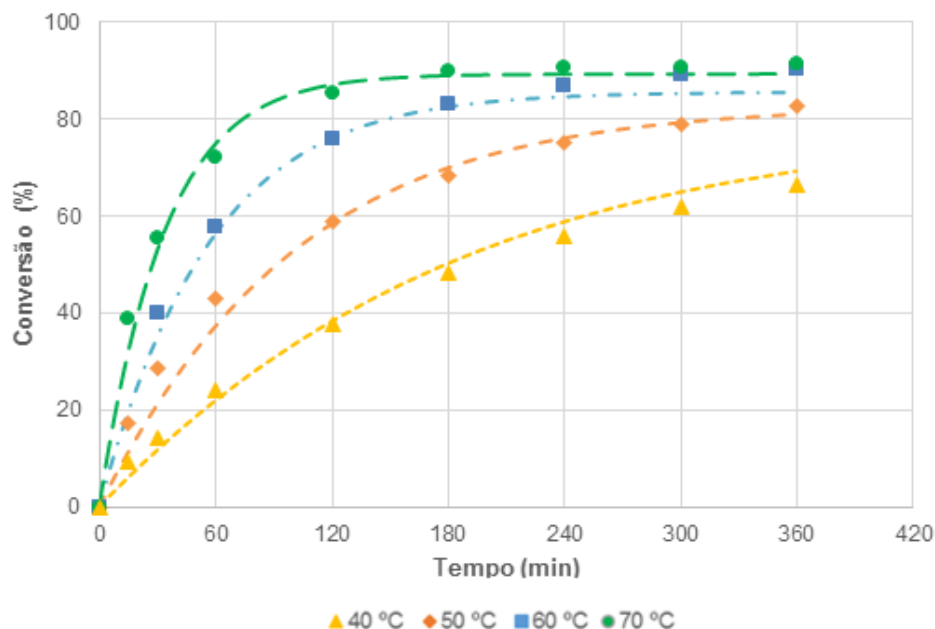
Os efeitos de temperatura, quantidade de catalisador e razão molar inicial de etanol:ácido láurico podem ser observados nas FIGURAS 19, 20 e 21, respectivamente. Os parâmetros estimados estão na TABELA 5. Como foi calculado, colocar no apêndice.

TABELA 5 – PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO ESTIMADOS COM SUAS RESPECTIVAS INCERTEZAS EXPANDIDAS DE 95 %.

$A_1(L. mol^{-1}s^{-1})$	$A_2(L. mol^{-1}s^{-1})$	$E_1/R (K)$	$E_2/R (K)$
$9,1 \times 10^7 \pm 2,9 \times 10^7$	$3,9 \times 10^4 \pm 3,0 \times 10^4$	$6,56 \times 10^3 \pm 0,11 \times 10^3$	$3,87 \times 10^3 \pm 0,26 \times 10^3$

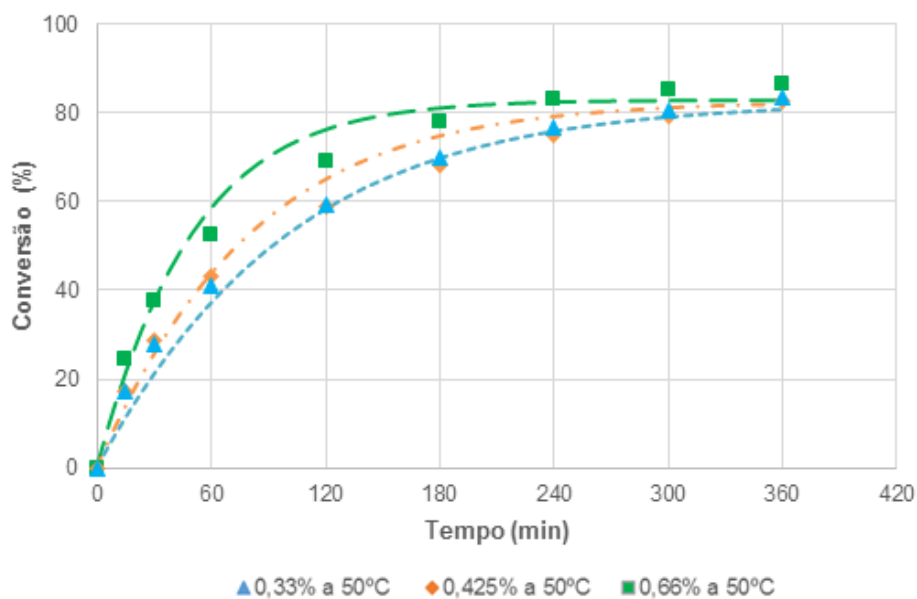
FONTE: O AUTOR.

FIGURA 19 - CONVERSÕES EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHAS) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO CATALISADA COM ÁCIDO SULFÚRICO NUMA RELAÇÃO MOLAR ETANOL: ÁCIDO LÁURICO DE 9:1 E 0,33 % M/M DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL PARA DIFERENTES TEMPERATURAS.



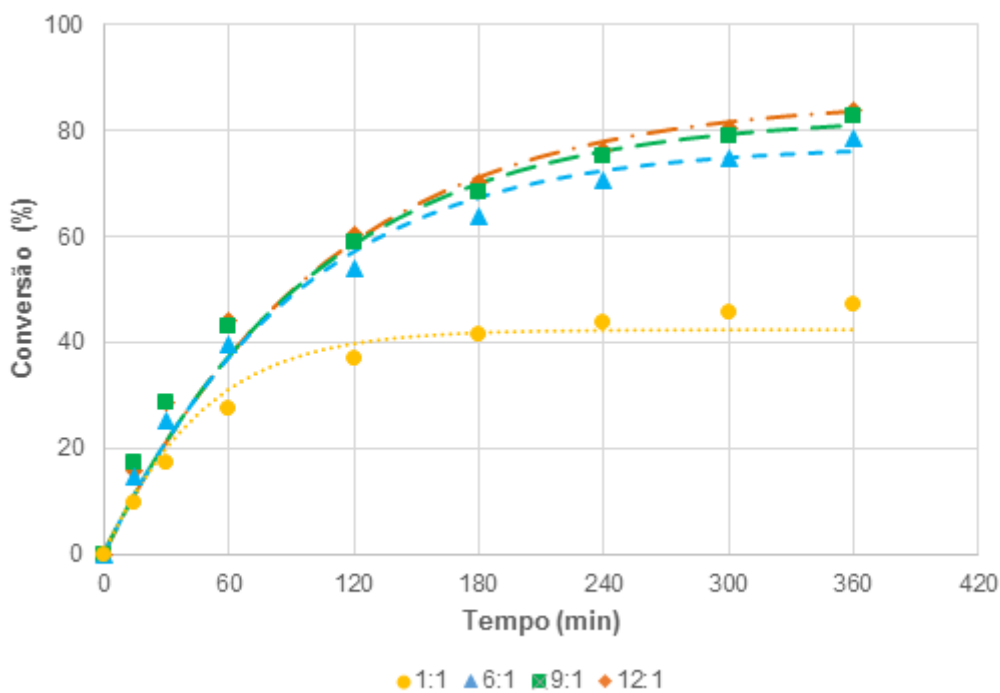
FONTE: O AUTOR.

FIGURA 20 – CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHAS) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO CATALISADA COM ÁCIDO SULFÚRICO A 50°C COM UMA RAZÃO MOLAR ETANOL: ÁCIDO LÁURICO DE 9:1 PARA DIFERENTES QUANTIDADES DE CATALISADOR H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



FONTE: O AUTOR.

FIGURA 21 – CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHAS) A PARTIR DE ESTERIFICAÇÃO COM ÁCIDO LÁURICO CATALISADA COM ÁCIDO SULFÚRICO A 50 ° C COM 0,33 % M/M DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL PARA DIFERENTES RAZÕES MOLARES DE ETANOL / ÁCIDO LÁURICO.



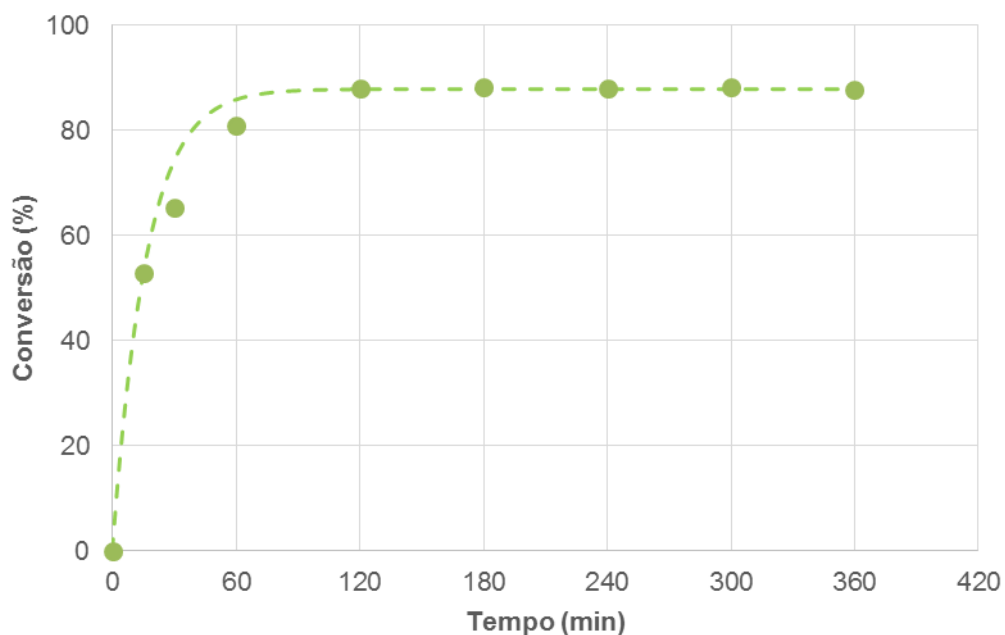
FONTE: O AUTOR.

Pode-se observar a partir da FIGURA 19 que a temperatura tem um efeito significativo na cinética de reação, o que foi bem representado pelo modelo matemático. A partir da FIGURA 20, pode-se ver que a quantidade de catalisador apresentou um efeito positivo na taxa de reação, como esperado.

O efeito da razão molar inicial etanol: ácido láurico é apresentado na FIGURA 21. É interessante observar que razões molares mais elevadas resultam em rendimentos de ésteres mais elevados no equilíbrio, mas a taxa de reação inicial é muito semelhante para todas as condições. Isto pode ser explicado pelo fato de que, embora a proporção em massa de catalisador em relação ao substrato total seja a mesma para todos os casos, a proporção em massa de  $H_2SO_4$  para etanol é maior para razões molares inferiores de etanol: ácido graxo livre. A esterificação catalisada com ácido sulfúrico pode ser considerada como ocorrendo em dois estágios, onde no primeiro estágio é gerado o catalisador  $R'-O-SO_3H$ , enquanto a reação do ácido sulfúrico e do álcool, que catalisa a esterificação no segundo estágio (Zeng *et al.*, 2012). Contudo, o modelo proposto no presente trabalho trata a reação em um único estágio, calcula-se que o efeito do catalisador é proporcional à razão de  $H_2SO_4$ : etanol (equações 9 e 10).

A FIGURA 22 apresenta os resultados obtidos numa condição que é diferente da utilizada nas figuras anteriores, mostrando a adequação do modelo para descrever a reação numa ampla gama de condições experimentais.

FIGURA 22 - CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHAS) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO CATALISADA COM ÁCIDO SULFÚRICO A 70°C COM 0,66 % M/M DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL E UMA RAZÃO MOLAR ETANOL / ÁCIDO LÁURICO DE 9: 1.

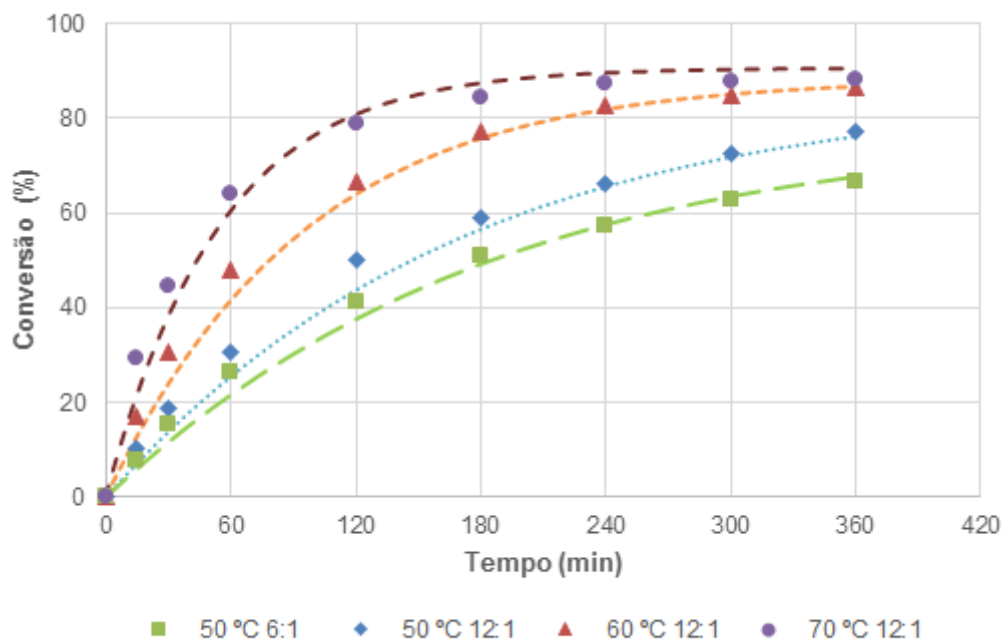


FONTE: O AUTOR.

#### 4.2.2 Esterificação do óleo ácido

Para avaliar como a esterificação de ácido graxo seria afetada por uma diluição em triacilglicerol, preparou-se uma solução de 60 % m/m de óleo de soja e 40 % m/m de ácido láurico e submeteu-se a diferentes condições de reação. Tais resultados podem ser encontrados na FIGURA 23.

FIGURA 23 – CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHAS) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO LÁURICO NUMA MISTURA DE 60 % M/M DE ÓLEO DE SOJA E 40 % M/M DE ÁCIDO LÁURICO, CATALISADO COM 0,33 % M/M DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL PARA DIFERENTES TEMPERATURAS E RAZÕES MOLARES DE ETANOL / ÁCIDO LÁURICO.



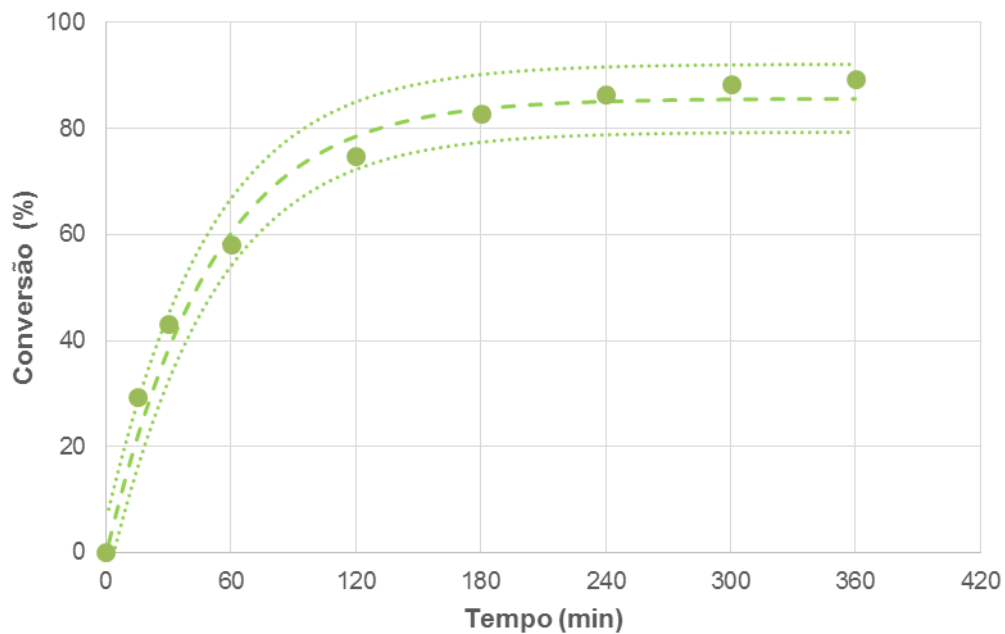
FONTES: O AUTOR.

Deve-se ressaltar que os dados experimentais presentes na FIGURA 23 não foram utilizados para a estimativa dos parâmetros. Pode ser visto que o modelo é adequado para prever a esterificação de ácido láurico diluído em óleo de soja. Tais resultados também confirmaram que a quantidade de catalisador deve ser calculada em relação à massa de etanol do sistema, caso contrário o modelo subestimaria os valores calculados em comparação com os experimentais.

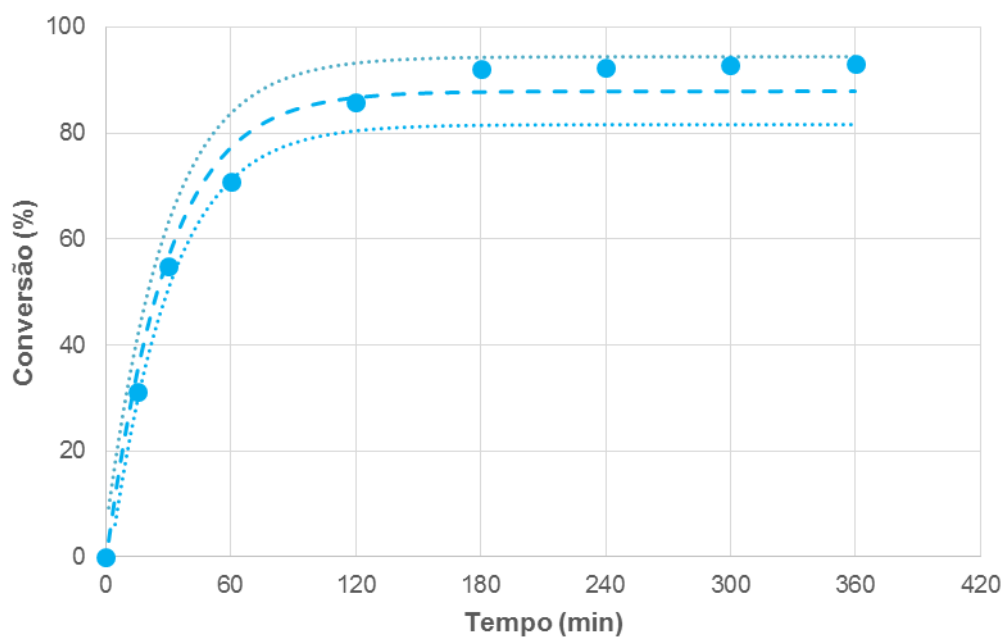
#### 4.2.3 Esterificação do ácido esteárico e oleico

Como somente os dados de esterificação com ácido láurico foram utilizados na estimativa dos parâmetros, é necessário avaliar a capacidade do modelo para representar sistemas de reação contendo diferentes ácidos graxos como substrato. As FIGURAS 24 e 25 apresentam dados experimentais e predição do modelo para a esterificação de ácido esteárico e ácido oleico com etanol.

FIGURA 24 – CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E PREVISTA (LINHAS), (COM AS INCERTEZAS DE PREVISÃO DE 95 %) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO ESTEÁRICO CATALISADA COM 0,33 % M/M DE  $H_2SO_4$  EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL E UMA RELAÇÃO MOLAR ETANOL / ÁCIDO ESTEÁRICO DE 9:1. (A) 60 °C; (B) 70 °C.



(A)

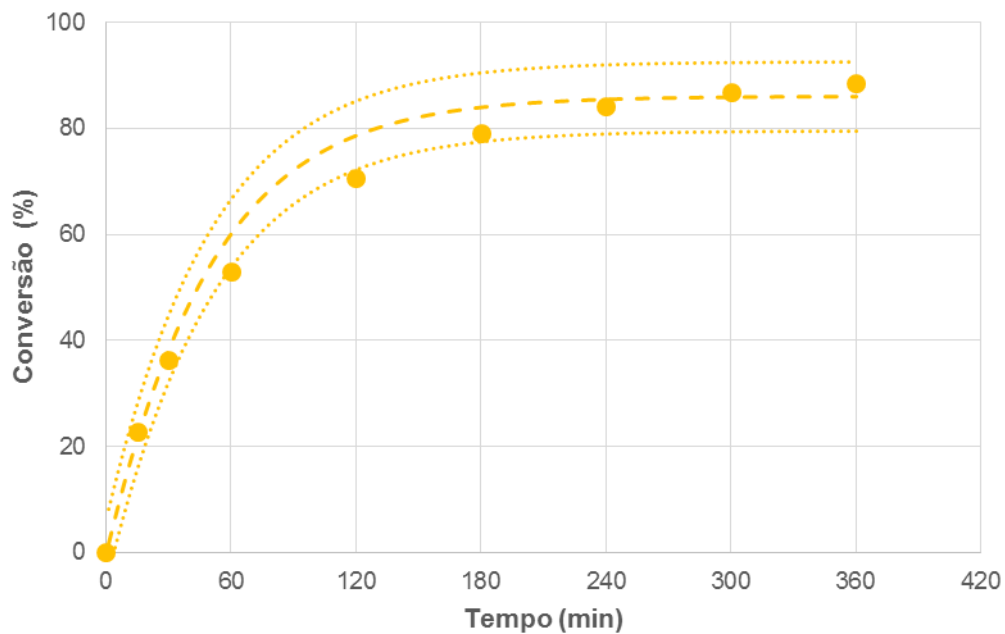


(B)

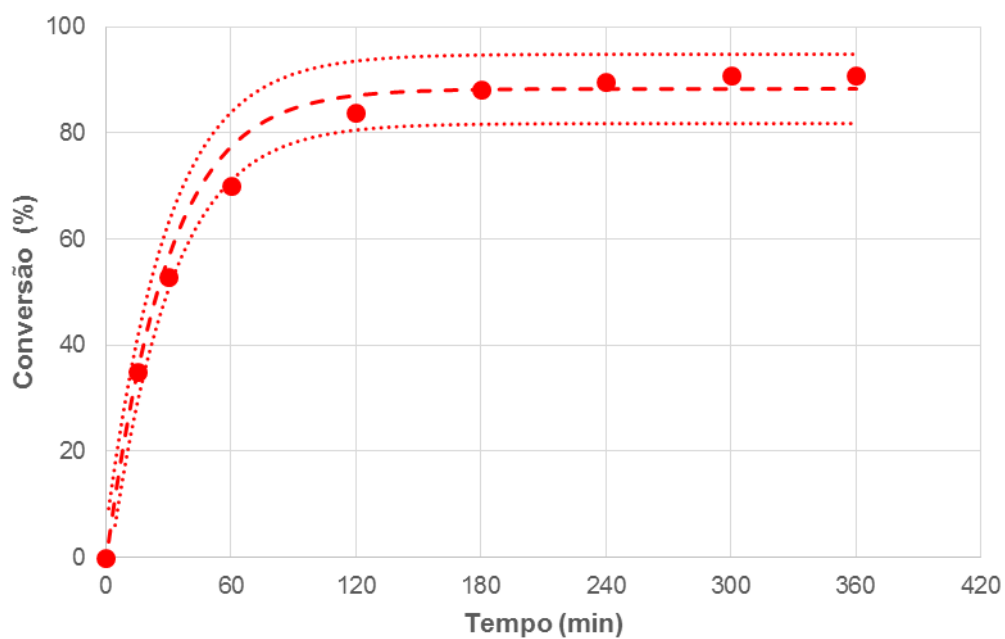
FONTE: O AUTOR.



FIGURA 25 - CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E PREVISTA (LINHAS) (COM AS INCERTEZAS DE PREVISÃO DE 95 %) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO CATALISADA COM 0,33 % M/M DE  $H_2SO_4$  EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL E UMA RELAÇÃO MOLAR ETANOL / ÁCIDO OLEICO DE 9:1. (A) 60 °C; (B) 70 °C.



(A)



(B)

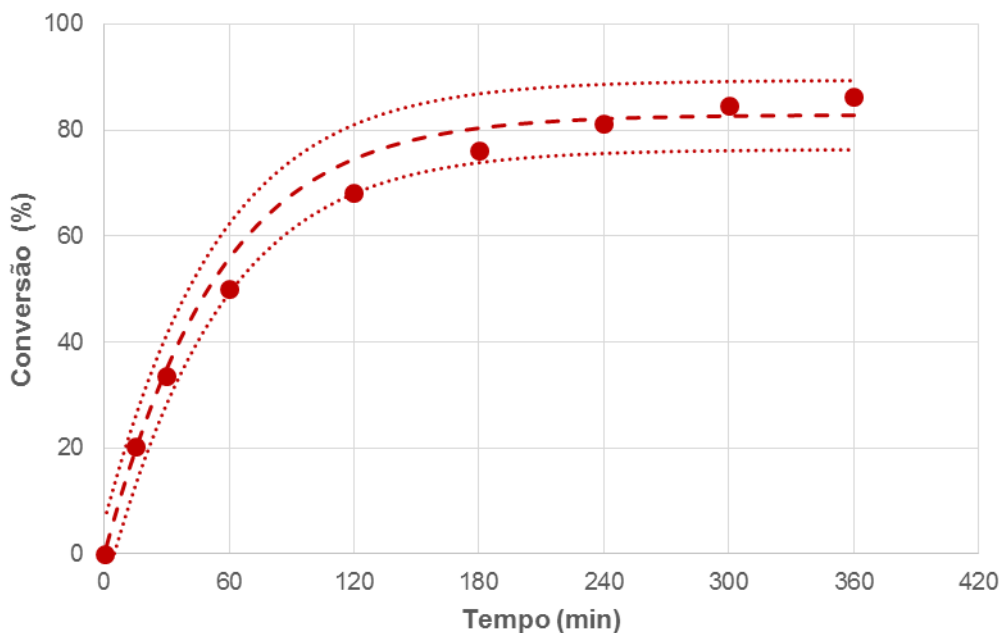
FONTE: O AUTOR.

Pode-se observar a partir das FIGURAS 24 e 25 que o modelo pode prever corretamente os rendimentos de ésteres de ácido esteárico e oleico com etanol com uma incerteza de 95%. Isto indica que o tipo de ácido graxo não influencia significativamente a cinética da reação e, por essa razão, o modelo pode ser utilizado para simular reações de esterificação com uma grande variedade de matérias-primas graxa.

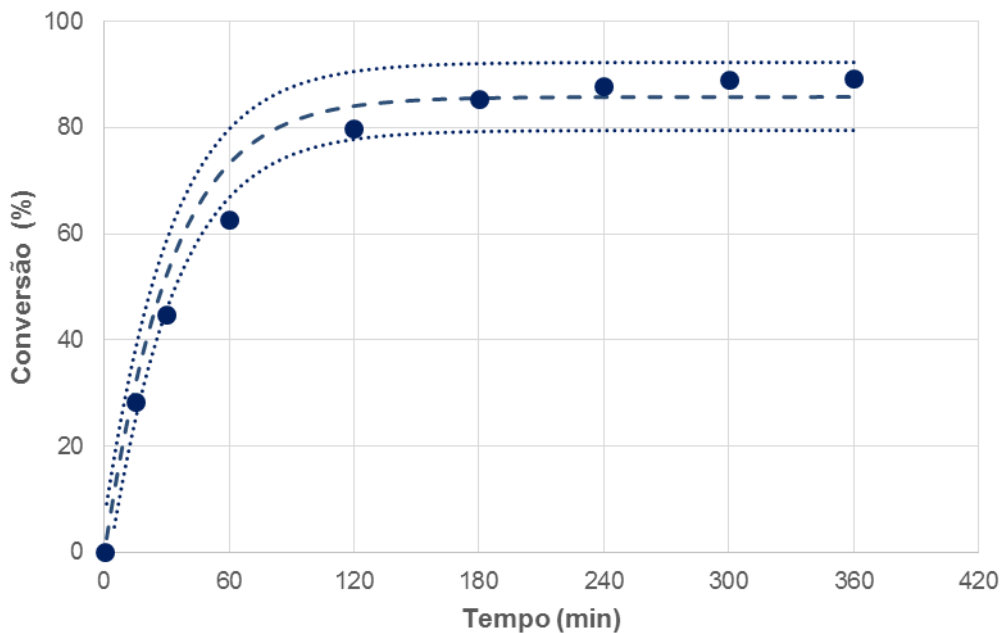
#### 4.2.4 Esterificação de uma mistura de ácidos graxos destilados

A fim de avaliar a adequação do modelo para prever os rendimentos de esterificação de uma matéria-prima graxa real, obteve-se a cinética da reação do etanol com uma mistura de ácidos graxos destilados. Esta mistura é um subproduto do biodiesel produzido por transesterificação, uma vez que os ácidos graxos são removidos antes da reação ser realizada com um catalisador alcalino. A comparação entre os dados experimentais e as previsões do modelo é apresentada na FIGURA 26.

FIGURA 26 - CONVERSÃO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E PREVISTA (LINHAS) (COM AS INCERTEZAS DE PREVISÃO DE 95 %) A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DE UMA MISTURA DE ÁCIDOS GRAXOS DESTILADOS CATALISADA COM 0,33 % M/M DE  $H_2SO_4$  EM RELAÇÃO A MASSA REACIONAL TOTAL E UMA RELAÇÃO MOLAR ETANOL / ÁCIDO GRAXO DE 9:1. (A) 60 °C; (B) 70 °C.



(A)



(B)

FONTE: O AUTOR.

Uma vez que se observou previamente que o modelo era adequado para descrever as reações de esterificação realizadas com diferentes ácidos graxos, era esperado que

também previsse bem a cinética obtida com uma mistura de ácidos graxos. Isto foi confirmado pelos resultados observados na FIGURA 26, uma vez que quase todos os pontos experimentais são encontrados dentro da região de incerteza obtida com o modelo.

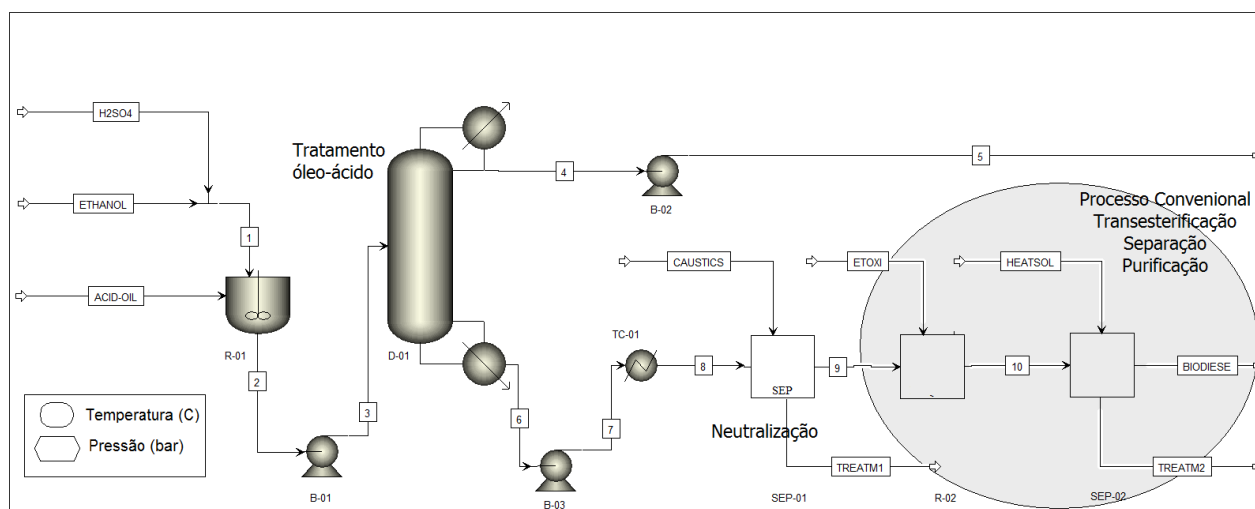
### 4.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE OLÉO ACIDO

Nesta seção são apresentados os resultados da simulação do processo proposto para a remoção de acidez da mistura oleosa. Além da proposta do processo, também foram avaliados a influência de alguns parâmetros na diminuição da acidez, e finalmente uma análise preliminar de custos do sistema de remoção de ácidos graxos livres.

#### 4.3.1 Processo proposto

Na FIGURA 27 é apresentado o processo proposto para a remoção de ácidos graxos livres de correntes oleosas, residuais ou não.

FIGURA 27 - FLUXOGRAMA DE PROCESSO DA ALTERNATIVA PROPOSTA PARA A REMOÇÃO DE AGL DE CORRENTES OLEOSAS.



FONTE: O AUTOR.

Na FIGURA 27 pode-se observar que o processo de tratamento, é composto de um reator tanque contínuo, uma coluna de destilação reativa, um sistema de neutralização da corrente de fundo da destiladora, além das bombas para a movimentação dos fluídos. Além

do sistema de remoção proposto, é evidenciada no fluxograma a etapa de produção de biodiesel via rota convencional (transesterificação com etanol) utilizando catálise básica.

Nos resultados apresentados nessa seção, não é dada ênfase à simulação do processo convencional. O foco do trabalho é apresentar uma alternativa técnica para o tratamento da corrente oleosa, deixando-a em condições para a produção de biodiesel dentro das especificações utilizando qualquer processo convencional já existente no meio industrial.

#### 4.3.2 Descrição do processo de tratamento

Uma corrente oleosa (ACIDOIL) com alto teor de ácidos graxos livres (AGL), em temperatura ambiente é alimentada em um reator de esterificação juntamente com uma corrente de etanol anidro (ETHANOL) e uma corrente de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). As correntes de etanol e ácido sulfúrico são manipuladas de forma a se manterem as proporções especificadas de etanol/AGL e Ácido Sulfúrico/AGL. No reator (R-01), reator tanque contínuo de esterificação, o processo reacional de esterificação em fase líquida com catálise ácida ( $H_2SO_4$ ) ocorre a 70 °C e pressão de 1,1 bar. A corrente 2 deixa o R-01, é bombeada para a coluna destilação reativa (D-01), onde ocorre a retirada de etanol e de água no topo e no fundo da coluna saem o éster e o óleo com baixos teores de AGL, e o catalisador. A pressão do topo da coluna é de 1,05 bar. A corrente de topo deve ser tratada para recuperação do etanol e reutilização no processo e a corrente de fundo segue para um tanque de neutralização com solução cáustica a fim de que o processo de esterificação se encerre. A corrente da mistura óleo/éster deixa o tanque de neutralização e segue para o processo de produção de biodiesel convencional: transesterificação com etanol ou metanol, catálise básica e sistemas de separação/recuperação de álcool/purificação, de onde a corrente efluente é composta pelo éster obtido via esterificação do AGL e pelo éster obtido via transesterificação do triglicerídeo.

#### 4.3.3 Caso base

Para a análise do processo proposto via simulação foi estabelecido um caso base o qual é detalhado a seguir.

- O ácido láurico foi utilizado para representar os AGL presentes na corrente de óleo-ácido. Essa consideração adotou como premissa os resultados obtidos no desenvolvimento do modelo cinético da esterificação apresentado na seção 4.2. Foi mostrado via resultados experimentais que essa consideração é possível, visto que os resultados do modelo para diferentes AGL e para uma mistura de AGL industrial foi adequado e dentro de um intervalo de confiança de 95%. Isso facilita de forma significativa a simulação do processo de esterificação. O produto da esterificação é o laureato de etila, além da água que é removida do processo.
- A trioleína foi utilizada para a representação do triglicerídeo presente na corrente de óleo-ácido a ser processada no processo de pré-tratamento proposto.
- O catalisador empregado é o ácido sulfúrico na mesma concentração utilizada nos experimentos, na quantidade de 0,33 % em relação à massa reacional total.
- O etanol anidro na mesma composição dos experimentos e na relação molar de 9:1 na entrada do reator de esterificação.
- Na neutralização do catalisador ácido foi utilizada uma solução cáustica, com composição mássica de 50% de NaOH.
- O processo de produção convencional de biodiesel considerou a transesterificação do triglicerídeo (trioleína) com etanol na proporção molar de 1:6, respectivamente, produzindo oleato de etila e glicerol. O sistema de recuperação/neutralização/separação/purificação levou em conta que todos os reagentes não consumidos, catalisador, glicerina, água foram separados de forma eficiente e permitindo que o produto final do processo estivesse dentro das especificações normatizadas pela ANP.
- Os métodos termodinâmicos utilizados na simulação foram o NRTL para todo o processo de pré-tratamento até o tanque de neutralização. No tanque de neutralização e nos equipamentos simplificados que representam o processo convencional foi utilizado o método ELECNRTL (NRTL eletrolítico). Desta forma se levou em conta a presença dos cátions e ânions relativos ao ácido e base presentes no processo. Todos os parâmetros binários da modelo NRTL e ELECNRTL, estavam disponíveis no banco de dados do simulador ASPEN PLUS, ou foram regredidos via UNIFAC nas condições *default* do simulador. As demais propriedades, quando faltantes, também foram estimadas utilizando as condições *default* do simulador. A

fase vapor foi tratada como gás ideal no modelo NRTL e com a equação de estado de Redlich-Kwong no ELECNRTL.

- A coluna de destilação reativa é composta por 10 estágios de equilíbrio, com alimentação no estágio 3. Foi considerado que a reação de esterificação acontece em todos os estágios entre a alimentação do efluente do reator e o último estágio da coluna, ou seja, nos estágios acima da alimentação não ocorrem reações químicas. Esta configuração da coluna foi testada em estudos preliminares de simulação e se mostrou capaz de representar as diferentes condições operacionais impostas ao processo.
- O modelo cinético utilizado para as simulações do reator e da coluna de destilação reativa é o proposto no capítulo 3.3, considerando a expressão obtida para a relação catalisador ácido e AGL.
- Não se deu ênfase a produção convencional de biodiesel e sim ao processo de remoção de acidez proposto. Definiu-se o valor de 1 ton/h ou 24 ton/dia de biodiesel produzidos para efeitos de análise de processo.
- As condições especificadas para os equipamentos do processo proposto são:

**R-01: Reator de esterificação:**

- ✓ Alimentação com 10 % de ácido láurico em relação a trioleína;
- ✓ Relação molar etanol:ácido: 9:1;
- ✓ Temperatura: 70 °C;
- ✓ Pressão: 1,1 bar;
- ✓ Tempo de residência: 1 hora;
- ✓ Reação em fase líquida;
- ✓ Cinética POWERLAW conforme modelo cinético apresentado na seção 3.3;
- ✓ Utilidade: vapor de média pressão (*default* no ASPEN PLUS).

**D-01: Coluna de destilação relativa:**

- ✓ Alimentação no estágio 3 (contagem do topo para ao fundo da coluna);
- ✓ Número de estágios: 10;
- ✓ Método de Calculo: Equilíbrio;

- ✓ Razão de refluxo: 0,5;
- ✓ Relação molar Destilado/Alimentação: 0,7;
- ✓ Condensador total, utilizando água de resfriamento como fluido de resfriamento (*default* ASPEN PLUS);
- ✓ Refervedor: kettle utilizando vapor de média pressão (*default* do ASPEN PLUS);
- ✓ A corrente 5, é composta principalmente por etanol que deve ser recuperado para reutilização.

**TC-01: Trocador de resfriamento da corrente de fundo da destiladora**

- ✓ Saída do trocador: 45 °C.

**SEP-01: Sistema de neutralização do catalisador ácido e separação de água e etanol**

- ✓ Temperatura: 45 °C;
- ✓ Neutralização completa dos ácidos presentes, e remoção dos sais formados e de água.

**B-01, B-02, B-03: Bombas de processo**

- ✓ Centrifuga (valores *default* do ASPEN);
- ✓ Pressão de descarga: 1,5 bar;
- ✓ Utilidade: eletricidade (*default* ASPEN).

**R-02 e SEP-02: Produção convencional de Biodiesel**

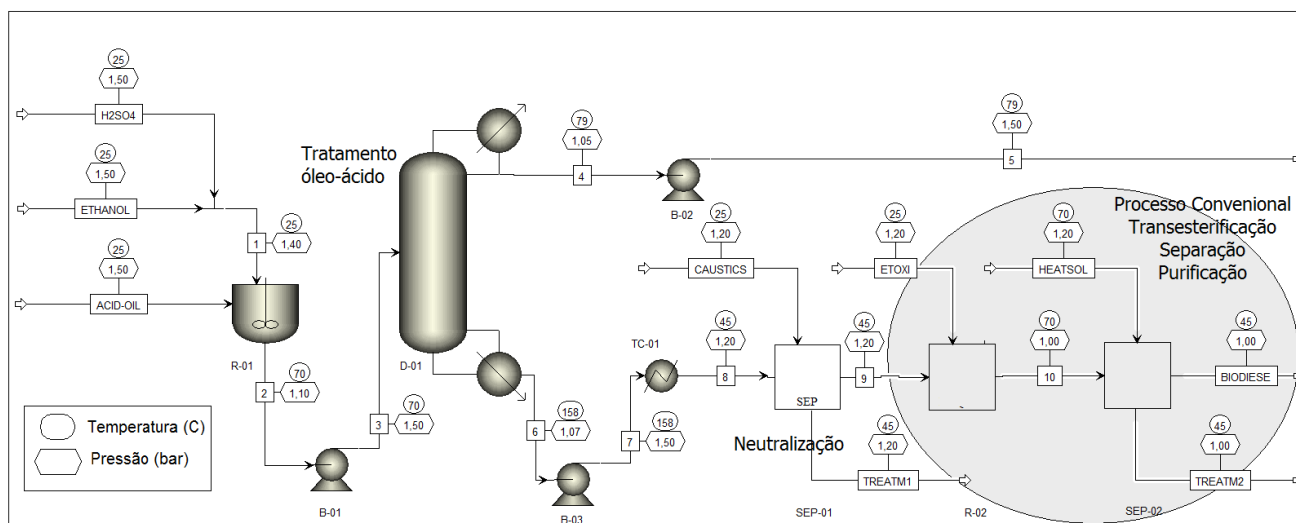
- ✓ Reator de equilíbrio (T=70 °C, P=1,1 bar);
- ✓ Relação molar etanol/óleo: 6:1;
- ✓ Neutralização do catalisador básico;
- ✓ Lavagem com água quente (T=70 °C);
- ✓ Separação da glicerina, água e do etanol (99,95 % de remoção);
- ✓ Temperatura de saída: 45 °C;
- ✓ Utilidades: Vapor de média pressão e água de resfriamento (*default* ASPEN PLUS);



- ✓ As correntes TREATM1 e TREATM2, contêm as impurezas, e resíduos do processo de produção de biodiesel. O etanol presente pode ser recuperado e reutilizado e a glicerina purificada para posterior comercialização.

Na FIGURA 28 apresenta-se o fluxograma do processo com os resultados para o caso base, o balanço de massa pode ser visto no ANEXO A. Nota-se que houve uma diminuição significativa do teor de ácido láurico na corrente rica em óleo. Na comparação entrada e saída do reator, a remoção foi de 84,17 % do ácido láurico alimentado. Na saída da coluna de destilação reativa (D-01), corrente 6, a vazão mássica de ácido láurico cai para 0,712 kg/h. Isso representa uma remoção de 94,76 % na D-01 e de 99,17 % no processo como um todo (Reator R-01 e Coluna de Destilação Reativa – D-01) e um teor final de acidez de 0,083 % em relação ao óleo e fração mássica menor que 1000 ppm. Nos resultados do caso base é possível verificar que se pode utilizar água de torre para resfriamento da corrente de topo da destiladora D-01 e que o vapor de média pressão *default* no ASPEN ( $T^{\text{sat}}=175$  °C) é suficiente para garantir a diferença de temperatura no refeedor. Existia a possibilidade de se empregar vapor baixa pressão ( $T^{\text{sat}}=125$  °C), mas este valor se mostrou inadequado quando a análise de sensibilidade paramétrica foi realizada. Também se pode notar que não são arrastados na corrente de topo da destiladora (corrente 4), nem o laureato de etila, nem a trioleína. Essa foi uma preocupação constante durante a realização deste estudo de simulação. Não se desejava de forma alguma que estes dois componentes atingissem o topo da coluna. O teor de água no fundo da coluna é relativamente baixo em relação ao triglicerídeo, porém, como a quantidade de etanol é muito pequena nesta corrente, este valor pode ser prejudicial ao processo. A neutralização do catalisador ácido deve ser realizada o mais rápido possível, inclusive deve-se considerar a neutralização em linha, caso contrário, a reação reversa à esterificação pode ocorrer, e assim toda a conversão de ácido láurico em laureato de etila que aconteceu na D-01 é perdida. Mesmo assim, deve-se observar a formação de sulfato de sódio (s) resultante da neutralização (corrente TREATM1) e deve-se avaliar como retirá-lo do processo de forma adequada se uma neutralização em linha for realizada.

FIGURA 28 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO – CASO BASE – PRODUÇÃO DE 1000 KG/H DE BIODIESEL.



FONTE: O AUTOR.

#### 4.3.3.1 Equipamento R-01

O principal parâmetro analisado no reator de esterificação (R-01) é o tempo de residência. Este parâmetro tem influência na conversão do ácido láurico e também no volume reacional. Na TABELA 6 apresentam-se os resultados considerando a variação desse parâmetro para o caso base.

Observa-se que mesmo que a conversão aumente com o aumento do tempo de residência, este aumento é pouco significativo após o tempo de residência de 1,5 horas. Na TABELA 6 o valor calculado deste aumento é menor que 1 %, mesmo que o volume do reator tenha aumentado quase 20 %. Outro valor que poderia ser significativo na decisão de qual o melhor tempo de residência para a operação seria o consumo de vapor. Nesse caso a diferença é mínima, que pode ser observado na TABELA 6 na coluna queda de vazão do vapor de média pressão, tanto em termos horário ou anual (330 dias de produção por ano e 24 horas de operação/dia).

TABELA 6 - RESULTADOS PARA A VARIAÇÃO DO TEMPO DE RESIDENCIA DO REATOR PARA O CASO BASE.

Tempo de residência	Entrada de ácido láurico	Saída de ácido láurico	Conversão	Crescimento da conversão de ácido láurico	Volume do reator	Crescimento do volume do reator	Vazão do vapor de média pressão		Queda de vazão do vapor de média pressão
h	kg/h	kg/h	%	%	m <sup>3</sup>	%	kg/h	ton/ano	%
<b>0,50</b>	85,85	17,19	79,98		0,65		53,64	424,84	
<b>0,75</b>	85,83	14,83	82,73	3,44	0,97	49,90	53,59	424,44	-0,09
<b>1,00</b>	85,83	13,59	84,17	1,75	1,29	33,28	53,57	424,24	-0,05
<b>1,25</b>	85,82	12,82	85,06	1,06	1,61	24,97	53,55	424,11	-0,03
<b>1,50</b>	85,82	12,30	85,67	0,71	1,94	19,98	53,54	424,03	-0,02
<b>1,75</b>	85,82	11,93	86,10	0,51	2,26	16,65	53,53	423,97	-0,01
<b>2,00</b>	85,82	11,64	86,43	0,38	2,58	14,28	53,53	423,92	-0,01
<b>2,25</b>	85,82	11,42	86,69	0,30	2,90	12,49	53,52	423,88	-0,01
<b>2,50</b>	85,82	11,24	86,90	0,24	3,23	11,11	53,52	423,85	-0,01
<b>2,75</b>	85,81	11,10	87,07	0,20	3,55	10,00	53,51	423,83	-0,01
<b>3,00</b>	85,81	10,98	87,21	0,16	3,87	9,09	53,51	423,81	0,00
<b>3,25</b>	85,81	10,87	87,34	0,14	4,19	8,33	53,51	423,79	0,00
<b>3,50</b>	85,81	10,78	87,44	0,12	4,52	7,69	53,51	423,78	0,00
<b>3,75</b>	85,81	10,70	87,53	0,10	4,84	7,14	53,51	423,76	0,00
<b>4,00</b>	85,81	10,63	87,61	0,09	5,16	6,66	53,50	423,75	0,00

FONTE: O AUTOR.

Como forma de melhorar a conversão de ácido láurico, também foi testado o uso de reatores em série com reposição do etanol consumido no reator anterior para manter constante a relação molar etanol:ácido láurico. Os resultados não foram adequados e não são apresentados. Os valores de conversão não melhoraram devido à presença maior da água; portanto a alternativa viável seria intercalar entre os reatores em série uma coluna de destilação para a remoção da água produzida e a reposição do etanol, que foi removido com a água.

Considerando a proposta citada acima, a alternativa mais adequada seria a utilização de uma coluna de destilação reativa para a remoção da água produzida que estava prejudicando a conversão do ácido láurico. O desempenho dessa coluna é discutido no próximo item.

#### 4.3.3.2 Equipamento D-01

A alternativa de se intensificar o processo, juntando reatores e colunas de destilação é extremamente vantajoso quando se tem reações reversíveis, como no caso da esterificação. Certamente esta é uma alternativa promissora, pois devido a formação de azeótropo de ponto de mínimo entre o etanol e a água, estes dois componentes tenderão a sair juntos no topo da coluna e, provavelmente, será possível se manter grandes relações molares entre o etanol e o AGL ao longo da coluna. O simulador é uma ferramenta apropriada para fazer esta análise, pois com ele é possível calcular e mostrar os perfis das diferentes variáveis importantes para o processo ao longo da coluna.

No processo proposto, após varias simulações preliminares e sabendo-se da diferença elevada entre pontos de ebulição da água e do etanol em relação aos outros componentes da mistura alimentada (ácido láurico, laurato de etila, trioleína e ácido sulfúrico), verificou-se que uma coluna com 10 estágios seria adequada para os estudos apresentados nessa dissertação.

Assim sendo, na TABELA 7, apresenta-se as condições operacionais e outros parâmetros necessários a realização da simulação no simulador ASPEN PLUS, com a coluna de destilação reativa.

TABELA 7 - PARÂMETROS E VARIÁVEIS UTILIZADAS NA SIMULAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA – D-01 – CASO BASE.

Numero de estágios	10 (considerando o refeedor como estágio de equilíbrio)
Modelagem utilizada	Estágios de equilíbrio
Condensador	Total
Fases válidas	Líquido-Líquido-Vapor em todos os estágios da coluna
Refeedor	Kettle
Razão de Refluxo	0,5
Razão molar destilado/alimentação (D:F)	0,7
Estágio de alimentação	3
Pressão no topo	1,05 bar
Perda de carga na coluna	0,02 bar
Fluído de resfriamento no condensador	Água de resfriamento ( <i>default</i> ASPEN PLUS)
Fluído de aquecimento no refeedor	Vapor de média pressão ( <i>default</i> ASPEN PLUS)
Reação	Estágios entre 3 e 10, incluídos os extremos
Dimensionamento da coluna	Cálculo do diâmetro máximo nos estágios (entre 2 e 9)

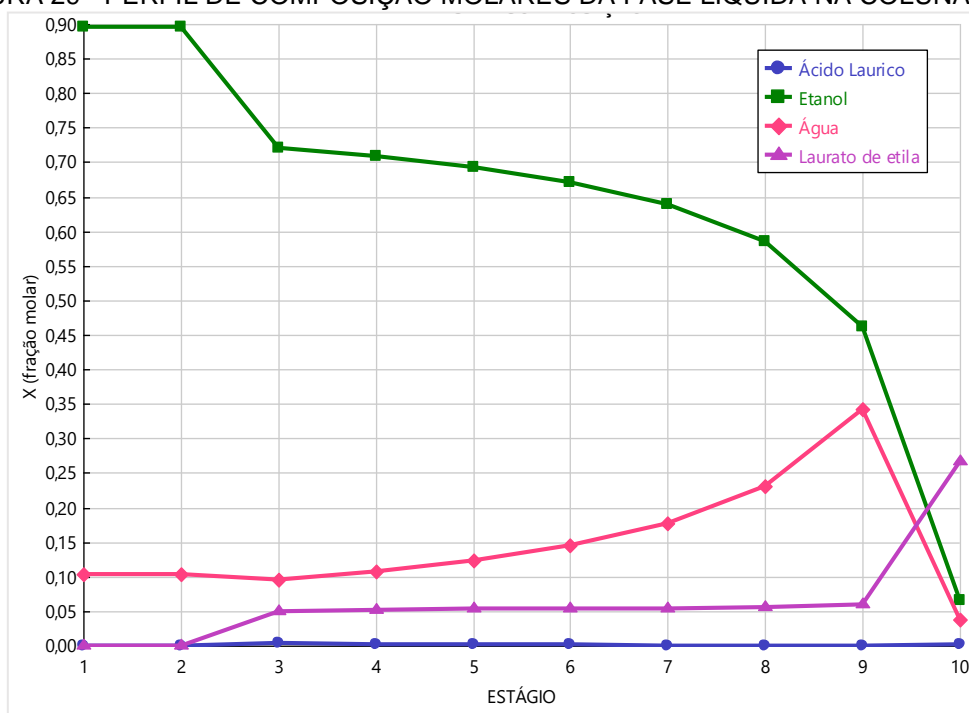
FONTE: O AUTOR.

Primeiramente, são apresentados alguns resultados da coluna para o caso base, considerando um tempo de residência de 1 hora no R-01. O principal objetivo é demonstrar que o simulador de processos é uma ferramenta útil para a tomada de decisão. Nas FIGURAS 29 e 30 apresentam-se os perfis de composição da fase líquida e das temperaturas ao longo dos estágios. Na TABELA 8 podem ser observados os valores das composições molares da fase líquida nos estágios e na TABELA 9 os consumos molares de reagentes e a produção de produtos nos diferentes estágios da coluna, levando em conta as reações.

No perfil de composição molares da fase líquida (FIGURA 29), nota-se que ao longo de toda a coluna, a presença de etanol é dominante, reduzindo-se substancialmente nos últimos estágios, como era esperado. A composição de água também varia ao longo da coluna, com um pico no estágio 9, e uma composição menor no último estágio (refervedor). A composição de laureato de etila é praticamente a mesma em toda a coluna, desde o prato de alimentação até o estágio 9, aonde ocorre o aumento no último estágio devido a remoção de etanol e água.

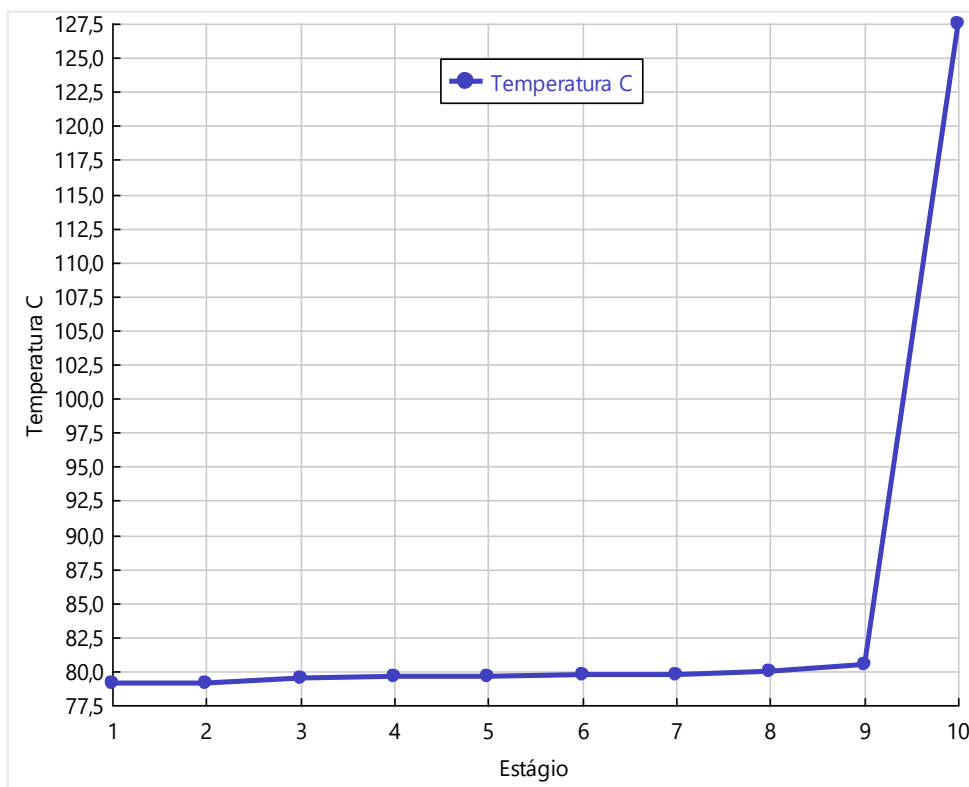
Na FIGURA 30, pode-se observar que as temperaturas variam bem pouco ao longo dos estágios, somente no último estágio é que a temperatura tem uma elevação brusca, devido à mudança mais significativa de composição. Isto mostra que os estágios especificados podem ser mais do que o necessário, mas como se deseja ter um tempo de residência maior para que ocorra as reações nos pratos da coluna e como o ácido sulfúrico se mantém na fase líquida ao longo da coluna desde a alimentação observa-se, na TABELA 8, que o ácido láurico é consumido em todos os estágios. Ainda, vale a pena salientar que a razão molar etanol:ácido láurico é muito alta em todos os estágios, como pode se notar na última coluna da TABELA 8, os valores da razão variam de 140 a 1200, aproximadamente, sendo que no último estágio o valor cai a 40. Assim sendo, deve-se neutralizar rapidamente a mistura que sai no fundo da coluna para evitar a reação reversa da esterificação, devido a presença um pouco maior de água neste estágio e uma razão molar que não garante a esterificação. Na TABELA 9, observa-se que a produção de laurato de etila é maior no estágio 3 e diminui ao longo da coluna, quase sendo consumido totalmente.

FIGURA 29 - PERFIL DE COMPOSIÇÃO MOLARES DA FASE LÍQUIDA NA COLUNA D-01.



FONTE: O AUTOR.

FIGURA 30 - PERFIL DE TEMPERATURA AO LONGO DOS ESTÁGIOS NA COLUNA D-01.



FONTE: O AUTOR.

TABELA 8 - COMPOSIÇÃO MOLAR NOS ESTÁGIO DA COLUNA D-01 – CASO BASE.

Estágio	Ácido Láurico	Etanol	Água	Laureato de etila	Trioleína	Ácido Sulfúrico	Razão Etanol/Ác. Láurico
1	0,00000	0,89579	0,10421	0,00000	0,00000	0,00000	
2	0,00000	0,89623	0,10373	0,00003	0,00000	0,00000	
3	0,00435	0,72136	0,09576	0,05058	0,12425	0,00370	166
4	0,00279	0,70862	0,10837	0,05218	0,12433	0,00370	254
5	0,00180	0,69310	0,12376	0,05321	0,12442	0,00371	385
6	0,00117	0,67193	0,14475	0,05389	0,12455	0,00371	576
7	0,00077	0,63994	0,17645	0,05438	0,12474	0,00372	835
8	0,00051	0,58526	0,23061	0,05479	0,12510	0,00373	1.141
9	0,00039	0,46104	0,34294	0,05899	0,13268	0,00395	1.176
10	0,00174	0,06620	0,03699	0,26759	0,60933	0,01815	38

FONTE: O AUTOR.

TABELA 9 - CONSUMOS MOLARES DE REAGENTES E A GERAÇÃO DE PRODUTOS NOS DIFERENTES ESTÁGIOS DA COLUNA D-01 – CASO BASE.

Estágio	Ácido Láurico	Etanol	Água	Laureato de etila	Trioleína	Ácido Sulfúrico
1	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	- 0,019169	- 0,019169	0,019169	0,019169	-	-
4	- 0,012166	- 0,012166	0,012166	0,012166	-	-
5	- 0,007737	- 0,007737	0,007737	0,007737	-	-
6	- 0,004925	- 0,004925	0,004925	0,004925	-	-
7	- 0,003131	- 0,003131	0,003131	0,003131	-	-
8	- 0,001976	- 0,001976	0,001976	0,001976	-	-
9	- 0,001118	- 0,001118	0,001118	0,001118	-	-
10	- 0,000092	- 0,000092	0,000092	0,000092	-	-

FONTE: O AUTOR.

Dando continuidade ao entendimento de como o processo responde a modificações de variáveis operacionais, a variável razão de refluxo, foi manipulada entre 0,1 a 2, mantendo-se a relação D:F constante e igual 0,7 (Caso Base). Na TABELA 10, apresentam-se os resultados dessa variação.

Na TABELA 10, as colunas que devem ser observadas são as que se referem à taxa de aumento. Essas são relativas à variável que está na coluna a esquerda. Observa-se que para a conversão de ácido láurico, considerando a alimentação da corrente de óleo-

ácido (ACIDOIL), é maior que 90 % com razão de refluxo de 0,2, e que a taxa do aumento é mais significativa até razão de refluxo igual a 0,7, onde a conversão tem valor de 96,4 %, significando um aumento de quase 9 % da conversão de ácido láurico. Nas outras colunas de taxa de aumento, pode-se notar que houve um aumento de 19 % no diâmetro da coluna, 54,4 % de aumento no consumo de água de resfriamento no condensador de topo, 30,3 % de aumento no consumo de vapor de aquecimento no refeedor.

Após esse valor de razão de refluxo o aumento de conversão passou a ser menos significativo e levou a aumentos expressivos de diâmetro de coluna e consumo de utilidades, levando a que se tenha um maior custo de equipamentos e operacionais, o que pode não justificar o uso de razões de refluxo maiores. Isso é aplicável desde que os valores de acidez obtidos no fundo da coluna sejam compatíveis com a produção de biodiesel ao final do processo.

De forma similar considerando novamente o caso base, mantendo-se constante o valor de razão de refluxo em 0,7 e manipulando-se os valores da razão D:F, foram realizadas simulações e os resultados são apresentados na TABELA 11. Nessa tabela alguns valores precisam ser salientados, a saber: o valor de conversão de ácido láurico que sofre pouca influência da manipulação realizada e os valores de recuperação de etanol no topo da coluna que apresentam uma variação significativa. Considera-se importante para o processo reativo na coluna e para o prosseguimento do processo que se tenha pelo menos uma recuperação de etanol acima de 95 %. Esse valor só foi obtido com uma razão destilado:alimentação (D:F) igual a 0,70. Se esse valor aumentar para 0,72, o consumo de vapor de aquecimento aumenta muito e a temperatura de fundo chega a quase 158 °C. Como se utilizou como vapor de aquecimento, vapor de água a 175 °C, a temperatura no fundo não é problema em termos de simulação, mas sim o aumento do consumo de vapor, do diâmetro da coluna, do consumo de água de resfriamento e da área de troca térmica do refeedor que vão impactar no custo total do processo. Pode-se dizer que está variável é importante para garantir a remoção de etanol e principalmente a remoção da água da corrente que deixa a coluna D-01.



TABELA 10 – RESULTADOS DE SIMULAÇÕES VARIANDO A RAZÃO DE REFLUXO.

RAZÃO DE REFLUXO	ALIMENTAÇÃO	SAIDA ÁC.	CONVERSÃO	TAXA DE	DIÂMETRO	TAXA DE	TEMPERATURA	RECUPERAÇÃO	UTILIDADE	TAXA DE	UTILIDADE	TAXA DE	CUSTO		CUSTO	
	ÁC. LAURICO	LAURICO		AUMENTO	COLUNA	AUMENTO		ETANOL TOPO	CONDENSADOR	AUMENTO	REFERVEDOR	AUMENTO	CONDENSADOR	REFERVEDOR	UTILIDADE	UTILIDADE
	kg/h	kg/h	(%)	(%)	METER	(%)	C		kg/h	(%)	kg/h	(%)				
0,1	13,6	1,555	88,6		0,156		127,3	0,956	7.615,7		140,7		0,034	267,24	0,630	4.988,4
0,2	13,6	1,276	90,6	2,3	0,161	3,2	127,4	0,955	8.306,1	9,1	147,8	5,0	0,037	291,46	0,662	5.239,7
0,3	13,6	1,049	92,3	4,2	0,166	6,2	127,4	0,954	8.996,6	18,1	154,9	10,1	0,040	315,69	0,693	5.491,4
0,4	13,6	0,864	93,6	5,7	0,171	9,2	127,4	0,953	9.687,3	27,2	162,0	15,1	0,043	339,93	0,725	5.743,5
0,5	13,6	0,713	94,8	7,0	0,176	12,4	127,4	0,952	10.378,0	36,3	169,1	20,2	0,046	364,17	0,757	5.995,8
0,6	13,6	0,588	95,7	8,0	0,181	15,7	127,5	0,951	11.069,0	45,3	176,2	25,3	0,049	388,41	0,789	6.248,6
0,7	13,6	0,487	96,4	8,9	0,186	19,0	127,5	0,950	11.759,4	54,4	183,4	30,3	0,052	412,64	0,821	6.501,1
0,8	13,6	0,405	97,0	9,5	0,191	22,2	127,6	0,949	12.451,8	63,5	190,5	35,4	0,055	436,93	0,853	6.754,7
0,9	13,6	0,337	97,5	10,1	0,196	25,2	127,6	0,949	13.142,7	72,6	197,7	40,5	0,058	461,18	0,885	7.007,6
1,0	13,6	0,282	97,9	10,6	0,200	28,3	127,6	0,948	13.835,0	81,7	204,8	45,6	0,061	485,47	0,917	7.261,2
1,1	13,6	0,237	98,3	10,9	0,205	31,2	127,7	0,947	14.525,6	90,7	211,9	50,6	0,064	509,71	0,949	7.513,9
1,2	13,6	0,200	98,5	11,2	0,210	34,1	127,7	0,947	15.217,9	99,8	219,1	55,7	0,067	534,00	0,981	7.767,3
1,3	13,6	0,170	98,8	11,5	0,214	36,9	127,8	0,946	15.910,1	108,9	226,2	60,8	0,070	558,29	1,013	8.020,8
1,4	13,6	0,144	98,9	11,7	0,218	39,7	127,8	0,946	16.600,9	118,0	233,4	65,9	0,074	582,53	1,045	8.273,5
1,5	13,6	0,123	99,1	11,9	0,223	42,5	127,8	0,945	17.293,0	127,1	240,5	70,9	0,077	606,81	1,077	8.526,7
1,6	13,6	0,106	99,2	12,0	0,227	45,2	127,9	0,945	17.985,2	136,2	247,6	76,0	0,080	631,10	1,109	8.779,9
1,7	13,6	0,091	99,3	12,1	0,231	47,8	127,9	0,945	18.677,3	145,2	254,8	81,1	0,083	655,39	1,141	9.033,1
1,8	13,6	0,079	99,4	12,3	0,235	50,4	127,9	0,944	19.369,5	154,3	261,9	86,2	0,086	679,68	1,172	9.286,2
1,9	13,6	0,068	99,5	12,3	0,239	52,9	127,9	0,944	20.059,4	163,4	269,0	91,2	0,089	703,89	1,204	9.538,2
2,0	13,6	0,059	99,6	12,4	0,243	55,5	128,0	0,944	20.751,5	172,5	276,2	96,3	0,092	728,17	1,236	9.791,3

FONTE: O AUTOR.

TABELA 11 - RESULTADOS DE SIMULAÇÕES VARIANDO A RAZÃO MOLAR D:F.

RAZÃO DESTILADO ALIMENTAÇÃO	ALIMENTAÇÃO	SAIDA ÁC.	CONVERSÃO	TAXA DE	DIÂMETRO	TAXA DE	TEMPERATURA	RECUPERAÇÃO	UTILIDADE	TAXA DE	UTILIDADE	TAXA DE	CUSTO		CUSTO	
	ÁC. LAURICO	LAURICO		AUMENTO	COLUNA	AUMENTO		ETANOL TOPO	CONDENSADOR	AUMENTO	REFERVEDOR	AUMENTO	CONDENSADOR	REFERVEDOR	UTILIDADE	UTILIDADE
D:F	kg/h	kg/h	(%)	(%)	METER	(%)	C		kg/h	(%)	kg/h	(%)				
0,50	13,59	0,71	94,8		0,156		88,2	0,688	7.407,5		97,8		0,033	259,93	0,438	3.467,9
0,52	13,59	0,70	94,9	0,09	0,158	1,3	89,3	0,716	7.704,0	4,0	102,1	4,4	0,034	270,33	0,457	3.619,6
0,54	13,59	0,69	94,9	0,17	0,160	2,6	90,7	0,743	8.000,5	8,0	106,6	9,0	0,035	280,74	0,477	3.778,3
0,56	13,59	0,68	95,0	0,25	0,162	3,9	92,3	0,770	8.297,1	12,0	111,3	13,8	0,037	291,15	0,498	3.946,0
0,58	13,59	0,67	95,1	0,31	0,164	5,1	94,2	0,797	8.593,8	16,0	116,4	18,9	0,038	301,56	0,521	4.125,1
0,60	13,59	0,66	95,1	0,36	0,166	6,4	96,6	0,823	8.890,6	20,0	121,8	24,5	0,039	311,97	0,545	4.319,2
0,62	13,59	0,66	95,1	0,39	0,168	7,6	99,5	0,850	9.187,6	24,0	127,9	30,7	0,041	322,39	0,572	4.533,9
0,64	13,59	0,66	95,1	0,38	0,170	8,8	103,2	0,876	9.484,8	28,0	134,8	37,8	0,042	332,82	0,603	4.778,3
0,66	13,59	0,66	95,1	0,35	0,172	9,9	108,2	0,902	9.782,1	32,1	143,0	46,2	0,043	343,26	0,640	5.069,3
0,68	13,59	0,68	95,0	0,23	0,174	11,1	115,4	0,927	10.079,9	36,1	153,5	56,9	0,045	353,70	0,687	5.442,1
0,70	13,59	0,71	94,8	- 0,02	0,176	12,5	127,4	0,952	10.378,1	40,1	169,1	72,9	0,046	364,17	0,757	5.995,8
0,72	13,59	0,81	94,1	- 0,76	0,178	13,8	157,8	0,975	10.678,8	44,2	204,6	109,1	0,047	374,72	0,916	7.252,6

FONTE: O AUTOR.

#### 4.3.4 Análise de sensibilidade paramétrica

Durante a construção da simulação do processo de tratamento de correntes de óleo-ácido, observou-se que alguns parâmetros e/ou variáveis teriam papel importante na tomada de decisões em relação a minimização dos teores de ácido na corrente de óleo (triglicerídeos). Os parâmetros e variáveis que são avaliados na análise sensível estão apresentados na TABELA 12.

TABELA 12 - PARÂMETROS E VARIÁVEIS UTILIZADAS NA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA.

Equipamento	Parâmetro – Variável operacional	Variação
<b>R-01 – reator de esterificação</b>	Tempo de residência	0,5 h a 2 h
<b>D-01 – coluna de destilação reativa</b>	Razão de refluxo	0,1 a 2,0
	Relação destilado:alimentação: D:F	0,5 a 0,90
<b>Corrente ACID-OIL</b>	Composição da alimentação da corrente óleo-ácido	10 e 40 % de ácido em relação ao óleo
<b>Corrente ETHANOL</b>	Composição do etanol	Anidro e hidratado

FONTE: O AUTOR.

São apresentadas apenas as corridas com os melhores resultados, afinal várias condições operacionais especificadas levaram a resultados dentro das considerações colocadas acima. A escolha dos melhores casos levou em conta a seguinte metodologia:

- As simulações que não convergiram foram descartadas;
- As simulações com recuperação de etanol no topo da D-01 menores que 85 % foram descartadas;
- Com as simulações restantes, foram calculadas as médias do consumo de todas as utilidades e a média do diâmetro da coluna de destilação reativa. As corridas com valores acima da média das variáveis acima citadas foram descartadas;
- Se restarem corridas com tempo de residência menores e iguais a 1,5 horas, essas corridas são mantidas e as corridas com tempo residência igual a 2 horas são descartadas.
- Se houverem corridas com razão de refluxo menores que 1,0, estas são mantidas e as com razão de refluxo maior que 1 são descartadas.

#### 4.3.4.1 Caso 1 – Composição da corrente ACIDOIL com 10 % de ácido láurico em relação ao óleo e etanol anidro nas condições dos experimentos

Seguindo estes critérios apresentados anteriormente, as corridas restantes para o CASO 1 estão colocadas na TABELA 13. Foram 24 corridas que satisfizeram os critérios empíricos adotados. Nota-se na TABELA 13 que os casos com relação D:F igual ou acima de 0,62, foram os selecionados. No CASO 1, o valor de D:F 0,72, é o valor máximo que não provoca aumento exagerado da recuperação de etanol e por consequência da temperatura no refeedor levando a simulação a apresentar erros, e não convergir. As corridas destacadas são as que apresentam o menor valor de consumo de utilidades, considerando em média um ano tem 330 dias de produção e um dia tem 24 horas de produção. As corridas destacadas são as que apresentam o maior consumo de utilidades.

#### 4.3.4.2 Caso 2 – Composição da corrente ACIDOIL com 10 % de ácido láurico em relação ao óleo e etanol hidratado nas condições dos experimentos

Neste caso se manteve a composição inicial do óleo ácido (10 % em relação a massa de óleo), porém a composição inicial do etanol foi alterada para a composição do etanol hidratado. Os resultados do CASO 2 são apresentados na TABELA 14. Algumas corridas satisfizeram os critérios adotados para a escolha dos resultados, ou seja, conseguiram reduzir o teor de ácido láurico em mais que 99,1 % na corrente ACIDOIL. A principal diferença em relação ao CASO 1 foi que para o CASO 2 a menor razão de refluxo foi de 0,7, um pouco maior que a mínima razão de refluxo (0,5) do CASO 1. Isso levou a um diâmetro de coluna cerca de 2 cm maior, e uma diferença de 10 % a mais de consumo de utilidades nas corridas com menor consumo de utilidades. O D:F máximo neste caso foi de 0,70. Pode-se afirmar que se pode encontrar corridas em que as duas situações (CASO 1 e CASO 2), podem ser atendidas pelos mesmos equipamentos.

#### 4.3.4.3 Caso 3 – Composição da corrente ACIDOIL com 40 % de ácido láurico em relação ao óleo e etanol anidro nas condições dos experimentos

Os resultados do CASO 3 são apresentados na TABELA 15. Nesse caso várias corridas atenderam as condições impostas e uma faixa vasta de condições operacionais pode ser utilizada. A conversão máxima de ácido láurico foi próxima a 100 % nos casos selecionados, o diâmetro da coluna aumentou para o valor máximo de 0,341 m, um pouco

maior que para nos casos anteriores, e razões de refluxo entre 0,1 e 0,9 podem ser utilizadas no processo. No CASO 3 a razão D:F mínima foi 0,74 e a máxima 0,82. O consumo de utilidades foi cerca 40 % a 90 % maior que no CASO 1.

#### 4.3.4.4 Caso 4 – Composição da corrente ACID-OIL com 40 % de ácido láurico em relação ao óleo e etanol hidratado nas condições dos experimentos

O último caso estudado também teve várias corridas que satisfizeram os critérios adotados, e estas têm valores similares às condições operacionais do CASO 3, que podem ser observadas na TABELA 16. Assim pode-se dizer que os mesmos equipamentos poderiam atender as duas condições de alimentação de etanol. Em relação à mudança da composição de ácido láurico, os equipamentos do CASO 4 poderiam atender a todas as condições colocadas nos 4 diferentes CASOS estudados. O consumo de utilidades foi um pouco maior que no caso anterior e existem corridas satisfatórias com razão de refluxo entre 0,1 e 0,9 e razão D:F entre 0,74 a 0,82, como no CASO 3.







#### 4.3.5 Análise de custos de capital e de custos operacionais

Observou-se que várias condições operacionais permitem a remoção eficaz do ácido láurico da corrente de óleo ácido, mas a dúvida efetiva que fica é quanto este processo vai impactar no custo de produção de biodiesel. Como o enfoque principal não foi a discussão do processo de produção de biodiesel e sim o processo de remoção de ácido graxo livre, representado nesse trabalho pelo ácido láurico, pretende-se discutir de forma mais aprofundada os custos dessa etapa, visando a obtenção de valores de qual deveria ser o acréscimo de custo de capital e operacional (sem matérias primas) a ser considerado devido ao tratamento, ou seja, qual o incremento de valor devido ao processo proposto.

Para isso, foram escolhidas algumas corridas dos quatro casos discutidos na seção anterior, especificamente as corridas com tempo de residência de 1 hora, e com recuperação de etanol acima de 95 %. Foram selecionadas duas corridas para cada caso, a com menor consumo de utilidades e a com maior consumo de utilidades. Na TABELA 18, as corridas são destacadas.

Na TABELA 17, estão colocadas as oito corridas selecionadas e mais 5 corridas onde a produção de biodiesel foi aumentada. A comparação do aumento de produção foi feita com a corrida 2 do CASO 1, como se nota na TABELA 18.

As análises econômicas foram realizadas considerando os valores *default* do ASPEN ECONOMICS. Não foram feitas alterações nos procedimentos de dimensionamento utilizado pelo software. Para o mapeamento de equipamentos que seriam considerados na análise econômica, foram selecionados todos os equipamentos do processo para remoção do AGL, mas os equipamentos relativos ao processo convencional de produção de Biodiesel não foram incluídos nessa análise.

O custo anualizado foi calculado considerando-se uma depreciação linear em 10 anos e um ano de operação equivale a 365 dias de produção. A equação utilizada é apresentada abaixo:

$$\text{Custo anualizado} = \frac{\text{Capital Total}}{\text{Depreciação}} + \text{Custo Operacional} \quad (14)$$



E o custo de remoção do AGL foi calculado pela equação 15:

$$\text{Custo Remoção} = \frac{\text{Custo anualizado}}{365 \text{ dias} \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{Produção}} \quad (15)$$

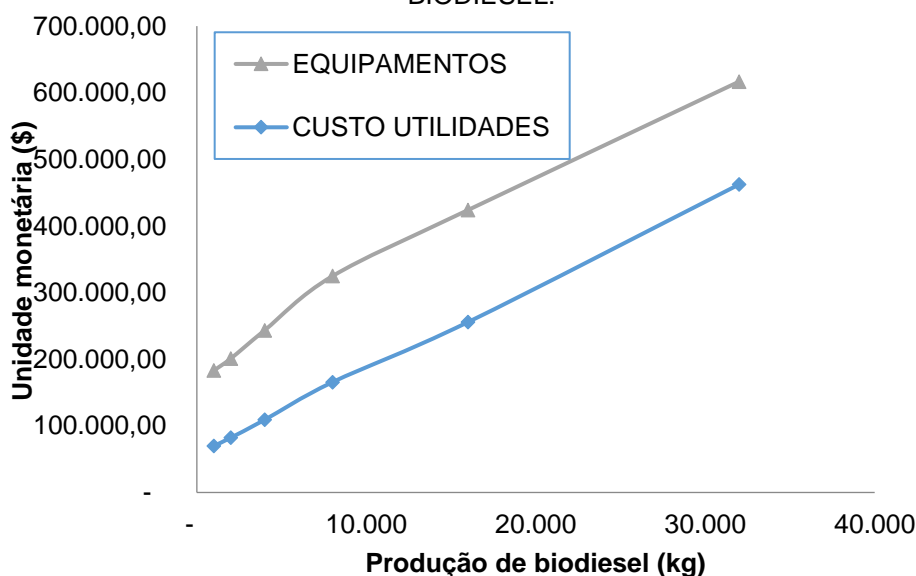
Analisando-se as primeiras oito corridas da TABELA 17, não se percebe diferenças significativas nos custos de capital, nem nos custos operacionais. Os custos de equipamentos e equipamentos instalados também são similares. Somente a corrida oito apresenta um incremento de custos que pode ser salientado.

Quando se calcula o valor do custo anualizado por kg de biodiesel produzido, pode-se escrever que é o mesmo para qualquer das 8 corridas selecionadas, mesmo que os equipamentos e consumos tenham aumentando de uma corrida para outra, ou seja, o impacto dessas variações no custo anualizado foi pouco significativo.

Quando se compara as corridas 2, 9, 10, 11, 12 e 13, nas quais a produção foi aumentada, observa-se na TABELA 18, que o aumento do capital total foi de 31,1 %, e que o custo operacional aumentou 36,83 % quando se simulou um aumento de produção em 32 vezes. O custo dos equipamentos aumentou 237,0 % e o custo dos equipamentos instalados aumentou apenas 84,2 %, considerando o mesmo aumento de produção.

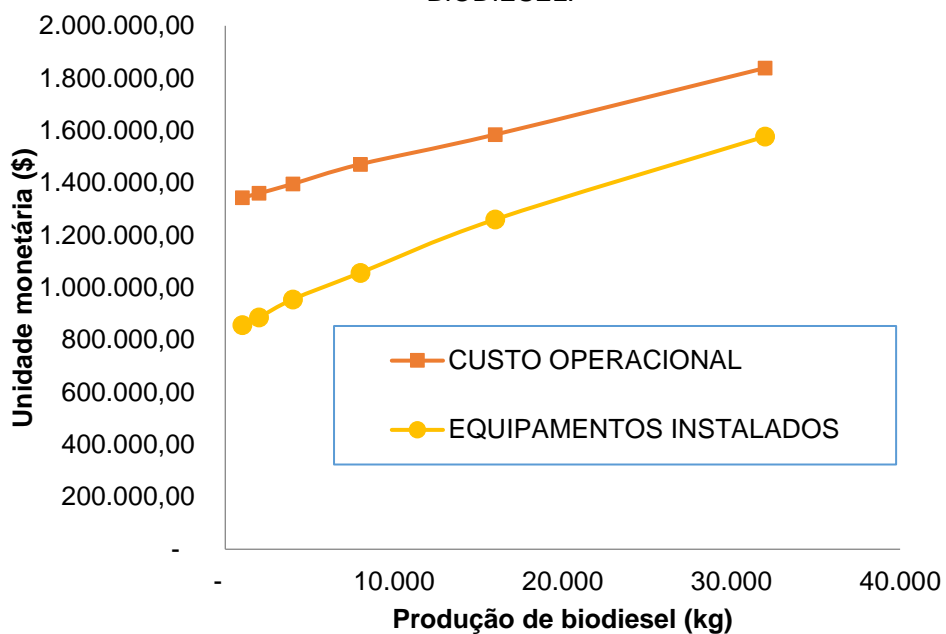
Nas FIGURAS 31, 32 e 33, as variações podem ser visualizadas, e ficam mais claras as diferenças dos aumentos de custos frente a um aumento de produção.

FIGURA 31 - VARIAÇÃO DOS CUSTOS DO PROCESSO EM FUNÇÃO DA PRODUÇÃO DE BODIESEL.



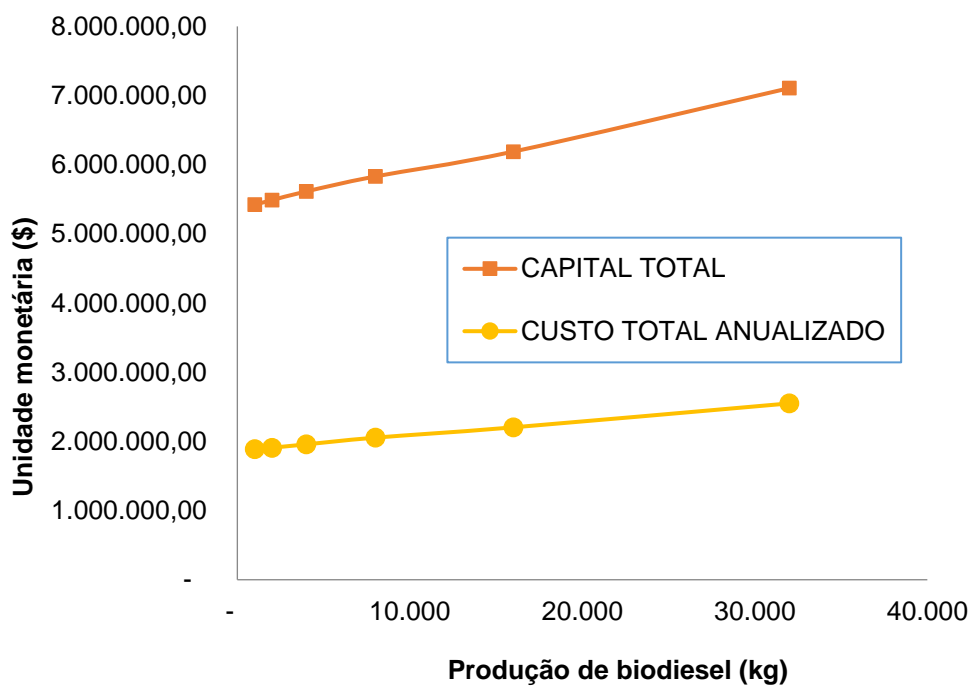
FONTE: O AUTOR.

FIGURA 32 - VARIAÇÃO DOS CUSTOS DO PROCESSO EM FUNÇÃO DA PRODUÇÃO DE BODIESEL.



FONTE: O AUTOR.

FIGURA 33 - VARIAÇÃO DOS CUSTOS DO PROCESSO EM FUNÇÃO DA PRODUÇÃO DE BODIESEL.



FONTE: O AUTOR.

TABELA 17 - RESULTADOS DE CUSTOS DE CAPITAL E CUSTOS OPERACIONAIS.

CORRIDA	CASO	TEMPO DE RESIDÊNCIA REATOR	RAZÃO DESTILADO ALIMENTAÇÃO	RAZÃO DE REFLUXO	CAPITAL TOTAL	CUSTO OPERACIONAL	CUSTO UTILIDADES	EQUIPAMENTOS	EQUIPAMENTOS INSTALADOS	CUSTO TOTAL ANUALIZADO	CUSTO REMOÇÃO	PRODUÇÃO
		h	D:F		\$	\$/ano	\$/ano	\$	\$	\$	\$/kg Biodiesel	kg/h
1	CASO 1	1,00	0,66	0,50	5.398.470,00	1.339.610,00	66.498,50	180.100,00	842.000,00	1.879.457,00	0,215	1.000
2	CASO 1	1,00	0,72	0,70	5.422.900,00	1.343.720,00	69.813,20	183.000,00	856.300,00	1.886.010,00	0,215	1.000
3	CASO 2	1,00	0,66	0,70	5.407.060,00	1.340.600,00	67.419,70	180.200,00	847.900,00	1.881.306,00	0,215	1.000
4	CASO2	1,00	0,70	0,90	5.411.800,00	1.342.240,00	68.934,10	180.400,00	850.000,00	1.883.420,00	0,215	1.000
5	CASO 3	1,00	0,78	0,10	5.414.660,00	1.345.620,00	71.902,40	181.700,00	851.600,00	1.887.086,00	0,215	1.000
6	CASO 3	1,00	0,82	0,90	5.445.530,00	1.355.850,00	80.879,10	185.500,00	872.100,00	1.900.403,00	0,217	1.000
7	CASO 4	1,00	0,78	0,10	5.415.280,00	1.347.220,00	73.218,00	185.500,00	848.900,00	1.888.748,00	0,216	1.000
8	CASO 4	1,00	0,82	0,90	5.474.020,00	1.358.220,00	82.915,60	190.600,00	886.900,00	1.905.622,00	0,218	1.000
9	CASO 1	1,00	0,72	0,70	5.487.480,00	1.359.880,00	82.146,30	201.000,00	885.900,00	1.908.628,00	0,109	2.000
10	CASO 1	1,00	0,72	0,70	5.614.660,00	1.395.860,00	109.055,00	243.400,00	954.900,00	1.957.326,00	0,056	4.000
11	CASO 1	1,00	0,72	0,70	5.830.730,00	1.471.070,00	165.539,00	324.700,00	1.056.200,00	2.054.143,00	0,029	8.000
12	CASO 1	1,00	0,72	0,70	6.189.920,00	1.584.580,00	255.688,00	423.900,00	1.260.100,00	2.203.572,00	0,016	16.000
13	CASO 1	1,00	0,72	0,70	7.107.370,00	1.838.640,00	462.333,00	616.700,00	1.577.100,00	2.549.377,00	0,009	32.000

FONTE: O AUTOR.

TABELA 18 - RESULTADOS DE CUSTOS DE CAPITAL E CUSTOS OPERACIONAIS COM CORRIDAS DESTACADAS.

CORRIDA	CASO	TEMPO DE RESIDÊNCIA REATOR	RAZÃO DESTILADO ALIMENTAÇÃO	RAZÃO DE REFLUXO	CAPITAL TOTAL	CUSTO OPERACIONAL	CUSTO UTILIDADES	EQUIPAMENTOS	EQUIPAMENTOS INSTALADOS	CUSTO TOTAL ANUALIZADO	CUSTO REMOÇÃO	PRODUÇÃO
		h	D:F		\$	\$/ano	\$/ano	\$	\$	\$	\$/kg Biodiesel	kg/h
2	CASO 1	1,00	0,72	0,70	5.422.900,00	1.343.720,00	69.813,20	183.000,00	856.300,00	1.886.010,00	0,215	1.000
9	CASO 1	1,00	0,72	0,70	5.487.480,00	1.359.880,00	82.146,30	201.000,00	885.900,00	1.908.628,00	0,109	2.000
10	CASO 1	1,00	0,72	0,70	5.614.660,00	1.395.860,00	109.055,00	243.400,00	954.900,00	1.957.326,00	0,056	4.000
11	CASO 1	1,00	0,72	0,70	5.830.730,00	1.471.070,00	165.539,00	324.700,00	1.056.200,00	2.054.143,00	0,029	8.000
12	CASO 1	1,00	0,72	0,70	6.189.920,00	1.584.580,00	255.688,00	423.900,00	1.260.100,00	2.203.572,00	0,016	16.000
13	CASO 1	1,00	0,72	0,70	7.107.370,00	1.838.640,00	462.333,00	616.700,00	1.577.100,00	2.549.377,00	0,009	32.000

FONTE: O AUTOR.

Observação: Como os resultados foram discutidos de forma comparativa, não se utilizou nenhuma unidade monetária.

## 5 CONCLUSÕES

O modelo cinético proposto para descrever a esterificação de ácidos graxos com etanol, catalisado com ácido sulfúrico, apresentou boa concordância com os dados experimentais. Verificou-se que a temperatura, a razão molar de etanol para ácido graxo e a quantidade de ácido sulfúrico têm um efeito positivo significativo na cinética da reação.

Verificou-se que a cinética de esterificação de ácidos graxos livres não era significativamente afetada por uma diluição em triacilglicerol, como seria de esperar, porque tal diluição não altera a proporção de ácido sulfúrico para etanol, o que se verificou ser determinante para a cinética. A cinética na presença de óleo é mais lenta apenas para o efeito de diluição nos reagentes, o que também foi bem previsto pelo modelo proposto.

Durante as simulações realizadas pôde-se observar que algumas variáveis tem influência direta no desempenho do processo de remoção de acidez proposto, sendo elas: razão de refluxo, relação destilado:alimentação, recuperação de etanol e água no topo da destiladora, tempo de residência no reator, composição do etanol utilizado e teor de acidez na corrente oleosa. Todas estas variáveis foram analisadas quanto a sua influência em termos de processo e por fim, em termos de custo de capital total e de operação da unidade de tratamento.

Também foi observado que nos casos estudados o custo de capital e de operação eram equivalentes, assim sendo foram utilizados os equipamentos para o caso mais crítico, com maior teor de acidez e alimentando etanol hidratado, pois assim seria possível a operação do processo em todas as outras condições definidas neste trabalho.

A redução de custos de produção só foi possível com o aumento da escala de produção, onde ficou evidenciada a possibilidade da utilização da mesma configuração do processo proposto para a remoção de acidez para os casos analisados.

Neste trabalho também foi salientado a eficiente alternativa que é a utilização de simuladores de processo para a tomada de decisões no desenvolvimento de processo, principalmente quando se tem dados experimentais adequados e modelos cinéticos bem ajustados.

## 5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver no simulador o processo completo para a produção de biodiesel com o sistema de tratamento proposto;
- Otimizar as variáveis e parâmetros discutidos nessa dissertação para garantir a produção de biodiesel nas especificações da ANP e com menores custos de capital e de operação;
- Realizar experimentos acoplado um reator e uma coluna de destilação reativa para verificação do processo de tratamento proposto;
- Realizar experimentos com outros óleos residuais para verificar a representatividade do modelo cinético proposto.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE, E. F., Equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de etila (biodiesel) + etanol (+ cloreto de sódio). **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.
- ARAÚJO, V. K. W. S., H., S., S., L. F., Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils. **Bioresource Technology** **101**, 2010.
- ATADASHI, I. M., A., M. K., A., A. A., Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy** **36**, 2011.
- ATADASHI, I., A., M., A., A., S., N. Production of biodiesel using free fatty acid feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** **16**, 2012.
- BUENO, L. S. R., Estudo da Influência da Composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do Biodiesel. **Dissertação de Mestrado**. Centro de ciências exatas e Tecnológicas da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2007.
- CANAKCI, M., J. V., The Effect of Yellow Grease Methyl Ester on Engine Performance and Emissions. Final Report: Recycling and Reuse Technology Transfer Center. **Publication #2000-134**, 2000.
- CANDEIA, R. A., Biodiesel de soja: Síntese, Degradação e misturas binárias. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal da Paraíba, 2008.
- CASTELLANELLI, C. A., Estudo da Viabilidade da Produção do Biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na Cidade de Santa Maria – RS. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Rio Grande do Sul, 2008.
- CHAI, M., T., Q., L., M., J.Y., Y., Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. **Fuel Processing Technology** **125**, 2014.
- CHAVES, A. T. C. A., Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Etílico do Óleo de Girassol (*hellianthus annuus*) Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). **Dissertação de Mestrado**. João Pessoa, 2008.
- COELHO, R. A., Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários Envolvendo Ésteres Etílicos do Biodiesel (glicerol ou água) + etanol: dados experimentais e modelagem termodinâmica. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.
- FERREIRA, C. V., Otimização do Processo de Produção do óleo de mamona. **Dissertação de Mestrado**. Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.
- GARCEZ, C. A. G., V., J. N. S., Brazilian Biodiesel Policy: Social and environmental considerations of sustainability. **Energy** **34**, 2009.

GRANGEIRO, R. V. T., Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

GOMES, E.M., A., R.R.L. L., M.K., S., F.R.G.B, L., E.K. Parametric Analysis of a Heavy Metal Sorption Isotherm Based on Fractional Calculus. **Mathematical Problems in Engineering**, 2013.

HAAS, M.J., M, A.J., Y, W.C., F, T.A., A process model to estimate biodiesel production costs. **Elsevier**, Wyndmoor, USA, 2006.

JASEN, P., M., J.M., Kinetic study of the esterification of free fatty acid and ethanol in the presence of triglycerides using solid resins as catalyst. **International Journal of Low-Carbon Technologies Advance Access**, 2012.

KIWJAROUN, C., T., C., P., P., LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. **Journal of Cleaner Production 17**, 2009.

LEONETI, A. B., L. V. A., O., S. V. W. B., Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy 45**, 2012.

LIM, Y., L., H., L., Y., H., C., Design and economic analysis of the process for biodiesel fuel production from transesterificated rapeseed oil using supercritical methanol. **Industrial and Engineering chemistry Research**, 2009.

MA, F., H., M.A., Biodiesel production - a review. **Elsevier**, Lincoln, USA, 1999.

MANDOLESI DE ARAÚJO, C.D., A., C.C., S.S., E., D., F.A., Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews 27**, 2013.

MARCHETTI, J.M., E., A.F., Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Elsevier**, Bahía Blanca, Argentina, 2008.

MORAES, D. C., Síntese de Biodiesel Etilico de Girassol Utilizando transesterificação Alcalina seguido da Adição on pot de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande, 2010.

MORETTO, E., F., R., **Óleos e gorduras vegetais (processamento e análises)**. 2<sup>o</sup> edição revisada. Editora da UFSC. Florianópolis. 1987.

OLIVEIRA. M. B., B., S., S., J. I., C.. S. H. V., Q., A. J., C., J. A. P., Liquid–liquid equilibria for the canola oil biodiesel + ethanol + glycerol system. **Fuel 90**, 2011.

PADULA, A. D., S, M. S., F., L., B., The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy Policy 44**, 2012.

PETERSON, C., D. R., B. H., J. T., S. B.. Processing, Characterization, and Performance of Eight Fuels from Lipids. **Applied Eng. Agric.** **3**, 1997.

PISARELLO, M. L., D. C., B., Q., M. C. A., Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials Kinetic studies and analysis of secondary reactions, **Fuel Processing Technology** **91**, 2010. 1005–1014

RATHMANN, R., S., A., S., R., Targets and results of the Brazilian Biodiesel Incentive Program – Has it reached the Promised Land? **Applied Energy** **97**, 2012.

RIBEIRO, V. E. M., Simulação do Processo de Purificação de Biodiesel. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de Aveiro, 2010.

SARANTOPOULOS, I., C., E., F., S., T., T., Optimization of biodiesel production from waste lard by a two-step transesterification process under mild conditions. **Energy for Sustainable Development** **23**, 2014.

SARMENTO, P. H. L., Viabilidade Economica da Produção de biodiesel na região sudeste do Mato Grosso. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luíz de Queiroz”, 2010.

SAWANGKEAW, R., K. Bunyakiat and S. Ngamprasertsith. A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001-2009). **The Journal of Supercritical Fluids**, 2010.

SCILLIPOTI, J., N.,C., M.,A., C., S., C.,J-S. Prediction of conversion at equilibrium for lipase esterification in two-phase systems. **Biochemical Engineering Journal** **117**, 2017.

SIRSAM, R., H.,D., A.U., G. A Mini-Review on Solid Catalysts for esterification Reactions. **Journal of The Intitution of Engineers** (India), 2016.

SOTOFT, L. F., R., B. G., C., V. K., N., B., Process simulation and economical evaluation of enzymatic biodiesel production plant. **Bioresource Technology** **101**, 2010.

TESSER, R., C., L., V.,D., D.S., M., S., E. Kinetics of free fatty acids esterification: Batch and loop reactor modeling. **Chemical engineering Journal** **154**, 2009.

VALLE, P. W. P. A., Produção de Biodiesel via transesterificação do óleo de nabo Forrageiro. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.

WEST, A. H., Posarac, D., Ellis, N. Assessment of biodiesel production process using HYSYS. Plant. **Bioresource Technology** **99**, 2008.

WUST, E., Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção De Biodiesel a Partir de Resíduos Gordurosos. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Regional de Blumenau. Blumenau, 2004.

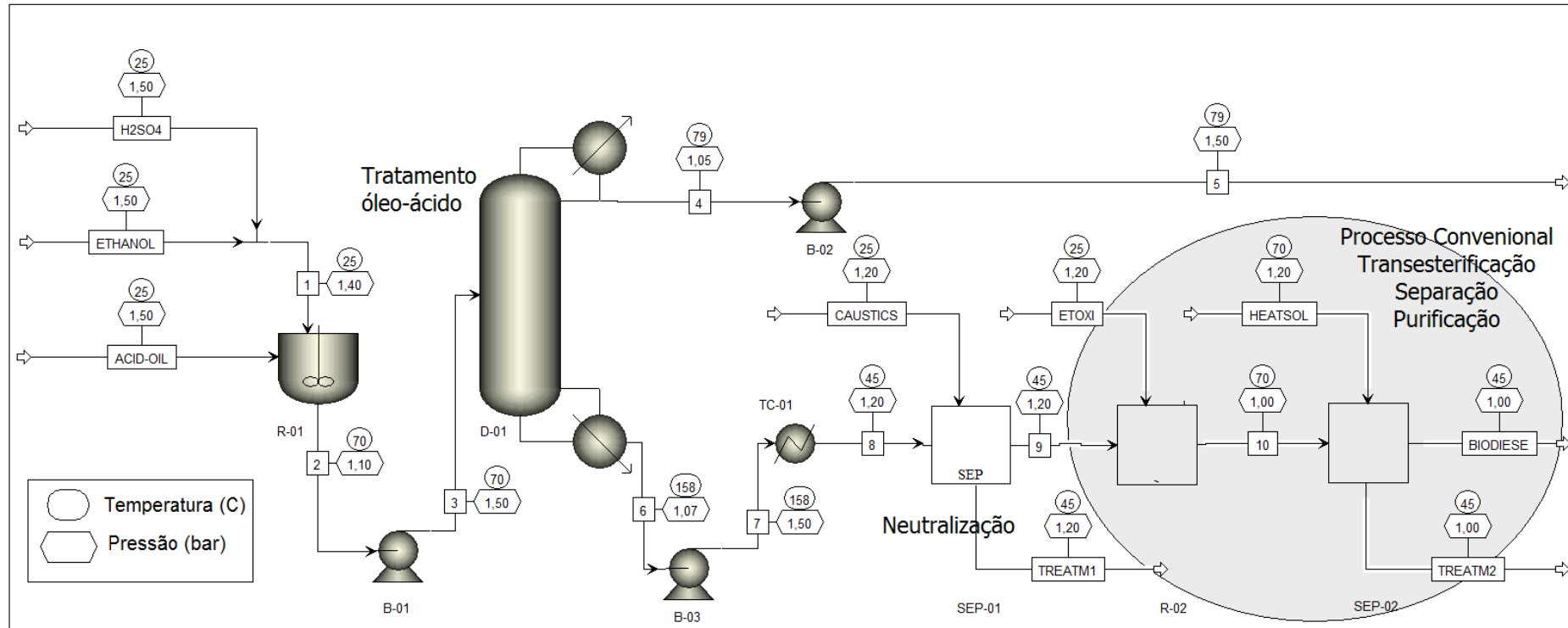


ZENG, Z., CUI, L., XUE, W., CHEN J., CHE, Y. Recent Developments on the Mechanism and Kinetics of Esterification Reaction Promoted by Various Catalysts. **Chemical Kinetics**. 2012, chapter 12, page 259.

ZHANG, Y., D., M.A., M., D.D., K., M., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil - 1. **Process design and technological assessment**. Ottawa, Canada.

ZHANG, Y., D., M.A., M., D.D., K., M., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil - 2. **Economic assessment and sensitivity analysis**. Ottawa, Canada.

ANEXO A – FLUXOGRAMA DO PROCESSO COM BALANÇO DE MASSA



	ACID-OIL	ETHANOL	H2SO4	2	5	6	7	8	9	TREATM1	BIODIESE	10	TREATM2	CAUSTICS	ETOXI	HEATSOL
Temperatura C	25	25	25	70	79,1	127,4	127,5	45	45	45	45	70	45	25	25	70
Pressão bar	1,5	1,5	1,5	1,1	1,5	1,07	1,5	1,2	1,2	1,2	1	1	1	1,2	1,2	1,2
Vapor Frac	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vazão Molar kmol/hr	1,397	3,873	0,029	5,299	3,709	1,59	1,59	1,59	1,397	0,381	3,366	7,471	71,649	0,244	6,074	67,544
Vazão Mássica kg/hr	943,418	177,864	2,841	1124,123	160,104	964,018	964,018	964,018	954,709	13,926	1000,001	1227,645	1455,288	4,617	272,935	1227,645
Vazão Volumétrica m3/hr	1,032	0,227	0,002	1,29	0,22	1,117	1,117	1,05	1,058	0,013	0,925	1,424	1,481	0,003	0,342	1,247
Entalpia Gcal/hr	-0,583	-0,257	-0,006	-0,82	-0,24	-0,55	-0,55	-0,591	-0,574	-0,033	-0,606	-0,948	-4,971	-0,015	-0,401	-4,579
Vazão mássica kg/hr																
Ácido Laurico	85,765			13,576	trace	0,712	0,712	0,712		0,712						
Etanol		177,515		160,914	153,186	4,769	4,769	4,769	0,048	4,721	0,067	133,916	133,849		267,737	
Água		0,349	0,011	6,852	6,918	1,09	1,09	1,09	0,044	4,394	0,607	0,571	1215,652	2,308	0,526	1211,776
Etil-laurato				82,299	< 0,001	96,965	96,965	96,965	96,965		96,965	96,965				
Etil-oleato											902,317	902,317				
Trioleína	857,653			857,653	trace	857,653	857,653	857,653	857,653			trace				
Glicerina											0,045	89,204	89,159			
H2SO4			2,83	2,83	trace	2,83	2,83	2,83		trace			trace			trace
NAOH																
NA+										0,055		2,686	2,686	1,327	2,686	
H3O+									trace	trace	trace	trace	0,856	trace	trace	2,766
Sulfato de sódio (s)										3,929						
OH-									trace	trace	trace	1,987	trace	0,982	1,987	trace
HSO4-										trace			10,518			12,114
SO4--										0,115			2,568			0,989