



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
ACDPQ – Desenvolvimento de Processos Químicos**

**Criação do Banco de Dados, Simulação e Análise Energética do Processo
de Produção do Biodiesel de Soja, Mamona e Pinhão Manso**

Autor: Júlio César de Carvalho Miranda
Orientador : Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
junho - 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

M672c Miranda, Júlio César de Carvalho
 Criação do banco de dados, simulação e análise
 energética do processo de produção do biodiesel de
 soja, mamona e pinhão manso / Júlio César de
 Carvalho Miranda. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

 Orientador: Rubens Maciel Filho.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual
 de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Biodiesel. 2. Simulação (Computadores). 3. Soja.
 4. Mamona. 5. Pinhão Manso. I. Maciel Filho, Rubens.
 II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Datanbank creation, simulation and energetic analysis of
biodiesel production process from soybean, castor and
physic nut

Palavras-chave em Inglês: Biodiesel, Simulation, Soybean, Castor, Physic Nut

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

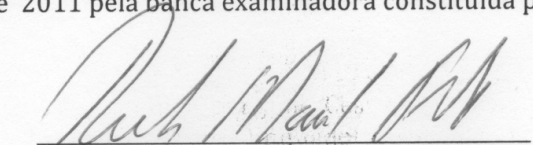
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Roberta Ceriani, Eduardo Augusto Caldas Batista

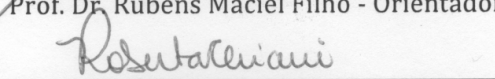
Data da defesa: 28-06-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

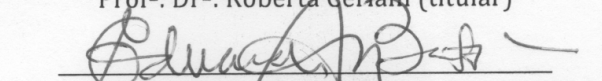
Dissertação de Mestrado defendida por Júlio César de Carvalho Miranda e aprovada em 28 de junho de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

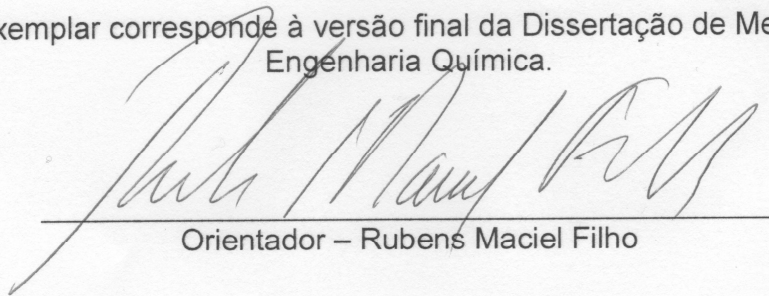


Prof.ª Dr.ª. Roberta Ceriani (titular)



Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista (titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.



Handwritten signature of Rubens Maciel Filho in black ink, written over a horizontal line.

Orientador – Rubens Maciel Filho

Dedicado à minha família, Vera, Dirceu e Gláucia,
que estiveram ao meu lado em toda essa jornada.

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Doutor Rubens Maciel Filho por sua orientação, ajuda, compreensão e incentivo durante todo esse trabalho, agradeço também à Professora Doutora Maria Regina Wolf Maciel por seu auxílio e as portas abertas sempre que necessitei.

Agradeço aos meus pais, Vera e Dirceu, por me dar valores que levarei por toda minha vida e as condições para que eu pudesse executar meu trabalho com tranquilidade. MUITO OBRIGADO, sou grato e serei para sempre. À minha irmã, Gláucia, um anjo que sempre me acompanhou, desde a época que me levava para a escola no pré-primário até hoje que me apóia, critica quando necessário e me dá forças quando as portas se fecham ou os caminhos parecem longos demais.

Aos moradores que já passaram pela república Beermania, minha casa durante todos esses anos de Unicamp, local de aprendizado, experiências e amizades. Agradeço a esses moradores, mesmo que alguns hoje se encontrem longe, tiveram participação especial em toda minha formação, são eles: Sérgio (Shimoo), Gisele F., Guilherme, Gisele B., César (Cearense), Yvette, Thiago (Messias), Felipe (Pets), Maurício (Muriçoca), Luiz Eduardo (Dudu), Fábio (Fabão), Ares, Rodolfo (Dorf), Rubens, Matheus, Marcelo, Eduardo, Clayton, Pedro e Letícia. Essa casa me acolheu e a acolho em meu coração.

Ao Melvin Durán, que me ajudou muito no início de meu trabalho, meus prazos só foram cumpridos por sua prestatividade.

Aos meus amigos Paula Piotto e Jorge por sempre incentivarem e pelas noitadas de conversas que são inesquecíveis.

Ao Henrique e à sua esposa Maria Augusta, por serem grandes amigos durante todo o tempo.

Aos meus “futuros” sogros, Gilberto e Vera pelas estadias em sua casa, pela força e pela compreensão, pelas dicas e por sempre acreditarem em mim.

Agradeço a mim, que me deixei em paz quando precisava, que me cobrei e que desejei sempre o melhor.

Por último, agradeço à Lígia Cristina, por ser mais que uma namorada, uma companheira, uma amiga, uma conselheira, um ombro e uma palavra de carinho sempre que precisei. Sim, Lígia, esse trabalho é pra você, você conseguiu, você me trouxe até aqui.

“The good life is one inspired by love and guided by knowledge”

Bertrand Russel

“Obstacles are those frightful things you see when you take your eyes off your goal”

Henry Ford

“Werde der du bist”

Friedrich Nietzsche

Resumo

O biodiesel é um combustível produzido a partir de fontes renováveis, atóxico e livre de enxofre. Apesar de ser uma alternativa possível aos combustíveis fósseis, os dados relacionados ao biodiesel e principalmente à simulação de processos são escassos. Para que isso fosse superado foi construído a partir de métodos de contribuição de grupos e dados experimentais um banco de dados próprio para a simulação do processo de produção do Biodiesel a partir dos óleos de Soja, Pinhão Manso e Mamona. A partir da composição inicial dos triacilgliceróis presentes nos três óleos foram calculadas propriedades como: Temperatura Crítica, Pressão Crítica, Pressão de Vapor, Energia Livre de Gibbs de Formação Padrão, Entalpia de Formação. Os óleos virtuais foram testados em um mesmo *layout* de simulação com o objetivo de comparar energeticamente as três fontes de matéria-prima, esse *layout* promoveu a inserção de um vaso *flash* para prover o reciclo do etanol para o sistema. Foram testadas também outras duas mudanças de *layout* de simulação. Nos casos da soja e da mamona, respectivamente, duas colunas de destilação e uma retirada lateral na coluna de destilação. Os resultados obtidos foram de grande significância, pois foi possível comparar as três matérias-primas e os três *layouts* de simulação de forma adequada, sendo os melhores resultados obtidos para a soja. No entanto, se pode desconsiderar tecnicamente o uso do Pinhão Manso e da Mamona, fontes que não competem com *commodities* alimentícias e possuem alta produtividade no Brasil.

Abstract

Biodiesel is a fuel made from renewable sources, nontoxic and sulfur free. Despite being a possible alternative to fossil fuels, the data related to biodiesel and especially to the process simulation are scarce. To overcome this, was constructed, using group contribution methods and experimental data, a database suitable for the simulation of the production process of biodiesel from soybean oil, castor and physic nut oils. From the initial composition of triacylglycerols present in the three oils were calculated properties as: Critical Temperature, Critical Pressure, Vapor Pressure, Gibbs Free Energy of Formation of Standard Enthalpy of Formation. The virtual oils were tested within a same simulation layout in order to compare the energetically the three raw material sources, this layout has promoted the inclusion of a flash drum to provide the recycling of ethanol into the system. Were also tested two other changes on simulation layout in cases of soybean and castor oil, respectively, two distillation columns and one lateral withdraw in the distillation column. The results were especially significant because it was possible to compare the three raw materials and the three layouts simulated adequately, and the best results obtained for soybean, however, technically not disregarding the use of physic nut and castor, sources that do not compete with food commodities and have high productivity in Brazil.

Índice

Índice	x
Índice de Tabelas	xiii
Índice de Figuras	xvi
Nomenclatura	xviii
1. Introdução	1
1.1 Objetivos.....	7
2. Revisão Bibliográfica	9
2.1. Biodiesel	9
2.2. Pinhão Manso (<i>Jatropha curcas</i>).....	15
2.3. Soja (<i>Glycine max</i>).....	21
2.4. Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	25
2.5. Variáveis de Processo	29
2.5.1. Razão Óleo : Álcool	30
2.5.2. Catalisador	31
2.5.3. Temperatura	32
2.5.4. Agitação.....	33
2.5.5. Teor de água.....	34
2.5.6. Efeito dos ácidos graxos livres (FFA- <i>Free Fatty Acids</i>).....	35
2.6. Estudo cinético da reação de transesterificação.....	35
2.6.1. Catálise Ácida.....	36
2.6.2. Catálise Básica.....	37
2.6.3. Álcool Supercrítico	38
2.6.4. Catálise Enzimática	39
3. Criação do Banco de Dados	43
3.1. Simulação	43
3.2. Composições de acilgliceróis dos óleos de Soja, Mamona e Pinhão Manso.....	44

3.3. Métodos de contribuição de grupos.....	46
3.3.1. Método de CERIANI e MEIRELLES (2004)	46
3.3.2. Método de MARRERO e GANI (2001).....	49
3.3.3. Exemplos de Cálculo	51
3.4. Dados Cinéticos	57
3.4.1. Soja.....	58
3.4.2. Mamona	58
3.4.3. Pinhão Manso	59
3.5. Dados do Equilíbrio líquido-líquido.....	61
3.5.1. Equilíbrio líquido-líquido do Biodiesel de Soja	62
3.5.2. Equilíbrio líquido-líquido do Biodiesel de Mamona.....	64
3.5.3. Equilíbrio líquido-líquido do Biodiesel de Pinhão Manso.....	65
3.6. Teste de verificação do Banco de Dados	67
4. Simulação	73
4.1. O Processo.....	73
4.1.1. Reação de Transesterificação	73
4.1.2. Recuperação do Etanol.....	74
4.1.3. Purificação e Reciclo	75
4.2. Simulações – Biodiesel de Soja.....	76
4.3. Simulações – Biodiesel de Mamona	83
4.4. Simulação – Biodiesel de Pinhão Manso (LP1).....	89
5. Análise Energética	95
5.1. Análise Energética e Produtividade	95
5.1.1. Produtividade.....	95
5.1.2. Análise de Gasto Energético – Comparação Geral.....	97
5.1.3. Análise de Gasto Energético – Comparação por equipamento	101
6. Colusão e Trabalhos Futuros	109
6.1. Conclusão	109

6.2. Trabalhos Futuros	110
7. Referências Bibliográficas	113
Apêndice 1 - Layouts 1 e 2 - Biodiesel de Soja.....	121
Apêndice 2 - Layouts 1 e 2 - Biodiesel de Mamona.....	129
Apêndice 3 - Layout 1 - Biodiesel de Pinhão Manso.....	137

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades e características do Biodiesel.....	11
Tabela 2 – Normas ASTM para o Diesel e o Biodiesel.....	11
Tabela 3 – Normas Européias para o Biodiesel.....	12
Tabela 4 – Resolução ANP N°7, 2008	12
Tabela 5 – Componentes químicos isolados de diferentes partes da planta	15
Tabela 6 – Composição de ácidos graxos e propriedades importantes do óleo de pinhão manso.....	16
Tabela 7 – Análise nutricional das tortas de filtração das sementes oleaginosas e esterco (%).....	17
Tabela 8 – Usos das diferentes partes da <i>J. curcas</i> em medicamentos.....	19
Tabela 9 – Produtividade de óleo de algumas espécies de vegetais oleaginosos.....	20
Tabela 10 – Propriedades dos metil ésteres combustíveis de óleos comestíveis e não-comestíveis..	20
Tabela 11 – Usos do óleo refinado de soja	22
Tabela 12 – Composição de ácidos graxos e propriedades importantes do óleo de soja	23
Tabela 13 – Propriedades físico-químicas dos metil e etil ésteres obtidos do óleo de soja	24
Tabela 14 – Caracterização físico-química das misturas FAME/Diesel e FAEE/Diesel	24
Tabela 15 – Composição de ácidos graxos e propriedades importantes do óleo de mamona	27
Tabela 16 – Análise das misturas do FAME do óleo de mamona e o diesel referência.....	28
Tabela 17 – Comparação de diferentes tecnologias para a produção de biodiesel.....	30
Tabela 18 – Composição Total de acilcligeróis para Soja, Mamona e Pinhão Manso (m/m%).....	44
Tabela 19 – Composição Reduzida de triacilgliceróis de Soja, Mamona e Pinhão Manso (m/m%).....	45
Tabela 20 – Contribuição dos grupos do Método CERIANI e MEIRELLES (2004).....	46
Tabela 21 – Constantes do Método CERIANI e MEIRELLES (2004)	47
Tabela 22 – Contribuição dos grupos do Método de MARRERO e GANI (2001)	50
Tabela 23 – Grupos Presentes na Trilinoleína (C ₅₇ H ₉₈ O ₆) (Método de CERIANI e MEIRELLES, 2004)	51
Tabela 24 – Grupos Presentes na Trilinoleína (C ₅₇ H ₉₈ O ₆) (Método de MARRERO e GANI, 2001).....	52
Tabela 25 – Parâmetros da Regressão Não-Linear para a Pressão de Vapor da Trilinoleína.....	53
Tabela 26 – Propriedades Calculadas para a Trilinoleína (C ₅₇ H ₉₈ O ₆)	54
Tabela 27 – Constantes da Equação de Antoine Estendida (P (Pa), T (K)).....	55
Tabela 28 – Propriedades Calculadas.....	56
Tabela 29 – Constantes cinéticas da transesterificação do óleo de Soja (50 °C).....	58
Tabela 30 – Constantes cinéticas da transesterificação do óleo de Mamona (50 °C).....	59

Tabela 31 – Transesterificação do óleo de Pinhão Manso (45 °C)	59
Tabela 32 – Equações obtidas através da regressão não-linear.....	61
Tabela 33 – Constantes cinéticas da transesterificação do óleo de Pinhão Manso	61
Tabela 34 – Equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de soja(1)/etanol(2)/glicerol(3) (m/m%).....	62
Tabela 35 – Parâmetros da equação do equilíbrio líquido-líquido (Soja)	63
Tabela 36 – Dados do equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de mamona(1)/metanol(2)/glicerol(3) (m/m%).....	64
Tabela 37 – Parâmetros da equação do equilíbrio líquido-líquido (Mamona)	65
Tabela 38 – Dados do equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de pinhão manso (1)/metanol(2)/glicerol(3) (m/m%).....	66
Tabela 39 – Parâmetros da equação do equilíbrio líquido-líquido (Pinhão Manso)	66
Tabela 40 – Correntes da Simulação-Teste do Biodiesel de Soja.....	67
Tabela 41 – Correntes da Simulação-Teste do Biodiesel de Mamona	69
Tabela 42 – Correntes da Simulação-Teste do Biodiesel de Pinhão Manso	70
Tabela 43 – Correntes de Entrada (kg/h).....	76
Tabela 44 – Resultados dos Equipamentos do <i>Layout 1</i> - Soja.....	78
Tabela 45 – Resultados dos Equipamentos do <i>Layout 2</i> - Soja.....	80
Tabela 46 – Correntes de Entrada (kg/h).....	83
Tabela 47 – Resultados dos Equipamentos do <i>Layout 1</i> - Mamona.....	85
Tabela 48 – Resultados dos Equipamentos do <i>Layout 2</i> - Mamona.....	87
Tabela 49 – Correntes de Entrada (kg/h).....	90
Tabela 50 – Resultados dos Equipamentos do <i>Layout 1</i> – Pinhão Manso.....	91
Tabela A1 – Correntes – <i>Layout 1</i> – Biodiesel de Soja	121
Tabela A2 – Frações Mássicas – <i>Layout 1</i> – Biodiesel de Soja	123
Tabela A3 – Correntes – <i>Layout 2</i> – Biodiesel de Soja	125
Tabela A4 – Frações Mássicas – <i>Layout 2</i> – Biodiesel de Soja	127
Tabela A5 – Correntes – <i>Layout 1</i> – Biodiesel de Mamona.....	129
Tabela A6 – Frações Mássicas – <i>Layout 1</i> – Biodiesel de Mamona.....	132
Tabela A7 – Correntes – <i>Layout 2</i> – Biodiesel de Mamona.....	134
Tabela A8 – Frações Mássicas – <i>Layout 2</i> – Biodiesel de Mamona.....	136
Tabela A9 – Correntes – <i>Layout 1</i> – Pinhão Manso.....	137

Tabela A10 – Frações Mássicas – *Layout 1* – Pinhão Manso 140

Índice de Figuras

Figura 1 – Composição em ácidos graxos do óleo de Pinhão Manso.....	17
Figura 2 – Composição em ácidos graxos do óleo de Soja	23
Figura 3 – Composição em ácidos graxos do óleo de Mamona.....	28
Figura 4 – Mecanismo da Transesterificação por Catálise Ácida (Fonte: DEMIRBAS, 2007)	37
Figura 5 – Mecanismo da Transesterificação por Catálise Básica (Fonte: DEMIRBAS, 2005).....	38
Figura 6 – Mecanismo da Transesterificação em Álcool Supercrítico (Fonte: KUSDIANA et al, 2003)	39
Figura 7 – Mecanismo da Transesterificação por Catálise Enzimática (Fonte: AL-ZUHAIR et al, 2007)	41
Figura 8 – Comparação dos Métodos CERIANI e MEIRELLES (2004) e CERIANI e MEIRELLES (2004) + MARRERO e GANI (2001) utilizando trioleína	48
Figura 9 – Teste para o grupo $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$	48
Figura 10 – Molécula de Trilinoleína ($\text{C}_{57}\text{H}_{98}\text{O}_6$).....	51
Figura 11 – Curva da Pressão de Vapor para a Trilinoleína ($\text{C}_{57}\text{H}_{98}\text{O}_6$)	53
Figura 12 – Regressão Não-linear Transesterificação do óleo de pinhão manso (1).....	60
Figura 13 – Regressão Não-linear Transesterificação do óleo de pinhão manso (2).....	60
Figura 14 – Diagramas ternários (1) FAEE(Biodiesel), (2) Etanol, (3) Glicerol (Soja).....	63
Figura 15 – Diagrama ternário (1) FAME(Biodiesel), (2) Metanol, (3) Glicerol (Mamona).....	64
Figura 16 – Diagramas ternários (1) FAME (Biodiesel), (2) Metanol, (3) Glicerol (Pinhão Manso)....	65
Figura 17 – <i>Layout</i> das Simulações-Teste.....	67
Figura 18 – <i>Layout</i> 1 – Soja	82
Figura 19 – <i>Layout</i> 2 – Soja	82
Figura 20 – <i>Layout</i> 1 – Mamona.....	88
Figura 21 – <i>Layout</i> 2 – Mamona.....	88
Figura 22 – <i>Layout</i> 1 – Pinhão Manso.....	93
Figura 23 – Produção de Biodiesel e Glicerol (kg/h)	96
Figura 24 – Pureza de Biodiesel e Glicerol (m/m%).....	96
Figura 25 – Gasto Energético – Aquecimento e Separação	97
Figura 25.1 – Gasto Energético – Aquecimento e Separação.....	98
Figura 26 – Gasto Energético – Resfriamento.....	99
Figura 26.1 – Gasto Energético – Resfriamento	100

Figura 27 – Gasto Energético – Comparativo Aquecimento vs. Resfriamento	101
Figura 28 – Gasto Energético – Reatores	102
Figura 29 – Gasto Energético – Vaso <i>Flash</i> e Coluna (Recuperação do Etanol).....	103
Figura 30 – Gasto Energético – Coluna de destilação	104
Figura 31 – Gasto Energético – Trocadores de Calor	105
Figura 32 – Gasto Energético – Decantador.....	106
Figura 33 – Gasto Energético – Comparação por Equipamento.....	107

Nomenclatura

[A] - concentração de álcool

[DG] - concentração de diacilglicerol

[EE] - concentração de etil ésteres

[GL] - concentração de glicerol

[MG] - concentração de monoacilglicerol

[TG] - concentração de triacilglicerol

A - fator pré-exponencial

a, b, c, d - parâmetros da regressão de dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido

A_{1k} , B_{1k} , C_{1k} , D_{1k} , A_{2k} , B_{2k} , C_{2k} , D_{2k} - parâmetros da regressão de dados experimentais

Bd - biodiesel

CC - x,y - dicapril glicerol ($x=1,2,3$; $(y \neq x)=1,2,3$)

DG - diacilglicerol

E - enzima

E.Ac. - complexo enzima acetilada

E.Ac.A - complexo alquilado enzima-álcool

E.Ac.G - complexo alquilado enzima-glicerol

E.Bd - complexo enzima-biodiesel

E.S. - complexo enzima substrato

E_a - energia de ativação

f_0 , f_1 - constantes otimizadas

G_f - energia livre de Gibbs de formação padrão

G_{f1i} - contribuição para a energia livre de Gibbs de formação padrão dos grupos de primeira ordem

G_{f2j} - contribuição para a energia livre de Gibbs de formação padrão dos grupos de segunda ordem

G_{f3k} - contribuição para a energia livre de Gibbs de formação padrão dos grupos de terceira ordem

k_n - constantes da taxa

LLL - x,y,z - trilinoleil glicerol ($x=1,2,3$; $(y \neq x)=1,2,3$; $(z \neq y \neq x)=1,2,3$)

- LLL_n - x,y - dilinoleil, z - linolenil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- MG - monoacilglicerol
- M_i - peso molecular
- M_j - número de grupos (segunda ordem)
- MM - x,y - dimiristil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3)
- MOL - x - miristil, y - oleil, z - linoleil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- MOP - x - miristil, y - oleil, z - palmitil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- MPP - x,y - dipalmitil, z - miristil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- N_c - número de carbonos
- N_{cs} - número de carbonos alcoólicos
- N_i - número de grupos (primeira ordem)
- N_k - número de grupos
- O_k - número de grupos (terceira ordem)
- OLL - x,y - dilinoleil, z - oleil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- OLnL - x - oleil, y - linolenil, z - linoleil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- OOL - x,y - dioleil, z - linolenil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- OOO - x,y,z - trioleil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- P_c - pressão crítica
- P_{c1i} - contribuição para a pressão crítica dos grupos de primeira ordem
- P_{c2j} - contribuição para a pressão crítica dos grupos de segunda ordem
- P_{c3k} - contribuição para a pressão crítica dos grupos de terceira ordem
- PLL - x,y - dilinoleil, z - palmitil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- PLP - x,y - dipalmitil, z - linoleil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- POL - x - palmitil, y - oleil, z - linoleil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- POO - x,y - dioleil, palmitil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- POP - x,y - dipalmitil, oleil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- POS - x - palmitil, y - oleil, z - estearil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)
- PP - x,y - dipalmitil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3)
- P_v - pressão de vapor
- Q - parâmetro de correção

q - parâmetro dependente da temperatura

R - ricinoleil glicerol

RLL - x,y - dilinoleil, z - ricinoleil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)

R_n - radical alquílico

ROO - x,y - dioleil, z - ricinoleil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)

RRL - x,y - diricinoleil, z - linoleil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)

RRO - x,y - diricinoleil, z - oleil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)

RRR - x,y,z - triricinoleil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)

S - substrato

s₀, s₁ - constantes otimizadas

SOO - x,y - dioleil, z - estearil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)

SPO - x - estearil, y - palmitil, z - oleil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)

SPP - x,y - dipalmitil, z - estearil glicerol (x=1,2,3 ; (y≠x)=1,2,3 ; (z≠y≠x)=1,2,3)

T - temperatura

T_b - temperatura de ebulição

T_{b1i} - contribuição para a temperatura de ebulição dos grupos de primeira ordem

T_{b2j} - contribuição para a temperatura de ebulição dos grupos de segunda ordem

T_{b3k} - contribuição para a temperatura de ebulição dos grupos de terceira ordem

T_c - temperatura crítica

T_{c1i} - contribuição para a temperatura crítica dos grupos de primeira ordem

T_{c2j} - contribuição para a temperatura crítica dos grupos de segunda ordem

T_{c3k} - contribuição para a temperatura crítica dos grupos de terceira ordem

TG - triacilglicerol

V_c - volume crítico

V_{c1i} - contribuição para o volume crítico dos grupos de primeira ordem

V_{c2j} - contribuição para o volume crítico dos grupos de segunda ordem

V_{c3k} - contribuição para o volume crítico dos grupos de terceira ordem

Z_c - fator de compressibilidade crítico

α, β, γ, δ - parâmetros otimizadas obtidos por regressão do banco de dados experimental

ΔH_f - entalpia de formação

ϵ_1, ϵ_2 - parâmetros relacionados a cada classe de componente

Capítulo 1

1. Introdução

Com a crescente preocupação com o meio ambiente, leis mais rígidas em relação à emissão de gases, o esgotamento das reservas de petróleo e a instabilidade dos preços de combustíveis fósseis em todo o mundo, o interesse por combustíveis alternativos, originários de fontes renováveis e perenes, vem aumentando exponencialmente. Dentre as principais alternativas pode-se citar o biodiesel.

A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) define o biodiesel como um combustível líquido sintético, proveniente de matérias-primas renováveis (óleos vegetais e gordura animal), e constituído por uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa. Quimicamente, o biodiesel é definido como ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa. Biodiesel é o nome dado à variedade de combustíveis oxigenados à base de ésteres derivados de fontes biológicas renováveis (DEMIRBAS, 2005).

Um dos primeiros usos de óleos vegetais transesterificados (biodiesel) foi a propulsão de veículos pesados na África do Sul antes da 2ª Guerra Mundial. O nome “biodiesel” foi então dado aos óleos vegetais transesterificados para descrever seu uso como um combustível para motores a Diesel (DEMIRBAS, 2008).

O biodiesel, desde então, vem se mostrando uma das melhores fontes disponíveis para atender a demanda de energia mundial (BASHA et al. 2009). Além de propósitos energéticos, os novos e renováveis combustíveis alternativos, como o biodiesel, têm potencial para solucionar muitos dos problemas e preocupações sociais atuais, da poluição do ar e o aquecimento global até outras melhorias ambientais e de sustentabilidade como: criação de postos de trabalho, prestação de serviços modernos de energia às comunidades rurais, a prevenção da migração urbana e a redução dos níveis de CO₂ e Enxofre na atmosfera (DEMIRBAS, 2005 – 2009). Dentre as principais vantagens do biodiesel pode-se citar:

Introdução e Objetivos

- ◆ Emite menos poluentes quando comparado ao petrodiesel. Dentre estes, hidrocarbonetos (HC) (-21.1 %), monóxido de carbono (CO) (-11,0 %), matéria particulada (PM) (-10,1 %) e dióxido de enxofre (SO₂) (BASHA et al., 2009; SHARMA et al., 2008; DEMIRBAS, 2005).
- ◆ Mesmo quando adicionado em pequenas quantidades ao petrodiesel (20 % / 80 %) reduz substancialmente a emissão de poluentes (DEMIRBAS, 2005).
- ◆ Tem baixa quantidade de aromáticos e enxofre comparado ao petrodiesel (PATIL et al., 2009).
- ◆ O biodiesel é considerado neutro em relação ao carbono, de forma que as fontes utilizadas na produção de biodiesel absorvem mais dióxido de carbono do que aquele emitido na atmosfera quando usado como combustível (FERELLA et al. 2010).
- ◆ É não-tóxico, de manuseio seguro, e biodegradável (HERNANDEZ-MARTÍN et al. 2008).
- ◆ É altamente biodegradável em água doce tal como no solo. 90-98 % do biodiesel é mineralizado em 21-28 dias sob condições tanto aeróbicas quanto anaeróbicas em comparação com 50 % e 56 % do petrodiesel e gasolina, respectivamente (SHARMA et al., 2008).
- ◆ Quando misturado com óleo cru aumenta a biodegradabilidade desse através de cometabolismo (SHARMA et al., 2008).
- ◆ Pode ser usado em motores a diesel convencionais com poucas ou nenhuma alteração com um gasto de combustível similar (TING et al., 2008).
- ◆ Comparado ao diesel extraído de fontes fósseis, melhora a lubrificação (30 %), tem baixa toxicidade e um ponto de fulgor mais elevado (ACHTEN et al., 2008; DEMIRBAS, 2008).
- ◆ O bom desempenho na auto-ignição dos ésteres alquílicos de ácidos graxos resultam em um bom funcionamento dos motores movidos a petrodiesel (HERNANDEZ-MARTÍN et al., 2008).

- ◆ O biodiesel é consumido de maneira similar àquela empregada em motores movidos a petrodiesel (HERNANDEZ-MARTÍN et al., 2008).
- ◆ Foi demonstrado que o biodiesel diminui significativamente o coqueamento nos injetores dos motores a diesel. (DEMIRBAS, 2009)
- ◆ O biodiesel é altamente oxigenado, contendo aproximadamente 11 % de oxigênio em massa. Esse oxigênio aumenta a eficiência de combustão, mas toma espaço, aumentando levemente o consumo (DEMIRBAS, 2009).
- ◆ Não há evaporação de componentes voláteis (VOCs, Compostos Orgânicos Voláteis) (HERNANDEZ-MARTÍN et al., 2008).
- ◆ É proveniente de fontes totalmente renováveis.

O biodiesel possui também algumas desvantagens em relação ao petrodiesel, dentre elas estão: a instabilidade, propriedades termo-oxidativas e propriedades pobres a baixas temperaturas, o aumento na emissão de NO_x, o custo elevado de produção e a competição, da maioria das fontes de óleos vegetais, com *commodities* alimentícias.

A conversão do éster em álcool ocasiona uma redução no ponto de fulgor enquanto que a conversão do éster em ácido irá aumentar o número de acidez total. Isso faz com que o biodiesel se torne instável no armazenamento. A baixa estabilidade à oxidação, do biodiesel, é também devida às duplas-ligações dos ácidos graxos, que podem ocasionar a formação de goma. Para que isso seja evitado muitos antioxidantes sintéticos têm sido adicionados às misturas de biodiesel (SHARMA et al. 2008; SARIN et al. 2009; SARIN et al. 2007).

Além disso, o biodiesel produzido de qualquer fonte vegetal ou animal geralmente tem densidade, viscosidade, ponto de névoa e índice de cetano mais elevados e volatilidade e poder calorífico menores comparados ao petrodiesel (SARIN et al. 2009; CANDEIA et al., 2009). Outro problema relacionado é a emissão de NO_x, que aumenta cerca de 2 % em relação ao petrodiesel (BASHA et al., 2009; SHARMA et al., 2008; DEMIRBAS 2005).

O biodiesel também é mais caro em relação ao diesel obtido de fontes fósseis, sendo que de 60 a 75 % do custo é associado à matéria-prima, isso varia dependendo do estoque-base, da área geográfica, da variabilidade de produção da safra de estação a estação, o preço do petróleo cru e outros fatores. Projeções grosseiras do custo do biodiesel de oleaginosas e restos de gordura são, respectivamente, US\$ 0,54-0,62/L e US\$ 0,34-0,42/L. Considerando já com a pré-taxação o petrodiesel tem um preço de US\$0,18/L nos EUA e US\$0,20-0,24/L em alguns países europeus (DEMIRBAS 2005).

O uso de óleos vegetais comestíveis também gera objeção de várias organizações, afirmando que o biodiesel pode competir por recursos com a indústria alimentícia, podendo aumentar significativamente os preços dos alimentos e aumentando drasticamente o número de pessoas subnutridas (SARIN et al. 2009; SHUIT et al. 2010).

Nos dias de hoje a matéria-prima mais comum para a produção do biodiesel é a soja (*Glycine max*) devido à sua grande disponibilidade em todo o mundo, tal como sua grande produção e a possibilidade de padronização do óleo produzido através de manipulação genética. Por outro lado, o uso de sementes oleaginosas tradicionais tal como soja, algodão, coco, colza e mamona para manter a produção de biodiesel demanda grandes áreas devido à baixa produtividade e a competição com os setores de exportação e alimentício. Felizmente, o Brasil possui uma grande biodiversidade e é um dos grandes produtores de óleos vegetais do mundo, no entanto, essa produção está atrelada a grandes produtores, o que vai contra a política atual do governo brasileiro, que diferentemente de outros países, é baseada na produção regional de biodiesel, utilizando tecnologias e matérias-primas mais apropriadas para cada região (OLIVEIRA et al. 2009; CARIOCA et al. 2009).

Considerando-se os pontos de discussão atuais em relação à produção de biodiesel, a disponibilidade e sustentabilidade de suprimentos suficientes de matérias-primas mais baratas será um fator determinante para se produzir um biodiesel competitivo para o abastecimento de postos comerciais. Felizmente, óleos vegetais não-comestíveis, em sua maioria, produzidos por árvores e arbustos frutíferos podem prover uma alternativa. Sem competir com usos alimentares, tem-se a atenção voltada ao pinhão manso (*Jatropha curcas*)(BERCHMANS et al. 2008).

O pinhão manso é uma árvore ou arbusto resistente à seca, distribuído na natureza ou em áreas semi-cultivadas nas Américas Central e do Sul, África, Índia e sudeste asiático (KUMAR et al., 2008). Várias propriedades da planta, incluindo sua robustez, crescimento rápido, fácil propagação e sua ampla gama de utilidades resultaram em seu espalhamento muito além de sua distribuição original (OLIVEIRA et al., 2009). O óleo proveniente das sementes é potencialmente o produto final de maior valor agregado, com propriedades como: boa estabilidade à oxidação quando comparado ao óleo de soja, baixa viscosidade quando comparado ao óleo de mamona e melhores propriedades no escoamento a frio quando comparado ao óleo de palma. Adicionalmente, viscosidade, ácidos graxos livres e densidade do óleo e do biodiesel são estáveis durante o período de armazenamento (TAPANES et al., 2008).

Além disso, a torta de filtração pode ser utilizada como fertilizante e os resíduos orgânicos podem ser utilizados na produção de biogás (CH₄) (ACHTEN et al., 2008). O pinhão manso também é adequado para prevenir a erosão do solo e sua deterioração tal como impedir o deslocamento de dunas de areia (KUMAR et al., 2008).

No entanto, as sementes do pinhão manso são, geralmente, tóxicas aos seres humanos e animais. Foi descoberto em estudos *in vitro* que, a curcina, uma proteína tóxica isolada das sementes, inibe a síntese de proteínas. A alta concentração de ésteres de forbol presentes na semente do pinhão manso foi identificada como o principal agente tóxico responsável pela toxicidade da planta, o que faz da torta de filtração não comestível sem destoxificação (KUMAR et al., 2008; ACHTEN et al., 2008).

Para que seja atingida a produção em larga escala do biodiesel proveniente da semente do pinhão manso é necessária também a padronização das sementes e a altura das plantas, tal como a mecanização da colheita, características sem as quais a produção industrial torna-se mais difícil.

Outra possibilidade, utilizando-se óleos não-comestíveis é a mamona (*Ricinus communis*), que, além das vantagens de ser uma planta nativa do Brasil, é versátil considerando-se o clima e o tipo de solo (NDIAYE et al., 2006). Isso torna a planta uma das mais importantes dentre as várias opções atualmente disponíveis no Brasil para a produção

de biodiesel. O arbusto de mamona cresce sem o cultivo em grandes quantidades na maioria dos países tropicais e subtropicais. Ela está disponível a um baixo custo e é conhecida por tolerar condições climáticas variáveis e vários tipos de solo (ALBUQUERQUE et al., 2009).

O óleo obtido da semente da mamona possui uma composição bem diferente dos óleos obtidos de outras plantas, sendo: 80-90 % de ácido ricinoléico, 3-6 % de ácido linoléico, 2-4 % de ácido oléico e 1-5 % de ácidos graxos saturados (SCHOLZ et al., 2008). O alto teor de ácido ricinoléico é a razão da versatilidade do óleo de mamona em processos industriais, e tem como consequência a alta solubilidade em álcool. Essa qualidade faz com que para a transformação em biodiesel não requeira aquecimento e por consequência energia comparável a outros óleos (SUJATHA et al., 2008).

A respeito das propriedades relativas ao seu uso como combustível, o alto poder calorífico, e o alto número de cetano, apresentam-se como vantagens, tal como, o baixo teor de fósforo e de resíduos de carbono. As desvantagens são que o óleo de mamona tem uma alta viscosidade em temperaturas abaixo de 50 °C e possivelmente uma elevada compressibilidade quando comparado a outros óleos vegetais. Isso pode causar problemas na extração e na injeção (SCHOLZ et al., 2008). Há também o problema da higroscopicidade e o alto teor de água, fatores que podem causar problemas durante a transesterificação, o armazenamento e a distribuição.

O que faz da mamona um potencial competidor na procura por fontes renováveis para a produção de biodiesel é que esta também não é comestível por possuir uma fitotoxina, a ricina, uma proteína que está concentrada principalmente nas sementes, tornando tanto a torta de filtração como o óleo impróprios para consumo humano ou animal.

Partindo-se das premissas apresentadas nos parágrafos anteriores, esse trabalho tem como principal interesse fazer uma comparação entre os óleos de soja, pinhão manso e mamona e o biodiesel obtido a partir desses óleos através de um mesmo processo, tendo em vista as variáveis de processo e a análise energética baseadas na realidade atual dos biocombustíveis no mundo.

1.1 Objetivos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Estudar os processos de obtenção do biodiesel derivado dos óleos de pinhão manso, soja e mamona;
2. Estudar as propriedades e a cinética química da reação de transesterificação dos óleos utilizados;
3. Criar um banco de dados confiável a partir das propriedades obtidas;
4. Fazer a simulação de um mesmo processo utilizando os diferentes óleos estudados;
5. Fazer a análise energética, considerando-se também aspectos do processo como recuperação de reagentes e reciclo de matéria-prima.

Capítulo 2

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Biodiesel

O primeiro combustível testado no motor desenvolvido, há mais de 100 anos, pelo Dr. Rudolph Diesel foi o óleo de amendoim, um óleo vegetal, puro, obtido sem nenhuma transformação e somente pela extração direta do óleo da semente do amendoim. Desde então, os óleos vegetais vêm sendo testados como possíveis substitutos do petrodiesel, que ganhou espaço devido ao crescimento da indústria petrolífera e da relativa abundância de seus insumos.

Considerando-se as vantagens dos óleos vegetais, tais como a disponibilidade imediata, renovabilidade, baixos teores de enxofre e aromáticos e a biodegradabilidade, pode-se afirmar a potencialidade dos óleos vegetais como possíveis substitutos dos combustíveis fósseis. No entanto, o uso direto dos óleos vegetais, possui desvantagens irrefutáveis e consideráveis, como a viscosidade elevada (10 a 17 vezes a do petrodiesel, o que dificulta a atomização do fluido), baixa volatilidade e a alta reatividade das cadeias de hidrocarbonetos insaturados. Essas características fazem com que o uso em longo prazo dos óleos vegetais *in natura* cause problemas como: coqueamento nos injetores, depósitos de carbono, espessamento e gelificação do óleo lubrificante, reduzindo assim a vida útil do motor (SAHOO et al., 2009; DEMIRBAS; 2009).

Tendo em vista os problemas apresentados pelo uso direto dos óleos vegetais, sendo o mais importante, dentre esses, a viscosidade, foram desenvolvidos, com o passar dos anos, diversos métodos para a redução da viscosidade dos óleos vegetais, tais como, diluição, micro-emulsificação, pirólise e transesterificação. Esses quatro métodos foram aplicados para resolver os problemas encontrados em relação à alta viscosidade do combustível, no entanto, tornou-se mais comum o uso da transesterificação, devido a sua eficiência, menor custo e aplicabilidade (DEMIRBAS 2008).

O propósito principal do processo de transesterificação, como dito anteriormente, é reduzir a viscosidade do óleo vegetal, sendo o processo no qual os acilgliceróis são reagidos e os ácidos graxos dos óleos vegetais combinados com alcoóis de baixa massa molar. Em uma reação de transesterificação, ou alcoólise, um mol de triacilglicerol reage com três moles de álcool (razão molar de álcool / óleo vegetal 3:1) para formar um mol de glicerol e três moles do respectivo éster alquílico do ácido graxo (BASHA et al., 2009; RAMOS et al. 2009). Ao óleo vegetal (ou gordura animal) transesterificado dá-se o nome de biodiesel.

Existem diversos benefícios e razões para o desenvolvimento científico do biodiesel, a degradação da qualidade do ar, principalmente em áreas urbanas, justifica a procura por combustíveis alternativos. Com a diminuição do estoque de combustíveis fósseis por todo o mundo e a crescente demanda por confortos e mobilidade baseados em energia, o momento é propício para que se atinja um balanço entre segurança e uso energético (VYAS et al., 2009). Entretanto, um combustível alternativo ao petrodiesel precisa ser tecnicamente factível, economicamente competitivo, ambientalmente aceitável e facilmente obtido, características essas, alcançadas somente através do desenvolvimento científico e tecnológico (DEMIRBAS, 2009).

O uso do biodiesel permitirá um balanço a ser visto entre agricultura, desenvolvimento econômico e o meio ambiente, com a redução dos gases do efeito estufa, desenvolvimento regional e estrutura social, especialmente em países em desenvolvimento, caso do Brasil. O desafio consiste em ponderar várias oportunidades em tempo, visando o desenvolvimento de um programa pragmático de produção de biocombustíveis, dentro de uma agenda conveniente. Então, uma solução harmônica para tornar real o programa de substituição do diesel fóssil de uma maneira sustentável durante os próximos dez a vinte anos, considerada uma tarefa difícil, é necessária para que, em um futuro próximo, possa-se desfrutar dos benefícios do biodiesel (CARIOCA et al., 2009).

Atualmente, a produção de óleos vegetais não é suficiente para prover matéria-prima suficiente para a total substituição do diesel fóssil pelo biodiesel, contudo, existem inúmeras justificativas para o desenvolvimento de novos processos e a utilização de novas matérias primas. 1- É um combustível renovável, 2- É energeticamente eficiente, 3-

Substitui o diesel derivado de petróleo, 4- Pode ser usado na maioria dos equipamentos movidos a diesel com nenhuma ou poucas modificações, 5- Pode reduzir a emissão de gases responsáveis pelo aquecimento global, 6- Pode reduzir a emissão dos gases de escape, incluindo toxinas, no ar, 7- É não-tóxico, biodegradável, e apropriado a ambientes sensíveis, 8- É feito tanto de recursos agrícolas quanto reutilizáveis (DEMIRBAS 2009).

As principais propriedades e características do biodiesel são apresentadas na Tabela 1, colocada a seguir:

Tabela 1 – Propriedades e características do Biodiesel

Nome comum	Biodiesel (bio-diesel)
Nome químico comum	Éster (m)etílico de ácido graxo
Intervalo da fórmula química	C ₁₄ -C ₂₄ (m)etil éster ou C ₁₅₋₂₅ H ₂₈₋₄₈ O ₂
Intervalo de viscosidade cinemática (mm²/s a 313 K)	3,3 - 5,2
Intervalo de densidade (kg/m³ a 288 K)	860 - 894
Intervalo do ponto de ebulição (K)	> 475
Intervalo do ponto de fulgor (K)	420 – 450
Intervalo de destilação (K)	470 – 600
Pressão de vapor (mmHg a 295 K)	< 5
Solubilidade em água	Insolúvel em água
Aparência física	De amarelo claro a escuro, líquido límpido
Odor	Odor levemente azedo/semelhante a sabão
Biodegradabilidade	Mais biodegradável que o diesel de petróleo
Reatividade	Estável, mas deve-se evitar o contato com agentes oxidantes fortes

Fonte: DEMIRBAS (2009)

Ademais, existem também normatizações nacionais e internacionais, fornecidas pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*)(Tabela 2), pelo CEN (*European Committee for Standardization*) (Tabela 3) e pela ANP (Agência Nacional do Petróleo - Brasil)(Tabela 4), essas organizações deixam claras as propriedades necessárias ao biodiesel comercial e são dispostas a seguir:

Tabela 2 – Normas ASTM para o Diesel e o Biodiesel

Propriedade	Método de Teste	ASTM D975 (Petrodiesel)	ASTM D6751 (B100)
Ponto de fulgor	D 93	325 K min.	403 K
Água e sedimentos	D 2709	0,05 máx. %vol.	0,05 máx. %vol.
Viscosidade cinemática (a 313 K)	D 445	1,3 - 4,1 mm ² /s	1,9 - 6,0 mm ² /s
Cinzas Sulfatadas	D 874	-	0,02 máx. %peso
Cinzas	D 482	0,01 máx. %peso	-
Enxofre	D 5453	0,05 máx. %peso	-
Enxofre	D 2622/129	-	0,05 máx. %peso

Continuação Tabela 2

Corrosão em lâmina de cobre	D 130	No. 3 máx.	No. 3 máx.
Número de cetano	D 613	40 min.	47 min.
Aromaticidade	D 1319	35 máx. %vol.	-
Resíduo de carbono	D 4530	-	0,05 máx. %massa
Resíduo de Carbono	D 524	0,35 máx. %massa	-
Temperatura de Destilação (90 % de vol. reciclado)	D 1160	555 K min. - 611 K máx.	-

Fonte: DEMIRBAS (2009)

Tabela 3 – Normas Europeias para o Biodiesel

Propriedade	Unidade	Limite Inferior	Limite Superior	Método de Teste
Conteúdo de éster	% (m/m)	96,5	-	pr EN 14103 d
Densidade a 15 °C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675/EN ISO 12185
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Ponto de Fulgor	°C	> 101	-	ISO CD 3679e
Conteúdo de Enxofre	mg/kg	-	10	-
Alcatrão remanescente (a 10 % de destilação remanescente)	% (m/m)	-	0,3	EN ISO 10370
Número de cetano	-	51,0	-	EN ISO 5165
Conteúdo de cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Conteúdo de água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminação total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosão ao anel de cobre (3 h a 50 °C)	Classificação	Classe 1	Classe 1	EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação (a 110 °C)	horas	6	-	pr EN 14112 k
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,5	pr EN 14104
Índice de iodo	-	-	120	pr EN 14111
Éster metílico do ácido linoléico	% (m/m)	-	12	pr EN 14103d
Ésteres metílicos Poliinsaturados(≥ 4 duplas ligações)	% (m/m)	-	1	-
Conteúdo de Metanol	% (m/m)	-	0,2	pr EN 141101
Conteúdo de Monoacilgliceróis	% (m/m)	-	0,8	pr EN 14105m
Conteúdo de Diacilgliceróis	% (m/m)	-	0,2	pr EN 14105m
Conteúdo de Triacilgliceróis	% (m/m)	-	0,2	pr EN 14105m
Glicerina Livre	% (m/m)	-	0,02	pr EN 14105m
Glicerina Total	% (m/m)	-	0,25	pr EN 14105m/ pr EN 14106
Metais alcalinos (Na + K)	mg/kg	-	5	pr EN 14108/pr EN 14109
Conteúdo de Fósforo	mg/kg	-	10	pr EN 14107p

Fonte: DEMIRBAS (2009)

Tabela 4 – Resolução ANP N°7, 2008

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 - 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 -

Continuação Tabela 4

Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 - 6,0	10441	445	EN ISO 12185
Teor de Água máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 3104
Contaminação Total máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12937
Ponto de Fulgor mín.(3)	°C	100	14598	93	EN ISO 12662
Teor de Éster, mín.	%massa	96,5	15342	-	EN ISO 3679
Resíduo de Carbono (6)	%massa	0,050	-	4530	-
Cinzas Sulfatadas, máx.	%massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx	mg/kg	50	-	5453	-
			-		EN ISO 20846
					EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555		EN 14109
			15553		EN 14538
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
			15556		
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
				6890	
				(8)	
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	-
			-	-	EN 14104
					(10)
Glicerol livre, máx.	%massa	0,02	15341	6584	-
			(5)	(10)	EN 14105
			-	-	(10)
			-		EN 14106
					(10)
Glicerol total, máx.	%massa	0,25	15344	6584	-
			(5)	(10)	EN 14105
				-	(10)
Mono, di e triacilglicerol	%massa	Anotar	15342	6584	-
			(5)	(10)	-
			15344		EN 14105(10)
			(5)		
Metanol ou Etanol, máx.	%massa	0,20	15343		EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100 g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

Notas:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
 - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100 % da amostra.
- (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (9) O limite máximo de 19 °C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

Os limites máximos e mínimos observados pelas normas e a variabilidade das propriedades gerais do biodiesel devem-se ao fato de que este pode ser obtido de diferentes fontes vegetais e animais, com diferentes composições lipídicas, gerando assim diferentes ésteres metílicos e etílicos, tornando necessária a normatização.

2.2. Pinhão Manso (*Jatropha curcas*)

O gênero *Jatropha* pertence ao grupo *Joannesieae* na família *Euphorbiaceae* e contém aproximadamente 170 espécies conhecidas. Linnaeus (1753) foi o primeiro a identificar o pinhão manso *Jatropha L.* na “*Species Plantarum*” o que continua válido até hoje. O nome do gênero *Jatropha* deriva a palavra grega *jatrós* (médico) e *trophé* (alimento), o que implica seu uso medicinal. O pinhão manso é, por definição, uma pequena árvore ou grande arbusto, o qual pode atingir uma altura de cinco metros, mas sob condições favoráveis pode atingir uma altura de 8 a 10 m (KUMAR e SHARMA, 2008).

A madeira e o fruto da *Jatropha* podem ser usados para inúmeros propósitos incluindo a produção de combustíveis. As sementes da *Jatropha* contêm um óleo viscoso, o qual pode ser usado para a produção de velas e sabão, na indústria cosmética, como um substituto do diesel/parafina ou como óleo extensor (KUMAR E SHARMA, 2008). A Tabela 5 apresenta os principais componentes químicos isolados de diferentes partes da planta.

Tabela 5 – Componentes químicos isolados de diferentes partes da planta

Várias Partes	Composição química	Referências
Partes Aéreas	Ácidos Orgânicos (ácido o- e p-cumárico, ácido p-OH-benzóico, ácido protocatecuico, ácido resorsílico, saponinas e taninos	Hemelatha e Radhakrishnaiah (1993)
Casca do Caule	β -amirina, β -sitosterol e taraxerol	Mitra et al. (1970)
Folhas	Triterpenos estigmasterol cíclicos, estigmast-5-en-3 β , 7 β -diol, estigmast-5-en-3 β ,7 α -diol, colest-5-en-3 β , 7 β -diol, colest-5-en-3 β ,7 α -diol, campesterol, β -sitosterol, 7-keto- β -sitosterol tal como β -D-glucosídeo de β -sitosterol. Flavonóides, apigenina, vitexina, isovitexina.	Mitra et al. (1970), Khafagy et al. (1977), Hufford e Oguntimein (1987)
	As folhas também cotem o dímero de um álcool triterpênico (C ₆₃ H ₁₁₇ O ₉) e dois	Khafagy et al.(1977)

Continuação Tabela 5

Látex	glicosídeos flavonóides. Curcaciclina A, um octapeptídeo cíclico	Van den Berg et al. (1995) Nath e Dutta (1991)
Sementes	Curcaína (protease) Curcina, uma lectina Ésteres de Forbol	Stirpe et al. (1976) Adolf et al. (1984). Makkar et al. (1997)
Amêndoa e Torta	Estereases (JEA) e Lipase(JEB) Fitatos, saponinas e inibidor de tripsina	Staubmann et al. (1999) Aregheore et al. (1997), Makkar e Becker(1997), Wink et al. (1997)
Raízes	β -Sitosterol e seu β -D-Glucosídeo, marmesina, propacina, os curcalatiranos A e B e as curcosonas A-D. Diterpenóides jatrophol e jatropholona A e B, a cumarina tomentina, a cumarino-lignana jatrophina tal como taraxerol.	Naengchomng et al.(1986, 1994)

Fonte: KUMAR e SHARMA (2008)

O óleo vegetal extraído das sementes do pinhão manso, produto de maior valor agregado da planta, contém aproximadamente 24,6 % de proteína bruta, 47,25 % de gordura bruta e 5,54 % de teor de umidade (KUMAR e SHARMA, 2008). A Tabela 6 resume a composição e propriedades dos componentes típicos do óleo de Pinhão Manso.

Tabela 6 - Composição de ácidos graxos e propriedades importantes do óleo de pinhão manso

Propriedade do óleo	Pinhão Manso
Composição de ácidos graxos (%)	
Ácido Mirístico C _{14:0}	1,4
Ácido Palmítico C _{16:0}	15,6
Ácido Esteárico C _{18:0}	9,7
Ácido Oléico C _{18:1}	40,8
Ácido Linoléico C _{18:2}	32,1
Ácido Araquídico C _{20:0}	0,4
Densidade (kgm ⁻³)	918,6
Poder calorífico (kJ/kg ⁻¹)	39,774
Viscosidade (cSt)	49,93
Índice de cetano	40 - 45
Ponto de fulgor (°C)	240
Resíduo de carbono	64
Número de saponificação	202,6
Índice de iodo	93,0

Fonte: KUMAR e SHARMA (2008)

O grande teor de lipídeos encontrado na semente do pinhão manso faz com que esse se torne uma fonte promissora de óleo vegetal para a produção de biodiesel, além disso, a presença de curcina na semente faz com que o óleo não seja comestível sem destoxificação,

impedindo a ingestão por seres humanos e tornando a planta inutilizável para fins alimentícios e a comercialização como *commodity* alimentício. A composição em ácidos graxos do óleo de pinhão manso é mostrada na Figura 1.

Além do uso como matéria prima para a produção de biodiesel, podem-se destacar, de acordo com a literatura, alguns outros usos da planta.

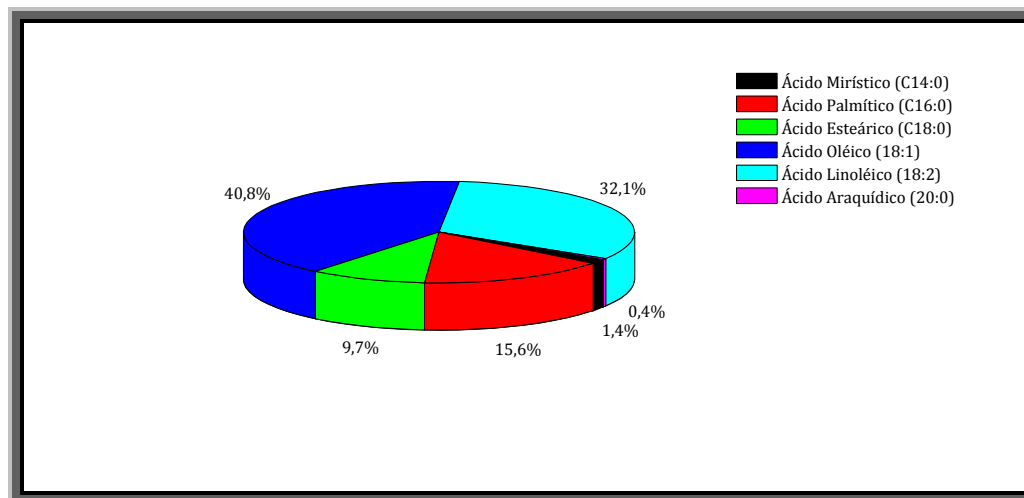


Figura 1 - Composição em ácidos graxos do óleo de Pinhão Manso

Cerca viva: o pinhão manso é uma excelente planta de cobertura, geralmente cultivado em grande parte da Índia como cerca viva para a proteção dos campos agrícolas contra danos causados por rebanhos, por ser de gosto desagradável para caprinos e bovinos (KUMAR e SHARMA, 2008).

Adubo verde e fertilizante: a farinha desengordurada contém uma grande quantidade de proteínas, em uma faixa de 50-62 % e o nível de aminoácidos essenciais exceto lisina é maior do que a referência da FAO (*Food and Agricultural Organization*). Sendo rica também em nutrientes básicos como nitrogênio, fósforo e potássio (Tabela 7), a torta de filtração é uma excelente fonte de nutrientes para plantas. Outro uso da torta de filtração é como fertilizante direto, suas propriedades foram comparadas com aquelas de outros fertilizantes orgânicos levando em consideração o conteúdo de nitrogênio, fósforo e potássio com bons resultados (KUMAR e SHARMA, 2008).

Tabela 7 - Análise nutricional das tortas de filtração das sementes oleaginosas e esterco (%)

Propriedade	Pinhão Manso (<i>Jatropha curcas</i>)	Nim (<i>Azadirachta indica</i>)	Estrume de vaca
Nitrogênio	3,2 - 4,44	5,0	0,97

Continuação Tabela 7

Fósforo	1,4 - 2,09	1,0	0,69
Potássio	1,2 - 1,68	1,5	1,66

Fonte: KUMAR e SHARMA (2008)

Alimento: a semente do pinhão manso é comida em algumas regiões do México, depois de fervida e torrada. O pinhão manso pode ser tóxico quando consumido, no entanto, uma variedade dita não-tóxica da *Jatropha*, por não conter os ésteres de forbol tóxicos, existe em algumas províncias do México e da América Central. Essa variedade é usada para consumo humano depois de torradas as sementes ou amêndoas, e “as folhas jovens podem ser comidas com segurança, assadas ou cozidas” (KUMAR e SHARMA, 2008).

Sabão: a glicerina, que é um co-produto do biodiesel pode ser usada para a fabricação de sabão, e o sabão pode ser produzido diretamente do óleo da *Jatropha*. Em ambos os casos o processo produz um sabão suave, durável e de fabricação simples, bem adaptado para a fabricação caseira ou para atividade industrial em pequena escala (KUMAR e SHARMA, 2008).

Pesticida: o óleo e o extrato aquoso do óleo tem potencial como inseticida. Por exemplo, ele foi usado no controle de pragas de insetos do algodão, incluindo a lagarta do algodão e em pragas de legumes, batata e milho (KUMAR e SHARMA, 2008).

Carvão Vegetal: em uma produção simples de carvão vegetal, 70-80 % da energia da madeira é perdida com um rendimento de apenas 30 % num processo industrial, onde o carvão vegetal continua sendo uma das poucas opções de combustível. A madeira da *Jatropha* é uma madeira muito leve e não é popular como fonte de madeira combustível, pois queima muito rápido. O uso da torta de filtração como fertilizante é mais valioso para aumentar a produção da safra do que a produção de carvão. Entretanto, a extração do óleo das sementes do pinhão manso tem um valor econômico muito maior do que a conversão da madeira em carvão. A conversão das cascas das sementes em carvão vegetal poderia ser economicamente factível somente se houvesse uma grande fonte de cascas da semente das plantações de *Jatropha* (KUMAR e SHARMA, 2008).

Uso medicinal: todas as partes da planta (sementes, folhas e caule) têm sido usadas na medicina tradicional e para propósitos veterinários por um longo tempo. Os usos das várias partes da *Jatropha* no tratamento de doenças são apresentados na Tabela 8. Alguns

compostos (Curcaciclina A) com atividade antitumoral teriam sido encontrados nessa planta. Substâncias como os ésteres de forbol, os quais são tóxicos para os seres humanos e animais, foram isolados e suas propriedades molusquicidas, inseticidas e fungicidas demonstradas em experimentos em escala laboratorial e ensaios de campo.

O óleo da semente pode ser aplicado para o tratamento de eczema e doenças de pele e para suavizar dores reumáticas. Os 36 % de conteúdo de ácido linoléico no óleo da amêndoa da *Jatropha* é de possível interesse para o tratamento de pele. Ademais, GOONASEKERA et al. (1995) mostraram que os vários extratos solventes da *Jatropha* têm efeito abortivo. O óleo tem uma forte ação purgativa e também é amplamente utilizado para o tratamento de doenças de pele e para aliviar as dores causadas por reumatismo. O óleo é usado como laxante catártico (Jamalgota) e para o tratamento de doenças da pele. Foi descoberto que o látex é um forte inibidor do vírus do mosaico da melancia. As folhas e o látex são usados na cicatrização de ferimentos, úlceras refratárias, gengivas sépticas e como hemostático em cortes e lacerações. Foi descoberto que uma enzima proteolítica (curcaína), tem atividade na recuperação de ferimentos em ratos. Investigações da atividade coagulante do látex da *Jatropha* mostraram que todo o látex reduz significativamente o tempo de coagulação do sangue humano. O látex diluído, no entanto, prolonga o tempo de coagulação e em altas diluições, leva o sangue a não coagular. A aplicação tópica da raiz de *Jatropha* em pó na forma de pasta é uma prática etnobotânica comum para o tratamento de inflamações, que tem sido seguida pelas tribos Bhil do Rajastão, na Índia e foi confirmada em ratos albinos e a sucessiva extração dessas raízes foi realizada com metanol e éter. O extrato de metanol dessas raízes apresentou sistêmica e significativa atividade antiinflamatória em inflamações agudas induzidas por carragenina em edemas em pernas de rato (KUMAR e SHARMA 2008). A Tabela 8 resume as principais aplicações do pinhão manso na área de saúde.

Tabela 8 - Usos das diferentes partes da *J. curcas* em medicamentos

Parte usada da planta	Doenças
Sementes	Para tratar artrite, gota e icterícia
Galho/tronco macio	Dor de dente, inflamação na gengiva, sangramento na gengiva, piorrécia.
Seiva da Planta	Doenças dermatomucosais
Extrato da Planta	Alergias, queimaduras, cortes e ferimentos, inflamação, lepra, leucoderma, sarna e varíola.
Extrato aquoso dos galhos	HIV, tumores.

Continuação Tabela 8

Extrato da planta	Cicatrização de ferimentos
-------------------	----------------------------

Fonte: KUMAR e SHARMA (2008)

O pinhão manso é também uma espécie perene e com grande produtividade de óleo por hectare plantado, de acordo com a Tabela 9, o que atrai ainda mais o interesse pela planta pela possibilidade de redução da área plantada com a finalidade de se produzir biodiesel.

Tabela 9 - Produtividade de óleo de algumas espécies de vegetais oleaginosos

Espécie	Conteúdo de Óleo (%)	Ciclo para máxima eficiência	Tempo de colheita (meses)	Produtividade de Óleo (ton/ha)
Palma Africana (<i>Elacis Guineensis</i>)	20 (amêndoa)	8 anos	12	3,0 - 6,0
Pinhão Manso (<i>Jatropha curcas L.</i>)	36 - 45 (semente)	Espécie Perene	12	4,0 - 6,0
Coco (<i>Cocus Nucifera</i>)	55 - 60 (fruto)	7 anos	12	1,3 - 1,9
Babaçu (<i>Orbinya Martiana</i>)	66 (amêndoa)	7 anos	12	0,1 - 0,3
Girassol (<i>Helianthus annus</i>)	38 - 48 (grão)	Anual	3	0,5 - 1,9
Colza (<i>Brassica Campestris</i>)	40 - 48 (grão)	Anual	3	0,5 - 0,9
Mamona (<i>Ricinus Comunis</i>)	43 - 45 (grão)	Anual	3	0,5 - 0,9
Amendoim (<i>Orachis Hypogeeae</i>)	40 - 43 (grão)	Anual	3	0,6 - 0,8
Soja (<i>Glycine Max</i>)	17 (grão)	Anual	3	0,2 - 0,4
Algodão (<i>Gossyplum hirsut</i>)	15 (grão)	Anual	3	0,1 - 0,2

Fonte: CARIOCA et al. (2009)

O biodiesel obtido a partir do óleo de pinhão manso demonstrou-se ser adequado quanto as propriedades esperadas para a substituição do petrodiesel (Tabela 10), além de apresentar as vantagens de renovabilidade e menor emissão de gases poluentes, se enquadra também, com outras fontes vegetais, nas normas ASTM para o Biodiesel.

Tabela 10 - Propriedades dos metil ésteres combustíveis de óleos comestíveis e não-comestíveis

Propriedades	Metil éster de Canola	Metil éster de Milho	Metil éster de <i>Jatropha</i>	Metil éster de Karanja	Norma ASTM D 6751 -02 - Biodiesel	Método de Teste
Massa específica	0,88 - 0,90	0,88 - 0,89	0,86 - 0,88	0,88 - 0,89	0,87 - 0,90	ASTM D4052

Continuação Tabela 10

(g/cm ³)						
Viscosidade	2,56 - 2,84	2,45 - 2,56	2,35 - 2,47	5,52 - 5,79	1,6 - 6,0	ASTM D445
(mm ² /s)						
Poder Calorífico (MJ/kg)	44,65 - 44,93	44,92 - 45,06	39,65 - 41,63	37,8 - 39,69	-	ASTM D240
Índice Ácido (mg KOH/g)	-	-	0,61 - 0,66	0,72 - 0,76	0,8 máx.	Paquot (1979)
Índice de Cetano	55,90 - 56,10	58,37 - 59	60,74 - 63,27	59,68 - 60,9	47 mín.	ASTM D613
Ponto de Névoa (°C)	-4 a -1	-5 a -2	-6 a 2	-3 a -1	-15 a 10	ASTM D97

Fonte: PATIL et al. (2009)

Com todas essas características o pinhão manso (*Jatropha curcas*) é objeto de estudo em vários países, principalmente naqueles em desenvolvimento, onde a demanda por biocombustíveis e bioprodutos visa a substituição de fontes fósseis e produtos não-renováveis e até mesmo a ampliação da matriz energética com fins de expansão industrial e de melhoria dos índices sociais e de desenvolvimento.

2.3. Soja (*Glycine max*)

A soja atualmente cultivada é muito diferente das espécies ancestrais, que eram plantas rasteiras que se desenvolviam na costa leste da Ásia, principalmente ao longo do rio Yangtsé, na China. Sua evolução começou com o aparecimento de plantas oriundas de cruzamentos naturais entre duas espécies de soja selvagem que foram domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China, por volta do séc. XI A.C. (EMBRAPA, 2010).

O nome *Glycine* foi originalmente introduzido por Linnaeus na primeira edição de seu livro *Genera Plantarum* (Linnaeus, 1754). *Glycine* é derivado do grego *glykys* (doce) e, provavelmente, refere-se ao sabor adocicado dos tubérculos originalmente descritos como *G. apios*, que hoje possuem nova classificação taxonômica (*Apios americana*) (EMBRAPA, 2010).

Sendo um grão muito versátil, a soja, dá origem a produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos. Na alimentação humana, a soja entra na composição de vários produtos embutidos, em chocolates, temperos para saladas, entre outros produtos (EMBRAPA, 2010).

A proteína de soja é base de ingredientes de padaria, massas, produtos de carne, cereais, misturas preparadas, bebidas, alimentação para bebês e alimentos dietéticos (ver Tabela 11). A soja também é muito usada pela indústria de adesivos e nutrientes, alimentação animal, adubos e fertilizantes, formulador de espumas, fabricação de fibras, revestimento, papel emulsão de água para tintas. Apesar de o produto principal obtido do grão de soja ser a farinha de soja desengordurada, seu uso mais conhecido, e popular, no entanto, é como óleo refinado, obtido a partir do óleo bruto, subproduto do processo de produção da farinha de soja desengordurada (EMBRAPA, 2010).

Tabela 11 - Usos do óleo refinado de soja

Uso Comestível	Uso Técnico
Manufatura	Ingredientes para calefação
Antibióticos	Óleo refugado
Óleo de cozinha	Desinfetantes
Margarina	Isolação elétrica
Produtos farmacêuticos	Inseticidas
Temperos para salada	Fundos de linóleo
Óleo para salada	Tecidos para impressão
Pasta para Sanduíche	Tintas para impressão
Gordura Vegetal	Revestimentos
Produtos Medicinais	Plastificadores
	Massa para vidraceiro
	Sabão
	Cimento à prova d'água

Fonte: EMBRAPA (2010)

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja. Na safra 2006/07, a cultura ocupou uma área de 20.687 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 58,4 milhões de toneladas. Os Estados Unidos, maior produtor mundial do grão, responderam pela produção de 86,77 milhões de toneladas de soja. A produtividade média da soja brasileira é de 2823 kg/ha, chegando a alcançar cerca de 3000 kg/ha no estado de Mato Grosso, o maior produtor brasileiro de soja.

Recentemente, a soja vem crescendo como fonte alternativa de combustível, devido sua grande disponibilidade e conhecimentos adquiridos sobre a planta no decorrer dos séculos desde sua primeira utilização, provavelmente como alimento. O óleo de soja tem uma composição rica em ácido linoléico e oléico, que possuem insaturações em suas moléculas, afetando sua estabilidade à oxidação. Apesar disso, o biodiesel proveniente do

óleo de soja é rotulado como sendo de boa qualidade. A Tabela 12 apresenta a composição em ácidos graxos e algumas propriedades do óleo de soja.

Tabela 12 - Composição de ácidos graxos e propriedades importantes do óleo de soja

Propriedade do óleo	Soja
Composição de ácidos graxos(%)	
Ácido Palmítico C _{16:0}	13,9
Ácido Palmitoléico C _{16:1}	0,3
Ácido Esteárico C _{18:0}	2,1
Ácido Oléico C _{18:1}	23,2
Ácido Linoléico C _{18:2}	56,2
Ácido LinolenicoC _{18:3}	4,3
Densidade (kgm ⁻³)	913,8
Poder calorífico (kJ/kg ⁻¹)	39,6
Viscosidade (mm ² /s a 311 K)	32,6
Índice de cetano	49
Ponto de fulgor (°C)	171
Índice de iodo	128

Fonte: DEMIRBAS (2005), RAMOS et al. (2009)

O biodiesel produzido a partir do óleo de soja possui propriedades que se adequam às normas estabelecidas pelos órgãos responsáveis pelos biocombustíveis nos EUA e na UE, tal como no Brasil. A Figura 2 coloca de forma gráfica os dados apresentados na Tabela 12.

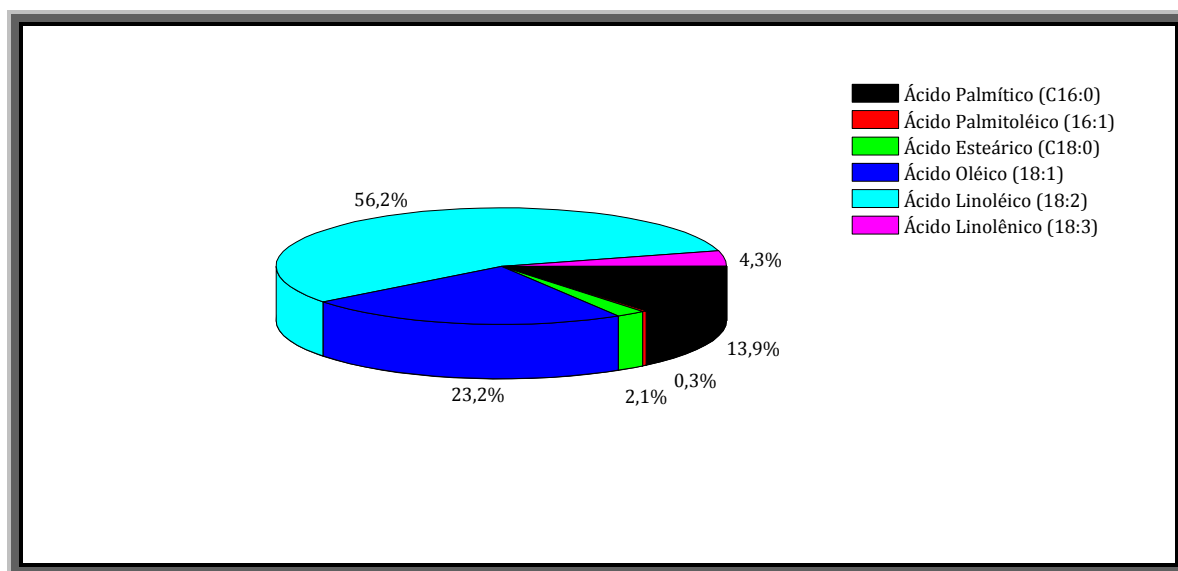


Figura 2 - Composição em ácidos graxos do óleo de Soja

A Tabela 13 apresenta as propriedades físicas dos metil e etil ésteres obtidos a partir do óleo de soja, tal como as propriedades do petrodiesel e os limites impostos pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*).

Tabela 13 – Propriedades físico-químicas dos metil e etil ésteres obtidos do óleo de soja

Parâmetro	FAME ⁽¹⁾	FAEE ⁽²⁾	Diesel	Limites ASTM
Índice Ácido (mg KOH g ⁻¹)	0,45	0,50	-	0,50 máx.
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	5,75	5,83	3,06	1,9 - 6,0
Massa específica a 20 °C (kg m ⁻³)	882,8	878,4	843,6	-
Destilação (°C)				
Ponto de ebulição Inicial	327	325	185,3	360 máx.
50 % de recuperação do combustível	334	341	288,7	
85 % de recuperação do combustível	340	348	355,2	
Ponto de ebulição final	352	362	374,2	
Ponto de Fulgor (°C)				
Enxofre total	168	170	53	130 mín.
Numero de Cetano	0,00	0,00	0,274	0,05 % Max. (m/m)
Ponto de entupimento de filtro a frio	56	60	50,9	47 mín.
	-5	10	-6	19

Fonte: CANDEIA et al. (2009)

(1) *Fatty Acid Methyl Ester* – Éster metílico do ácido graxo

(2) *Fatty Acid Ethyl Ester* – Éster etílico do ácido graxo

O uso da soja como matéria-prima principal para a produção de biodiesel possui alguns inconvenientes, como o uso do grão como *commodity* alimentício, sendo então uma oportunidade para os países nos quais há um excesso da produção do grão ou até mesmo exigindo regulamentação específica para casos extremos como falta significativa do biodiesel no mercado, onde a soja poderia entrar como suporte na produção ou como uma porcentagem da composição do diesel comercial. A Tabela 14 apresenta a caracterização físico-química do biodiesel obtido a partir do óleo de soja e suas misturas com petrodiesel.

Tabela 14 – Caracterização físico-química das misturas FAME/Diesel e FAEE/Diesel

Parâmetro	Diesel	B5	B15	B25	B50
FAME					
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	3,06	4,45	4,50	4,64	4,75
Massa Específica a 20 °C(kg m ⁻³)	843,6	845	849,5	853,6	862,9
Destilação (°C)					
Ponto de ebulição inicial	185,3	181,6	182,6	188,7	190
50 % de recuperação do combustível	288,7	291,1	299	307	319
85 % de recuperação do combustível	355,2	353,3	350,6	348,5	343
Ponto de ebulição final	374,2	357,9	361,8	366,1	368
Ponto de Fulgor (°C)					
Número de Cetano	53	57	59	61	73
Enxofre Total (%)	50,9	51,5	52,2	52,3	52,9
	0,274	0,220	0,175	0,111	0,035
FAEE					
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	3,06	4,51	4,65	4,75	4,75
Massa Específica a 20 °C (kg m ⁻³)	843,6	845,3	848,6	852,0	860,6

Continuação Tabela 14

Destilação (°C)					
Ponto de ebulição inicial	185,3	215,9	222,1	227,3	233
50 % de recuperação do combustível	288,7	295,3	306,2	315,4	339
85 % de recuperação do combustível	355,2	352,7	351,6	349,7	347
Ponto de ebulição final	374,2	364,4	360,7	356,6	352
Ponto de Fulgor (°C)	53	57	59	61	73
Número de Cetano	50,9	53,5	54,1	54,3	54,7
Enxofre Total (%)	0,274	0,199	0,176	0,117	0,093

Fonte: CANDEIA et al. (2009)

Apesar de o uso da soja como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel ainda ser um tema controverso, tanto na literatura científica, quanto no âmbito político, analisando-se a planta somente em seu aspecto técnico e levando-se em consideração a disponibilidade dos recursos e a qualidade dos produtos ela continua sendo uma boa opção de fonte renovável. Daí o interesse no estudo aprofundado da soja como fonte de biocombustíveis.

2.4. Mamona (*Ricinus communis*)

A mamona, *Ricinus communis* L. é um membro da família eufórbia tropical (*Euphorbiaceae*) e pode ser encontrada hoje em dia naturalizada e cultivada em todos os países temperados do mundo. A mamona é originalmente uma árvore ou arbusto que pode crescer acima dos 10 m de altura, atingindo uma idade de cerca de 4 anos. No presente, as variedades cultivadas crescem a uma altura de 60-120 cm em um ano, e vários metros em cultivo perene. A mamona cresce dos trópicos úmidos até as áreas subtropicais secas (precipitação ótima 750-1000 mm, temperatura 15-38 °C) e pode ser também cultivada no Sul da Europa (SCHOLZ et al., 2008). A mamona é também uma planta de fácil crescimento e resistente à seca (GUI et al., 2008).

A planta tem demandas ecológicas similares à *Jatropha*, é cultivada em escala comercial para a produção de sementes e óleos, os quais são utilizados nas indústrias têxteis e de pintura, na manufatura de lubrificantes de alto-nível e como insumo para a medicina tradicional (GUI et al., 2008).

O cultivo da planta é bastante complexo. Quando colhidos manualmente os frutos maduros (umidade < 45 %) são seletivamente cortados, e mais tarde têm suas cápsulas

removidas. Devido à variação dos estágios de amadurecimento dos frutos em torno de cinco colheitas são necessárias. Na colheita mecânica, são normalmente utilizadas colheitadeiras modificadas e combinadas e essas separam em parte as cápsulas verdes. Nesse caso as plantas precisam estar sem folhas, o que demanda o uso de desfolhantes (SCHOLZ et al. 2008).

As sementes de mamona são predominantemente limpas e escolhidas mecanicamente. Subseqüentemente, o óleo é obtido prensando-se as sementes de uma a três vezes e extraíndo-o. Durante a prensa a frio, a qual é preferida para produtos farmacêuticos e cosméticos, o rendimento de óleo é de 30-36 % da massa das sementes. Em prensagem a quente (> 70 °C) produz-se em torno de 38-48 % de óleo. O óleo restante nas sementes pode ser extraído com grande aproveitamento utilizando-se solventes específicos. Quando processado de acordo com boas práticas profissionais somente 1-2 % de óleo permanece na torta prensada (SCHOLZ et al., 2008).

Atualmente, o rendimento de sementes de mamona no Brasil está em torno 0,9 ton ha⁻¹. A média mundial é de em torno de 1,1ton ha⁻¹. Sob condições muito favoráveis, 4-5 ton ha⁻¹podem ser obtidas. As sementes em forma de feijão da mamona geralmente contêm 40-55 % de óleo. Com uma média de 47 % e uma média estimada de 90 % de rendimento da extração, a média mundial é portanto de 460 kg de óleo de mamona por hectare. Pode ser possível obter um máximo de 2000 kg de óleo por hectare. Por conseqüência, a mamona está entre as plantas com o maior rendimento potencial de óleo (SCHOLZ et al., 2008).

Plantações de mamona podem ser encontradas atualmente em vários países tais como, Estados Unidos, Índia e Austrália com diferentes métodos de cultivo (GUI et al. 2008). O óleo extraído da mamona tem uma composição peculiar em relação aos outros óleos encontrados nas mais variadas plantas. Dentre eles, pode-se destacar quanto à composição do óleo, dois fatores principais, a presença de ricina e a grande quantidade de ácido ricinoléico, o único ácido graxo insaturado encontrado nos óleos vegetais naturais com um grupo funcional hidroxil no 12º átomo de carbono. A este fato se atribui a alta viscosidade e a higroscopicidade (SCHOLZ et al., 2008). Atribui-se também ao grupo funcional hidroxil presente no ácido ricinoléico, sua vasta aplicação industrial, pois esse faz com que óleo de mamona possa ser submetido a vários processos químicos, nos quais diferentes produtos

podem ser obtidos (CONCEIÇÃO et al., 2007). A Tabela 15 apresenta a composição do óleo de mamona e algumas de suas propriedades.

A mamona é uma importante fonte de óleo vegetal e medicinal e tem inúmeros benefícios para a humanidade. O óleo tem vários usos industriais; o óleo desidratado de mamona é usado na indústria de tintas e vernizes, manufatura de uma vasta gama de produtos sofisticados como fibras de nylon, lubrificante de motores a jato, fluidos hidráulicos, plásticos, couro artificial, manufatura de fibras óticas, vidros a prova de bala e próteses de ossos e como um anticongelante para combustíveis e lubrificantes utilizados em aeronaves e foguetes espaciais (SUJATHA et al., 2008). A Figura 3 mostra de forma gráfica a composição em ácidos graxos típica do óleo de mamona.

Tabela 15 – Composição de ácidos graxos e propriedades importantes do óleo de mamona

Propriedade do óleo	Mamona
Composição de ácidos graxos(%)	
Ácido Oléico C ₁₈ H ₃₄ O ₂	3,0
Ácido Linoléico C ₁₈ H ₃₂ O ₂	4,2
Ácido Palmítico C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1,0
Ácido Esteárico C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1,0
Ácido Linolênico C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0,3
Ácido Eicosenóico C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0,3
Ácido Ricinoléico C ₁₈ H ₃₄ O ₃	89,5
Ácido Dihidroxiesteriárico C ₁₈ H ₃₆ O ₄	0,7
Densidade (15 °C kgm ⁻¹)	950 - 974
Poder calorífico (MJkg ⁻¹)	37,2 - 39,5
Viscosidade Cinemática (mm ² s ⁻¹)	240 - 300
Ponto de fulgor(°C)	229 - 260
Número de saponificação	181,85
Índice de iodo	83,51

Fonte: GUI et al. (2008), CANOIRA et al. (2010), SCHOLZ et al. (2008)

Outro fator que faz da mamona um importante insumo para a produção de biodiesel é que essa não é uma *commodity* alimentícia, devido à sua toxicidade. O principal componente tóxico na farinha da semente de mamona é a ricina, um alcalóide ricinina e uma proteína alergênica polissacarídea CB-1A. Isso faz com que a farinha de alto teor protéico seja usada como fertilizante ou incinerada. Ricina, uma toxalbumina letal, inibe a síntese protéica inativando ribossomos e é mortal quando inalada, ingerida ou injetada (SUJATHA et al., 2008).

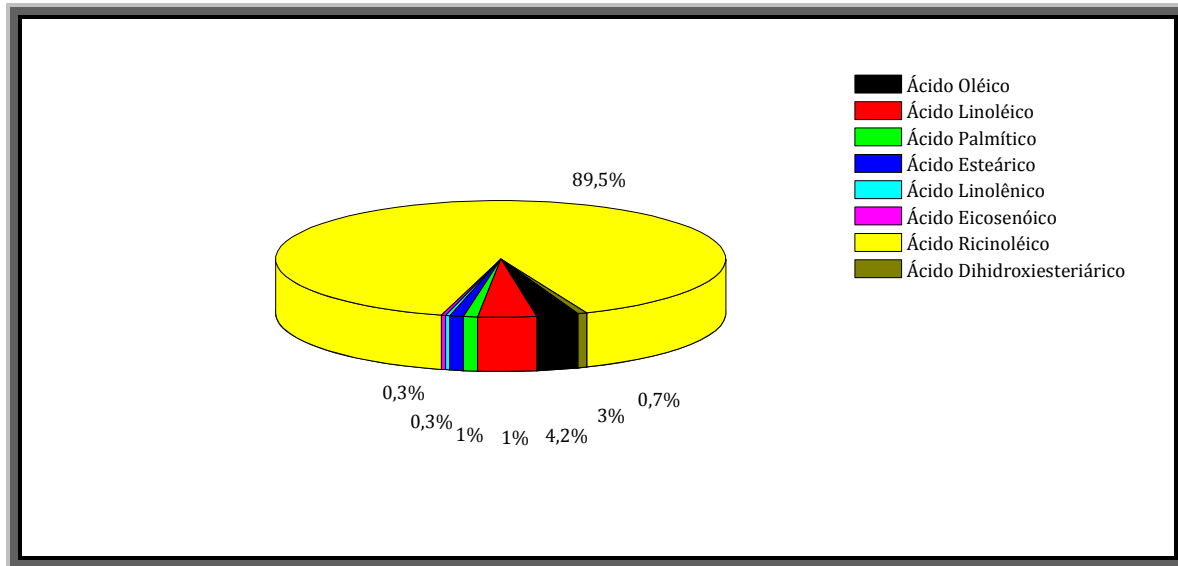


Figura 3 - Composição em ácidos graxos do óleo de Mamona

Com essa série de características especiais da mamona, estudam-se as propriedades do biodiesel a partir de seu óleo, que por consequência da composição original de seu óleo apresenta propriedades também peculiares em relação a outros tipos de biodiesel originários de outras fontes. As diferenças começam já na produção onde, devido ao grande teor de ácido ricinoléico são aplicadas temperaturas mais brandas. Na Tabela 16, são dispostas algumas das propriedades do biodiesel obtido a partir do óleo de mamona e misturas desse com o diesel comercial do trabalho de CANOIRA et al. (2010).

Tabela 16 - Análise das misturas do FAME do óleo de mamona e o diesel referência

Especificação	Mamona FAME/diesel referência(vol%)							Norma EN 590
	0/100	10/90	30/70	50/50	70/30	90/10	100/0	
Densidade a 15 °C (g/cm ³)	0,834	0,842	0,860	0,878	0,897	0,916	0,924	0,820-0,845
Viscosidade cinemática a 40 °C(mm ² /s)(cSt)	2,68	2,99	3,93	5,37	7,12	8,87	11,13	2,00-4,50
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-16	-16	-16	-16	-12	-5	-3	-10;0
Poder calorífico Superior (MJ/kg)	45,67	44,61	42,67	40,66	38,61	36,80	35,86	
Poder calorífico Inferior (MJ/kg)	42,47	41,42	39,62	37,68	35,75	33,98	33,16	
Análise Elemental								
% C	85,11	83,85	79,95	78,98	76,15	72,96	72,10	
% H	14,58	14,53	13,87	13,55	13,03	12,85	12,29	
% N	0,20	0,13	0,15	0,13	0,15	0,15	0,14	
Teor de hidrocarbonetos	26,6	23,9	18,6	13,3	7,98	2,7	0,00	

Continuação Tabela 16

aromáticos (m/m)%								
Teor de Água (mg/kg)	47,4	171,0	377,6	536,3	755,3	958,9	1029,9	< 200
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,135	0,175	0,160	0,165	0,200	0,210	0,220	
Lubricidade, diâmetro de impressão corrigido (µm)	413	209	214	-	230	-	286	< 460
Estabilidade Oxidativa (h)	11,18	1,25	1,66	-	2,51	-	3,18	20
Método Rancimat	11,18	0,64	1,13	1,64	2,21	2,04	3,11	

Os principais problemas encontrados na produção de biodiesel a partir do óleo de mamona, como pode-se observar na Tabela 16, são o teor de água presente desde a matéria-prima e a estabilidade oxidativa. Esses problemas podem ser resolvidos com a adição de antioxidantes e um tratamento prévio da matéria-prima a fim de eliminar a água existente no óleo de mamona. A densidade e a viscosidade também tornam-se problemas quando a proporção entre biodiesel proveniente do óleo de mamona e petrodiesel chega a 40/60 e para valores subsequentes, superando o estipulado pelas normas européias. Ainda assim, a mamona é considerada hoje em dia como uma das fontes renováveis mais promissoras para a produção de biodiesel por todo o mundo.

2.5. Variáveis de Processo

É sabido que dentro de um processo químico qualquer podem-se apontar fatores que influenciam no rendimento e na qualidade dos produtos obtidos. No processo de produção do biodiesel através da transesterificação do óleo vegetal bruto ou gordura animal não é diferente. Neste processo, fatores como: o tipo de catalisador, o tipo de álcool, a razão entre a quantidade de catalisador e a quantidade de óleo, a razão entre a quantidade de álcool e óleo, a temperatura de reação, taxa de agitação e ácidos graxos livres (FFA) podem influir tanto positiva como negativamente na reação (BERCHMANS et al., 2008).

Independente do tipo de transesterificação (ácida, básica, enzimática, supercrítica), conforme apresentado na Tabela 17, o desafio está em encontrar condições ótimas para a produção do biocombustível a partir de cada óleo ou mistura de óleos e seus respectivos catalisadores.

Tabela 17 – Comparação de diferentes tecnologias para a produção de biodiesel

Variável	Catálise Alcalina	Catálise Enzimática (Lípase)	Álcool Supercrítico	Catálise Ácida
Temperatura de reação(K)	333 - 343	303 - 313	512 - 658	328 - 353
Ácidos graxos livres na matéria-prima	Produtos Saponificados	Ésteres metílicos	Ésteres	Ésteres
Água na matéria-prima	Interfere na reação	Não tem influência	-	Interfere na reação
Rendimento dos ésteres metílicos	Normal	Alta	Boa	Normal
Recuperação de Glicerol	Difícil	Fácil	-	Difícil
Purificação dos ésteres metílicos	Lavagem repetida	Nenhuma	-	Lavagem repetida
Custo de produção do catalisador	Barato	Relativamente caro	Médio	Barato

Fonte: SHARMA et al. (2008)

A seguir, são discutidos alguns fatores e os resultados obtidos por diferentes autores.

2.5.1. Razão Óleo : Álcool

A quantidade de álcool adicionada ao óleo vegetal é um dos importantes fatores que afetam a eficiência de conversão tal como o custo de produção do biodiesel. A eficiência de conversão é definida como o rendimento do processo em termos de porcentagem. Estequiometricamente, a razão molar entre metanol ou etanol e triacilgliceróis é de 3:1. No entanto, na prática isso não é suficiente para completar a reação. Precisa-se de uma quantidade em excesso de álcool para conduzir a reação à sua completude a uma taxa mais rápida (SAHOO et al., 2009).

SAHOO et al. (2009) relataram uma razão molar de 6:1 durante a esterificação ácida e uma razão molar de 9:1 (álcool:óleo) durante a esterificação alcalina como os pontos ótimos para a produção de biodiesel de óleo das sementes de seringueira e landim respectivamente. SHARMA et al. (2008) usaram um processo similar de transesterificação em dois passos e obtiveram a razão molar de 8:1 para a catálise ácida e a razão molar de 9:1 para a catálise alcalina como ótimos para a produção de biodiesel do óleo de karanja. VELJKOVIC et al. (2009) usaram a razão molar de 18:1 durante a esterificação ácida e a razão molar 6:1 durante a esterificação alcalina. MEHER et al. (2006) realizaram uma

investigação com a razão molar de 6:1 durante a esterificação ácida e 12:1 durante a esterificação alcalina.

HAWASH et al. (2009) realizaram experimentos com o óleo de *Jatropha* e metanol supercrítico com razões molares de 10:1, 20:1 e 43:1, obtendo melhores resultados para a razão molar de 43:1, YIN et al. (2008), além de metanol supercrítico com uma razão molar de 42:1 (álcool:óleo), utilizaram também como co-solventes hexano e CO₂ na transesterificação do óleo de soja. DEMIRBAS (2005) também realizou experimentos com metanol supercrítico e óleo de sementes de algodão, observando que adicionando-se maiores quantidades de metanol o tempo de reação é reduzido de forma significativa.

HA et al. (2007) estudaram a produção de biodiesel a partir do óleo de soja através da catálise enzimática em líquidos iônicos, a razão molar ótima entre metanol e óleo em [Emim][TfO] obtida foi de 4:1.

Pode-se dizer que a presença de uma quantidade suficiente de metanol ou etanol durante a reação de transesterificação é essencial para quebrar as ligações glicerina/ácido graxo. Contudo, o uso excessivo do álcool deve ser evitado, pois muitas vezes o aumento da razão molar álcool/óleo não aumenta o rendimento nem o conteúdo final de éster, pelo contrário, pode fazer com que a recuperação do éster se torne mais difícil, aumentando seu custo final (SHARMA et al. 2008).

2.5.2. Catalisador

A quantidade de catalisador também é um fator importante para a reação. Não há sítios ativos suficientes para a reação acontecer quando a quantidade de catalisador é muito pequena e a reação inversa toma lugar quando um excesso de catalisador é empregado. Em seus estudos com o catalisador K₂CO₃/MgO, LIANG et al. (2009) encontraram como sendo a quantidade ótima de catalisador 50 mg, num reator onde havia 5 g de óleo de soja e 1,12 g de metanol.

O efeito de redução no rendimento quando um excesso de catalisador é utilizado também foi observado por SANTOS et al. (2009), que utilizaram em seus experimentos o catalisador KOH na reação de transesterificação assistida por ultra-som.

Observa-se também que para diferentes tipos de óleos provenientes de diferentes fontes vegetais a quantidade de catalisador varia de forma significativa, isso foi discutido por SAHOO et al. (2009), utilizando-se óleos de, *Jatropha*, karanja e landim e metanol com o catalisador KOH. A eficiência máxima para esse catalisador para os respectivos óleos foi atingida em 1,1 %, 1 % e 0,9 % (massa de KOH/volume de óleo) respectivamente. Durante os experimentos, foi observado também que a adição de um excesso de catalisador dá origem à formação de uma emulsão que por sua vez aumenta a viscosidade e dá origem à formação de gel.

Utilizando-se um catalisador heterogêneo, $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, VYAS et al. (2009) variaram a quantidade do catalisador em uma mistura de óleo de *Jatropha* e metanol de 1 a 9 % em peso e observou que com o aumento da quantidade de catalisador de 1 a 6 % em peso a conversão aumentou, a partir desse ponto, com o aumento da quantidade de catalisador observou-se uma queda no rendimento, o que foi devido, de acordo com os autores, possivelmente a efeitos de mistura envolvendo reagentes, produtos e o catalisador sólido.

DEMIRBAS (2009), utilizando metanol supercrítico e o catalisador CaO, comprovou que o catalisador acelera a conversão em éster metílico do óleo de girassol a 525 K e 24 MPa e mesmo uma pequena quantidade de catalisador (0,3 % em massa do óleo) pode gerar essa diferença. A velocidade da reação de transesterificação, obviamente aumentou quando a quantidade de CaO foi aumentada de 0,3 % para 3 %, no entanto, para valores acima de 5 % a adição de catalisador trouxe pouco aumento no rendimento de éster metílico.

HERNÁNDEZ-MARTÍN et al. (2008) observaram que na catálise enzimática, sob certas condições, o aumento na quantidade de catalisador aumenta o rendimento do produto final, utilizando-se tanto Lipozyme® TL IM como Novozym® 435.

2.5.3. Temperatura

O ponto de ebulição do metanol e do etanol são respectivamente 333,7 K e 351,6 K, temperaturas acima desses pontos fazem com que haja a mudança de fase dos alcoóis, o que resulta em um rendimento da reação muito abaixo do esperado. Um estudo conduzido por LEUNG et al. (2006) (mostrou que para o metanol temperaturas acima de 323 K têm um

impacto negativo no rendimento do produto obtido de gordura bovina, contudo, tem um efeito positivo para óleos usados com altas viscosidades (SHARMA et al. 2009).

Foi observado que o aumento da temperatura, especialmente em condições supercríticas, tem uma influência favorável no rendimento da reação de conversão do óleo vegetal em éster. Na reação de transesterificação alcalina (NaOH ou KOH), a temperatura mantida pelos pesquisadores durante diferentes passos variaram entre 318 e 338 K.

Em álcool supercrítico, a temperatura e a pressão utilizadas para o metanol e o etanol são de respectivamente 512,2 K e 8,1 MPa e de 516, 2 e 6,4 MPa, abaixo dessas condições a reação é considerada subcrítica (DEMIRBAS 2005).

De acordo com HERNÁNDEZ-MARTÍN et al. (2008), em seus experimentos com três tipos de enzimas num intervalo de temperatura de 25 a 60 °C, quando um estado de quase-equilíbrio foi atingido após 24 h de reação, a medida em que a temperatura do meio reacional foi aumentada a conversão diminuiu para dois tipos de enzimas, a Lipozyme® TL IM e a Lipozyme® RM IM, e aumentou para a Novozym® 435, apesar de essa terceira enzima ter aumentado seu rendimento com o aumento de temperatura, foi considerado como ótimo 25 °C, já que considera-se o melhor processo aquele no qual ocorre à menor temperatura e atinge a conversão no menor tempo possível.

Utilizando o óleo de mamona, CANOIRA et al., (2010) observaram que a temperatura ótima para a reação de transesterificação utilizando-se o catalisador metóxido de sódio é de 40 °C, a temperaturas acima desse patamar a reação inversa ocorre, diminuindo o rendimento. A 60 °C o éster metílico se solidifica devido a ocorrência de 3,7 % m/m de sabão, tornando impossível a purificação por adsorção.

2.5.4. Agitação

A agitação pode ter papel importante na formação dos produtos da reação de transesterificação para a produção de biodiesel. MEHER et al. (2006) conduziram a reação de transesterificação com 180, 360 e 600 revoluções por minuto (rpm) e reportaram reação incompleta a 180 rpm. O rendimento de éster metílico foi o mesmo com 360 e 600 rpm. SHARMA et al. (2008) reportaram que o modo de agitação também desempenha papel importante na reação de transesterificação. O rendimento da reação cresceu de 85 % para

89,5 % quando o agitador magnético (1000 rpm) foi substituído por um agitador mecânico (1100 rpm). Uma explicação plausível para isso pode ser a total mistura dos reagentes pelo agitador mecânico (SHARMA et al., 2008).

VYAS et al. (2009) também analisaram o efeito da agitação, e verificaram que com uma baixa agitação (300 rpm), a conversão do óleo atingiu somente 52 %, enquanto que a 600 rpm conversão atingiu 84 % nas mesmas condições de reação. Esse resultado demonstrou que uma agitação eficiente dos reagentes é essencial para atingir uma grande conversão de óleo.

2.5.5. Teor de água

O teor de água é sempre um fator importante na transesterificação catalítica convencional dos óleos vegetais. De fato, a água pode causar a formação de sabão e espuma. Os sabões resultantes podem induzir a um aumento na viscosidade, formação de géis e espumas e fazer com que a separação do glicerol fique difícil (DEMIRBAS, 2009).

Uma das principais barreiras para atingir altas conversões de biodiesel é a presença de água, a qual é um subproduto da esterificação. A transesterificação de pequenos ésteres é retardada em presença de componentes polares (SRIDHARAN et al., 1974). Os componentes polares interferirão na reação competindo por íons de hidrogênio, diminuindo a habilidade desses íons para a catálise, resultando numa redução na taxa da reação. A água pode desempenhar um papel similar na síntese do biodiesel através de catálise ácida (TING et al., 2008).

TING et al. (2008) estudaram um processo híbrido que utilizou catálise ácida e enzimática, em seus experimentos obtiveram, na ausência de água adicional no sistema (a quantidade inicial de água na matéria-prima era de 0,4 % em peso), 90 % de conversão do óleo de soja em biodiesel. A conversão foi reduzida a 75 % quando somente 0,25 % de água foram adicionados ao meio reacional, indicando que a produção de biodiesel por catálise ácida é fortemente reduzida pela presença de água. LU et al. (2009) também estudando a catálise ácida obtiveram resultados semelhantes, a conversão do óleo de *Jatropha* em biodiesel caiu de 95,6 % a 52,5 % quando o teor de água foi aumentado de 0 % a 1,5 %.

Ao mesmo tempo, foi observado por DEMIRBAS (2009), que a presença de água tem um efeito positivo no rendimento de éster metílico quando o metanol à temperatura ambiente é substituído por metanol supercrítico e de acordo com MADRAS et al. (2004), na catálise enzimática, a água não tem efeito significativo sobre a conversão quando usando lipase como catalisador.

2.5.6. Efeito dos ácidos graxos livres (FFA-Free Fatty Acids)

Os FFAs reagem com os catalisadores alcalinos para produzir sabão ao invés de ésteres, sendo um grande empecilho para a reação de transesterificação. De acordo com DEMIRBAS (2008), na transesterificação tradicional de gorduras e óleos vegetais para a produção de biodiesel a presença de ácidos graxos livres e água sempre produzem efeitos negativos, considerando-se que a presença desses ácidos graxos livres e água causam a formação de sabão, consomem o catalisador e reduzem sua efetividade, resultando em uma baixa conversão. Uma possível alternativa para isso seria a utilização da catálise ácida, no entanto ela é muito mais lenta do que a reação de transesterificação com catálise básica (BERCHMANS et al., 2008).

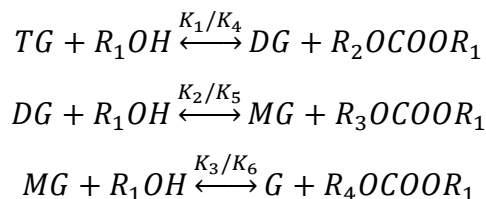
Na utilização do metanol supercrítico, não foi observada a influência dos ácidos graxos livres. No trabalho desenvolvido por FREEDMAN et al. (1986), o rendimento da reação manteve-se constante quando utilizado o metanol supercrítico em um intervalo de 0 a 30 % de ácidos graxos livres (DEMIRBAS, 2005).

Diferentemente das rotas convencionais de síntese de biodiesel, as rotas biocatalíticas (como o uso da lipase) permitem executar a transesterificação de uma ampla gama de matérias-primas em presença de impurezas ácidas, como os ácidos graxos livres (HERNÁNDEZ-MARTÍN et al., 2008).

2.6. Estudo cinético da reação de transesterificação

Os triacilgliceróis (óleos vegetais e gorduras) são ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa combinados com glicerol. Ácidos carboxílicos $R-C(=O)-O-H$ podem ser convertidos a metil $(R-C(=O)-O-CH_3)$ e etil $(R-C(=O)-O-CH_2-CH_3)$ ésteres pela ação de um agente de transesterificação (DEMIRBAS, 2008).

A reação de transesterificação consiste em uma seqüência de reações reversíveis. No primeiro passo, os triacilgliceróis são convertidos a diacilgliceróis, os quais são convertidos a monoacilgliceróis no passo seguinte. No terceiro e último passo, os monoacilgliceróis são convertidos a glicerol. Em cada um dos passos um éster é formado. Portanto, três ésteres são obtidos para cada molécula de triacilglicerol (SHARMA et al., 2008).



onde, TG=triacilglicerol, DG=diacilglicerol, MG=monoacilglicerol, G=glicerol, R_1OH =álcool e R_nCOOR = éster (n=2, 3, 4).

Acredita-se que a formação dos alquil ésteres a partir dos monoacilgliceróis é o estágio determinante da taxa da reação, desde que os monoacilgliceróis são os compostos intermediários mais estáveis.

Nas seções seguintes deste tópico serão dispostos alguns dos mecanismos aceitos para os vários tipos de catálises utilizadas na reação de transesterificação dos óleos vegetais.

2.6.1. Catálise Ácida

Os catalisadores ácidos proporcionam altas conversões dos triacilgliceróis em ésteres alquílicos, no entanto as reações são mais lentas do que em outros processos. O processo de transesterificação é catalisado por ácidos de Brønsted, preferencialmente pelos ácidos sulfônico e sulfúrico. A razão molar entre o álcool e o óleo vegetal é fator determinante para a formação dos produtos na reação de transesterificação, na catálise ácida, assim como em outros tipos de catálise, é necessário um excesso de álcool para que a reação siga à sua completude e por outro lado uma quantidade desmedida de álcool pode tornar a recuperação do glicerol formado na última etapa da reação uma tarefa extremamente difícil e custosa. A Figura 4 mostra o mecanismo da transesterificação de ácidos graxos por catálise ácida.

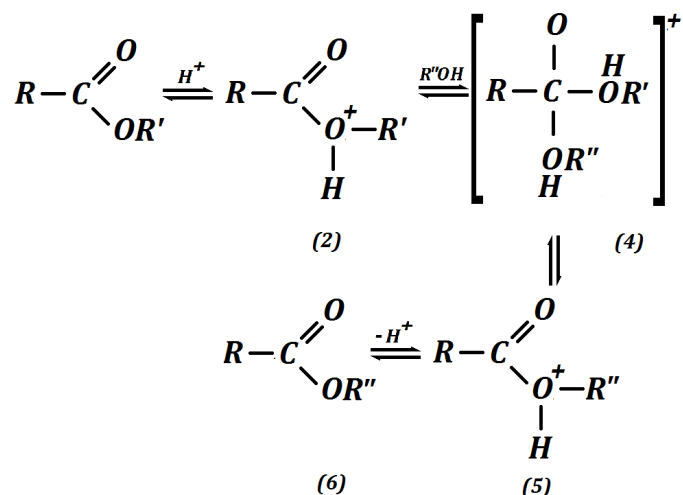


Figura 4 - Mecanismo da Transesterificação por Catálise Ácida (Fonte: DEMIRBAS, 2007)

A protonação inicial do éster é seguida pela adição do álcool para dar origem a um intermediário (4), o qual pode ser dissociado via estado de transição (5) para dar origem ao éster.

2.6.2. Catálise Básica

O mecanismo de reação (Figura 5) para a transesterificação por catálise básica é dividido em três passos e procede de forma mais rápida do que a transesterificação por catálise ácida. Como mostra a Figura 5, o primeiro passo é a reação da base com o álcool, produzindo um alcóxido e o catalisador protonado. O ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonil do triacilglicerol gera então um intermediário tetraédrico, do qual o alquil éster e ânion correspondente do diacilglicerol é formado. No último passo, o catalisador é desprotonado e pode reagir com uma segunda molécula de álcool e iniciar um novo ciclo catalítico. Os mono e diacilgliceróis são convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura de alquil ésteres e glicerol.

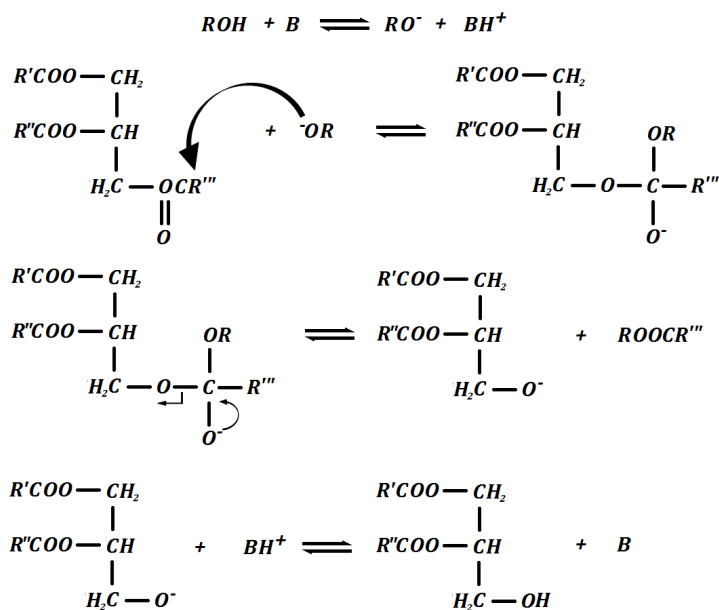


Figura 5 - Mecanismo da Transesterificação por Catálise Básica (Fonte: DEMIRBAS, 2005)

Comumente, para a reação de transesterificação por catálise básica são utilizadas bases fortes, tais como NaOH e KOH, que formam alcóxidos metálicos extremamente ativos, dando como resultado conversões próximas de 98 % dos triacilgliceróis em ésteres (DEMIRBAS, 2005).

2.6.3. Álcool Supercrítico

A idéia básica do uso de fluidos supercríticos na reação de transesterificação está na relação entre pressão e temperatura sobre as propriedades termofísicas do solvente tais como, constante dielétrica, viscosidade, massa específica e polaridade. Por exemplo, o produto iônico, o qual é um parâmetro importante para as reações químicas, pode ser melhorado por um aumento na temperatura. Espera-se, portanto, que, no tratamento do óleo vegetal com metanol supercrítico o álcool aja, em adição ao seu papel como reagente como um catalisador ácido, o mesmo comportamento é esperado para o etanol. Além disso, sua constante dielétrica muda dramaticamente a um número próximo a do óleo vegetal (de 32,6 para 7,2) permitindo uma mistura homogênea em condições supercríticas (KUSDIANA et al., 2004).

No mecanismo de reação (Figura 6), assume-se que uma molécula de álcool ataca diretamente o grupo carbonil do triacilglicerol devido à alta pressão. No estado

supercrítico, dependendo da temperatura e da pressão, a ligação do hidrogênio é significativamente diminuída, o que pode permitir com que o metanol (etanol) torne-se um monômero livre. A transesterificação se completa através de uma transferência de metóxido, onde o éster graxo e o diacilglicerol são formados. De maneira similar, o diacilglicerol é transesterificado a um éster graxo e um monoacilglicerol, o qual, no último passo da reação é transesterificado a outro éster graxo e glicerol.

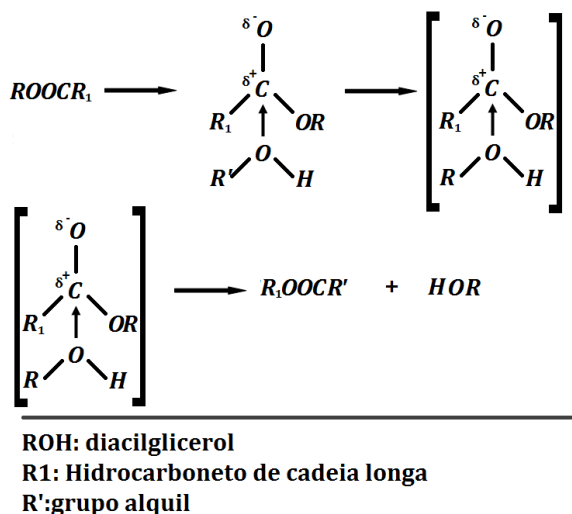
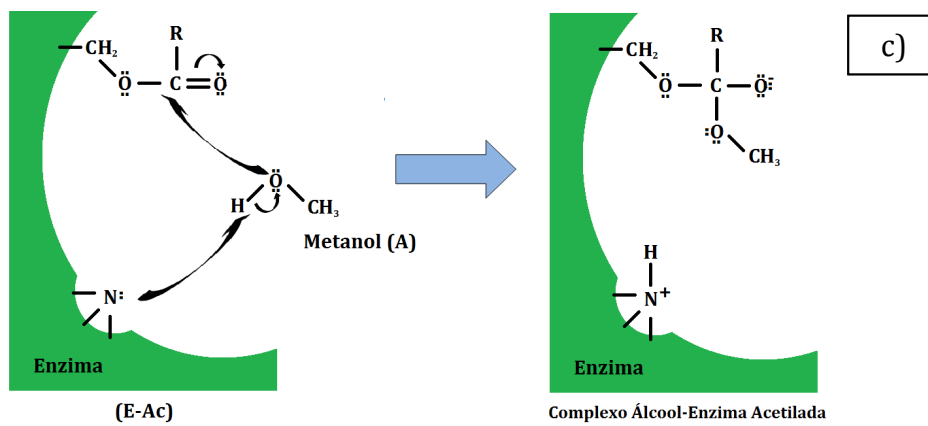
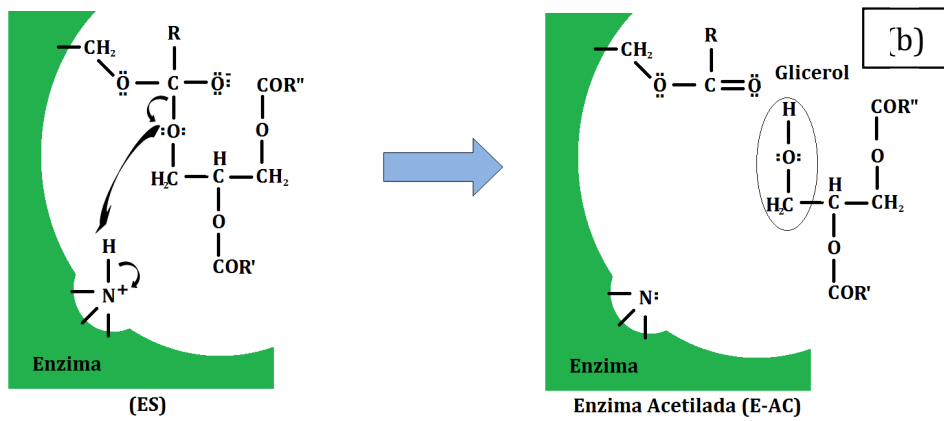
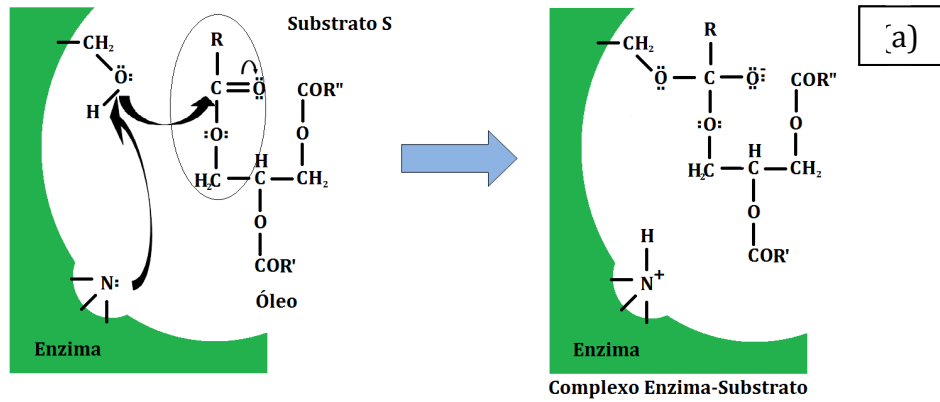


Figura 6 - Mecanismo da Transesterificação em Álcool Supercrítico (Fonte: KUSDIANA et al., 2003)

2.6.4. Catálise Enzimática

O mecanismo proposto para a alcoólise de óleos vegetais foi baseado no mecanismo de hidrólise enzimática. Grupos funcionais ácidos ou básicos encontrados em locais específicos nos sítios ativos da enzima catalisam a reação doando ou aceitando prótons durante o curso da reação. Ácidos conjugados de amins, por exemplo, são doadores de prótons, enquanto que íons de amina e carboxilatos são receptores de prótons. Transferindo prótons para e desses grupos para o substrato, a enzima dá seguimento às reações de catálise básica e ácida dentro dos sítios ativos.

Dois grupos funcionais que são parte dos sítios ativos foram identificados como sendo particularmente importantes para o processo catalítico, um deles é o grupo hidroxila que atua como nucleófilo e outro é o nitrogênio do grupo amina que aceita um próton e o devolve durante a reação. O mecanismo da reação de produção do biodiesel catalisada pela lipase é mostrado nas Figuras de 7(a) a 7(d).



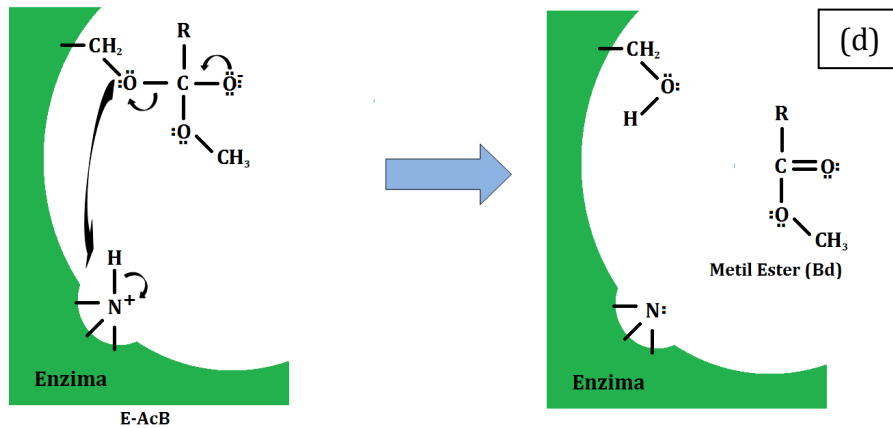
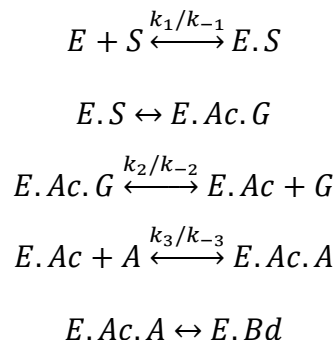
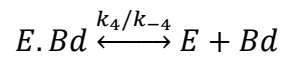


Figura 7 – Mecanismo da Transesterificação por Catálise Enzimática (Fonte: AL-ZUHAIR et al., 2007)

Na primeira etapa (a) há a adição nucleofílica para a formação do complexo enzima-substrato onde o nucleófilo é o oxigênio presente no grupo hidroxila da enzima, em seguida (b) o próton é transferido do ácido conjugado da amina para o oxigênio alquílico do substrato e uma molécula de glicerol é formada. Se um triacilglicerol é o substrato inicial, então um diacilglicerol é formado, enquanto que se um diacilglicerol é o substrato inicial, um monoacilglicerol é formado e assim por diante. Na terceira etapa, o átomo de oxigênio de uma molécula de álcool (metanol ou etanol) é adicionada ao átomo do carbono do grupo C=O do intermediário da alquil enzima para formar um complexo alquilado enzima-álcool. Finalmente, (d) o átomo de oxigênio do complexo da enzima é eliminado e um próton do ácido conjugado da enzima é transferido para seu lugar resultando em um alquil éster. Esses passos representam um mecanismo Ping Pong Bi Bi, o qual é concordante com a maioria dos estudos recentes das esterificações de ácidos graxos de cadeia longa catalisadas por lipase.

Os passos do mecanismo são explicados pelas equações a seguir:





onde, k_1 e k_{-1} , k_2 e k_{-2} , k_3 e k_{-3} , k_4 e k_{-4} são as constantes da taxa de reação para a formação do complexo enzima-substrato, E.S , o complexo alquilado enzima-glicerol, E.Ac.G, o complexo alquilado enzima-álcool, E.Ac.A e dos produtos respectivamente (AL-ZUHAIR et al. 2007).

Capítulo 3

3. Criação do Banco de Dados

3.1. Simulação

Em tempos atuais, a simulação de processos por computador vem se mostrando uma importante ferramenta tanto na pesquisa científica quanto nas aplicações industriais, como controle de processos e definição de políticas operacionais. Com métodos de cálculo precisos e com extensos bancos de dados, os simuladores utilizados na análise de processos químicos, tornam-se cada vez mais confiáveis e vem substituindo aos poucos o uso de plantas-piloto.

No entanto, apesar da grande evolução observada nos últimos 20 anos em relação a esse ramo da ciência relacionado à engenharia química, muito ainda há de ser feito em relação a processos relacionados às fontes renováveis e bioprocessos, onde ainda há escassez de dados, impossibilitando uma análise detalhada e precisa de novos processos.

Neste trabalho, foi utilizado o simulador comercial ASPEN Plus v7.1®. A escolha desse simulador como principal ferramenta do trabalho apresentado baseou-se na interface “amigável” apresentada pelo programa computacional, pelo uso extensivo desse na indústria química e pela grande disponibilidade de informações sobre o simulador. Todavia, os triacilgliceróis, porção majoritária de qualquer óleo vegetal, têm somente um representante dentre os milhares de componentes presentes no banco de dados do simulador, a trioleína.

Sabe-se que a trioleína não é o único triacilglicerol presente em óleos vegetais. De fato, óleos e gorduras podem conter dezenas de diferentes triacilgliceróis, entre eles, pode-se citar a triirricinoleína, a trilinoleína, etc. Os di- e monoacilgliceróis, por consequência também não estão presentes no banco de dados do simulador tal como os ésteres etílicos provenientes da reação de transesterificação, tendo como um dos reagentes o etanol.

Com vista a essa restrição associada ao banco de dados e visando expandir o conhecimento sobre esse tipo de processo ampliou-se o problema inicial proposto nesse trabalho, a saber, o de simular o processo de produção do biodiesel derivado de soja,

mamona e pinhão manso e optou-se por sobrepujar essa dificuldade criando-se um banco de dados próprio para a simulação desse processo, tendo como base a composição de triacilgliceróis componentes dos óleos escolhidos para o estudo. Para que isso fosse possível, foram escolhidos dois métodos de contribuição de grupos e, a partir das estruturas moleculares de cada um dos mono-, di- e triacilgliceróis e os respectivos ésteres, foi possível calcular as propriedades necessárias para iniciar a simulação.

O uso de métodos de contribuição de grupos foi devido à escassez de dados experimentais relacionados a compostos graxos, os quais possuem temperaturas de ebulição (T_{eb}) elevadas, que pode ser apontada, talvez, como a principal dificuldade laboratorial encontrada.

Nas próximas seções desse capítulo serão apresentadas, as composições dos óleos vegetais (completas e reduzidas), os métodos de contribuição de grupos, os dados cinéticos utilizados e de equilíbrio líquido-líquido utilizados nas simulações e como esses foram obtidos tal como as tabelas com os resultados dos cálculos.

3.2. Composições de acilgliceróis dos óleos de Soja, Mamona e Pinhão Manso

A primeira parte da formulação do banco de dados foi constituída pela procura das composições dos óleos utilizados como matéria-prima e por reduzi-las aos componentes mais significativos para o banco de dados das simulações. CUNHA et al. (2006), BORCH-JANSEN et al. (1997), AKBAR et al. (2009), estudaram as composições, de soja, mamona e pinhão manso, respectivamente, apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 – Composição Total de acilgliceróis para Soja, Mamona e Pinhão Manso (m/m%)

Acilglicerol	Soja	Mamona	Pinhão Manso
Monoacilgliceróis (MAG)			
R	-	0,2	-
Diacilgliceróis (DAG)			
CC	-	-	0,44
MM	-	-	0,48
PP	-	-	0,38
Triacilgliceróis (TAG)			
LLL	11,20	-	-
LLLn	1,09	-	-
MPP	-	-	8,33
OLL	19,51	-	17,90
OLnL	1,27	-	-
OOL	15,61	-	22,94

Continuação Tabela 18

OOO	11,85	-	8,33
PLL+MOL	2,87	-	7,08
PLP+MOP	-	-	1,85
POL	14,40	-	14,95
POO	16,87	-	9,72
POP	1,46	-	0,91
POS	-	-	0,59
RLL	-	3,9	-
RRL	-	11,5	-
ROO	-	2,5	-
RRO	-	9,2	-
RRR	-	68,9	-
SOO	1,69	-	2,48
SPO	1,57	-	-
SPP	0,66	-	-
Não detectável	-	3,80	3,60

Fonte: CUNHA et al. (2006), BORCH-JANSEN et al. (1997), AKBAR et al. (2009)

A partir das composições totais dos óleos, foram escolhidos os componentes mais significativos, aqueles responsáveis por mais de 90 % da composição original foram considerados significativos para a simulação. Essa redução foi feita, pois o trabalho de cálculo de propriedades, inserção de reações e tempo computacional seriam significativamente reduzidos retirando-se compostos que pouco influenciam o resultado final da simulação, considerados como sendo menos que 10 % de sua composição original, independentemente de serem monoacilgliceróis, diacilgliceróis ou triacilgliceróis. Na Tabela 19, encontram-se as composições reduzidas utilizadas para a criação do banco de dados e para a simulação.

Tabela 19 – Composição Reduzida de triacilgliceróis de Soja, Mamona e Pinhão Manso (m/m%)

Acilglicerol	Soja	Mamona	Pinhão Manso
LLL	12,52	-	-
MPP	-	-	10,13
OLL	21,81	-	27,92
OOL	17,46	-	21,79
OOO	13,25	-	10,13
PLO	16,10	-	18,20
POO	18,86	-	11,83
RRL	-	12,83	-
RRO	-	10,27	-
RRR	-	76,90	-

Com as composições reduzidas calculadas, foram escolhidos dois métodos de contribuição de grupos para que as propriedades dos tri-, di-, monoacilgliceróis e os etil

ésteres resultantes da reação de transesterificação, para a pressão de vapor (P_v) um método específico para compostos graxos, o método de CERIANI e MEIRELLES (2004) e para o restante das propriedades necessárias para a simulação como: temperatura de ebulição (T_b), temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), volume crítico (V_c), fator de compressibilidade crítico (Z_c), entalpia de formação (ΔH_f) e energia livre de Gibbs padrão de formação (G_f), o método de MARRERO e GANI (2001).

3.3. Métodos de contribuição de grupos

3.3.1. Método de CERIANI e MEIRELLES (2004)

Este método foi proposto com a intenção de estimar a pressão de vapor de compostos graxo, dentre esses, ésteres, ácidos e alcoóis graxos e acilgliceróis, principais componentes envolvidos na indústria de óleos vegetais. No presente caso de estudo, o método é utilizado para prever a pressão de vapor de compostos graxos envolvidos no processo de produção do biodiesel a partir de óleos vegetais. Os grupos identificados pelo método se encaixam perfeitamente com as moléculas utilizadas nesse trabalho e são: CH_3 , CH_2 , COOH , $\text{CH}=\text{cis}$, $\text{CH}=\text{trans}$, COO , OH e $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$. As equações envolvidas no cálculo da pressão de vapor são mostradas a seguir.

$$\ln P_i^{vp} = \sum_k N_k \left(A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T^{1,5}} - C_{1k} \ln(T) - D_{1k} T \right) + \left[Mi \sum_k N_k \left(A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T^{1,5}} - C_{2k} \ln(T) - D_{2k} T \right) \right] + Q$$

$$Q = \varepsilon_1 q + \varepsilon_2$$

$$q = \alpha + \frac{\beta}{T^{1,5}} - \gamma \ln(T) - \delta T$$

$$\varepsilon_1 = f_0 + N_c f_1$$

$$\varepsilon_2 = s_0 + N_{cs} s_1$$

Com as equações disponíveis, é necessário ter-se também contribuição de cada grupo envolvido no cálculo (os grupos apresentados na Tabela 20) e as constantes da equação que são dispostas na Tabela 21, a seguir.

Tabela 20 - Contribuição dos grupos do Método CERIANI e MEIRELLES (2004)

Grupos	A _{1k}	B _{1k}	C _{1k}	D _{1k}	A _{2k}	B _{2k}	C _{2k}	D _{2k}
CH ₃	-117,5	7232,3	-22,7939	0,0361	0,00338	-63,3963	-0,00106	0,000015
CH ₂	8,4816	-10987,8	1,4067	-0,00167	-0,00091	6,7157	0,000041	-0,00000126
COOH	8,0734	-20478,3	0,0359	-0,00207	0,00399	-63,9929	-0,00132	0,00001

Continuação Tabela 20

CH=cis	2,4317	1410,3	0,7868	-0,004	0	0	0	0
CH=trans	1,843	526,5	0,6584	-0,00368	0	0	0	0
COO	7,116	49152,6	2,337	-0,00848	0,00279	10,0396	-0,00034	0,00000295
OH	28,4723	-16694	3,257	0	0,00485	0	0	0
CH ₂ -CH-CH ₂	688,3	-349293	122,5	-0,1814	-0,00145	0	0	0

Tabela 21 – Constantes do Método CERIANI e MEIRELLES (2004)

Composto	f ₀	f ₁	s ₀	s ₁	α	β	γ	δ
Ésteres	0,2773	-0,00444	-0,4476	0,0751	3,4443	-499.3	0.6136	-0.00517
Acilgliceróis	0	0	0	0				
Ácidos graxos	0,001	0	0	0				
Alcoóis	0,7522	-0,0203	0	0				

Observou-se que esse método é muito eficiente para componentes com poucas ou menores ramificações, alcoóis, ésteres e monoacilgliceróis a qualquer pressão apresentando pouco desvio em relação à temperatura de ebulição (T_b , utilizada como referência nos cálculos) calculada por outros métodos e em pressões baixas para componentes com maior número de ramificações ou ramificações com maior extensão como os di- e triacilgliceróis. Isso pode ser decorrente do banco de dados empregado na obtenção dos parâmetros utilizados na equação, que resultava uma curva de pressão de vapor quase linear, o que é sabido não acontecer. Para que esse empecilho fosse superado foram utilizados 11 pontos iniciais do método e um décimo segundo relacionando a pressão atmosférica e a temperatura normal de ebulição, calculada pelo método de MARRERO e GANI (2001). A Figura 8 apresenta as curvas preditas pelos métodos anteriormente citados.

Outra dificuldade encontrada em relação ao método é que esse não contempla o uso do grupo CH₂-CH-CH₂ no meio da molécula, necessário nas predições das propriedades que tratam das moléculas envolvendo o ácido ricinoléico. Desta forma, antes de aplicar o método foi feito um teste, envolvendo o ácido oléico, o álcool oléico (com o grupo hidroxil no mesmo carbono do ácido ricinoléico) e o ácido ricinoléico. Esse teste foi realizado para demonstrar que a contribuição de ambos os grupos presentes no ácido ricinoléico, hidroxil e carbonil está sendo levada em conta e o método é válido para predizer a pressão de vapor de compostos derivados do ácido ricinoléico.

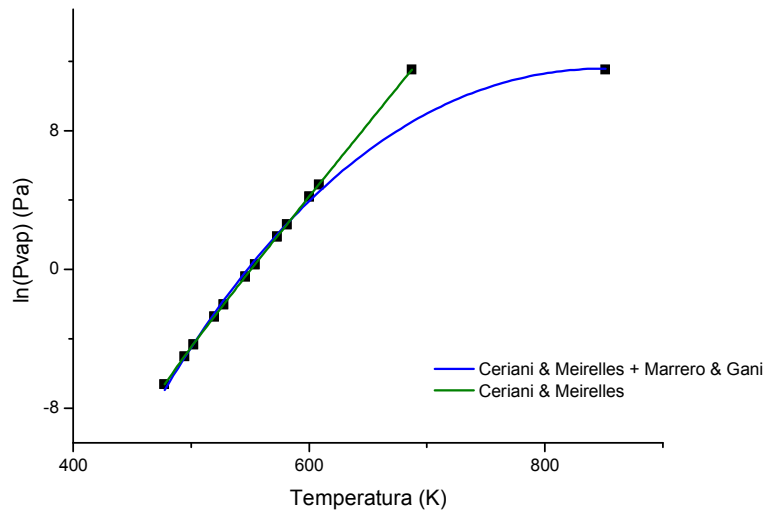


Figura 8 - Comparação dos Métodos CERIANI e MEIRELLES (2004) e CERIANI e MEIRELLES (2004) + MARRERO e GANI (2001) utilizando trioleína

Na Figura 9, pode-se observar que a curva de pressão de vapor pertencente ao ácido ricinoléico encontra-se entre os dois outros compostos, comprovando que o método conta as duas contribuições de maneira adequada, apesar de a contribuição mais acentuada do grupo $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$, e pode ser utilizado com segurança.

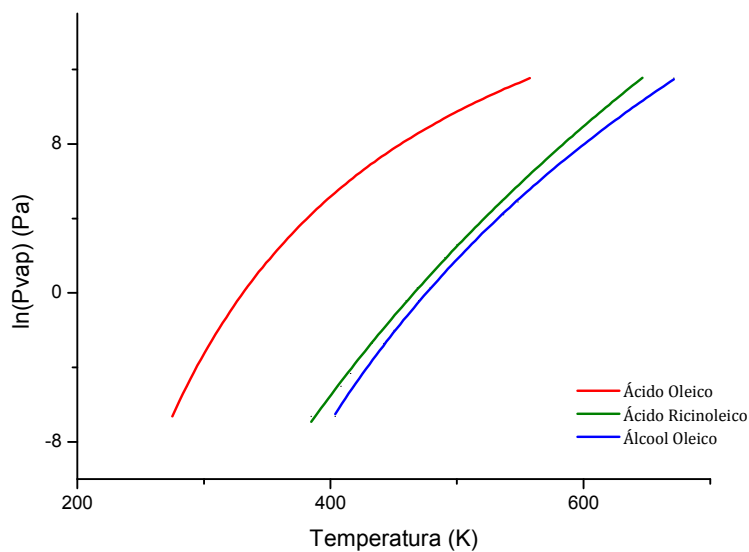


Figura 9 - Teste para o grupo $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$

O método de contribuição de grupos, desenvolvido por MARRERO e GANI (2001), e, utilizado nesta seção para o cálculo da temperatura de ebulição (T_b), foi também utilizado para o cálculo de outras propriedades necessárias para a simulação e será descrito na Seção 3.3.2.

3.3.2. Método de MARRERO e GANI (2001)

Para iniciar a simulação, há um mínimo de propriedades que devem ser fornecidas no simulador, para que o pacote termodinâmico escolhido, NRTL (*Non-Random Two Liquid*) possa ser empregado sem restrições. Essas propriedades necessárias são: temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), volume crítico (V_c), fator de compressibilidade crítico (Z_c), entalpia de formação (ΔH_f) e energia livre de Gibbs de formação (G_f). Inserindo-se as propriedades necessárias, o software, a partir do método UNIFAC, gera as propriedades restantes necessárias para a simulação.

Aproveitando o mesmo método que foi utilizado no cálculo da temperatura de ebulição (T_b) e observando-se que esse obteve bons resultados para os componentes necessários para se iniciar a simulação, MARRERO e GANI (2001) foi utilizado também para o cálculo das demais propriedades. As equações utilizadas são listadas a seguir.

- Temperatura de Ebulição (T_b)

$$\exp\left(\frac{T_b}{T_{b0}}\right) = \sum_i N_i T_{b1i} + \sum_j M_j T_{b2j} + \sum_k O_k T_{b3k}$$

$$\text{onde: } T_{b0} = 222,543 \text{ K}$$

- Temperatura Crítica (T_c)

$$\exp\left(\frac{T_c}{T_{c0}}\right) = \sum_i N_i T_{c1i} + \sum_j M_j T_{c2j} + \sum_k O_k T_{c3k}$$

$$\text{onde: } T_{c0} = 231,239 \text{ K}$$

- Pressão Crítica (P_c)

$$(P_c - P_{c1})^{-0.5} - P_{c2} = \sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} + \sum_k O_k P_{c3k}$$

$$\text{onde: } P_{c1} = 5,9827 \text{ bar}$$

$$\text{e } P_{c2} = 0,108998 \text{ bar}^{-1}$$

- Volume Crítico (V_c)

$$V_c - V_{c0} = \sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j} + \sum_k O_k V_{c3k}$$

onde: $V_{c0} = 7,95 \text{ cm}^3/\text{mol}$

- Fator de Compressibilidade Crítico (Z_c)

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$$

onde: $R = 83,14 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

- Entalpia de Formação (ΔH_f)

$$H_f - H_{f0} = \sum_i N_i H_{f1i} + \sum_j M_j H_{f2j} + \sum_k O_k H_{f3k}$$

onde: $H_{f0} = 5,549 \text{ kJ/mol}$

- Energia Livre de Gibbs Padrão de Formação (G_f)

$$G_f - G_{f0} = \sum_i N_i G_{f1i} + \sum_j M_j G_{f2j} + \sum_k O_k G_{f3k}$$

onde: $G_{f0} = -34,967 \text{ kJ/mol}$

Pode-se observar das equações acima que o método MARRERO e GANI (2001) baseia-se na divisão da equação de cálculo das propriedades em três termos, partindo dos termos de menor especificidade e complexidade (1ª ordem) para os termos mais complexos e de maior especificidade (3ª ordem), como, por exemplo, anéis aromáticos. Desses vários grupos foram identificados sete pertencentes às moléculas de interesse, são esses: CH₃, CH₂, CH, OH, CH₂COO, CHCOO e CH=CH. As contribuições desses grupos para as propriedades necessárias estão na Tabela 22.

Tabela 22 - Contribuição dos grupos do Método de MARRERO e GANI (2001)

Grupo	T _b	H _f	G _f	T _c	P _c	V _c
CH ₃	0,8491	-42,479	2,878	1,7506	0,018615	68,35
CH ₂	0,7141	-20,829	8,064	1,3327	0,013547	56,28
CH	0,2925	-7,122	8,254	0,596	0,007259	37,5
OH	2,567	-178,36	-144,051	5,2188	-0,0054	30,61
CH ₂ COO	2,985	-364,204	-298,332	5,9619	0,026983	132,89
CHCOO	2,2869	-352,057	-301,414	4,7558	0,02199	125,52
CH=CH	1,5596	69,664	92,656	3,0741	0,023003	98,43

3.3.3. Exemplos de Cálculo

Nesta seção será utilizada como exemplo uma molécula de trilinoleína ($C_{57}H_{98}O_6$). Essa escolha baseia-se no fato da constante presença desse triacilglicerol em várias oleaginosas, comestíveis ou não. A seguir (Figura 10) é disposta a molécula da trilinoleína ($C_{57}H_{98}O_6$).

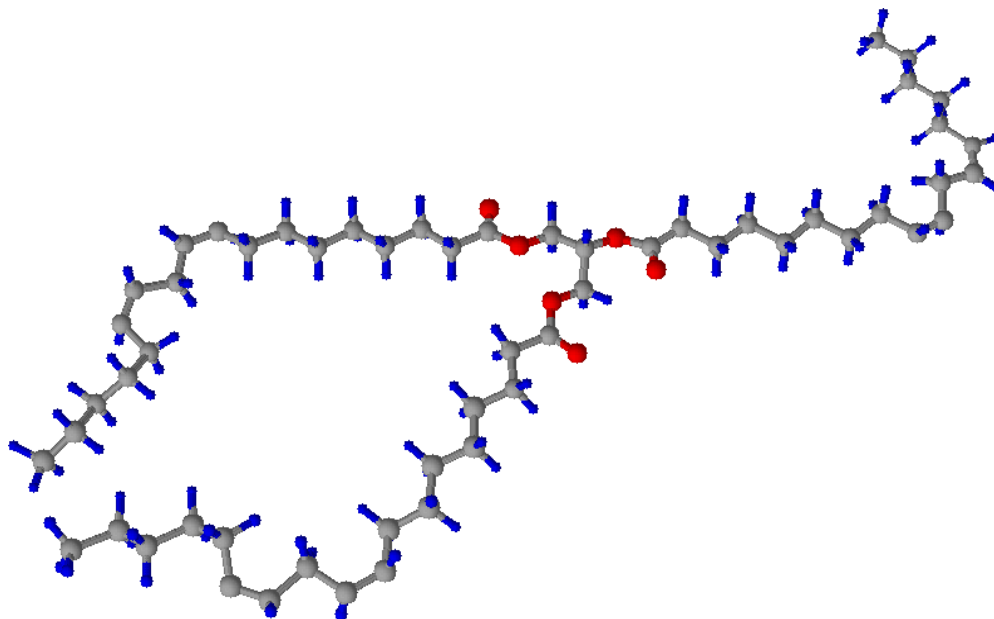


Figura 10 - Molécula de Trilinoleína ($C_{57}H_{98}O_6$)

A partir dessa estrutura molecular foi feita a contagem dos grupos presentes na molécula (Tabelas 23 e 24) para os métodos de CERIANI e MEIRELLES (2004) e de MARRERO e GANI (2001).

Tabela 23 - Grupos Presentes na Trilinoleína ($C_{57}H_{98}O_6$) (Método de CERIANI e MEIRELLES, 2004)

Grupo	Contagem
CH ₃	3
CH ₂	36
COOH	--
CH= _{cis}	12
CH= _{trans}	--
COO	3
OH	--
CH ₂ -CH-CH ₂	1

Tabela 24 - Grupos Presentes na Trilinoleína (C₅₇H₉₈O₆) (Método de MARRERO e GANI, 2001)

Grupo	Contagem
CH ₃	3
CH ₂	36
CH	--
OH	--
CH ₂ COO	2
CHCOO	1
CH=CH	6

Com a contagem feita, é possível utilizar as equações com segurança. Esse procedimento de cálculo foi feito para todas as moléculas necessárias para a simulação.

- *Pressão de Vapor*

O simulador ASPEN Plus v7.1[®] utiliza para o cálculo da pressão de vapor a equação de Antoine estendida:

$$P_v = \exp \left(A + \frac{B}{C+T} + D \cdot T + E \cdot \ln(T) + F \cdot T^G \right)$$

A partir do método de CERIANI e MEIRELLES (2004), foram calculados os onze pontos iniciais da curva de pressão de vapor, segue abaixo o cálculo do primeiro ponto para a trilinoleína.

$$\begin{aligned}
 P_v = & 3. \left(-117,5 + \left(\frac{7232,3}{477,5^{1,5}} \right) - (22,7939 \cdot \ln(477,5)) - (0,0361 \cdot 477,5) \right) \\
 & + 879,3844 \left(3. \left(0,00338 + \left(\frac{-63,3963}{477,5^{1,5}} \right) - (-0,00106 \cdot \ln(477,5)) - (0,000015 \cdot 477,5) \right) \right) \\
 & + 36. \left(8,4816 + \left(\frac{-10987,8}{477,5^{1,5}} \right) - (1,4067 \cdot \ln(477,5)) - 0,00167 \cdot 477,5 \right) \\
 & + 879,3844 \left(36. \left(-0,00091 + \left(\frac{6,7157}{477,5^{1,5}} \right) - (0,000041 \cdot \ln(477,5)) - 0,00000126 \cdot 477,5 \right) \right) \\
 & + 12. \left(2,4317 + \left(\frac{1410,3}{477,5^{1,5}} \right) - (0,7868 \cdot \ln(477,5)) - 0,004 \cdot 477,5 \right) \\
 & + 3. \left(7,116 + \left(\frac{49152,6}{477,5^{1,5}} \right) - (2,337 \cdot \ln(477,5)) - 0,00848 \cdot 477,5 \right) \\
 & + 879,3844 \left(3. \left(0,00279 + \left(\frac{10,0396}{477,5^{1,5}} \right) - (-0,00034 \cdot \ln(477,5)) - (0,00000295 \cdot 477,5) \right) \right)
 \end{aligned}$$

$$+1. \left(688,3 + \left(\frac{-349293}{477,5^{1,5}} \right) - (122,5 \cdot \ln(477,5)) - 0,1814 \cdot 477,5 \right)$$

$$+879,3844(1.(-0,00145)) = 0,00133 \text{ Pa}$$

Com os onze pontos iniciais tem-se a tendência inicial da curva de pressão de vapor, e é então calculado o último ponto, através do método de MARRERO e GANI (2001), obtendo-se o ponto normal de ebulição, relacionando-se a temperatura obtida com a pressão atmosférica tem-se o último ponto da curva de pressão de vapor.

$$T_b = 222,543. \left(\ln((3,0,8491) + (36,0,7141) + (2,2,985) + (1,2,2869) + (6,1,5596)) \right) = 851,4 \text{ K}$$

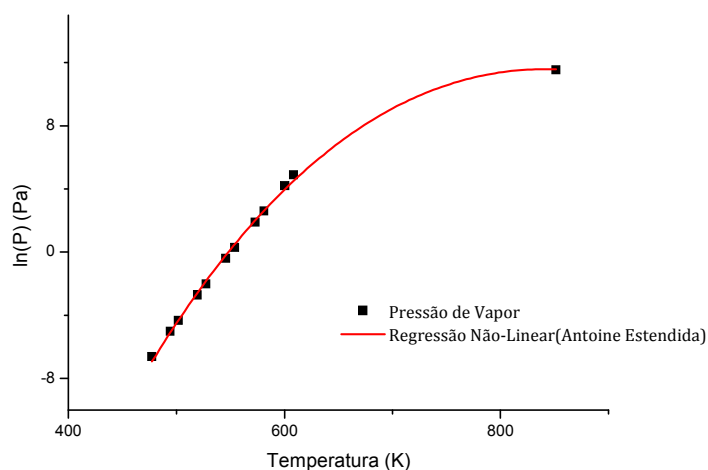


Figura 11 - Curva da Pressão de Vapor para a Trilinoleína (C₅₇H₉₈O₆)

Graficando-se os pontos foi possível, através do programa ORIGIN Pro 8®, fazer a regressão não-linear e encontrar os parâmetros para a equação de Antoine estendida, dispostos na Tabela 25.

Tabela 25 - Parâmetros da Regressão Não-Linear para a Pressão de Vapor da Trilinoleína

Parâmetro	Valor
A	593,8022
B	-771203
C	1309,843
D	-0,34247
E	-59,6958
F	23,27991
G	0,44507

- *Temperatura Crítica (T_c)*

$$T_c = 231,239 \cdot \left(\ln((3.1,7506) + (36.1,3327) + (2.5,9619) + (1.4,7558) + (6.3,0741)) \right) \\ = 982,116 \text{ K}$$

- *Pressão Crítica (P_c)*

$$P_c = 5,9827 + (0,108998 + (3.0,18615) + (36.0,013547) + (2.0,026983) + (1.0,02199) \\ + (6.0,023003))^{-2} = 7,315 \text{ bar}$$

- *Volume Crítico (V_c)*

$$V_c = 7,95 + ((3.68,35) + (36.56,28) + (2.132,89) + (1.125,52) + (6.98,43)) \\ = 3220,960 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

- *Fator de Compressibilidade Crítico (Z_c)*

$$Z_c = \frac{7,315 \cdot 3220,960}{83,14 \cdot 982,116} = 0,289$$

- *Energia Livre de Gibbs Padrão de Formação (G_f)*

$$G_f = 1000 \cdot (-34,967 + (3.2,878) + (36.8,064) + (2. -298,332) + (1.301,414) + (6.92,656)) \\ = -78171,00 \text{ kJ/kmol}$$

- *Entalpia de Formação (ΔH_f)*

$$\Delta H_f = 1000 \cdot (5,549 + (3. -42,479) + (36. -20,829) + (2. -364,204) + (1.352,057) + (6.69,664)) \\ = -1600140,00 \text{ kJ/kmol}$$

A Tabela 26 apresenta as propriedades calculadas para a Trilinoleína.

Tabela 26 - Propriedades Calculadas para a Trilinoleína ($C_{57}H_{98}O_6$)

Propriedade	Resultado	Unidade
T_b	851,400	K
T_c	982,116	K
P_c	7,315	bar
V_c	3220,960	cm ³ /mol
Z_c	0,289	n.p.
G_f	-78171,000	kJ/kmol
ΔH_f	-1600140,000	kJ/kmol

Repetindo-se o procedimento de cálculo para todas as moléculas dos tri-, di-, monoacilgliceróis e ésteres etílicos foi possível obter o banco de dados colocado na forma das Tabelas 27 e 28.

Tabela 27 – Constantes da Equação de Antoine Estendida (P (Pa), T (K))

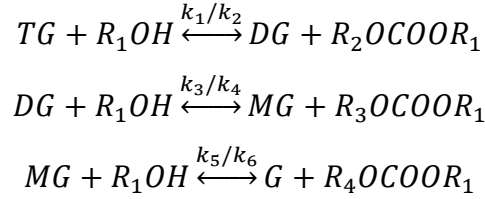
Monoacilgliceróis						Ésteres				
Coeficiente	L	M	O	P	R	LE	ME	OE	PE	RE
A	-2,13E+02	-2,84E+02	-7,02E+01	-1,70E+02	6,07E+00	7,39E+01	3,91E+01	4,15E+02	-3,38E+02	9,30E+01
B	-2,50E+02	3,52E+05	-2,49E+04	-3,48E+04	-1,61E+04	-1,30E+04	-1,50E+05	-2,83E+04	-4,86E+04	-1,49E+04
C	-2,68E+02	-9,53E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	-1,62E+03	1,08E+01	0,00E+00	0,00E+00
D	-3,34E-02	-6,54E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	-2,29E-01	5,24E-02	0,00E+00	0,00E+00
E	3,81E+01	5,83E+01	9,68E+00	2,11E+01	3,27E+00	-6,45E+00	1,94E+01	-6,08E+01	3,97E+01	-1,29E+01
F	3,45E+00	-3,37E-01	1,91E+03	4,47E+03	7,02E+00	-2,31E+00	-1,12E+03	-8,47E+00	8,22E+03	2,51E-01
G	-4,48E+12	-1,67E+01	-5,44E-01	-5,90E-01	2,35E-04	-1,96E+01	-3,03E-01	-2,92E+01	-6,01E-01	7,07E-01
Diacilgliceróis										
Coeficiente	LL	LO	MP	OO	PL	PO	PP	RL	RO	RR
A	2,52E+02	1,96E+02	-3,78E+02	1,42E+02	-4,31E+02	9,82E+01	3,63E+01	1,08E+02	1,05E+02	1,93E+02
B	-4,04E+05	-3,44E+05	-2,97E+00	-2,65E+05	1,22E+12	-2,02E+05	2,37E+01	7,07E+00	-1,06E+01	-5,47E+05
C	9,82E+02	9,35E+02	-3,76E+02	1,14E+03	-1,42E+14	7,40E+02	-7,85E+02	-2,33E+33	-9,07E+32	1,01E+03
D	-1,42E-01	-1,31E-01	-7,29E-02	-4,22E-01	-8,59E-02	-1,01E-01	-4,11E-02	-1,58E-01	-1,53E-01	-7,32E-01
E	1,50E+01	1,78E+01	6,71E+01	-4,67E+00	7,66E+01	1,87E+01	1,45E+01	9,32E+01	9,22E+01	1,98E+01
F	1,06E+01	3,26E+02	3,24E+02	2,14E+00	-2,31E+00	3,91E+02	-1,03E+03	-8,92E+02	-8,65E+02	4,12E+00
G	-5,67E+01	-6,27E+01	-6,46E+01	7,73E-01	-1,22E+01	-8,08E+02	-3,70E-01	-6,11E-02	-5,79E-02	7,38E-01
Triacilgliceróis										
Coeficiente	LLL	LLO	MPP	OOL	OOO	POO	PLO	RRL	RRO	RRR
A	5,94E+02	1,13E+02	1,00E+02	-4,52E+03	6,33E+02	5,95E+02	6,68E+02	2,90E+02	2,82E+02	2,39E+02
B	-7,71E+05	-4,34E+05	2,38E+00	1,93E+05	-6,77E+05	-6,33E+05	-6,27E+05	-5,98E+05	-5,82E+05	-3,44E+01
C	1,31E+03	1,04E+03	1,06E+18	9,31E+00	1,34E+03	1,33E+03	1,35E+03	6,94E+02	6,89E+02	1,00E+35
D	-3,42E-01	-1,90E-01	4,54E-01	-5,91E-01	-9,15E-01	-8,40E-01	-9,80E-01	-3,50E-01	-3,41E-01	-4,00E-01
E	-5,97E+01	5,93E+00	-3,75E+01	7,12E+02	-6,12E+01	-5,60E+01	-7,87E+01	6,03E+01	5,90E+01	1,50E+02
F	2,33E+01	5,64E+01	-5,85E-03	-1,72E+06	3,44E+00	3,03E+00	4,25E+00	-2,05E+05	-3,72E+10	-2,94E+03
G	4,45E-01	2,21E-01	1,56E+00	-6,88E+05	8,22E-01	8,26E-01	8,08E-01	-4,90E+01	-6,03E+10	-1,75E-01

Tabela 28 – Propriedades Calculadas

Monoacilgliceróis						Ésteres				
Propriedade	L	M	O	P	R	LE	ME	OE	PE	RE
T_b (K)	684,456	649,857	683,102	666,369	704,239	622,130	575,091	620,336	597,868	666,069
T_c (K)	829,106	829,106	845,591	845,591	870,909	748,505	748,505	771,532	771,532	805,730
P_c (bar)	13,164	15,325	13,009	13,951	13,465	12,843	14,852	12,699	13,577	12,322
V_c (cm³/mol)	1236,410	1039,550	1250,540	1152,110	1262,370	1149,760	952,900	1163,890	1065,460	1274,150
Z_c	0,236	0,231	0,231	0,229	0,235	0,237	0,227	0,230	0,226	0,234
G_f (kJ/kmol)	-320125	-505437	-396653	-489309	-540514	-45463	-230775	-121991	-214647	-173196
ΔH_f (kJ/kmol)	-1035753	-1035753	-1077411	-1077411	-1242064	-693561	-693561	-735219	-735219	-899872
Diacilgliceróis										
Propriedade	LL	LO	MP	OO	PL	PO	PP	RL	RO	RR
T_b (K)	782,319	781,447	747,966	780,573	770,837	769,919	758,730	795,263	794,441	807,496
T_c (K)	917,016	928,413	928,413	939,275	928,413	939,275	939,275	946,397	956,464	972,462
P_c (bar)	8,580	8,546	9,223	8,513	8,746	8,709	8,928	8,645	8,610	8,712
V_c (cm³/mol)	2234,390	2248,520	1953,230	2262,650	2150,090	2164,220	2065,790	2260,350	2274,480	2286,310
Z_c	0,251	0,249	0,233	0,247	0,244	0,241	0,236	0,248	0,246	0,246
G_f (kJ/kmol)	-200784	-277312	-555280	-353840	-369968	-446496	-539152	-421173	-497701	-641562
ΔH_f (kJ/kmol)	-1142698	-1184356	-1184356	-1226014	-1184356	-1226014	-1226014	-1349009	-1390667	-1555320
Triacilgliceróis										
Propriedade	LLL	LLO	MPP	OOL	OOO	POO	PLO	RRL	RRO	RRR
T_b (K)	851,405	850,766	817,391	850,126	849,484	841,718	842,383	870,136	869,549	878,942
T_c (K)	982,116	990,768	999,109	999,109	1007,159	1007,159	999,109	1025,137	1032,344	1043,977
P_c (bar)	7,315	7,302	7,615	7,290	7,278	7,348	7,361	7,363	7,349	7,387
V_c (cm³/mol)	3220,960	3235,090	2855,500	3249,220	3263,350	3164,920	3150,790	3272,880	3287,010	3298,840
Z_c	0,289	0,287	0,262	0,285	0,284	0,278	0,279	0,283	0,281	0,281
G_f (kJ/kmol)	-78171	-154699	-601851	-231227	-307755	-400411	-323883	-518949	-595477	-739338
ΔH_f (kJ/kmol)	-1600140	-1641798	-1683456	-1683456	-1725114	-1725114	-1683456	-2012762	-2054420	-2219073

3.4. Dados Cinéticos

NOUREDDINI e ZHU (1997) propuseram um modelo cinético para a transesterificação do óleo de soja com metanol, utilizando como catalisador o hidróxido de sódio (NaOH), onde acredita-se ocorrer um mecanismo de reação de três etapas, mostrado nas equações abaixo.



Esse modelo de três reações resultou então em um sistema de equações diferenciais. Utilizando-se de dados experimentais é possível ajustar os parâmetros e então obter as constantes cinéticas para os óleos de soja, mamona e pinhão manso, necessárias para se configurar o reator na simulação.

$$\begin{aligned}
 \frac{d[TG]}{dt} &= -k_1[TG][A] + k_2[DG][EE] - k_7[TG][A]^3 + k_8[GL][EE]^3 \\
 \frac{d[DG]}{dt} &= k_1[TG][A] - k_2[DG][EE] - k_3[DG][A] + k_4[MG][EE] \\
 \frac{d[MG]}{dt} &= k_3[DG][A] - k_4[MG][EE] - k_5[MG][A] + k_6[GL][EE] \\
 \frac{d[GL]}{dt} &= k_5[MG][A] - k_6[GL][EE] + k_7[TG][A]^3 - k_8[GL][EE]^3 \\
 \frac{d[EE]}{dt} &= k_1[TG][A] - k_2[DG][EE] + k_3[DG][A] - k_4[MG][EE] \\
 &\quad + k_5[MG][A] - k_6[GL][EE] + k_7[TG][A] - k_8[GL][EE]^3 \\
 \frac{d[A]}{dt} &= -\frac{d[EE]}{dt}
 \end{aligned}$$

onde [TG], [DG], [MG], [GL], [EE], e [A] são respectivamente as concentrações de triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, glicerol, etil ésteres e álcool expressas em kmol/m³ e k₁, k₂, k₃, k₄, k₅, k₆, k₇ e k₈ são as constantes da taxa expressas em kmol/m³.h. O uso das constantes k₇ e k₈ (constituintes da expressão para a reação global), de acordo com o autor, podem ser igualadas a zero, o que será seguido nesse trabalho.

A partir das constantes calculadas, são obtidos os valores da energia de ativação (E_a) e do fator pré-exponencial (A), utilizados pelo simulador na equação de Arrhenius para determinar a taxa de reação. A equação de Arrhenius é disposta abaixo:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

3.4.1. Soja

SANTANDER (2010), utilizando o modelo de NOUREDDINI e ZHU (1997), calculou as constantes da taxa para a transesterificação do óleo de soja em etanol a temperaturas de 40 e 55 °C e utilizando como catalisador NaOH (hidróxido de sódio). O principal fator para o uso desses dados cinéticos nesse trabalho foi o uso de etanol como um dos reagentes, o que é raro entre as publicações atuais, que utilizam o metanol como reagente, uso esse questionável, quando leva-se em conta processos desenvolvidos no Brasil, um grande produtor de etanol. Além do mais, se fatores como matérias primas renováveis e saúde ocupacional e mesmo meio ambiente são considerados, justifica-se plenamente o emprego do etanol como um dos reagentes. As constante cinéticas obtidas se encontram na Tabela 29.

Tabela 29 – Constantes cinéticas da transesterificação do óleo de Soja (50 °C)

Constante	k(kmol/m³.h)	A(kmol/m³.h)	E_a(kcal/kmol)
k₁	14,223	3,327E-04	-6847,524
k₂	7,468	6,696E+27	39853,150
k₃	11,539	2,160E+01	402,586
k₄	1,192	1,130E+00	-34,245
k₅	36,409	7,799E+07	9360,999
k₆	0,106	1,354E+26	40081,666

3.4.2. Mamona

Utilizando NaOH como catalisador, DA SILVA et al. (2008) estudaram a transesterificação do óleo de mamona em etanol às temperaturas de 30, 40 e 50 °C, tendo como base o mecanismo proposto NOUREDDINI e ZHU (1997), as constantes cinéticas obtidas para a temperatura de 50 °C seguem na Tabela 30.

Tabela 30 – Constantes cinéticas da transesterificação do óleo de Mamona (50 °C)

Constante	k(kmol/m ³ .h)	A(kmol/m ³ .h)	E _a (kcal/kmol)
k ₁	28,5	709229,206	6500
k ₂	3,414	5,000	245
k ₃	82,296	20203,120	3534
k ₄	69	146863,930	4921
k ₅	2,07	49,771	2042
k ₆	2,52	1048978,766	8309

3.4.3. Pinhão Manso

TAPANES et al. (2007) estudaram em seu trabalho a cinética química da reação de transesterificação do óleo de pinhão manso em etanol a 45 °C utilizando metóxido de sódio como catalisador. Os dados obtidos, no entanto não se encontram no formato utilizado nesse trabalho. Foi então necessário extrair os pontos do gráfico obtido por TAPANES et al., converter os dados originalmente na unidades de m/m% vs. min. Para kmol/m³ vs. h (conversão possível somente utilizando as propriedades calculadas na seção 3.3 e inserindo-as no simulador) e construir novamente o gráfico a partir dos dados colocados na Tabela 31. A partir dos novos pontos obtidos através da conversão obteve-se um novo gráfico (Figuras 12 e 13), a partir do qual foram feitas as regressões não-lineares para a concentração de cada um dos componentes da reação. Assim, derivando-se as expressões obtidas através da regressão (Tabela 32) e relacionando-as com o mecanismo proposto por NOUREDDINI e ZHU (1997) obteve-se, através do suplemento Solver[®] do Excel[®], com a função objetivo do erro sendo minimizada, as constantes da taxa da transesterificação do óleo de pinhão manso em etanol (ver Tabela 33).

Tabela 31 – Transesterificação do óleo de Pinhão Manso (45 °C)

Tempo (h)	Concentração (kmol/m ³)					
	[TG]	[DG]	[MG]	[GL]	[EE]	[A]
0,08	0,106	0,030	0,027	0,063	2,540	1,460
0,17	0,064	0,014	0,016	0,083	2,730	1,230
0,25	0,037	0,013	0,014	0,083	2,857	0,959
0,33	0,028	0,011	0,011	0,156	2,889	0,813
0,42	0,023	0,009	0,008	0,209	2,921	0,626
0,50	0,019	0,008	0,005	0,219	2,952	0,521
0,75	0,004	0,003	0,004	0,219	3,016	0,448

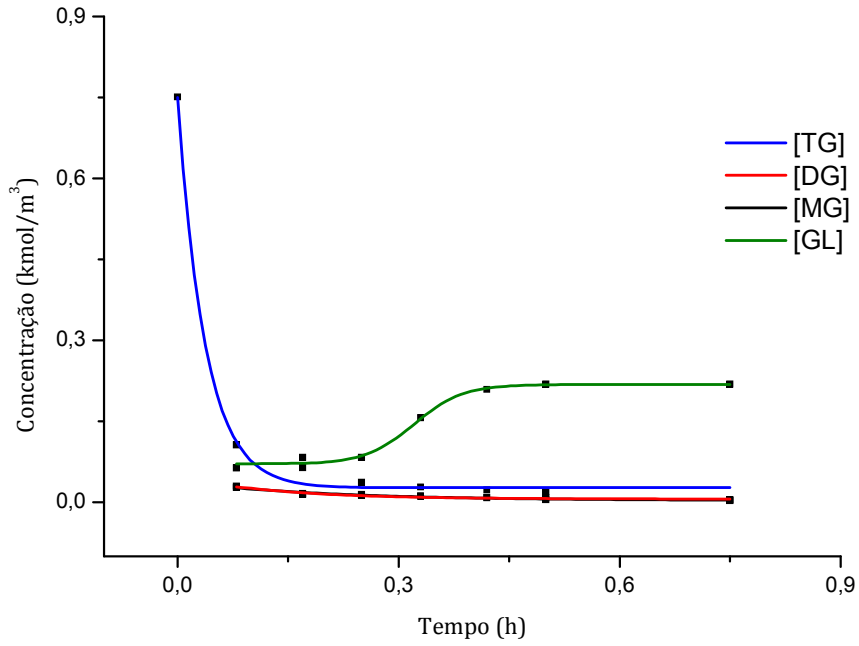


Figura 12 - Regressão Não-linear Transesterificação do óleo de pinhão manso (1)

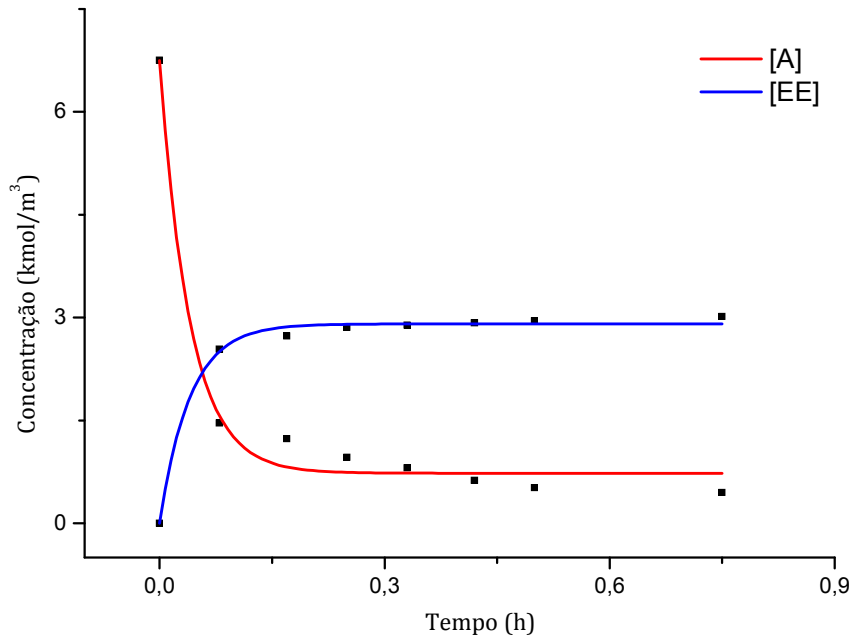


Figura 13 - Regressão Não-linear Transesterificação do óleo de pinhão manso (2)

Tabela 32 - Equações obtidas através da regressão não-linear

Componente	Equação
[TG]	$[TG] = 0,02679 + 0,72359 \cdot \exp(-26,74305 \cdot t)$
[DG]	$[DG] = 0,00594 + 0,04305 \cdot \exp(-7,81304 \cdot t)$
[MG]	$[MG] = 0,00316 + 0,03442 \cdot \exp(-4,93917 \cdot t)$
[GL]	$[GL] = 0,07088 + \frac{(0,21841-0,07088)}{(1+10^{((0,32091-t)-13,15253)})}$
[EE]	$[EE] = 2,90758 + 2,90513 \cdot \exp(-24,76816 \cdot t)$
[A]	$[A] = 0,73284 + 6,01607 \cdot \exp(-24,744225 \cdot t)$

Ressalta-se que não foi possível obter valores para o fator pré-exponencial (A) e para a energia de ativação (E_a) devido ao fato do experimento ter sido feito somente em uma temperatura (45 °C), impossibilitando o cálculo dessas constantes como função da temperatura. Outro fator importante do uso de somente uma temperatura, na obtenção da cinética da reação, é que a simulação envolvendo o pinhão manso só pôde ser feita a essa determinada temperatura, fazendo com que a comparação energética ficasse comprometida em termos de se explorar outras temperaturas de operação. Os valores das constantes cinéticas da transesterificação do óleo de pinhão manso são apresentados na Tabela 33.

Tabela 33 - Constantes cinéticas da transesterificação do óleo de Pinhão Manso

Constante	Valor(kmol/m ³ .h)
k ₁	3.902
k ₂	0.000
k ₃	75.667
k ₄	8.873
k ₅	72.159
k ₆	0.612

3.5. Dados do Equilíbrio líquido-líquido

O cálculo do equilíbrio líquido-líquido se fez necessário neste trabalho, pois desde a concepção inicial do processo havia a intenção de se usar a decantação para separar o biodiesel (produto final desejado) do glicerol (produto conseqüente da última etapa da reação de transesterificação).

O simulador ASPEN Plus v7.1® tem, em seu banco de dados, relações de equilíbrio líquido-líquido, no entanto, quando trata-se de componentes “user defined” essas correlações podem não funcionar, o que foi o caso. Quando isso ocorre, pode-se recorrer a uma das opções de inserção dessas correlações por meio do próprio usuário; essa opção é denominada “KLL correlation” e possui uma equação na forma:

$$\ln(KLL) = a + \frac{b}{T} + c \cdot \ln(T) + d \cdot T$$

A equação, composta por quatro parâmetros mais uma variável, a temperatura (T), pode ter seus parâmetros obtidos através do ajuste de parâmetros das linhas de amarração de uma curva binodal, tendo como vértices do diagrama ternário álcool (metanol ou etanol), glicerol e biodiesel. A seguir, a partir dos diagramas ternários do biodiesel dos três óleos vegetais objetos do presente estudo foram obtidos os parâmetros da equação para o equilíbrio líquido-líquido.

3.5.1. Equilíbrio líquido-líquido do Biodiesel de Soja

LIU et al. (2008) estudaram o equilíbrio líquido-líquido biodiesel de soja (1)/etanol (2)/glicerol (3) e obtiveram os resultados mostrados na Tabela 34. A partir desses dados foi possível graficar as linhas de amarração para os experimentos, mostradas na Figura 14.

Tabela 34 - Equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de soja(1)/etanol(2)/glicerol(3) (m/m%)

Fase Biodiesel			Fase Glicerol		
300,15 K					
(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
69,71	27,07	3,22	6,23	56,99	36,78
80,31	18,44	1,24	3,39	52,05	44,56
83,71	15,57	0,73	1,35	44,32	54,34
89,15	10,46	0,39	1,06	29,7	69,24
92,16	7,71	0,13	0,99	24,94	74,07
323,15 K					
(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
79,92	18,88	1,2	2,55	46,2	55,25
81,77	17,26	0,97	2,53	41,92	55,55
83,3	15,9	0,8	2,54	40,26	57,21
88,78	10,85	0,37	2	28,46	69,54
91,54	8,07	0,38	1,84	21,51	76,66

Continuação Tabela 34

343,15 K					
(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
67,26	28,08	4,67	13,7	51,57	33,76
75,27	22	2,47	4,26	45,23	50,4
77,79	20,18	2,03	3,38	42,73	53,89
89,24	10,29	0,47	1,77	29,9	68,33
92,31	7,49	0,22	1,22	21,83	76,95

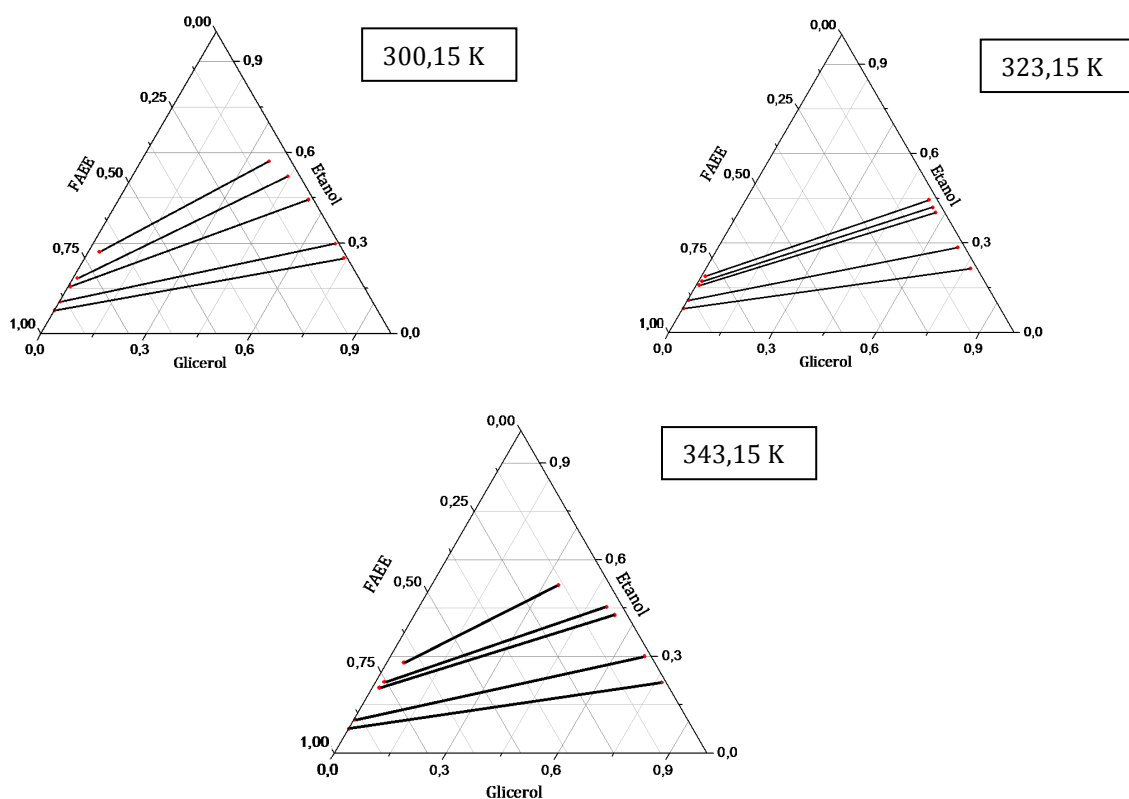


Figura 14 - Diagramas ternários (1) FAEE(Biodiesel), (2) Etanol, (3) Glicerol (Soja)

Fazendo o ajuste de dados com a função objetivo, sendo minimizado o erro por mínimos quadrados, foi possível obter os parâmetros da equação de equilíbrio líquido-líquido que será utilizada pelo simulador. Esses parâmetros são apresentados na Tabela 35.

Tabela 35 - Parâmetros da equação do equilíbrio líquido-líquido (Soja)

	FAEE	Etanol	Glicerol
a	0,306149	-0,0928	-0,35242
b	0,001917	-0,00057	-0,00222
c	1,459523	-0,4436	-1,67834
d	-0,01554	0,005388	0,016083

3.5.2. Equilíbrio líquido-líquido do Biodiesel de Mamona

O equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de mamona (1)/metanol (2)/glicerol (3) foi estudado por FRANÇA et al. e seguindo-se o mesmo procedimento adotado na seção anterior foi possível obter as constantes necessárias do equilíbrio líquido-líquido, apresentadas na Tabela 36. Todavia, no trabalho de FRANÇA et al. (2009) foram feitos experimentos somente a uma temperatura 298 K, empobrecendo o ajuste feito. O diagrama ternário do sistema estudado é apresentado na Figura15.

Tabela 36 - Dados do equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de mamona(1)/metanol(2)/glicerol(3) (m/m%)

Fase Biodiesel			Fase Glicerol		
298 K					
(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
72,86	15,46	4,33	0,21	40,85	58,93
78,29	10,24	1,55	0,15	26,98	72,86
65,54	7,63	0,14	0,12	21,59	78,29
61,88	12,94	2,99	0,18	34,25	65,54
67,32	14,78	3,97	0,2	37,9	61,88
74,46	12,32	2,66	0,18	32,47	67,32
90,85	8,61	0,67	0,11	25,39	74,46

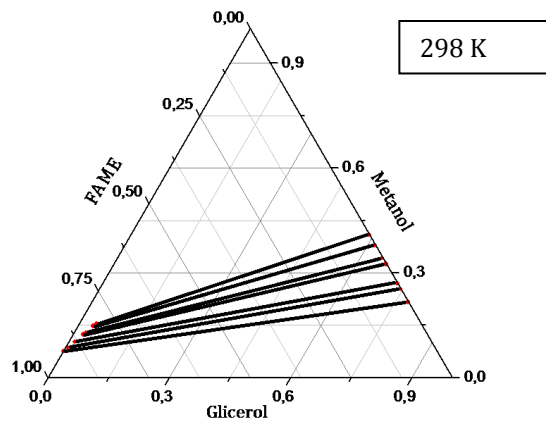


Figura 15 - Diagrama ternário (1) FAME(Biodiesel), (2) Metanol, (3) Glicerol (Mamona)

Devido à semelhança entre metanol e etanol e à falta de dados relacionados ao equilíbrio líquido-líquido do biodiesel de mamona (1)/etanol (2)/glicerol (3), assumiu-se que os dados do equilíbrio do metanol fossem verdadeiros para o etanol. Isso não invalida as análises feitas e sim confere algumas imprecisões. Os parâmetros da equação do equilíbrio líquido-líquido são colocadas na Tabela 37.

Tabela 37 – Parâmetros da equação do equilíbrio líquido-líquido (Mamona)

	FAME	Glicerol	Metanol
a	7,5E-05	0,996513	-7,4E-06
b	2,52E-07	0,999988	-2,5E-08
c	0,000427	0,980135	-4,2E-05
d	0,022356	-0,0391	-0,0022

3.5.3. Equilíbrio líquido-líquido do Biodiesel de Pinhão Manso

Seguindo-se o procedimento de cálculo já descrito para o biodiesel de soja e de mamona para o biodiesel de pinhão manso foi possível através dos dados obtidos por ZHOU et al. (2006) estimar os parâmetros da equação do equilíbrio líquido-líquido no formato requerido pelo simulador. A Figura 16 apresenta os diagramas ternários para o sistema FAME (biodiesel de pinhão manso) (1)/metanol (2)/glicerol (3) e a Tabela 38 coloca em números esses diagramas.

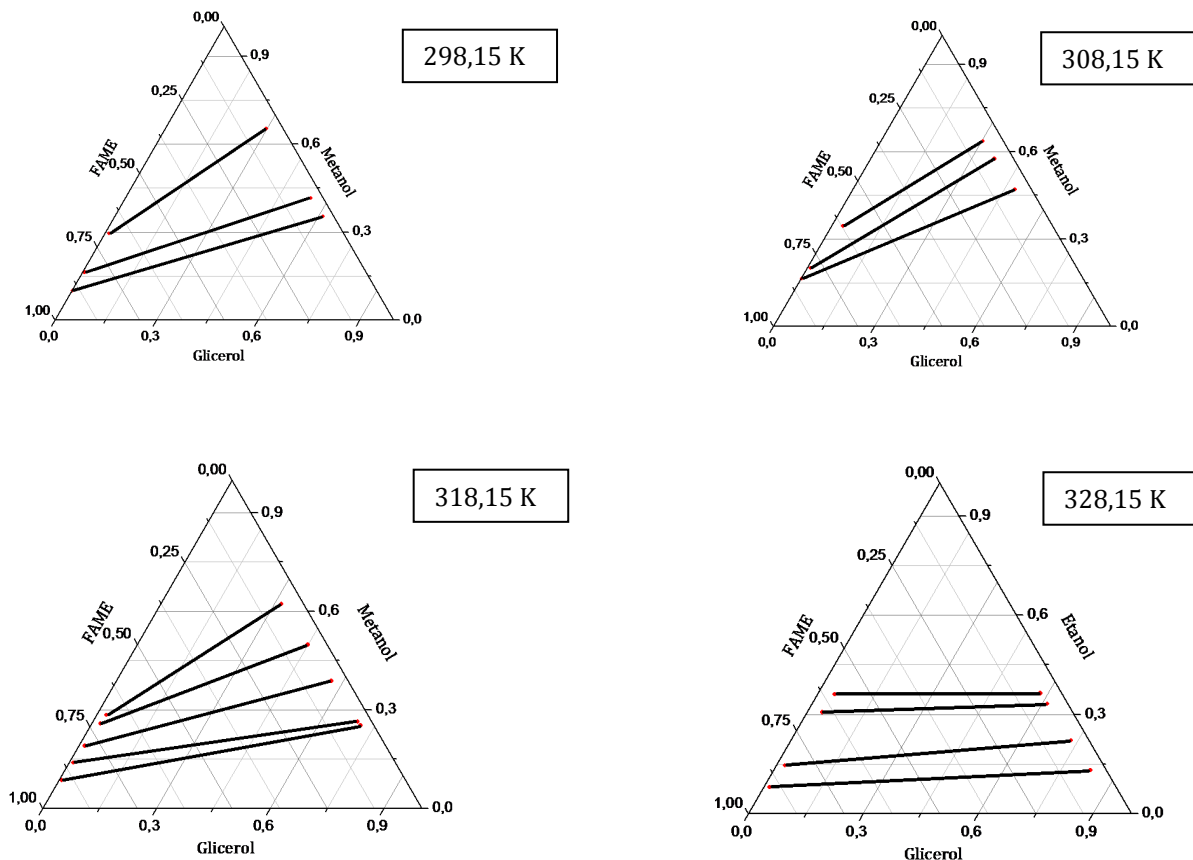


Figura 16 – Diagramas ternários (1) FAME (Biodiesel), (2) Metanol, (3) Glicerol (Pinhão Manso)

Tabela 38 – Dados do equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de pinhão manso (1)/metanol(2)/glicerol(3) (m/m%)

Biodiesel			Glicerol		
298,15 K					
(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
69,20	29,42	1,38	4,96	65,22	29,82
83,06	16,34	0,60	3,59	41,59	54,82
89,73	10,05	0,22	3,23	35,28	61,49
308,15 K					
(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
62,01	34,48	3,51	6,07	63,58	30,35
78,92	19,99	1,09	5,63	57,51	36,86
83,20	16,33	0,47	4,88	46,92	48,20
318,15 K					
(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
68,90	28,45	2,65	5,92	62,16	31,92
71,80	25,80	2,40	5,14	49,79	45,07
79,26	18,97	1,77	4,43	38,72	56,85
84,84	13,86	1,30	3,65	26,42	69,93
90,61	8,58	0,81	3,57	25,18	71,25
328,15 K					
(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
59,34	36,06	4,60	5,57	36,36	58,07
65,41	30,59	4,00	5,36	33,20	61,44
83,16	14,58	2,26	4,66	22,07	73,27
90,41	8,04	1,55	4,09	13,13	82,78

Novamente devido à falta de dados relacionados ao equilíbrio líquido-líquido com etanol como solvente foram utilizados dados que usam o metanol como solvente. Os parâmetros da equação do equilíbrio líquido-líquido para o pinhão manso são dados na Tabela 39.

Tabela 39 – Parâmetros da equação do equilíbrio líquido-líquido (Pinhão Manso)

	FAME	Etanol	Glicerol
a	-0,21345	0,349722	0,450924
b	-0,00142	0,002243	0,00287
c	-1,00534	1,658439	2,142703
d	0,010295	-0,02915	-0,03028

3.6. Teste de verificação do Banco de Dados

A maneira possível de verificação do funcionamento do banco de dados desenvolvido no escopo deste trabalho é a aplicação deste em uma simulação. Para que isso fosse possível foi montado um *layout* de simulação comum para as três matérias-primas objetos de estudo. Esse *layout* é constituído dos equipamentos tidos como mais importantes: reator, coluna de destilação e decantador, principais motivadores do desenvolvimento do banco de dados.

As correntes de alimentação do reator tem uma vazão de 200 kg/h de óleo(1), e 47,5 kg/h de etanol mais 2,5 kg/h de catalisador (NaOH) (2), o volume do reator foi fixado em 1m³, a coluna de destilação possui 5 estágios e a vazão de topo mantida em 30 kg/h com uma razão de refluxo de 2 (massa) e a temperatura mantida constante no decantador de 30 °C.

O *layout* das simulações-teste e os resultados obtidos são mostrados a seguir, através da Figura 17 e das Tabelas 40, 41 e 42.

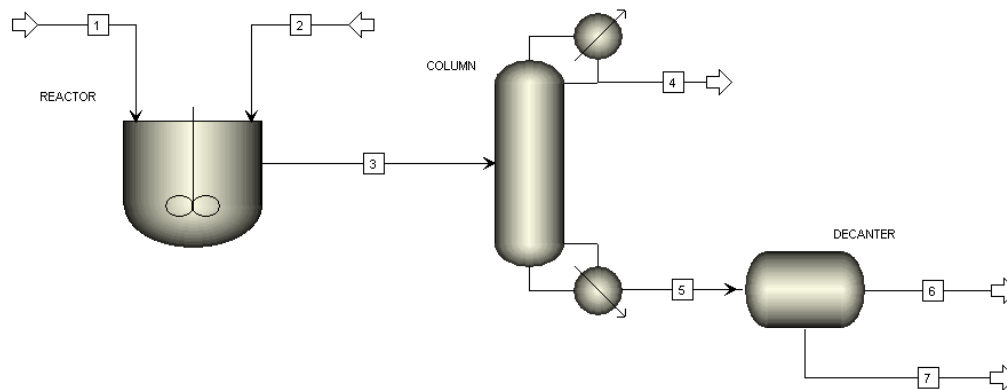


Figura 17 – *Layout* das Simulações-Teste

Tabela 40 – Correntes da Simulação-Teste do Biodiesel de Soja

	Corrente						
	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura (°C)	25,00	25,00	50,00	80,20	338,30	30,00	30,00
Pressão (bar)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Molar (kmol/h)	0,23	1,09	1,32	0,59	0,74	0,11	0,62
Vazão Mássica (kg/h)	200,00	50,00	250,00	30,00	220,00	17,75	202,25
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	0,15	0,06	0,25	0,04	0,27	0,02	0,18
Entalpia (MMkcal/h)	-0,11	-0,07	-0,19	-0,04	-0,11	-0,02	-0,13

Criação do Banco de Dados

Continuação Tabela 40

Vazão Mássica (kg/h)	Corrente						
	1	2	3	4	5	6	7
TRI-LLL	25,04	0,00	5,84	0,00	5,84	0,90	4,95
TRI-LLO	43,62	0,00	5,65	0,00	5,65	0,87	4,79
TRI-LOO	34,92	0,00	5,12	0,00	5,12	0,79	4,34
TRI-OOO	26,50	0,00	7,08	0,00	7,08	1,09	5,99
TRI-PLO	32,20	0,00	2,67	0,00	2,67	0,41	2,26
TRI-POO	37,72	0,00	4,52	0,00	4,52	0,69	3,82
DI-LL	0,00	0,00	5,59	0,00	5,59	0,86	4,73
DI-LO	0,00	0,00	4,15	0,00	4,15	0,64	3,51
DI-OO	0,00	0,00	7,76	0,00	7,76	1,19	6,57
DI-PL	0,00	0,00	0,90	0,00	0,90	0,14	0,76
DI-PO	0,00	0,00	2,19	0,00	2,19	0,34	1,85
M-L	0,00	0,00	1,80	0,00	1,80	0,28	1,52
M-O	0,00	0,00	2,39	0,00	2,39	0,37	2,03
M-P	0,00	0,00	0,51	0,00	0,51	0,08	0,43
LIN-ET	0,00	0,00	58,13	0,11	58,02	0,21	57,81
OLE-ET	0,00	0,00	76,37	0,14	76,23	0,27	75,96
PAL-ET	0,00	0,00	18,88	0,27	18,61	0,07	18,54
NaOH	0,00	2,50	2,50	0,00	2,50	0,38	2,12
C ₂ H ₆ O	0,00	47,50	24,43	24,43	0,00	0,00	0,00
C ₃ H ₈ O	0,00	0,00	13,53	5,05	8,48	8,20	0,29
Fração Mássica							
TRI-LLL	0,13	0,00	0,02	0,00	0,03	0,05	0,02
TRI-LLO	0,22	0,00	0,02	0,00	0,03	0,05	0,02
TRI-LOO	0,18	0,00	0,02	0,00	0,02	0,04	0,02
TRI-OOO	0,13	0,00	0,03	0,00	0,03	0,06	0,03
TRI-PLO	0,16	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01
TRI-POO	0,19	0,00	0,02	0,00	0,02	0,04	0,02
DI-LL	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,05	0,02
DI-LO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,04	0,02
DI-OO	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,07	0,03
DI-PL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
DI-PO	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01
M-L	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01
M-O	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01
M-P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LIN-ET	0,00	0,00	0,23	0,00	0,26	0,01	0,29
OLE-ET	0,00	0,00	0,31	0,01	0,35	0,02	0,38
PAL-ET	0,00	0,00	0,08	0,01	0,09	0,00	0,09

Continuação Tabela 40

NaOH	0,00	0,05	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01
C ₂ H ₆ O	0,00	0,95	0,10	0,81	0,00	0,00	0,00
C ₃ H ₈ O	0,00	0,00	0,05	0,17	0,04	0,46	0,00

Tabela 41 – Correntes da Simulação-Teste do Biodiesel de Mamona

Correntes							
	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura (°C)	25,00	25,00	50,00	78,10	384,20	30,00	30,00
Pressão (bar)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Molar (kmol/h)	0,22	1,09	1,31	0,65	0,66	0,07	0,60
Vazão Mássica (kg/h)	200,00	50,00	250,00	30,00	220,00	12,64	207,36
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	0,14	0,06	0,25	0,04	0,26	0,01	0,17
Entalpia (MMkcal/h)	-0,13	-0,07	-0,21	-0,04	-0,13	-0,01	-0,16
Correntes							
Vazão Mássica (kg/hr)	1	2	3	4	5	6	7
TRI-RRL	20,54	0,00	1,01	0,00	1,01	0,10	0,91
TRI-RRO	25,67	0,00	1,37	0,00	1,37	0,13	1,24
TRI-RRR	153,79	0,00	15,10	0,00	15,10	1,47	13,62
DI-RL	0,00	0,00	1,42	0,00	1,42	0,14	1,29
DI-RO	0,00	0,00	5,65	0,00	5,65	0,55	5,10
DI-RR	0,00	0,00	27,27	0,00	27,27	2,66	24,61
M-L	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02
M-O	0,00	0,00	5,90	0,00	5,90	0,58	5,32
M-R	0,00	0,00	29,20	0,00	29,20	2,85	26,35
LIN-ET	0,00	0,00	5,87	0,00	5,87	0,00	5,87
OLE-ET	0,00	0,00	0,33	0,00	0,33	0,00	0,33
RIC-ET	0,00	0,00	120,28	0,00	120,28	0,02	120,27
NaOH	0,00	2,50	2,50	0,00	2,50	0,24	2,26
C ₃ H ₈ O	0,00	0,00	4,47	0,40	4,08	3,89	0,19
C ₂ H ₆ O	0,00	47,50	29,60	29,60	0,00	0,00	0,00
Fração Mássica							
TRI-RRL	0,10	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
TRI-RRO	0,13	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
TRI-RRR	0,77	0,00	0,06	0,00	0,07	0,12	0,07
DI-RL	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
DI-RO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,04	0,03
DI-RR	0,00	0,00	0,11	0,00	0,12	0,21	0,12
M-L	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Criação do Banco de Dados

Continuação Tabela 41

M-O	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,05	0,03
M-R	0,00	0,00	0,12	0,00	0,13	0,23	0,13
LIN-ET	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,03
OLE-ET	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RIC-ET	0,00	0,00	0,48	0,00	0,55	0,00	0,58
NaOH	0,00	0,05	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01
C ₃ H ₈ O	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,31	0,00
C ₂ H ₆ O	0,00	0,95	0,12	0,99	0,00	0,00	0,00

Tabela 42 – Correntes da Simulação-Teste do Biodiesel de Pinhão Manso

	Correntes						
	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura (°C)	25,00	25,00	45,00	79,70	334,20	30,00	30,00
Pressão (bar)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Molar (kmol/h)	0,23	1,09	1,33	0,60	0,72	0,13	0,60
Vazão Mássica (kg/h)	200,00	50,00	250,00	30,00	220,00	22,17	197,83
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	0,36	0,06	2,16	0,04	4,23	0,03	5,19
Entalpia (MMkcal/h)	-0,11	-0,07	-0,19	-0,04	-0,11	-0,02	-0,13
	Correntes						
Vazão Mássica (kg/hr)	1	2	3	4	5	6	7
TRI-000	20,26	0	9,107	0	9,107	1,586	7,521
TRI-00L	55,84	0	16,188	0	16,188	2,818	13,369
TRI-0LL	43,58	0	12,634	0	12,634	2,2	10,434
TRI-POO	23,66	0	6,859	0	6,859	1,194	5,665
TRI-PLO	36,4	0	7,787	0	7,787	1,356	6,432
TRI-MPP	20,26	0	5,873	0	5,873	1,023	4,851
DI-00	0	0	1,223	0	1,223	0,213	1,01
DI-OL	0	0	0,718	0	0,718	0,125	0,593
DI-LL	0	0	0,477	0	0,477	0,083	0,394
DI-PO	0	0	0,295	0	0,295	0,051	0,244
DI-PL	0	0	0,16	0	0,16	0,028	0,132
DI-PP	0	0	0,226	0	0,226	0,039	0,186
DI-MP	0	0	0,105	0	0,105	0,018	0,087
M-L	0	0	0,816	0	0,816	0,142	0,674
M-O	0	0	1,346	0	1,346	0,234	1,111
M-P	0	0	0,466	0	0,466	0,081	0,385
M-M	0	0	0,07	0	0,07	0,012	0,057
LIN-ET	0	0	44,177	0,053	44,123	0,538	43,585

Continuação Tabela 42

OLE-ET	0	0	70,106	0,084	70,022	0,854	69,168
PAL-ET	0	0	24,659	0,224	24,435	0,298	24,137
MIR-ET	0	0	4,625	0,08	4,546	0,055	4,49
C ₂ H ₆ O	0	47,5	25,678	25,678	0	0	0
C ₃ H ₈ O	0	0	13,906	3,881	10,025	8,786	1,239
NaOH	0	2,5	2,5	0	2,5	0,435	2,065
Fração Mássica							
TRI-OOO	0,101	0	0,036	0	0,041	0,072	0,038
TRI-OOL	0,279	0	0,065	0	0,074	0,127	0,068
TRI-OLL	0,218	0	0,051	0	0,057	0,099	0,053
TRI-POO	0,118	0	0,027	0	0,031	0,054	0,029
TRI-PLO	0,182	0	0,031	0	0,035	0,061	0,033
TRI-MPP	0,101	0	0,023	0	0,027	0,046	0,025
DI-OO	0	0	0,005	0	0,006	0,01	0,005
DI-OL	0	0	0,003	0	0,003	0,006	0,003
DI-LL	0	0	0,002	0	0,002	0,004	0,002
DI-PO	0	0	0,001	0	0,001	0,002	0,001
DI-PL	0	0	0,001	0	0,001	0,001	0,001
DI-PP	0	0	0,001	0	0,001	0,002	0,001
DI-MP	0	0	0	0	0	0,001	0
M-L	0	0	0,003	0	0,004	0,006	0,003
M-O	0	0	0,005	0	0,006	0,011	0,006
M-P	0	0	0,002	0	0,002	0,004	0,002
M-M	0	0	0	0	0	0,001	0
LIN-ET	0	0	0,177	0,002	0,201	0,024	0,22
OLE-ET	0	0	0,28	0,003	0,318	0,039	0,35
PAL-ET	0	0	0,099	0,007	0,111	0,013	0,122
MIR-ET	0	0	0,019	0,003	0,021	0,003	0,023
C ₂ H ₆ O	0	0,95	0,103	0,856	0	0	0
C ₃ H ₈ O	0	0	0,056	0,129	0,046	0,396	0,006
NaOH	0	0,05	0,01	0	0,011	0,02	0,01

Pode-se observar das tabelas de 40 a 42 que o banco de dados funciona apropriadamente, mesmo com algumas restrições impostas e citadas anteriormente, com as três principais operações utilizadas foi possível comprovar a eficiência dos métodos testados para a realização das simulações de modo que as reações funcionam adequadamente, e as separações, tanto utilizando energia quando as propriedades das fases

Criação do Banco de Dados

funcionam também adequadamente, proporcionando respectivamente a formação de produtos e a separação destes nas operações subseqüentes.

Com todos os dados necessários para as simulações calculados e testados é possível iniciar o trabalho de simulação e análise.

Capítulo 4

4. Simulação

4.1. O Processo

O processo conceitual proposto e apresentado nesse trabalho pode ser dividido, basicamente, em três etapas: (1) a reação de transesterificação, a qual ocorre em dois reatores CSTR (*Continous Stirred Tank Reactor*), (2) a recuperação de etanol, que ocorre na primeira coluna de destilação ou vaso *flash* localizado à jusante dos reatores e, (3) purificação e reciclo, que ocorrem na coluna de destilação, separando os produtos de interesse e reciclando o óleo não reagido e o catalisador, e no decantador responsável por separar a fase rica em glicerol da fase rica em biodiesel.

Com o objetivo de não inserir água no processo é admitido que o óleo passou por pré-tratamento e não possui água em sua composição, ou a concentração de água é insignificante. Para que não haja a inserção de água no processo, não é utilizada a extração, muito comum em processos de produção de biodiesel. Outro detalhe importante é que os óleos utilizados são desacidificados, ou seja, não possuem ácidos graxos livres. A presença de água e ácidos graxos livres (*free fatty acids*) causa saponificação e por conseqüência a desativação prematura do catalisador e dificultam todas as separações subseqüentes à reação. Por isso, o efeito da presença tanto de ácidos graxos livres quanto de água não foi levado em consideração nesse trabalho.

A corrente de alimentação de todas as simulações foi fixada em 1000 kg/h e a corrente de etanol e catalisador variou, para se atingir a proporção final desejada na entrada do reator.

4.1.1. Reação de Transesterificação

A maioria dos processos químicos tem como uma das mais importantes etapas a reação química e a produção de biodiesel não é uma exceção. Neste caso a transesterificação, pode-se dizer, é uma etapa importante e de impacto no desempenho do processo. Para simular a reação de transesterificação no simulador comercial ASPEN Plus

v7.1® foram utilizados dois reatores CSTR com 3 m³ de volume em paralelo. Essa escolha foi feita com o objetivo de se ter a possibilidade de rearranjo, economia de espaço e, em caso de manutenção de um dos reatores, não haja a necessidade de parada da planta.

As reações foram configuradas de acordo com o mecanismo descrito na seção 2.6, utilizando como catalisador o hidróxido de sódio (NaOH) a uma concentração, fixada na entrada do reator de 0,9 % m/m. A proporção molar, fixada na entrada do reator, entre etanol e tri-, di-, monoacilgliceróis é de respectivamente 9:1, 6:1 e 3:1, baseado no número de grupos ligados ao glicerol. Essa proporção foi atingida, manipulando-se a entrada de etanol no sistema.

Devido ao uso de um mecanismo cinético real, alguns dos reagentes, como o etanol, colocado em excesso para atingir uma maior conversão, e os triacilgliceróis, os quais em grande porção, não reagem totalmente, dando origem aos di- e monoacilgliceróis, fazem parte da corrente de saída dos reatores. Essas características do processo fazem com que as operações unitárias subseqüentes à reação tornem-se mais importantes para que se atinja um biodiesel no teor de pureza desejado e um processo sustentável, sem o desperdício de matérias-primas.

4.1.2. Recuperação do Etanol

A reação de transesterificação ocorre na presença de um excesso de álcool, então, mesmo que todo o conteúdo de triacilgliceróis fosse convertido em etil ésteres a recuperação de álcool ainda seria necessária. No processo aqui apresentado, o óleo vegetal não reage completamente, tornando ainda mais importante as etapas de recuperação e purificação.

Foram testados dois métodos de recuperação do etanol, a saber, o método tradicional, onde é empregada uma coluna de destilação e um outro método, utilizando um vaso *flash*. A utilização de um vaso *flash* nessa etapa do processo de produção do biodiesel veio da observação da diferença entre as volatilidades do etanol e dos etil ésteres (biodiesel) e também da diferença de custos de instalação e manutenção entre uma coluna de destilação e um vaso *flash*.

Como consequência da instalação de um vaso *flash* no lugar da primeira coluna de destilação, pode-se observar uma pequena contaminação da corrente de topo do *flash* com glicerol. No entanto, essa contaminação não tem grande influência sobre o resultado final da simulação. A corrente de fundo também é contaminada com um pouco de etanol, o que, em alguns casos, como etil ésteres com viscosidades mais elevadas pode ser positivo, uma vez que a viscosidade do produto final é reduzida.

4.1.3. Purificação e Reciclo

Duas operações unitárias foram utilizadas para purificar o biodiesel e reciclar os compostos não-reagidos, a destilação e a decantação. A primeira operação é responsável por separar a matéria-prima não-reagida e os compostos parcialmente reagidos (di- e monoacilgliceróis) da mistura de biodiesel, etanol e glicerol. A segunda operação recebe a mistura de biodiesel, etanol e glicerol e a separa em duas fases, uma rica em biodiesel e outra rica em glicerol.

A maioria dos trabalhos relacionados à simulação do processo de produção de biodiesel, como visto em SANTANA et al. (2010), não leva em consideração o mecanismo de reação, utilizando reatores de conversão ou estequiométricos, no quais se fixa certa conversão ou somente as reações e tem-se a conversão baseada na estequiometria da reação. Também, como consequência desta abordagem simplificadora, não leva em conta a produção de sub-produtos de reação ou reações paralelas, pois configura somente a reação global de transesterificação, muitas vezes inserindo água e ácidos graxos livres no processo, sem configurá-lo para uma reação de saponificação. No entanto, isso não corresponde à realidade e a formação de subprodutos é um fator que deve ser levado em conta, tornando essa terceira e última etapa do processo, de suma importância.

Os fatos apontados no parágrafo anterior, fazem com que se tenham algumas mudanças em relação ao conceito inicial de simulação. A primeira mudança conceitual é a retirada da operação de extração do processo, pois essa introduziria água na planta. A coluna de destilação, que seria utilizada somente para a purificação do etanol e seu consequente reciclo, é deslocada para a função de purificação da mistura de biodiesel, glicerol e etanol e o reciclo dos componentes não-reagidos. Esse reciclo não é completo e foi

fixado como 70 % em massa da corrente de fundo da coluna de destilação e os outros 30 % para o tratamento do catalisador.

A segunda mudança conceitual foi a utilização do decantador, geralmente não utilizado por dizer-se que esse não propicia separação suficiente para uma pureza de biodiesel adequada às normas, o que foi observado não acontecer em trabalhos envolvendo o equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel/(m)etanol/glicerol.

A partir do *layout* inicial proposto nas seções anteriores foram propostas 5 simulações, duas tendo como alimentação óleo de soja, duas tendo como alimentação o óleo de mamona e uma utilizando o óleo de pinhão manso como matéria prima.

4.2. Simulações - Biodiesel de Soja

O processo de produção do biodiesel derivado do óleo de soja foi simulado nesse trabalho utilizando-se dois diferentes *layouts*. O primeiro (*Layout 1*) utilizando uma coluna de destilação para a recuperação do etanol e o segundo (*Layout 2*) utilizando um vaso *flash*. Essa proposta de substituição foi feita para se verificar a eficiência de separação de ambos os equipamentos com as condições operacionais propostas. A partir das conclusões obtidas a partir dessa primeira matéria-prima, foram desenvolvidas as simulações para os óleos de mamona e pinhão manso como matérias-primas.

A entrada de óleo no sistema foi fixada em 1000 kg/h, variando-se a entrada de etanol e catalisador para se manter a proporção requerida na entrada do reator. Os valores obtidos para essas entradas estão dispostos na Tabela 43.

Tabela 43 - Correntes de Entrada (kg/h)

	<i>Layout 1</i>	<i>Layout 2</i>
Óleo	1000,000	1000,000
Etanol	142,192	159,477
Catalisador (NaOH)	4,545	4,438

• *Layout 1 (LS1)*

No *layout* de simulação 1 (LS1) para a produção do biodiesel a partir do óleo de soja são utilizadas duas correntes de alimentação do sistema, primeiramente a corrente ETHANOL1 que é constituída de etanol e catalisador (NaOH), a qual é misturada com o reciclo proveniente da coluna de destilação (COL1), REC1-50, composta principalmente de

etanol à 50 °C, a união das duas correntes forma a corrente ETHANOL. A corrente ETHANOL é misturada com o óleo desacidificado (OIL-SOY), puro, a uma vazão de 1000 kg/h, formando a corrente MIX-REA1, que recebe o reciclo do fundo da coluna de destilação (COL2) com os compostos não-reagidos ou parcialmente reagidos e o catalisador reciclado, dando origem à corrente MIX-REA2, que passa pelo trocador de calor, HEATER1, deixando a mistura à temperatura de 50 °C (MIX-REA3) para a entrada nos reatores.

A corrente MIX-REA3 é dividida igualmente em duas outras correntes, REA-ENT1 e REA-ENT2 para sua entrada nos reatores, REACTOR1 e REACTOR2, onde o etanol e os acilgliceróis reagem na presença do catalisador. As correntes de saída dos reatores, REA-EX1 e REA-EX2 são misturadas e direcionadas à primeira coluna de destilação (COL1) pela corrente MIX-PROD. Pelo topo da coluna de destilação (REC1-160), o etanol não-reagido é direcionado para o trocador de calor (COOLER2) de onde sai a 50 °C e então é reciclado para o início do processo, onde será misturado com a corrente ETHANOL1 para dar origem à corrente ETHANOL. Pelo fundo da coluna (COL2-ENT), o biodiesel (etil ésteres), glicerol, acilgliceróis não reagidos ou parcialmente reagidos e uma pequena porção de etanol são direcionados para a separação na segunda coluna de destilação (COL2). Nessa segunda coluna de destilação, ocorre a separação entre os acilgliceróis não reagidos ou parcialmente reagidos e catalisador (fundo, REC-BOT) e os etil ésteres e o glicerol (topo, COL2-TOP). A corrente REC-BOT é dividida em duas outras correntes, CAT-TREAT, 30 % em massa da corrente REC-BOT, a qual é destinada ao tratamento do catalisador e a corrente REC-70 destinada ao trocador de calor (COOLER1) e saindo a 50 °C (REC-70-1), corrente essa que é misturada com a corrente MIX-REA1, dando origem à corrente MIX-REA2.

Do topo da segunda coluna de destilação (COL2), sai a mistura de biodiesel (etil ésteres) e glicerol (COL2-TOP), direcionada para o decantador (DECANTER), onde há a separação entre a fase rica em Biodiesel (BD-99) e a fase rica em glicerol (GLY-94).

O *Layout 1* para a simulação do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de soja é apresentado na Figura 18, partindo desse primeiro *layout*, foram obtidos os dados como conversão do reator, recuperação do biodiesel pela coluna de destilação, recuperação de etanol pela coluna de destilação e a pureza final do biodiesel obtido, apresentados na Tabela 44.

Foram obtidas também as composições das correntes da simulação, em massa (kg/h) e em fração mássica. A partir da Figura 18, pode-se relacionar as correntes obtidas com o *layout* de simulação e com isso compará-lo com os demais *layouts* das demais matérias primas e com o *Layout 2* (Figura 19).

Tabela 44 - Resultados dos Equipamentos do *Layout 1* - Soja

<i>Layout 1</i>	
Reatores	
Tipo de Reator	CSTR
Temperatura (°C)	50
Pressão (bar)	1
Razão Álcool : Acilglicerol	9:1;6:1;3:1
Tempo de residência (h)	3,40
Conversão (%)	71,89
Coluna 1	
Razão de refluxo (massa)	0,95
Número de Estágios Ideais	12
Pressão Condensador/Refrervedor (bar)	1
Recuperação de Etanol(%)	100
Porcentagem de Etanol no Topo (%)	98,98
Vazão Mássica de Destilado (kg/h)	251
Coluna 2	
Razão de Refluxo (massa)	1,2
Número de Estágios Ideais	8
Pressão Condensador/Refrervedor (bar)	1
Recuperação de Biodiesel (%)	95,80
Recuperação de Glicerol (%)	99,99
Porcentagem de Biodiesel no Topo (%)	91,12
Porcentagem de Glicerol no Topo (%)	8,87
Vazão Mássica de Destilado (kg/h)	1025
Decantador	
Temperatura (°C)	30
Pressão (bar)	1
Pureza do Biodiesel (%)	99,81
Pureza do Glicerol (%)	93,79
Vazão Mássica Fase Biodiesel	929,95
Vazão Mássica Fase Glicerol	95,05

- ***Layout 2 (LS2)***

No *layout* de simulação 2 para a produção do biodiesel a partir do óleo de soja, é introduzido um vaso *flash* (FLASH1) para a recuperação do etanol não-reagido. A alimentação do sistema é constituída de duas correntes, a primeira corrente ETHANOL1,

constituída de etanol e catalisador (NaOH), é misturada com o reciclo proveniente do vaso *flash* (FLASH1), REC1-160, que passando pelo trocador de calor se torna a corrente REC1-50, composta de etanol e resíduos de glicerol à 50 °C. A união das duas correntes forma a corrente ETHANOL. Misturada com a segunda corrente de alimentação, OIL-SOY, de óleo desacidificado, a uma vazão de 1000 kg/h, a corrente ETHANOL, forma a corrente MIX-REA1, que recebe o reciclo do fundo da coluna de destilação (COL2) com os compostos não-reagidos ou parcialmente reagidos e o catalisador reciclado, dando origem à corrente MIX-REA2, que passa pelo trocador de calor, HEATER1, que deixa a mistura à temperatura de 50 °C (MIX-REA3) para a entrada nos reatores.

Dividida igualmente em duas correntes, a corrente MIX-REA3 dá origem as correntes REA-ENT1 e REA-ENT2 para sua entrada nos reatores, REACTOR1 e REACTOR2 onde o álcool e os acilgliceróis reagem na presença do catalisador. As saídas dos reatores, correntes REA-EX1 e REA-EX2, são misturadas e direcionadas ao vaso *flash* (FLASH1) pela corrente MIX-PROD, pelo topo do vaso *flash* (REC1-160) o etanol não-reagido é direcionado para o trocador de calor (COOLER2) de onde sai a 50 °C e então é reciclado para o início do processo, onde é misturado com a corrente ETHANOL1 formando a corrente ETHANOL. Pelo fundo do vaso *flash* (COL2-ENT), o biodiesel (etil ésteres), glicerol, acilgliceróis não reagidos ou parcialmente reagidos e uma pequena porção de etanol são direcionados para a separação na coluna de destilação (COL2). Nessa coluna de destilação é feita a separação dos acilgliceróis não reagidos ou parcialmente reagidos mais o catalisador (fundo, REC-BOT) e dos etil ésteres mais o glicerol (topo, COL2-TOP). A corrente REC-BOT é dividida em duas outras correntes, a corrente REC-70, direcionada ao trocador de calor (COOLER1) dando origem à corrente REC-70-1, que volta ao início do processo a 50 °C e é misturada com a corrente MIX-REA1, dando origem à corrente MIX-REA2, e a corrente CAT-TREAT, 30 % em massa da corrente REC-BOT, que é destinada ao tratamento do catalisador.

Do topo da coluna de destilação (COL2), sai a mistura de biodiesel (etil ésteres) e glicerol (COL2-TOP), que alimenta o decantador (DECANTER), onde há a separação da fase rica em Biodiesel (BD-99) da fase rica em glicerol (GLY-85,6).

O *Layout 2* para a simulação do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de soja é apresentado na Figura 19, partindo desse segundo *layout*, foram obtidos os dados

como conversão do reator, recuperação do biodiesel pela coluna de destilação, recuperação de etanol pelo vaso *flash* e a pureza final do biodiesel obtido, apresentados na Tabela 45.

Tabela 45 - Resultados dos Equipamentos do *Layout 2* - Soja

<i>Layout 2</i>	
Reatores	
Tipo de Reator	CSTR
Temperatura (°C)	50
Pressão (bar)	1
Razão Álcool : Acilglicerol	9:1;6:1;3:1
Tempo de residência (h)	3,44
Conversão (%)	72,19
Vaso <i>Flash</i>	
Temperatura (°C)	160
Pressão (bar)	1
Vazão de Topo (kg/h)	232,14
Vazão de Fundo (kg/h)	1429,72
Recuperação de Etanol (%)	99,07
Pureza do Etanol (%)	99,16
Coluna 2	
Razão de Refluxo (massa)	1,45
Número de Estágios Ideais	8
Pressão Condensador/Refrervedor (bar)	1
Recuperação de Biodiesel (%)	97,95
Recuperação de Glicerol (%)	99,997
Porcentagem de Biodiesel no Topo (%)	89,70
Porcentagem de Glicerol no Topo (%)	8,67
Vazão Mássica de Destilado (kg/h)	1050
Decantador	
Temperatura (°C)	30
Pressão (bar)	1
Pureza do Biodiesel (%)	98,92
Pureza do Glicerol (%)	85,61
Vazão Mássica Fase Biodiesel	945,437
Vazão Mássica Fase Glicerol	104,563

O Apêndice 1 mostra os resultados das correntes obtidas a partir das simulações propostas.

Pode-se observar das Tabelas 44 e 45, que, com a inserção do vaso *flash* no sistema o tempo de residência e a conversão aumentam sensivelmente tal como a produção final de biodiesel e glicerol, respectivamente 15,486 kg/h e 9,514 kg/h.

Como citado anteriormente, a coluna de destilação proporciona a melhor separação entre a corrente de produtos e a corrente de reciclo, quando comparada à separação proporcionada pelo vaso *flash*. Essa separação também ocorre a temperatura mais elevada na coluna de destilação, recorrendo em um maior consumo de energia.

Para que a separação na coluna de destilação fosse efetuada com eficiência foi necessário o aumento na razão de refluxo quando utiliza-se o vaso *flash* (LS2), fato devido à maior quantidade de etanol direcionada à coluna de destilação responsável pela separação de reagidos e não-reagidos. No caso do *Layout 2* (LS2) o produto final obtido tem menor pureza tanto para o glicerol quanto para o biodiesel, comparando-se com LS1, tem-se que a pureza final do biodiesel é de 99,81 % para LS1 e 98,92 para LS2 e a pureza final do glicerol é de 93,79 % para LS1 e 85,61 % para LS2.

Apesar da diferença nos métodos de separação e reciclo das correntes, nota-se que as correntes finais de produto em ambos os casos respeitam a pureza exigida por normas nacionais e internacionais, de 96,5 %.

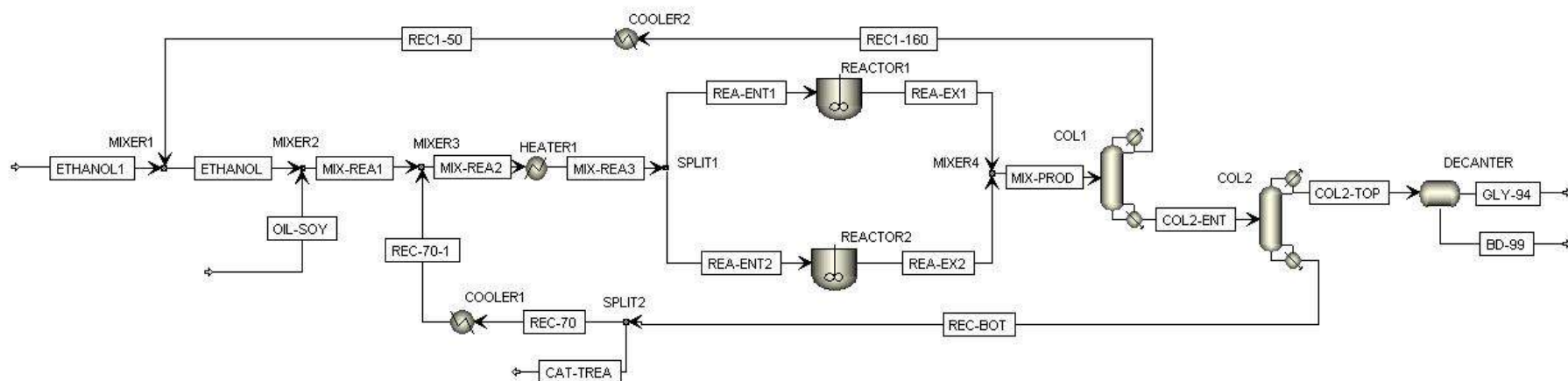


Figura 18 - Layout 1 - Soja

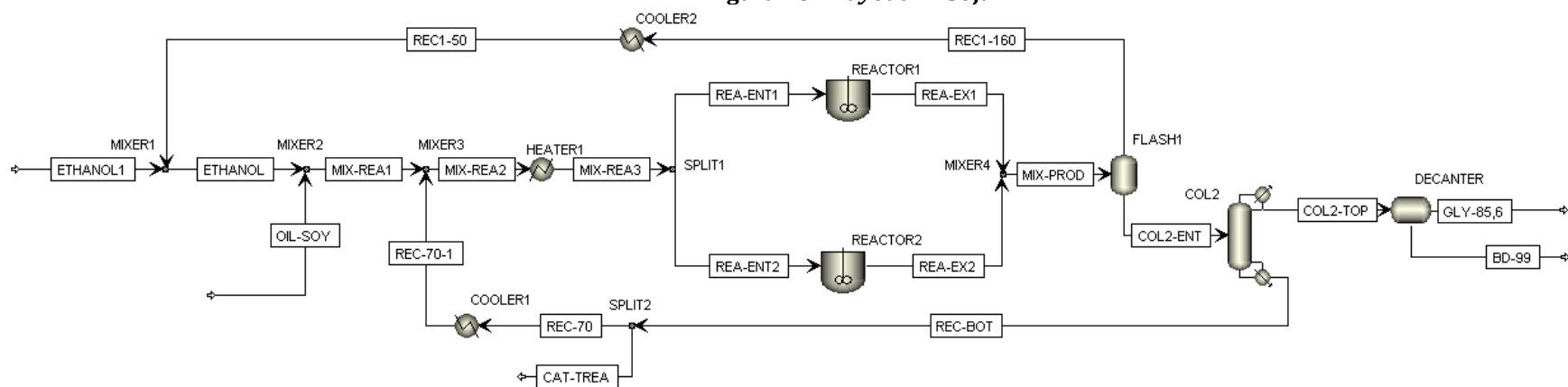


Figura 19 - Layout 2 - Soja

4.3. Simulações – Biodiesel de Mamona

A modificação proposta no *Layout 2* do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de soja teve o efeito esperado e a partir da substituição da coluna de destilação por um vaso *flash* para a recuperação do etanol não-reagido foram desenvolvidas duas simulações para a produção de biodiesel a partir do óleo de mamona. No *Layout 1* foi introduzida uma retirada lateral de produto na coluna de destilação. De fato, o óleo de mamona foi o único dos três óleos que possibilitou essa separação, sendo esse o principal motivador do estudo desse *layout*.

O *Layout 2* de simulação foi construído para possibilitar a comparação dos três óleos em si, utilizando os três dentro dessa mesma configuração de processo.

A alimentação proposta para as duas simulações foi de 1000 kg/h, sendo a alimentação de etanol e catalisador no sistema foi baseada na entrada de acilgliceróis no reator e fixadas na proporção desejada. Dentro deste procedimento, a Tabela 46 mostra os valores das correntes de entrada.

Tabela 46 – Correntes de Entrada (kg/h)

	<i>Layout 1</i>	<i>Layout 2</i>
Óleo	1000,000	1000,000
Etanol	123,888	115,693
Catalisador (NaOH)	6,320	6,284

- ***Layout 1 (LM1)***

A principal mudança inserida no *layout* de simulação 1 para a produção do biodiesel a partir do óleo de mamona é a retirada lateral de biodiesel (etil ésteres) na coluna de destilação. Seguindo o *layout* de simulação 2 para a produção de biodiesel a partir do óleo de soja, continuou-se usando o vaso *flash* para a recuperação do etanol não reagido. As correntes ETHANOL1 e OIL-CAS constituem a alimentação do sistema, a primeira composta de etanol e o catalisador e a segunda de óleo desacidificado. A corrente ETHANOL1 é misturada com o reciclo proveniente do primeiro vaso *flash* (FLASH1), que chega ao trocador de calor COOLER2 a 200 °C (REC1-200) e sai a 30 °C (REC1-30) e com o reciclo proveniente do segundo vaso *flash* (FLASH2), localizado à jusante da coluna de destilação (COL1) através da corrente REC2-200 a 200 °C, que ao passar pelo trocador de calor

COOLER3 tem sua temperatura reduzida a 50 °C. Ambas as correntes de reciclo são compostas por etanol e resíduos de glicerol sendo que a união das três correntes (ETHANOL1, REC1-30 e REC2-50) forma a corrente ETHANOL. A corrente ETHANOL é misturada com o óleo desacidificado, corrente OIL-CAS, a uma vazão de 1000 kg/h, formando a corrente MIX-REA1, que recebe o reciclo do fundo da coluna de destilação (COL1) com os compostos não-reagidos ou parcialmente reagidos e o catalisador reciclado, dando origem à corrente MIX-REA2, a qual passa pelo trocador de calor, HEATER1, deixando a mistura à temperatura de 50 °C (MIX-REA3) para a entrada nos reatores.

Para chegar aos reatores, REACTOR1 e REACTOR2, onde o etanol e os acilgliceróis reagem na presença do catalisador, a corrente MIX-REA3 é dividida igualmente em duas outras correntes, REA-ENT1 e REA-ENT2. As saídas de ambos os reatores, REA-EX1 e REA-EX2, dão origem à corrente MIX-PROD, direcionada ao vaso *flash* (FLASH1), pelo topo do vaso *flash* (FLASH1), o etanol não-reagido (REC1-200) é direcionado para o trocador de calor (COOLER2) de onde sai a 30 °C e então é reciclado para o início do processo, onde é misturado com a corrente ETHANOL1 para dar origem à corrente ETHANOL. Pelo fundo do vaso *flash*, COL-ENT, o biodiesel (etil ésteres), glicerol, acilgliceróis não reagidos ou parcialmente reagidos e uma pequena porção de etanol são direcionados para a separação na coluna de destilação (COL1). Na coluna de destilação ocorre a separação entre os acilgliceróis não reagidos ou parcialmente reagidos e catalisador (fundo, REC-BOT) e os etil ésteres e o glicerol (topo, COL-TOP). A corrente REC-BOT é dividida em duas outras correntes, CAT-TREAT, 30 % em massa da corrente REC-BOT, que é destinada ao tratamento do catalisador e a corrente REC-70, que passa pelo trocador de calor (COOLER1) e sai a 50 °C (REC-70-1), corrente essa que é misturada com a corrente MIX-REA1, dando origem à corrente MIX-REA2. Do topo da coluna de destilação (COL1), sai a mistura de biodiesel (etil ésteres), etanol e glicerol (COL-TOP), já enriquecida com glicerol, direcionada para o segundo vaso *flash* (FLASH2), onde há a separação do etanol (REC2-200), que passa pelo trocador de calor COOLER3 e volta para o início do processo pela corrente REC2-50, e do glicerol (GLY-94,8). A saída lateral da coluna, enriquecida em biodiesel, é direcionada ao decantador (DECANTER) onde há a separação da fase rica em biodiesel (BD-98,3) da fase rica em glicerol (GLY-94,4).

As condições de operação e resultados de operação são mostrados na Tabela 47.

Tabela 47 - Resultados dos Equipamentos do *Layout 1* - Mamona

<i>Layout 1</i>	
Reatores	
Tipo de Reator	CSTR
Temperatura (°C)	50
Pressão (bar)	1
Razão Álcool : Acilglicerol	9:1;6:1;3:1
Tempo de residência (h)	2,40
Conversão (%)	48,17
Vaso <i>Flash</i>	
Temperatura (°C)	200
Pressão (bar)	1
Vazão de Topo (kg/h)	551,14
Vazão de Fundo (kg/h)	1786,05
Recuperação de Etanol (%)	98,51
Pureza do Etanol (%)	98,74
Coluna 2	
Razão de Refluxo (massa)	30
Número de Estágios Ideais	12
Pressão Condensador/Refrervedor (bar)	1
Recuperação de Biodiesel (%)	86,29
Recuperação de Glicerol (%)	79,94
Porcentagem de Biodiesel Saída lateral (%)	97,17
Porcentagem de Glicerol no Topo (%)	79,87
Vazão Mássica Saída lateral (kg/h)	800
Vazão Mássica de Destilado (kg/h)	50
Decantador	
Temperatura (°C)	30
Pressão (bar)	1
Pureza do Biodiesel (%)	98,32
Pureza do Glicerol (%)	94,81

O *Layout 1* para a simulação do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de mamona é apresentado na Figura 20, partindo desse primeiro *layout*, foram obtidos os dados como conversão do reator, recuperação do biodiesel pela coluna de destilação, recuperação de etanol pelo vaso *flash* e a pureza final do biodiesel obtido, apresentados na Tabela 47.

- ***Layout 2 (LM2)***

O *layout* de simulação 2 para a produção do biodiesel a partir do óleo de mamona, com exceção de algumas alterações relacionadas às temperaturas de operação dos

equipamentos, é idêntico ao *Layout 2* para a produção do biodiesel a partir do óleo de soja. A alimentação do sistema é constituída de duas correntes. Primeiramente a corrente ETHANOL1 que é constituída de etanol e catalisador (NaOH), a qual é misturada com o reciclo proveniente do vaso *flash* (FLASH1), REC1-50, composta principalmente de etanol à 50 °C, sendo que a união das duas correntes forma a corrente ETHANOL. A corrente ETHANOL é misturada com o óleo desacidificado, a uma vazão de 1000 kg/h, formando a corrente MIX-REA1, que recebe o reciclo do fundo da coluna de destilação (COL2) com os compostos não-reagidos ou parcialmente reagidos e o catalisador reciclado, dando origem à corrente MIX-REA2, que passa pelo trocador de calor, HEATER1, que deixa a mistura à temperatura de 50 °C (MIX-REA3) para a entrada nos reatores.

A corrente MIX-REA3 é dividida igualmente em duas outras correntes, REA-ENT1 e REA-ENT2 para sua entrada nos reatores, REACTOR1 e REACTOR2 onde o álcool e os acilgliceróis reagem na presença do catalisador. As correntes de saída dos reatores, REA-EX1 e REA-EX2 são misturadas e direcionadas ao vaso *flash* (FLASH1) pela corrente MIX-PROD, pelo topo do vaso *flash* (REC1-200) o etanol não-reagido é direcionado para o trocador de calor (COOLER2) de onde sai a 50 °C e então é reciclado para o início do processo, onde será misturado com a corrente ETHANOL1 para dar origem à corrente ETHANOL, pelo fundo do vaso *flash* (COL2-ENT), o biodiesel (etil ésteres), glicerol, acilgliceróis não reagidos ou parcialmente reagidos e uma pequena porção de etanol são direcionados para a separação na coluna de destilação (COL2). Na coluna de destilação ocorre a separação entre os acilgliceróis não reagidos ou parcialmente reagidos e catalisador (fundo, REC-BOT) e os etil ésteres e o glicerol (topo, COL2-TOP). A corrente REC-BOT é dividida em duas outras correntes, CAT-TREAT, 30 % em massa da corrente REC-BOT, que é destinada ao tratamento do catalisador e a corrente REC-70, que passa pelo trocador de calor (COOLER1) e sai a 50 °C (REC-70-1), corrente essa que é misturada com a corrente MIX-REA1, dando origem à corrente MIX-REA2.

Do topo da segunda coluna de destilação (COL2), sai a mistura de biodiesel (etil ésteres) e glicerol (COL2-TOP), direcionada para o decantador (DECANTER), onde há a separação da fase rica em Biodiesel (BD-98) da fase rica em glicerol (GLY-97,5).

O *Layout 2* para a simulação do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de mamona é apresentado na Figura 21, partindo desse segundo *layout*, foram obtidos os dados como conversão do reator, recuperação do biodiesel pela coluna de destilação, recuperação de etanol pelo vaso *flash* e a pureza final do biodiesel obtido, apresentados na Tabela 48.

Tabela 48 – Resultados dos Equipamentos do *Layout 2* - Mamona

<i>Layout 2</i>	
Reatores	
Tipo de Reator	CSTR
Temperatura (°C)	50
Pressão (bar)	1
Razão Álcool : Acilglicerol	9:1;6:1;3:1
Tempo de residência (h)	2,37
Conversão (%)	47,82
Vaso <i>Flash</i>	
Temperatura (°C)	200
Pressão (bar)	1
Vazão de Topo (kg/h)	556,80
Vazão de Fundo (kg/h)	1807,40
Recuperação de Etanol (%)	98,51
Pureza do Etanol (%)	98,78
Coluna 2	
Razão de Refluxo (massa)	3
Número de Estágios Ideais	8
Pressão Condensador/Refrervedor (bar)	1
Recuperação de Biodiesel (%)	85,52
Recuperação de Glicerol (%)	99,99
Porcentagem de Biodiesel no Topo (%)	92,55
Porcentagem de Glicerol no Topo (%)	5,91
Vazão Mássica de Destilado (kg/h)	840
Decantador	
Temperatura (°C)	30
Pressão (bar)	1
Pureza do Biodiesel (%)	97,99
Pureza do Glicerol (%)	97,50

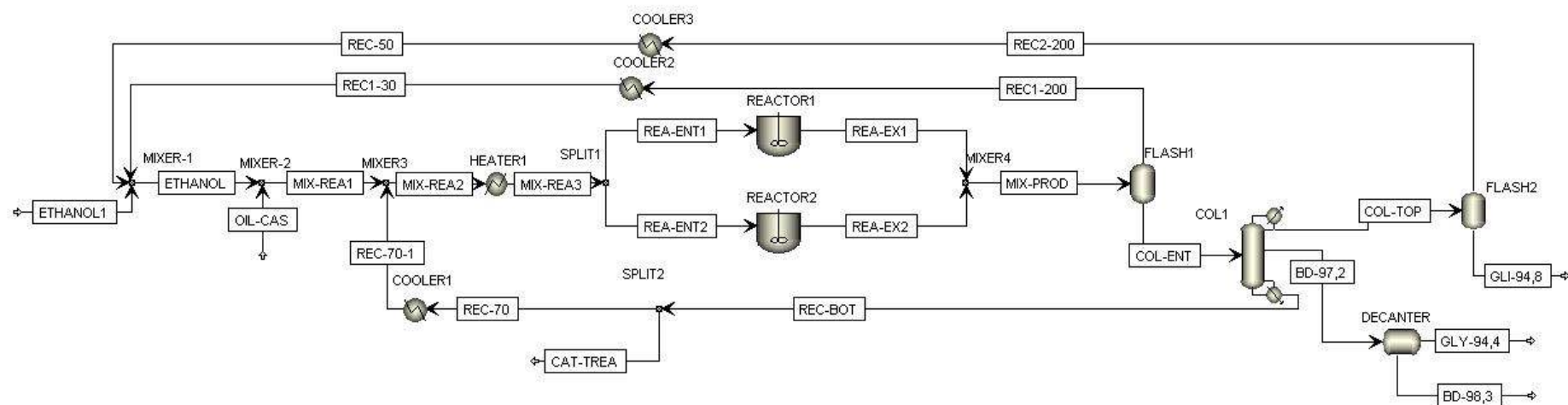


Figura 20 - Layout 1 - Mamona

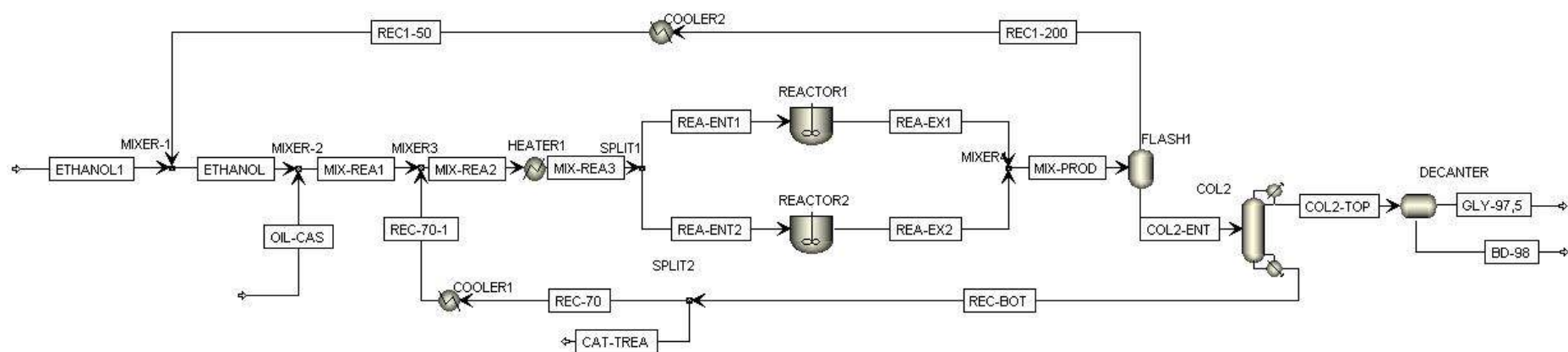


Figura 21 - Layout 2 - Mamona

Os resultados obtidos para ambos os *layouts*, tendo como matéria-prima o óleo de mamona, são dispostos no Apêndice 2. A partir do apêndice, pode-se observar que as principais restrições no uso da mamona como matéria prima principal para a produção de biodiesel a partir de fontes vegetais foram comprovadas através dos dados obtidos nas correntes dos equipamentos de separação, principalmente na coluna de destilação e no vaso *flash*. Para se obter uma melhor separação entre etanol e os outros componentes que saem do reator (mono-, di- e triacilgliceróis, ésteres e catalisador, a temperatura utilizada no vaso *flash* é maior do que aquela utilizada nas simulações utilizando como matéria-prima o óleo de soja, 200 °C contra 160 °C para a simulação com óleo de soja.

A pureza final do biodiesel também é afetada pela alimentação com diferentes óleos, sendo sensivelmente reduzida na simulação utilizando o óleo de mamona.

No reator, tem-se uma baixa conversão em relação aos dados cinéticos apresentados. Os dados cinéticos apresentados na seção 3.4.2 (DA SILVA et al. 2008) foram obtidos em reator tipo batelada, atingindo conversões de 98 %, o que no caso do processo contínuo apresentado nesse trabalho não foi observado. Esse fato foi devido ao reciclo de mono- e diacilgliceróis, deslocando assim o equilíbrio na direção contrária dos produtos desejados.

A razão de refluxo utilizada no LM2, 3 em massa, também foi maior em relação às simulações com soja, LS1 e LS2, respectivamente 1,2 e 1,45 em massa, acarretando possivelmente em um maior consumo de energia.

Apesar de se usar no LM1 para a mamona uma retirada lateral de produto, ainda é necessário o uso do decantador. O uso do decantador poderia ser, talvez, eliminado com um ajuste fino e um projeto mais detalhado da coluna utilizada.

4.4. Simulação – Biodiesel de Pinhão Manso (LP1)

O *layout* de simulação para a produção do biodiesel a partir do óleo de pinhão manso é baseado no *Layout 2* para a produção de biodiesel a partir do óleo de soja e no *Layout 2* para a produção de biodiesel a partir do óleo de mamona. Assim torna-se possível uma comparação entre os três óleos, de pinhão manso, de soja e de mamona, dentro de um mesmo *layout* de simulação. A alimentação de etanol e catalisador foi ajustada para manter a proporção de entrada no reator e os resultados são os mostrados na Tabela 49:

Tabela 49 – Correntes de Entrada (kg/h)

	<i>Layout 1</i>
Óleo	1000,000
Etanol	147,138
Catalisador (NaOH)	5,464

Duas correntes constituem a alimentação do sistema, corrente ETHANOL1 que é constituída de etanol e catalisador (NaOH) é misturada com o reciclo proveniente do vaso *flash* (FLASH1), REC1-45, composta principalmente de etanol à 45 °C. A união das duas correntes forma a corrente ETHANOL. A corrente ETHANOL é misturada com o óleo desacidificado, outra corrente de entrada, a uma vazão de 1000 kg/h, formando a corrente MIX-REA1, que recebe o reciclo do fundo da coluna de destilação (COL2) com os compostos não-reagidos ou parcialmente reagidos e o catalisador reciclado, formando a corrente MIX-REA2, que passa pelo trocador de calor, HEATER1, que deixa a mistura à temperatura de 45 °C (MIX-REA3) para a entrada nos reatores.

A corrente MIX-REA3 é dividida igualmente em duas outras correntes, REA-ENT1 e REA-ENT2 para sua entrada nos reatores, respectivamente REACTOR1 e REACTOR2 onde o etanol e os acilgliceróis reagem na presença do catalisador. As correntes de saída dos reatores, REA-EX1 e REA-EX2 são misturadas e direcionadas ao vaso *flash* (FLASH1) pela corrente MIX-PROD. Pelo topo do vaso *flash* (REC1-180) o etanol não-reagido é direcionado para o trocador de calor (COOLER2) de onde sai a 45 °C e então é reciclado para o início do processo, onde será misturado com a corrente ETHANOL1 para dar origem à corrente ETHANOL. Do fundo do vaso *flash* (COL2-ENT), o biodiesel (etil ésteres), glicerol, acilgliceróis não reagidos ou parcialmente reagidos e uma pequena porção de etanol são direcionados para a separação na coluna de destilação (COL2). Na coluna de destilação ocorre a separação entre os acilgliceróis não reagidos ou parcialmente reagidos e catalisador (fundo, REC-BOT) e os etil ésteres e o glicerol (topo, COL2-TOP). A corrente REC-BOT é dividida em duas outras correntes, CAT-TREAT, 30 % em massa da corrente REC-BOT, que é destinada ao tratamento do catalisador e a corrente REC-70, que passa pelo trocador de calor (COOLER1) e sai a 45 °C (REC-70-1), corrente essa que é misturada com a corrente MIX-REA1, dando origem à corrente MIX-REA2.

Do topo da coluna de destilação (COL2), sai a mistura de biodiesel (etil ésteres) e glicerol (COL2-TOP), direcionada para o decantador (DECANTER), onde há a separação da fase rica em Biodiesel (BD-98,6) da fase rica em glicerol (GLY-78,3).

O *Layout 1* para a simulação do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de pinhão manso é apresentado na Figura 22. Levando-se em conta esse *layout*, foram obtidos os dados como conversão do reator, recuperação do biodiesel pela coluna de destilação, recuperação de etanol pelo vaso *flash* e a pureza final do biodiesel obtido, apresentados na Tabela 50.

Tabela 50 – Resultados dos Equipamentos do *Layout 1* – Pinhão Manso

<i>Layout 1</i>	
Reatores	
Tipo de Reator	CSTR
Temperatura (°C)	45
Pressão (bar)	1
Razão Álcool : Acilglicerol	9:1;6:1;3:1
Tempo de residência (h)	0,67
Conversão (%)	63,20
Vaso Flash	
Temperatura (°C)	180
Pressão (bar)	1
Vazão de Topo (kg/h)	510,2
Vazão de Fundo (kg/h)	1531,91
Recuperação de Etanol (%)	97,91
Pureza do Etanol (%)	97,62
Coluna 2	
Razão de Refluxo (massa)	3
Número de Estágios Ideais	8
Pressão Condensador/Refervedor (bar)	1
Recuperação de Biodiesel (%)	93,82
Recuperação de Glicerol (%)	100,00
Porcentagem de Biodiesel no Topo (%)	89,87
Porcentagem de Glicerol no Topo (%)	9,04
Vazão Mássica de Destilado (kg/h)	990
Decantador	
Temperatura (°C)	30
Pressão (bar)	1
Pureza do Biodiesel (%)	98,57
Pureza do Glicerol (%)	78,28

Pode-se observar que quanto ao consumo de insumos nas correntes de alimentação as cinco simulações ficam muito próximas, cerca de 150 kg/h de etanol e de 4,5 a 6 kg de

catalisador (NaOH), a produção de biodiesel varia entre as cinco simulações, em uma faixa de 790 a 990 kg/h e a produção do subproduto glicerol de 46 a 110 kg/h. O biodiesel está de acordo com as normas nacionais e internacionais dispostas no Capítulo 2, com a concentração de ésteres a mais do que 96,5 %. Os resultados obtidos para as correntes da simulação LP1 estão dispostos no Apêndice 3.

Os resultados obtidos para a produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso se aproximam aos obtidos para a soja, isso deve-se à maior semelhança entre os óleos de pinhão manso e soja em relação ao óleo de mamona, tanto considerando-se a composição como considerando-se as propriedades térmicas e físicas. Por essa semelhança entre os dois óleos supracitados, as temperaturas de operação de alguns dos equipamentos, como, por exemplo o vaso *flash* e a coluna de destilação (tanto a temperatura de topo como a de fundo) também são mais próximas.

Com a simulação de todos os *layouts* propostos executada é possível obter mais dados sobre os processos propostos e elaborar uma comparação efetiva dos *layouts* propostos. Com vistas à uma análise relacionada com sustentabilidade, foi proposta a análise energética de cada uma das plantas apresentadas nesse capítulo.

Para as três simulações (LS2, LM2 e LP1) tentou-se aproximar os parâmetros operacionais para que fosse possível uma melhor comparação sem desvios muito grandes entre as três matérias primas e os *layouts* testados, comparação essa que é feita no Capítulo 5 deste trabalho.

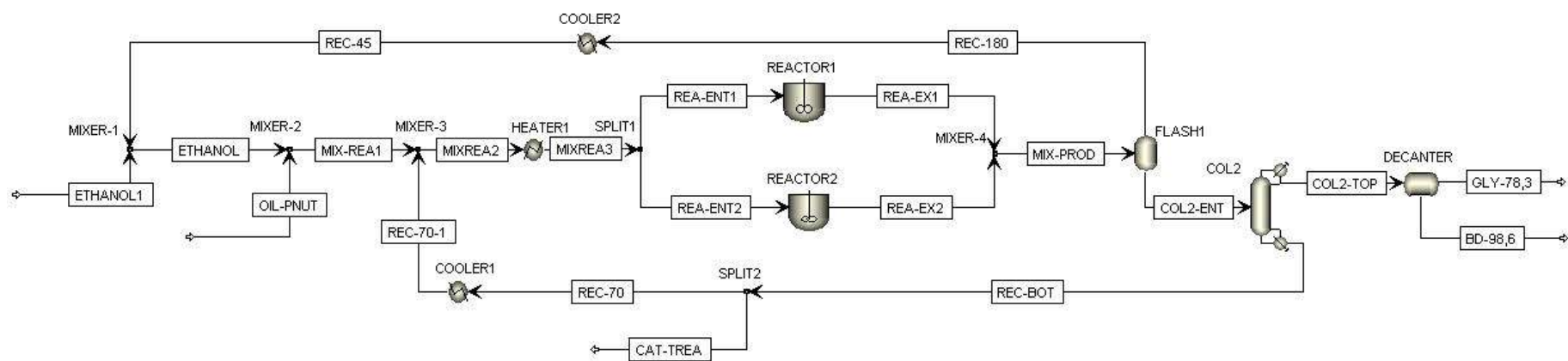


Figura 22 - Layout 1 - Pinhão Manso

Capítulo 5

5. Análise Energética

5.1. Análise Energética e Produtividade

A análise de um processo industrial envolve várias etapas, entre elas, as reações, os processos de separação e purificação, a análise econômica e de sustentabilidade. Até esse ponto do trabalho aqui apresentado, foi criado o banco de dados para a simulação através de métodos de contribuição de grupos, regressão e ajuste de dados e cálculos diretos. Foram desenvolvidos também 5 *layouts* de simulação, dois para o biodiesel derivado do óleo de soja, dois para o biodiesel derivado do óleo de mamona e um *layout* para o biodiesel derivado do óleo de pinhão manso.

A partir dessas cinco simulações, foi possível observar dados como o consumo de insumos, o montante produzido do produto de interesse, e o montante produzido de subprodutos. Todos esses dados são necessários para a análise de um processo industrial. No entanto, nos dias de hoje, com a preocupação crescente em relação à sustentabilidade dos processos industriais desenvolvidos, esses dados não são ainda suficientes, propõe-se então a análise energética e de produtividade das plantas simuladas no capítulo anterior.

5.1.1. Produtividade

Nesta seção serão apresentadas as produções em kg/h e as respectivas purezas das correntes finais em porcentagem mássica (m/m%) de biodiesel e glicerol para todos os 5 *layouts* propostos no Capítulo 4, tal como a análise desses dados.

Um detalhe importante e que precisa ser citado para não gerar confusão é de que o *Layout* 1 para a produção de biodiesel a partir do óleo de mamona produz duas correntes com alta concentração de glicerol, essas correntes foram somadas para efeito de cálculo nessa seção e a concentração dessa corrente resultante da soma, foi calculada através da média ponderada das concentrações. Os resultados podem ser observados na Figura 23, para a produção de Biodiesel e Glicerol e na Figura 24, que mostra as purezas de Biodiesel e Glicerol.

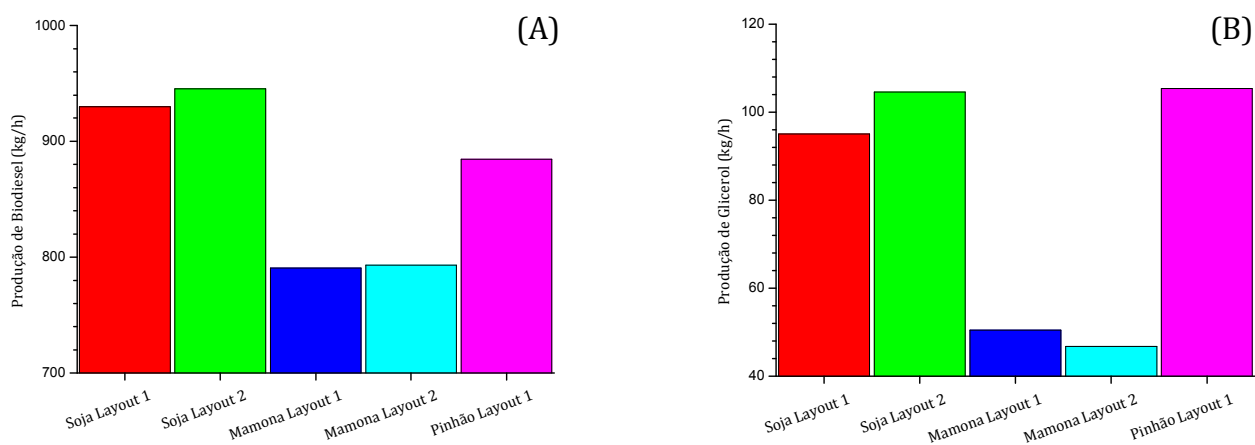


Figura 23 – Produção de Biodiesel e Glicerol (kg/h)

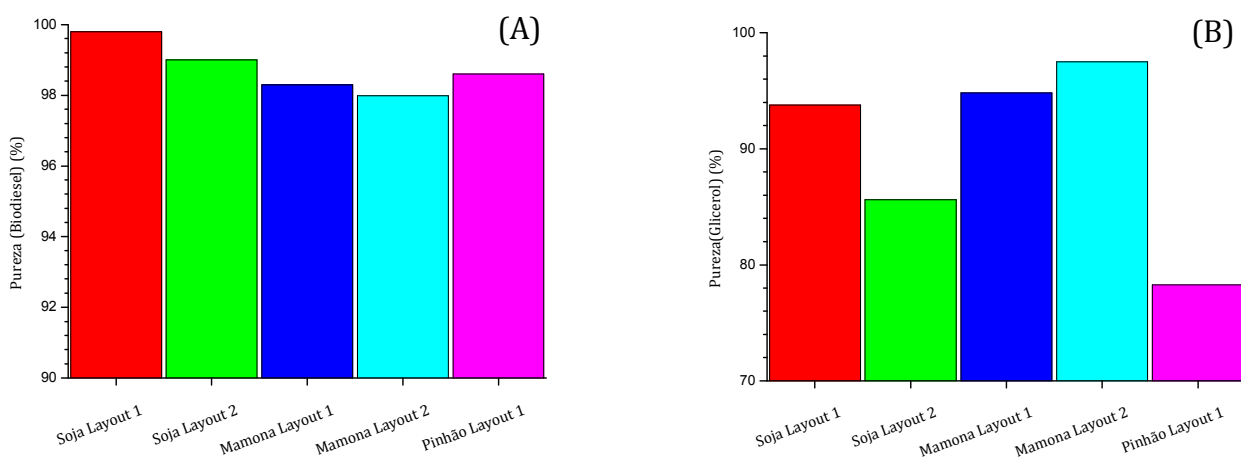


Figura 24 – Pureza de Biodiesel e Glicerol (m/m%)

Pode-se observar do gráficos dispostos acima que a produção de biodiesel quando a mamona é utilizada como matéria-prima, tanto a produção de biodiesel como a de glicerol é menor do que quando pinhão manso ou soja são utilizados. Isso se deve não somente à conversão menor do reator, que se aproxima de 48 %, enquanto soja e pinhão manso são de respectivamente 72 % e 63 %, mas também da dificuldade de separação dos etil ésteres e acilgliceróis, provavelmente pela presença do grupo hidroxil presente nos componentes do óleo de mamona.

A pureza do biodiesel produzido a partir dos 5 *layouts* de simulação fica em um patamar acima de 98 %, acima das especificações nacionais e internacionais, que é de 96,5 % (Capítulo 2). Essa situação é antagônica à pureza do glicerol produzido, enquanto os

layouts utilizando o óleo de soja produzem o biodiesel mais puro, chegando a 99,8 %, produzem um glicerol de menor pureza devido à contaminação com etil ésteres e acilgliceróis. Enquanto isso, o óleo de mamona, que produz um biodiesel menos puro, tem o maior índice de pureza de glicerol, porém, uma produção menor.

A simulação que utiliza o pinhão manso como matéria prima para a produção de biodiesel tem resultados intermediários entre soja e mamona, tanto para a produção de biodiesel e glicerol e a pureza de ambos.

5.1.2. Análise de Gasto Energético – Comparação Geral

Nesta seção é proposta uma comparação energética dos 5 layouts utilizados para a simulação como um todo, com o consumo total de energia de layout e a porcentagem de participação de cada operação.

A partir das Figuras 25 e 25.1 pode-se observar os maiores consumidores de energia do processo relacionados com o aquecimento.

- *Aquecimento*

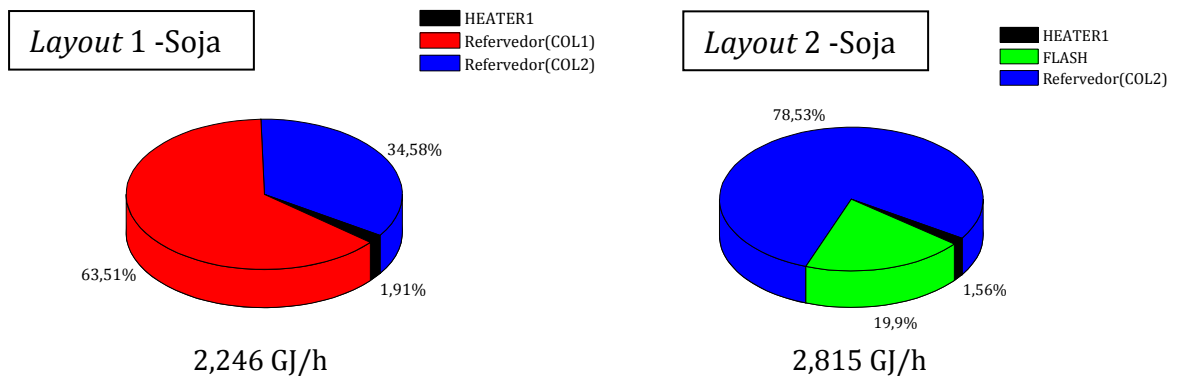


Figura 25 - Gasto Energético - Aquecimento e Separação

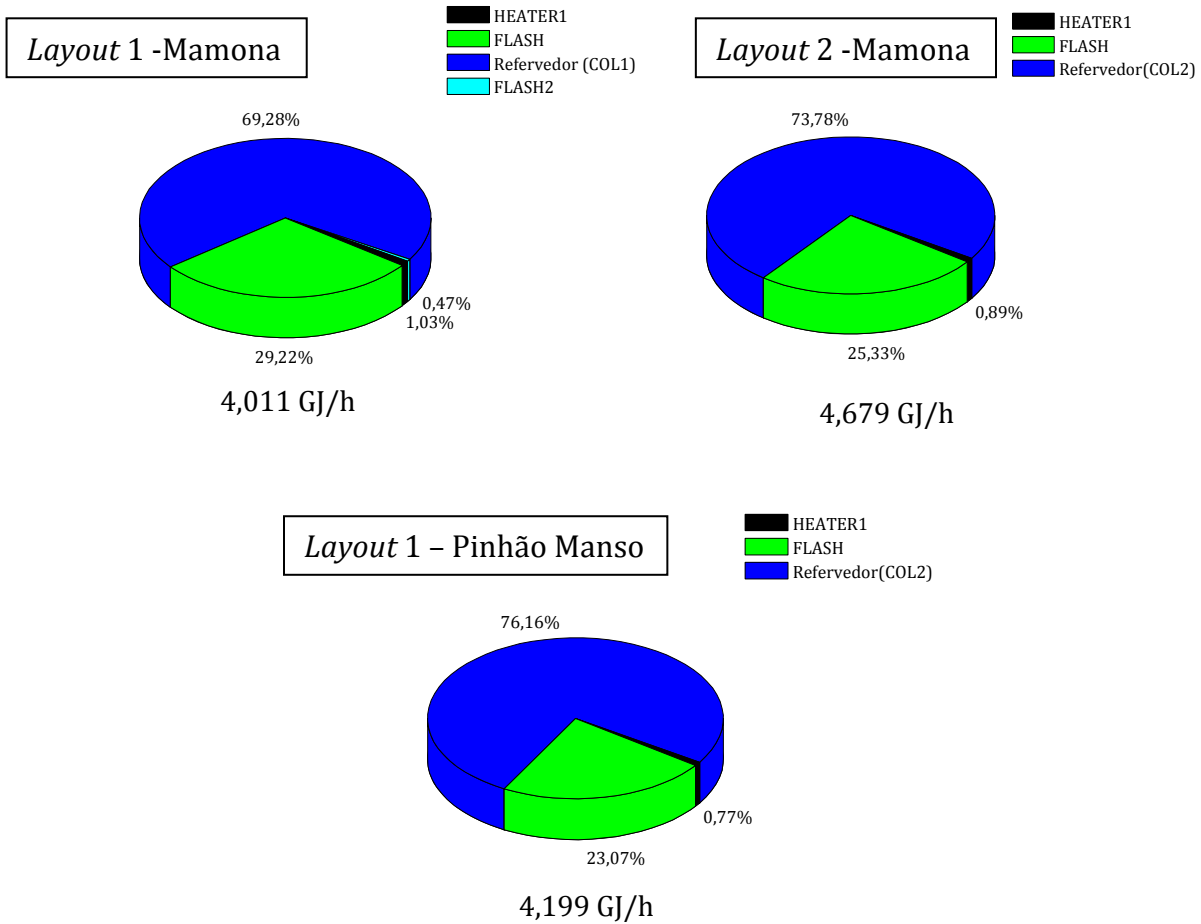


Figura 25.1 - Gasto Energético - Aquecimento e Separação

As principais unidades que necessitam de aquecimento no processo são as unidades de separação como a de recuperação do etanol, coluna de destilação ou vaso *flash* e a de recuperação de biodiesel e glicerol, outra coluna de destilação. Pode-se observar do gráfico obtido para o *layout* LS1, que a energia que seria despendida na segunda separação, a de recuperação de biodiesel e glicerol é despendida na recuperação do etanol.

Pode-se perceber de todos os gráficos apresentados que os principais consumidores de energia do processo são os *refervedores* e em segundo lugar os vasos *flash*. Os aquecedores à montante dos reatores têm pouca participação (0,77-1,91 %), isso deve-se ao fato de não haver mudança de fase nesse equipamento.

• *Resfriamento*

Como pode-se observar nas Figuras 26 e 26.1, há mais etapas responsáveis por resfriar o processo do que aquecê-lo. Isso deve-se à liberação de energia na reação de transesterificação (exotérmica) e também ao fato de que grande energia é aplicada nas separações requeridas para atingir-se a pureza estabelecida pelas normas técnicas. Percebe-se da análise do gráfico obtido para o *layout* de simulação 1 para o biodiesel derivado de soja que quando usadas duas colunas de destilação para a recuperação de etanol, biodiesel e glicerol tem-se uma maior divisão percentual do consumo de utilidades para o resfriamento. No entanto, também percentualmente o decantador acaba por necessitar de maior resfriamento.

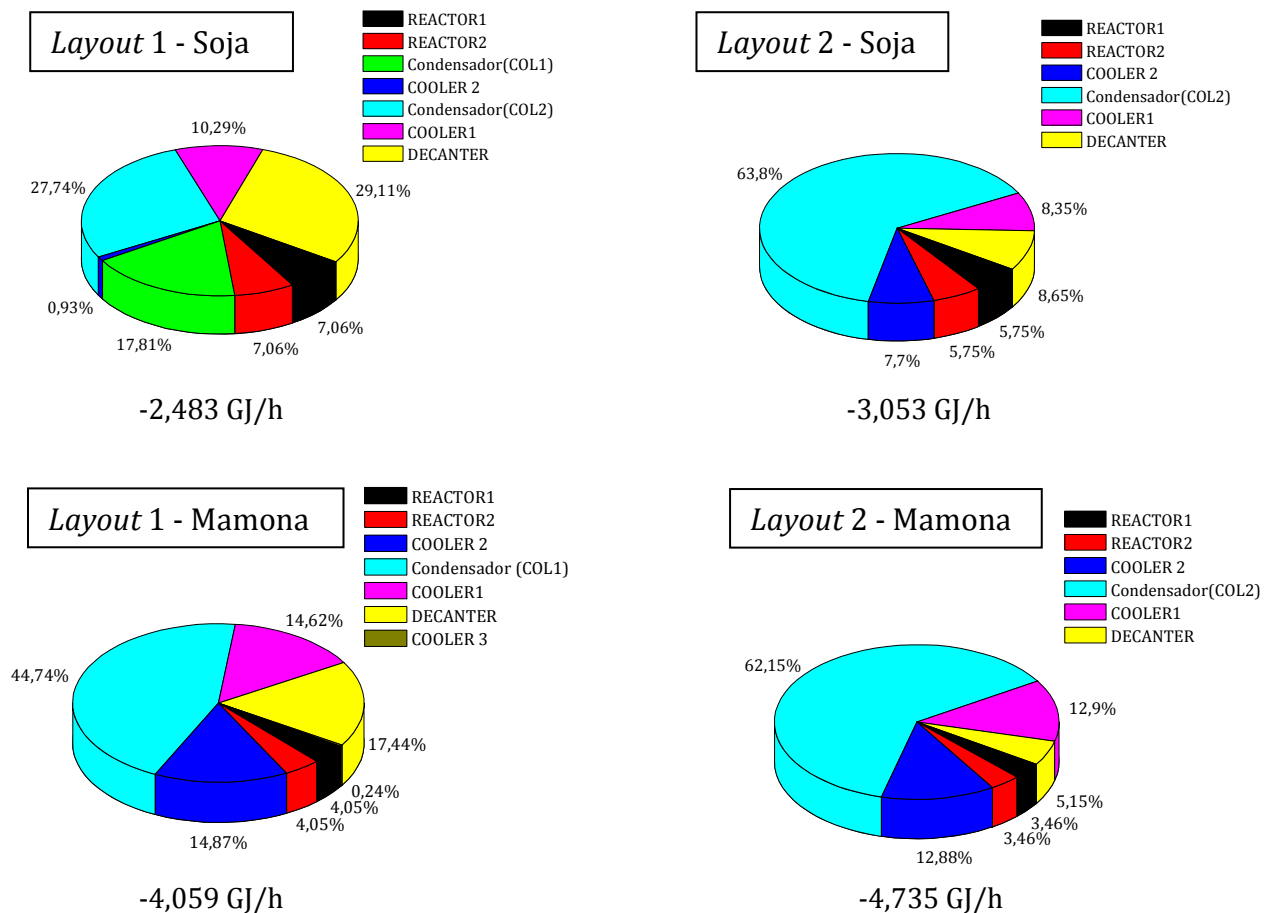


Figura 26 – Gasto Energético – Resfriamento

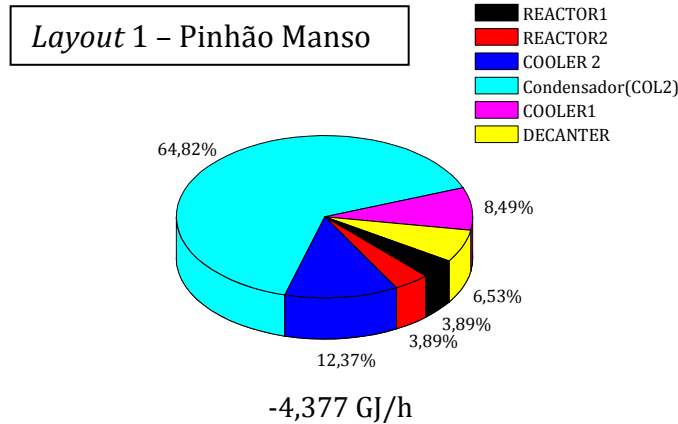


Figura 26.1 – Gasto Energético – Resfriamento

Em todos os *layouts* considerados, o condensador da coluna que recupera o biodiesel e o glicerol tem grande participação no percentual de resfriamento requerido, sendo seguido pelo trocador de calor que resfria o reciclo de álcool para a sua entrada no processo e o trocador de calor que recebe o reciclo de compostos não-reagidos. O consumo de utilidades de resfriamento no caso dos trocadores de calor deve-se à temperatura elevada de saída de ambos os equipamentos que originam as correntes de entrada dos trocadores.

O percentual que mais varia dentre os equipamentos selecionados para o processo é o decantador colocado ao final do processo para a separação entre a fase rica em glicerol e a rica em biodiesel, que varia de 5,15 a 29,14 %. Os reatores, apesar da reação exotérmica têm pouca participação no percentual de resfriamento requerido pelo sistema, percentual esse proporcional ao tempo de residência no reator.

Há um padrão observado dentro dos três *layouts* iguais (LS2, LM2 e LP1), para os três óleos utilizados que apontam como o maior consumidor de energia o processo de recuperação do biodiesel e do glicerol, tanto para o aquecimento, quanto para o resfriamento, portanto os esforços deveriam ser direcionados para a melhoria desses processos. Os resultados comparativos para os ciclos de resfriamento e aquecimento do processo podem ser vistos na Figura 27.

Colocando-se todos os consumos energéticos tanto de aquecimento quanto de resfriamento e a diferença entre ambos fica mais evidente a diferença no uso de diferentes matérias-primas na produção de biodiesel. A partir desses dados pode-se dizer que a soja,

contando-se somente os aspectos técnicos levados em consideração nesse trabalho possui, um melhor rendimento, ao menos em questões energéticas, do que mamona e pinhão manso. Também pode-se concluir que o uso de duas colunas de destilação acaba por distribuir melhor a energia gasta tanto para aquecimento quanto para resfriamento. O biodiesel produzido a partir do óleo de pinhão manso, mesmo com um processo à temperatura menor, tem um maior consumo do que os dois *layouts* para o biodiesel produzido a partir do óleo de soja, colocando-se como um intermediário entre óleos de soja e de mamona.

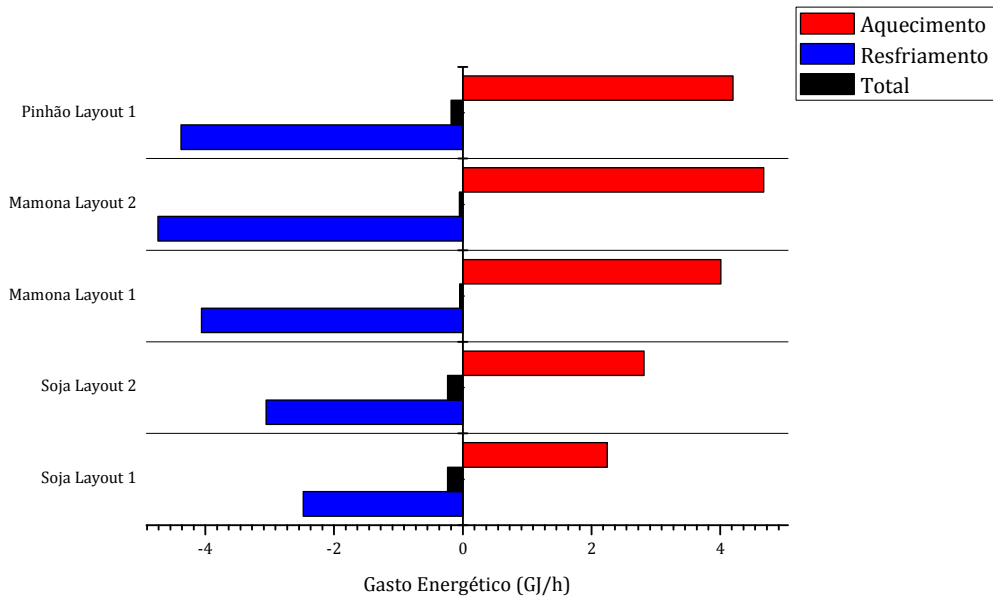


Figura 27 – Gasto Energético – Comparativo Aquecimento vs. Resfriamento

5.1.3. Análise de Gasto Energético – Comparação por equipamento

- *Reatores*

Os resultados para o consumo de utilidades de resfriamento para os reatores, de acordo com a Figura 28, geraram o padrão esperado, apesar das simulações utilizando o óleo de mamona como matéria-prima receberem uma maior quantidade de reagentes reciclados de outros equipamentos utilizados no processo. Isso é devido à sua maior solubilidade em etanol, sua energia de ativação menos elevada faz com que esse reaja gerando menos calor quando comparado à soja e ao pinhão manso, fazendo com que necessite também de menos resfriamento. O pinhão manso também se coloca como uma

alternativa de energia na reação em relação à soja, estando no passo intermediário entre os óleos de soja e de mamona.

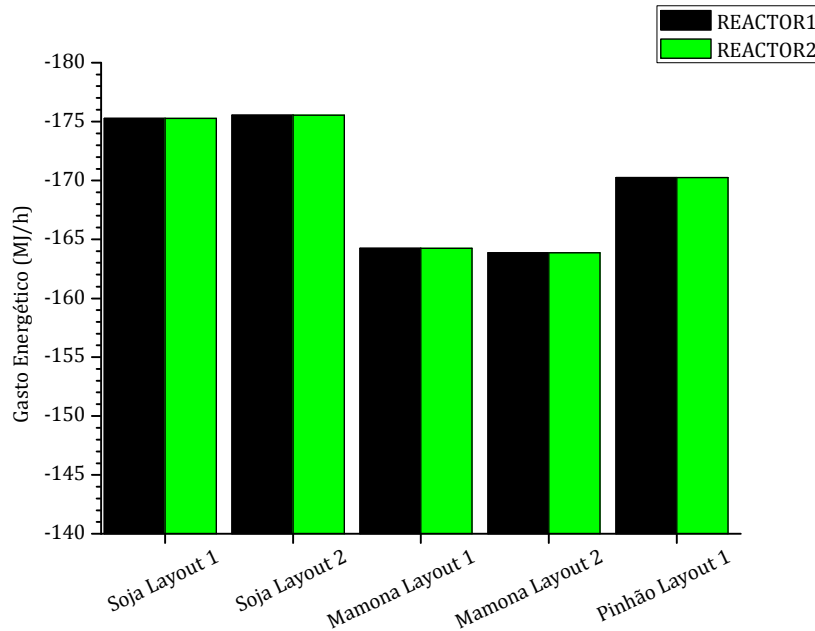


Figura 28 – Gasto Energético – Reatores

No entanto, apesar dos componentes do óleo de mamona terem maior solubilidade e energia de ativação menos elevados, sua interação com o álcool utilizado (etanol) e o glicerol, devido ao grupo hidroxil presentes nessas moléculas, faz esperar um maior consumo de energia nas operações de separação.

- *Vaso Flash e Coluna de Destilação (Recuperação do Etanol)*

Do gráfico disposto na Figura 29, confirma-se a hipótese de que a utilização de um vaso *flash* para a recuperação do etanol não-reagido no processo de transesterificação é viável, pode-se ver que a energia envolvida quando aplica-se uma coluna de destilação nesse processo é consideravelmente maior, estando acima de todos os patamares da utilização do vaso *flash* como unidade de separação.

Dos dados obtidos no Capítulo 4 pode-se dizer que a contaminação com glicerol, da corrente de topo do vaso *flash* não gera maiores problemas no processo como um todo, no entanto, um menor dispêndio de energia nessa etapa do processo, pode acarretar maiores

dificuldades nos passos seguintes de purificação, o que acabou sendo observado na seção anterior.

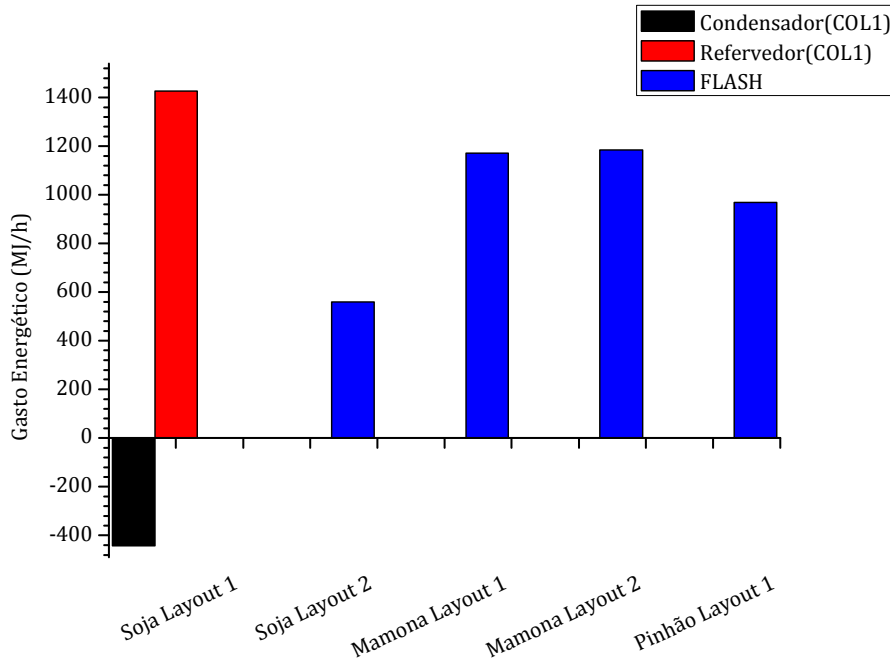


Figura 29 – Gasto Energético – Vaso *Flash* e Coluna (Recuperação do Etanol)

A partir das conclusões tiradas é necessária uma análise econômica da viabilidade do uso de um vaso *flash*, em questões de instalação e manutenção, e de uma coluna de destilação, para se observar a viabilidade dessa substituição, no entanto, esse não é o escopo desse trabalho e optou-se, por essa razão utilizar o *flash* como unidade de separação e recuperação do etanol não-reagido.

- *Coluna de Destilação (Recuperação do Biodiesel)*

Como observado na análise da substituição de uma coluna de destilação por um vaso *flash*, o maior consumo na primeira coluna de destilação (*Layout 1 – Soja*) não é de todo prejudicial ao processo; retira-se maior parte do etanol, e em maior pureza, em detrimento do consumo energético. Pode-se observar do gráfico disposto na Figura 30 que após o maior consumo de energia na primeira coluna de destilação, o *Layout 1* para a produção de biodiesel a partir do óleo de soja tem um menor consumo de energia na recuperação da corrente composta de biodiesel e glicerol.

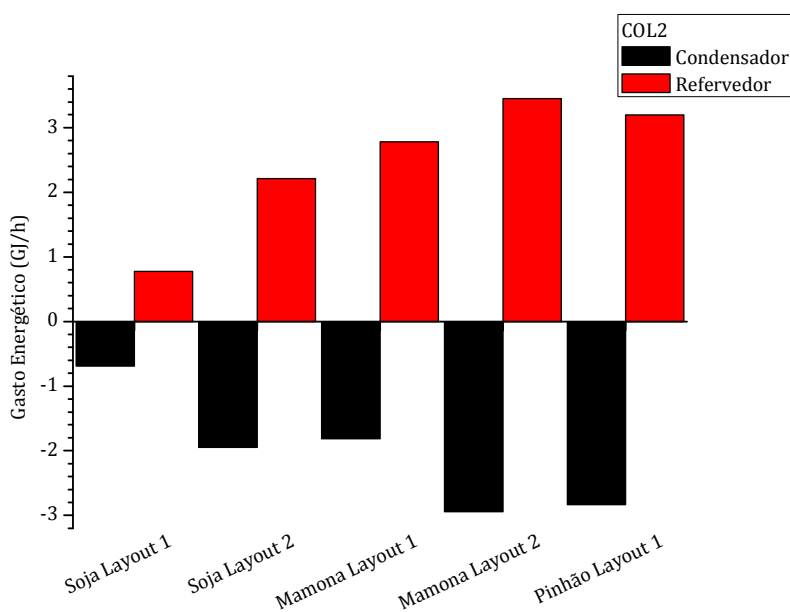


Figura 30 – Gasto Energético – Coluna de destilação

Como esperado, o processo de produção do biodiesel a partir do óleo de mamona possui um maior gasto energético quando se trata de processos de separação, problema ainda a ser resolvido através de mais estudos, caso o óleo de mamona seja utilizado como principal matéria-prima na produção desse combustível.

O processo de produção do biodiesel derivado do óleo de pinhão manso, mais uma vez se coloca como intermediário no consumo energético em relação ao biodiesel derivado de soja e de mamona. Esse fato é muito interessante pois, apesar de o óleo de pinhão manso ter sua composição mais parecida com o óleo de soja e muito pouco em comum com o óleo de mamona, esse se comporta de forma intermediária, sendo uma boa alternativa como substituto não comestível ao óleo de soja.

- *Trocadores de calor*

Os trocadores utilizados no processo são comparados através da Figura 31, o primeiro trocador de calor, HEATER1, tem como função manter a mistura reacional à temperatura de entrada no reator para que a reação seja efetuada à temperatura apropriada, o segundo trocador de calor (COOLER2), tem como função resfriar o etanol, que sai do vaso *flash*, ou coluna de destilação, para que esse não entre no processo a

temperatura elevada. Já o terceiro trocador de calor (COOLER1) é responsável por resfriar o produto de fundo da coluna de destilação, responsável pela recuperação de biodiesel e glicerol para que esse não entre no processo à temperatura elevada.

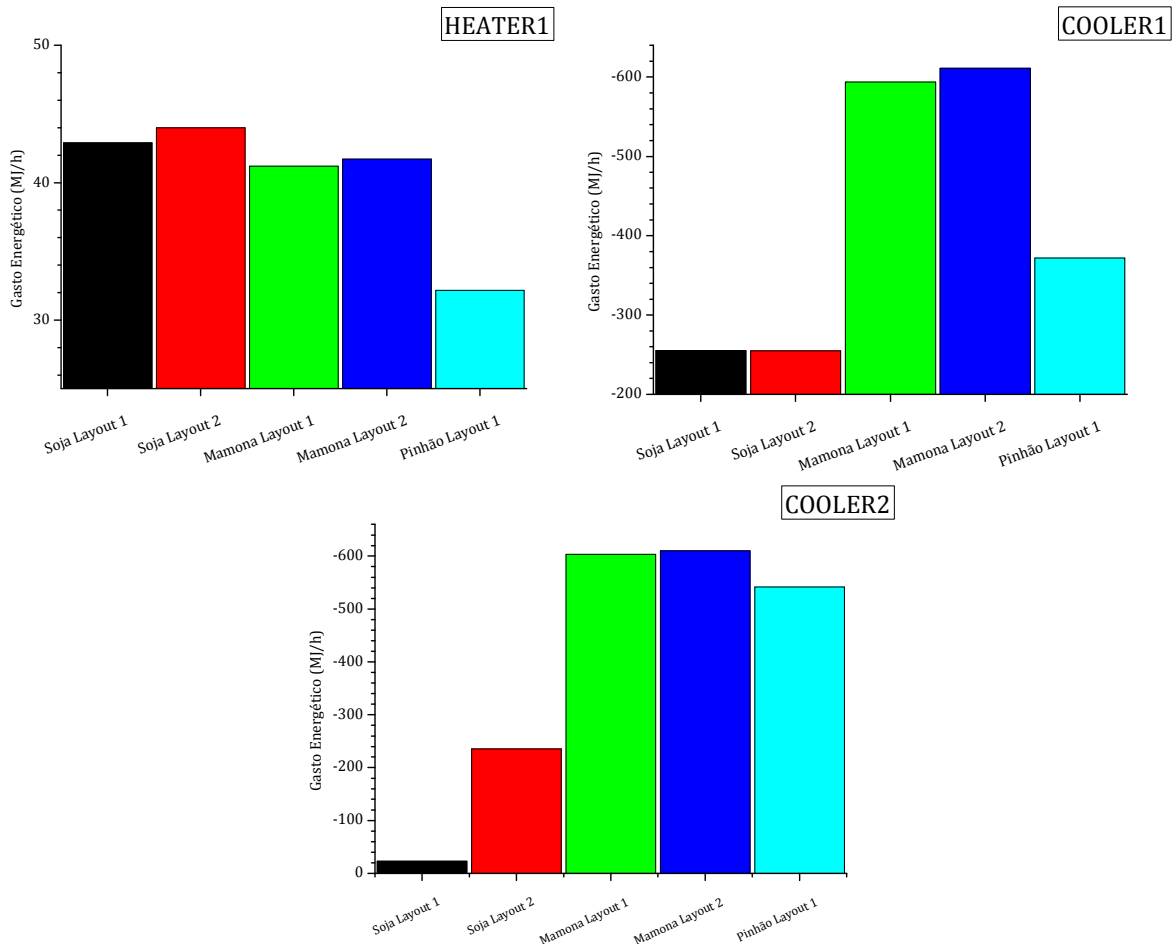


Figura 31 – Gasto Energético – Trocadores de Calor

Pode-se observar que no primeiro trocador de calor os patamares de resfriamento não são muito diferentes, afinal, os reagentes que entram no reator têm a temperatura fixada a 45 e 50 °C.

No segundo trocador de calor, pode-se observar que, pela presença da coluna de destilação no *Layout 1* de simulação do biodiesel derivado do óleo de soja, o etanol sai abaixo de sua temperatura de ebulição. Assim, o calor trocado é muito menor do que em outros *layouts*.

Tanto para o resfriamento do etanol quanto para o resfriamento da corrente de fundo da coluna de destilação, a maior quantia de calor trocado foi obtido nas simulações envolvendo o óleo de mamona. Isso pode ser decorrente da menor conversão dos reatores, o que acaba por gerar uma maior quantidade de etanol direcionada ao vaso *flash* e por consequência ao trocador COOLER2. Por sua vez, pela baixa taxa de conversão, a coluna de destilação recebe um maior volume de não-reagidos, direcionados pelo seu fundo ao trocador de calor COOLER1, fazendo com que o consumo energético da mamona seja maior.

- *Decantador*

O decantador, última parte do processo, de onde são obtidas as corrente finais de biodiesel e glicerol, é responsável por grande parte do consumo de utilidades de resfriamento no *Layout 1* de simulação do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de soja. Como pode-se observar, através da Figura 32, esse consumo é notável em relação aos outros *layouts*. No entanto, nessa comparação, outro *layout* que se destaca é o *Layout 1* para a produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. Porém, esse segundo *layout* apontado possui um motivo claro para a troca de calor elevada no decantador, a temperatura em que é retirada a corrente lateral da coluna de destilação. Na seção anterior, esse fato passava despercebido devido ao alto consumo de energia do *Layout 1* de simulação do biodiesel derivado do óleo de mamona.

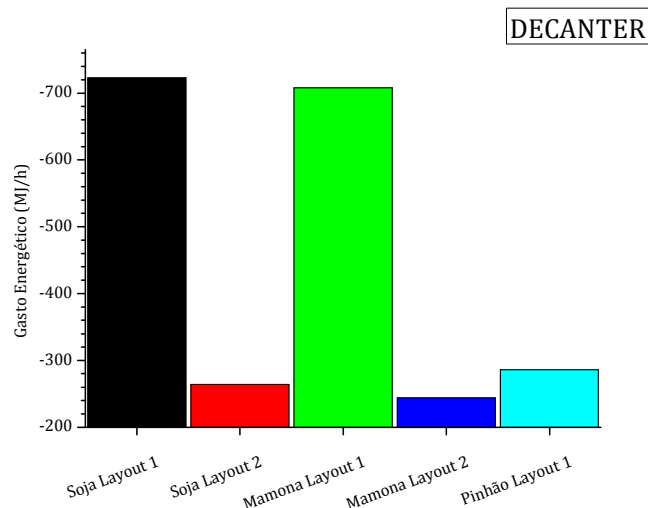


Figura 32 – Gasto Energético – Decantador

Pode-se observar que, para os outros *layouts*, o resfriamento mantém-se num patamar próximo, comprovando a proximidade dos três óleos nesse ponto do processo.

Uma visualização global dos equipamentos e processos é apresentada na Figura 33, através da visualização desses dados é possível observar os principais gargalos energéticos relacionados ao processo de produção de biodiesel tendo como matérias-primas os óleos vegetais de soja, mamona e pinhão manso.

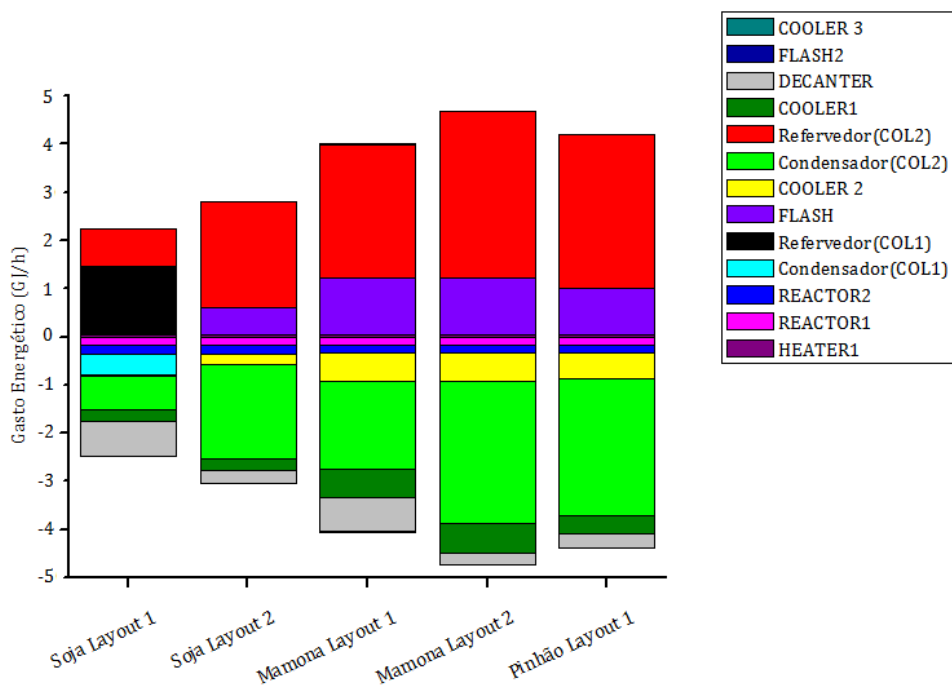


Figura 33 - Gasto Energético - Comparação por Equipamento

Como era de se esperar, o maior gargalo energético observado são os processos de separação e recuperação do etanol, biodiesel e glicerol. Era esperado também que óleo de mamona consumisse maior energia nos processos de separação e requeresse menor resfriamento devido às suas propriedades, as quais diferem bastante de outros óleos utilizados para a produção de biodiesel.

O óleo de pinhão manso mostrou-se uma boa opção, situando-se na maioria das vezes entre soja e mamona no consumo tanto de processos de aquecimento quanto de resfriamento.

Notou-se também nesse capítulo a grande influência de um *layout* de simulação, e a integração entre as diferentes partes do processo, retirando-se um dos gargalos energéticos acabou-se por gerar outros, o que faz com que a demanda por mais estudos nessa área seja evidenciada.

Na comparação óleo a óleo, constituída das três simulações com o mesmo *layout*, observou-se a eficiência do óleo de soja no processo proposto, sendo seguido pelo óleo de pinhão manso e por último o óleo de mamona, provando que além do *layout*, a influência do tipo de óleo também é de grande importância para se determinar a viabilidade ou não de um processo.

Capítulo 6

6. Colusão e Trabalhos Futuros

6.1. Conclusão

Em sua concepção inicial esse trabalho tinha como objetivo a simulação do processo de obtenção do biodiesel a partir dos óleos vegetais de soja, mamona e pinhão manso. Com as dificuldades encontradas, principalmente em relação ao banco de dados do simulador, foi acrescentada aos objetivos a construção de um banco de dados próprio para a simulação de processos de produção de biodiesel a partir de óleos vegetais.

Além da construção de um banco de dados, foi apresentado um método simples de obtenção desses dados, fazendo com que o banco de dados construído nesse trabalho tenha a possibilidade de ser expandido para outros tipos de óleos como milho, dendê, algodão, entre outros.

Usando-se do banco de dados, foram propostas as simulações, observando-se a influência de diferentes *layouts* do processo. Foram propostos diferentes *layouts* utilizando-se um mesmo óleo, além de compará-los em um mesmo *layout* de processo. Foram então obtidos os resultados para 5 diferentes concepções, a partir das quais pôde-se adquirir mais dados sobre os processos simulados.

Para uma melhor análise dos processos criados, foi proposta a análise energética das simulações desenvolvidas nesse trabalho, a partir da qual poder-se-ia tirar conclusões quanto as matérias-primas e aos *layouts* estudados.

Todo esse desenvolvimento, desde o banco de dados até a análise energética, resultou em algumas conclusões. A partir da criação do banco de dados pode ser visto que o método de CERIANI e MEIRELLES (2004), apesar de não prever o uso do grupo $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$ no meio de uma cadeia carbônica foi utilizado com eficiência e sem problemas nessa posição para a inserção do grupo hidroxil nas moléculas de acilgliceróis derivados da mamona.

Das simulações, obteve-se a influência de diferentes *layouts* na produção de biodiesel, mesmo utilizando-se um mesmo óleo e a influência dos diferentes óleos no produto final e nos subprodutos, o que foi observado também na análise energética.

A análise energética apontou o óleo de soja como sendo mais viável energeticamente, no entanto, caso fosse possível a melhoria dos processos de separação, a mamona poderia ser competitiva nesse aspecto. O pinhão manso, nessa análise mostra-se um intermediário, sendo uma alternativa viável.

Ademais de conclusões técnicas e teóricas, pode-se concluir que o biodiesel em si, independente de sua fonte, óleos e gorduras vegetais ou animais, é uma excelente alternativa renovável e sustentável para a substituição da matriz energética de países desenvolvidos ou ainda em desenvolvimento. No entanto, o investimento hoje feito no Brasil em relação aos biocombustíveis ainda é pequeno em relação a outros países como Estados Unidos e China, por isso, caso deseje-se uma hegemonia relacionada ao biodiesel, como se tem em relação ao etanol, são necessárias políticas de desenvolvimento de fontes oleaginosas adaptadas para cada região do país, descentralizando e especializando a produção.

Além de todos os aspectos de produção é necessário pensar em desenvolvimento, não só de novas tecnologias, mas um desenvolvimento sócio-cultural, o qual deriva-se somente do crescimento econômico gerado por crescimento industrial que, por sua vez, faz necessária a variabilidade da matriz energética.

6.2. Trabalhos Futuros

Considerando as dificuldades encontradas no desenvolvimento desse trabalho, nessa seção serão dispostos alguns dos possíveis caminhos de desenvolvimento do trabalho aqui apresentado.

- Simulações em outras condições

Catálise Enzimática

Catálise Ácida

Condições supercríticas

Conclusão e Trabalhos Futuros

Utilização de outras matérias-primas: óleo de algodão, milho, babaçu, dendê, entre outros.

Utilização de reações paralelas: saponificação

- *Criação do Banco de dados*

Expandir o banco de dados para outros óleos

Criar um banco de dados experimental

Estudar a influência da composição de acilgliceróis nos parâmetros cinéticos e do equilíbrio líquido-líquido

Capítulo 7

7. Referências Bibliográficas

- [1] ACHTEN, W.M.J., VERCHOT, L., FRANKEN, Y.J., MATHIJS, E., SINGH, V.P., AERTS, R., MUYS, B. Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass & Bioenergy*. no. 32 p. 1063-1084, 2008.
- [2] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. BRASÍLIA. RESOLUÇÃO anp Nº7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. 7.p.
- [3] AKBAR, E. ,YAKOOB, Z. , KAMURADIN, S.K. , ISMAIL, M., SOLIMON, J.. Characteristic and Composition of Jatropha Curcas Oil Seed from Malaysia and its Potential as Biodiesel Feedstock. *European Journal of Scientific Research*. no. 29, p. 396-403, 2009.
- [4] ALBUQUERQUE, M.C.G., MACHADO, Y.L., TORRES, A.E.B., AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE, C.L., FIRMIANO, JR.I.R., PARENTE, E.J.S.JR. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass souces and their blends. *Renewable Energy*. no. 34, p. 857-859, 2009.
- [5] AL-ZUHAIR, S., LING, F.W., JUN, L.S.. Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm using lipase. *Process Biochemistry*. no. 42. p. 1272-1277, 2009.
- [6] ARAÚJO, S.V., MURILO, F., LUNA, T., ROLA, E.M.JR., AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE, C.L.JR. A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration. *Fuel Processing Technology*. no. 90. p. 1272-1277, 2009.
- [7] BASHA, S.A., GOPAL, K.R., JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. no. 13. p. 1628-1634, 2009.
- [8] BERCHMANS, H.J., HIRATA, S. Biodiesel Production from Crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*. no. 99. p. 1716-1721, 2008.
- [9] BORCH-JENSEN, C. , JENSEN, B. , MATHIASSEN, K., MOLLERUP, J. Analysis of Seed Oil from Ricinus communis and Dimorphoteca pluvialis by Gas and Supercritical Fluid Chromatography. *Journal of American Oil Chemists Society*. no. 74. p. 277-284, 1997.
- [10] BORÉM, A. Escape Gênico. *Biotechnology Ciência e Desenvolvimento*. Encarte Especial. 101-107, 1999.

- [11] CANDEIA, R.A., SILVA, M.C.D., CARVALHO FILHO, J.R., BRASILINO, M.G.A., BICUDO, T.C., SANTOS, I.M.G, SOUZA, A.G. Influence of soybean biodiesel content on basic biodiesel-diesel blends. *FUEL*. no. 88. p. 738-743, 2009.
- [12] CANOIRA, L., GALEÁN, J.G., ALCÁNTARA, R., LAPUERTA, M., CARGÍA-CONTRERAS, R. Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties. *Renewable Energy*. no. 35. p. 208-217, 2010.
- [13] CARIOCA, J.O.B, HILUY FILHO, J.J., LEAL, M.R.I.V, MACAMBIRA, F.S. The hard choice for alternative biofuels to diesel in Brazil. *Biotechnology Advances*. no. 27. p. 1043-1050, 2009.
- [14] CERIANI, R., MEIRELLES, A.J.A. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. *Fluid Phase Equilibria*. no. 215. p. 227-236, 2004.
- [15] CHEMSPIDER. www.chemspider.com. acessado 19/08/2010.
- [16] CONCEIÇÃO, M.M., CANDEIA, R.A., SILVA, F.C., BEZERRA, A.F., VALTER, J.F.JR., SOUZA, A.G. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. no.11. p. 964-975, 2007.
- [17] CONSTATINOU, L., GANI, R.. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AlChem Journal*. no. 40. p. 1697-1710, 1994.
- [18] CUNHA, S.C., OLIVEIRA, M.B.P.P. Discrimination of vegetable oils by triacylglycerols evaluation of profile using HPLC/ELSD. *Food Chemistry*. no. 95. p. 518-524, 2006.
- [19] DA SILVA, N.L. , WOLF MACIEL, M.R. , BATISTELLA, C.B., MACIEL FILHO, R. Biodiesel Production From Vegetable Oils: Operational Strategies for large scale systems. 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 18. p. 1001-1006, 2008.
- [20] DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress In Energy and Combustion Science*. no. 31. p. 466-487, 2005.
- [21] DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion & Management*. no. 49. p. 125-130, 2008.
- [22] DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion & Management*. no. 50. p. 14-34, 2009.

- [23] DURÁN, M. A. , MACIEL FILHO, R. , WOLF MACIEL, M. R. Rate-Based Modeling Approach and Simulation for Molecular Distillation of Green Coffee Oil. 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20, 2010.
- [24] EMBRAPA. http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=112&cod_pai=33. acessado dia 28/12/10.
- [25] EMBRAPA. http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=112&cod_pai=16. acessado dia 28/12/10.
- [26] EMBRAPA. http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=112&cod_pai=29. acessado dia 28/12/10.
- [27] EMBRAPA. http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=112&cod_pai=31. acessado dia 28/12/10.
- [28] FERELLA, F., DI CELSO, G.M., DE MICHELIS, I., STANISCI, V., VEGLIÒ, F. Optimization of the transesterification reaction biodiesel production. FUEL. no. 39. p. 36-42, 2010.
- [29] FRANÇA, B.B., PINTO, F.M., PESSOA, F.L.P, ULLER, A.M.C. Liquid-Liquid Equilibria for castor oil biodiesel + glycerol + alcohol. Journal of Chemical & Engineering Data. no. 54. p. 2359-2364, 2009.
- [30] GUI, M.M., LEE, K.T., BHATIA, S. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. The Journal of Supercritical Fluids. no. 49. p. 286-292, 2009.
- [31] GUI, M.M., LEE, K.T., BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as feedstock. Energy. no. 33. p. 1646-1653, 2008.
- [32] HA, S.H., LAN, M.N, LEE, S.H., HWANG, S.M., KOO, YM. Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil in ionic liquids. Enzyme and Microbial Technology. no. 41. p. 480-483, 2007.
- [33] HAWASH, S., KAMAL, N., ZAHER, F., NENAWI, O., EL DIWANI, G. Biodiesel fuel from Jatropha oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification. FUEL. no. 88. p. 579-572, 2009.
- [34] HELWANI, Z., ORTHMAN, M.R., AZIZ, N., KIM, J., FERNANDO, W.J.N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. Applied Catalysis A: General. no. 363. p. 1-10, 2009.

Referências Bibliográficas

- [35] HERNÁNDEZ-MARTÍN, E., OTERO, C. Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym® 435 and Lipozyme® TL IM. *Bioresource Technology*. no. 99. p. 277-286, 2008.
- [36] HU, Z., TAN, PIQIANG, YAN, X., LOU, D. Life cycle energy, environment and economic assessment of soybean-based biodiesel as na alternative automotive fuel in China. *Energy*. no. 33. p. 1654-1658, 2008.
- [37] JOBACK, K.G., REID, R.C. Estimation of pure-component properties from group contributions. *Chemical Engineering Communications*. no. 57. p. 233-243, 1987.
- [38] KOUZU, M., KASUNO, T., TAJIKA, M., SUGIMOTO, Y., YAMANAKA, S., HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *FUEL*. no. 87. p. 2798-2806, 2008.
- [39] KRAMMER, P., VOGEL, H. Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*. no. 16. p. 189-206, 2000.
- [40] KUMAR, A., SHARMA, S. An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*Jatropha curcas* L.): A review. *Industrial Crops and Products*. no. 28. p. 1-10, 2008.
- [41] KUSDIANA, D., SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*. no. 91. p. 289-295, 2004.
- [42] LEUNG, D.Y.C, KOO, B.C.P, Guo, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*. no. 97. p. 250-256. 2006.
- [43] LIANG, X., GAO, S., WU, H., YANG, J. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil. *Fuel Processing Technology*. no. 90. p. 701-704, 2009.
- [44] LIANG, X., GAO, S., WU, H., YANG, J. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil using chloroaluminate ionic liquid as catalyst. *FUEL*. no. 88. p. 613-616, 2009.
- [45] LIU, X., HE, H., WANG, Y., ZHU, S., PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *FUEL*. no. 87. p. 216-221, 2008.
- [46] LIU, X., PIAO, X., WANG, Y., ZHU, S. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Glycerol). *Journal of Chemical & Engineering Data*. no. 53. p. 359-362, 2008.

- [47] LU, H., LIU, Y., ZHOU, H., YANG, Y., CHEN, M., LIANG, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. *Computers and Chemical Engineering*. no. 33. p. 1091-1096, 2009;
- [48] MARRERO, J., GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*. no. 183-184. p. 183-208, 2001.
- [49] MEHER, L.C., SAGAR, D.V., NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. no. 10. p. 248-268, 2006.
- [50] MIAO, X. LI, R., YAO, H. Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production. *Energy Conversion & Management*. no. 50. p. 2680-2684, 2009.
- [51] MONTEIRO, M.R., AMBROZIN, A.R.P., LIÃO, L.M., FERREIRA, A.G. Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by ¹H NMR. *FUEL*. no. 88. p. 691-696, 2009.
- [52] NDIAYE, P.M., FRANCESCHI, E., OLIVEIRA, D., DARIVA, C., TAVARES, F.W., OLIVEIRA, J.V. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. *The Journal of Supercritical Fluids*. no. 37. p. 29-37, 2006.
- [53] NOUREDDINI, H., ZHU, D. Kinetics of transesterification of Soybean Oil. *Journal of American Oil Chemists Society*. no. 74. p. 1457-1463, 1997.
- [54] OLIVEIRA, J.S. DE, LEITE, P.M., SOUZA, L.B. DE, MELLO, V.M., SILVA, E.C., RUBIM, J.C., MENEGHETTI, S.M.P., SUAREZ, P.A.Z. Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production. *Biomass & Bioenergy*. no. 33. p. 449-453, 2009.
- [55] PANWAR, N.L., SHIRIRAME, H.Y., RATHORE, N.S., JINDAL, S., KURCHANIA, A.K. Performance evaluation of a diesel engine fueled with methyl ester of castor seed oil. *Applied Thermal Engineering*. no. 30. p. 245-249, 2010.
- [56] PATIL, P.D., DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *FUEL*. no. 88. p. 1302-1306, 2009.
- [57] PERIN, G., ÁLVARO, G., WESTPHAL, E., VIANA, L.H., JACOB, R.G., LENARDÃO, E.J., D'OCA, M.G.M. Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation. *FUEL*. no. 87. p. 2838-2841, 2008.

Referências Bibliográficas

- [58] QI, D.H., GENG, L.M., CHEN, H., BIAN, Y.ZH., LIU, J. REN, X.CH. Combustion and performance evaluation of a diesel engine fueled with biodiesel produced from soybean crude oil. *Renewable Energy*. no. 34. p. 2706-2713, 2009.
- [59] RAMOS, M.J., FERNÁNDEZ, C. M., CASAS, A., RODRÍGUEZ, L., PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*. no. 100. p. 261-268, 2009.
- [60] SAHOO, P.K., DAS, L.M. Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils. *FUEL*. no. 88. p. 1588-1594, 2009.
- [61] SANTANA, G.C.S. , MARTINS, P.F. , DA SILVA, N.L. , BATISTELLA, C.B. , MACIEL FILHO, R. , WOLF MACIEL, M.R. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. *Chemical Engineering Research and Design*. no. 88. p. 626-632, 2010.
- [62] SANTANDER, C.M.G. Modelagem e simulação de uma planta de destilação reativa para produção de biodiesel. Campinas: Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- [63] SANTOS, F.F.P, RODRIGUES, S., FERNANDES, F.A.N. Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis. *Fuel Processing Technology*. no. 90. p. 312-316, 2009.
- [64] SARIN, R., KUMAR, R., SRIVASTAV, B., PURI, S.K., TULI, D.K., MALHOTRA, R.K., KUMAR, A. Biodiesel surrogates: Achieving performance demands. *Bioresource Technology*. no. 100. p. 3022-3028, 2009.
- [65] SARIN, R., SHARMA, M., SINHARAY, S., MALHOTRA, R.K. Jatropha-palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. *FUEL*. no. 86. p. 1365-1371, 2007.
- [66] SCHOLZ, V., DA SILVA, J.N. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. *Biomass & Bioenergy*. no. 32. p. 95-100, 2008.
- [67] SHARMA, Y.C., SINGH, B., UPADHYAY, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *FUEL*. no. 87. p. 2355-2373, 2008.
- [68] SHUIT, S.H, LEE, K.T., KAMARUDDIN, A.H., YUSUF, S. Reactive extraction and in situ esterification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel. *FUEL*. no. 89. p. 527-530, 2010.

- [69] SUJATHA, M., REDDY, T.P., MAHASI, M.J. Role of biotechnological interventions in the improvement os castor (*Ricinus communis* L.) and *Jatropha curcas* L. *Biotechnology Advances*. no. 26. p. 424-425, 2008.
- [70] TAMALAMPUDI, S., TALUKDER, M.R., HAMA, S., NUMATA, T., KONDO, A., FUKUDA, H. Enzymatic production of biodiesel from *Jatropha* oil: A comparative study of immobilized-whole cell and commercial lipases as biocatalyst. *Biochemical Engineering Journal*. no. 39. p. 185-189, 2008.
- [71] TAPANES, N.C.O , ARANDA, D.A.G., CARNEIRO, J.W.M. Produção de Biodiesel do óleo de Pinhão Manso. Modelagem da Cinética. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/55.pdf, acessado 08/19/2010, 2007.
- [72] TAPANES, N.C.O., ARANDA, D.A.G, CARNEIRO, J.W.M., ANTUNES, O.A.C. Transesterification of *jatropha curcas* oil glycerides:Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *FUEL*. no. 87. p. 2286-2295, 2008.
- [73] TING, W., HUANG, C., GIRIDHAR, N., WU, W. An enzymatic/acid-catalyzed hybrid process for biodiesel production from soybean oil. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*. no. 39. p. 203-210, 2008.
- [74] VELJKOVIC, V.B., STAMENKOVIC, O.S., TODOROVIC, Z.B., LAZIC, M. L., SKALA, D.U. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed calcium oxide. *FUEL*. no. 88. p. 1554-1562, 2009.
- [75] VYAS, A.P. SUBRAHMANYAM, N., PATEL, P. A. Production of biodiesel through transesterification of *Jatropha* oil using $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst. *FUEL*. no. 88. p. 625-628, 2009.
- [76] YIN, J., XIAO, M., SONG, J. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. *Energy Conversion & Management*. no. 49. p. 908-912, 2008.
- [77] YIN, J., XIAO, M., WANG, A. XIU, Z. Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis woth subcritical methanol. *Energy Conversion & Management*. no. 49. p. 3512-3516, 2008.

Referências Bibliográficas

[78] ZHOU, H., LU, H., LIANG, B. Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas* L. Oil with Methanol. Journal of Chemical & Engineering Data. no. 51. p. 1030-1035, 2006.

Apêndices

Apêndice 1 – Layouts 1 e 2 – Biodiesel de Soja

Tabela A1 – Correntes – Layout 1 – Biodiesel de Soja

	ETHANOL1	REC1-50	ETHANOL	OIL-SOY	MIX-REA1	REC-70-1	MIX-REA2	MIX-REA3	REA-ENT1	REA-ENT2
Temperatura (°C)	30	50	42,9	30	35,4	50	37,4	50	50	50
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração de Vapor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vazão Molar(kmol/h)	3,2	5,42	8,621	1,144	9,765	0,725	10,49	10,49	5,245	5,245
Vazão Mássica(kg/h)	146,737	251	397,737	1000	1397,737	284,096	1681,833	1681,851	840,926	840,926
Volume Flow (m ³ /h)	0,175	0,325	0,499	0,731	1,359	0,182	1,595	1,61	0,805	0,805
Entalpia (MMkcal/h)	-0,21	-0,354	-0,564	-0,533	-1,097	-0,172	-1,269	-1,259	-0,629	-0,629
Vazão Mássica (kg/h)										
TRI-LLL	0	0	0	125,2	125,2	24,39	149,59	149,59	74,795	74,795
TRI-LLO	0	0	0	218,1	218,1	21,775	239,875	239,874	119,937	119,937
TRI-LOO	0	0	0	174,6	174,6	19,477	194,077	194,077	97,039	97,039
TRI-OOO	0	0	0	132,5	132,5	28,962	161,462	161,462	80,731	80,731
TRI-PLO	0	0	0	161	161	10,081	171,081	171,081	85,54	85,54
TRI-POO	0	0	0	188,6	188,6	17,557	206,157	206,157	103,078	103,078
DI-LL	0	0	0	0	0	28,293	28,293	28,293	14,147	14,147
DI-LO	0	0	0	0	0	18,399	18,399	18,399	9,199	9,199
DI-OO	0	0	0	0	0	39,091	39,091	39,091	19,545	19,545
DI-PL	0	0	0	0	0	3,791	3,791	3,791	1,895	1,895
DI-PO	0	0	0	0	0	9,679	9,679	9,679	4,84	4,84
M-L	0	0	0	0	0	9,008	9,008	9,008	4,504	4,504
M-O	0	0	0	0	0	12,035	12,035	12,035	6,017	6,017
M-P	0	0	0	0	0	2,305	2,305	2,305	1,153	1,153
LIN-ET	0	0,002	0,002	0	0,002	16,873	16,875	16,875	8,437	8,437
OLE-ET	0	0,003	0,003	0	0,003	11,447	11,45	11,449	5,724	5,724
PAL-ET	0	0,007	0,007	0	0,007	0,32	0,327	0,327	0,163	0,163
NAOH	4,545	0	4,545	0	4,545	10,604	15,149	15,149	7,575	7,575
C ₂ H ₆ O	142,192	248,44	390,631	0	390,631	0	390,631	390,652	195,326	195,326
C ₃ H ₈ O	0	2,548	2,548	0	2,548	0,009	2,557	2,557	1,278	1,278

Continuação Tabela A1

	REA-EX1	REA-EX2	MIX-PROD	REC1-160	COL2-ENT	COL2-TOP	REC-BOT	REC-70	CAT-TREA	BD-99	GLY-94
Temperatura (°C)	50	50	50	78,1	331,1	322,3	431	431	431	30	30
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração de Vapor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vazão Molar(kmol/h)	5,245	5,245	10,49	5,42	5,07	4,034	1,035	0,725	0,311	3,047	0,987
Vazão Mássica(kg/h)	840,926	840,926	1681,851	251	1430,851	1025	405,852	284,096	121,755	929,951	95,049
Volume Flow (m ³ /h)	0,881	0,881	1,763	0,34	1,759	1,423	0,364	0,255	0,109	0,903	0,077
Entalpia (MMkcal/h)	-0,671	-0,671	-1,342	-0,349	-0,759	-0,58	-0,158	-0,111	-0,047	-0,596	-0,157
Vazão Mássica (kg/h)											
TRI-LLL	17,421	17,421	34,843	0	34,843	0	34,843	24,39	10,453	0	0
TRI-LLO	15,553	15,553	31,106	0	31,106	0	31,106	21,775	9,332	0	0
TRI-LOO	13,912	13,912	27,825	0	27,825	0	27,825	19,477	8,347	0	0
TRI-OOO	20,687	20,687	41,375	0	41,375	0	41,375	28,962	12,412	0	0
TRI-PLO	7,201	7,201	14,401	0	14,401	0	14,401	10,081	4,32	0	0
TRI-POO	12,54	12,54	25,081	0	25,081	0	25,081	17,557	7,524	0	0
DI-LL	20,21	20,21	40,419	0	40,419	0	40,419	28,293	12,126	0	0
DI-LO	13,142	13,142	26,284	0	26,284	0	26,284	18,399	7,885	0	0
DI-OO	27,922	27,922	55,844	0	55,844	0	55,844	39,091	16,753	0	0
DI-PL	2,708	2,708	5,416	0	5,416	0	5,416	3,791	1,625	0	0
DI-PO	6,914	6,914	13,828	0	13,828	0	13,828	9,679	4,148	0	0
M-L	6,448	6,448	12,896	0	12,896	0,027	12,869	9,008	3,861	0,021	0,007
M-O	8,613	8,613	17,226	0	17,226	0,034	17,193	12,035	5,158	0,025	0,008
M-P	1,668	1,668	3,336	0	3,336	0,043	3,293	2,305	0,988	0,032	0,01
LIN-ET	188,964	188,964	377,928	0,002	377,926	353,822	24,104	16,873	7,231	351,596	2,226
OLE-ET	244,205	244,205	488,411	0,003	488,408	472,056	16,353	11,447	4,906	469,086	2,97
PAL-ET	54,301	54,301	108,602	0,007	108,595	108,138	0,457	0,32	0,137	107,458	0,68
NAOH	7,575	7,575	15,149	0	15,149	0	15,149	10,604	4,545	0	0
C ₂ H ₆ O	124,22	124,22	248,44	248,44	0	0	0	0	0	0	0
C ₃ H ₈ O	46,721	46,721	93,441	2,548	90,893	90,88	0,013	0,009	0,004	1,733	89,147

Tabela A2 – Frações Mássicas – Layout 1 – Biodiesel de Soja

Fração Mássica	ETHANOL1	REC1-50	ETHANOL	OIL-SOY	MIX-REA1	REC-70-1	MIX-REA2	MIX-REA3	REA-ENT1	REA-ENT2
TRI-LLL	0	0	0	0,125	0,09	0,086	0,089	0,089	0,089	0,089
TRI-LLO	0	0	0	0,218	0,156	0,077	0,143	0,143	0,143	0,143
TRI-LOO	0	0	0	0,175	0,125	0,069	0,115	0,115	0,115	0,115
TRI-OOO	0	0	0	0,133	0,095	0,102	0,096	0,096	0,096	0,096
TRI-PLO	0	0	0	0,161	0,115	0,035	0,102	0,102	0,102	0,102
TRI-POO	0	0	0	0,189	0,135	0,062	0,123	0,123	0,123	0,123
DI-LL	0	0	0	0	0	0,1	0,017	0,017	0,017	0,017
DI-LO	0	0	0	0	0	0,065	0,011	0,011	0,011	0,011
DI-OO	0	0	0	0	0	0,138	0,023	0,023	0,023	0,023
DI-PL	0	0	0	0	0	0,013	0,002	0,002	0,002	0,002
DI-PO	0	0	0	0	0	0,034	0,006	0,006	0,006	0,006
M-L	0	0	0	0	0	0,032	0,005	0,005	0,005	0,005
M-O	0	0	0	0	0	0,042	0,007	0,007	0,007	0,007
M-P	0	0	0	0	0	0,008	0,001	0,001	0,001	0,001
LIN-ET	0	0	0	0	0	0,059	0,01	0,01	0,01	0,01
OLE-ET	0	0	0	0	0	0,04	0,007	0,007	0,007	0,007
PAL-ET	0	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0
NAOH	0,031	0	0,011	0	0,003	0,037	0,009	0,009	0,009	0,009
C ₂ H ₆ O	0,969	0,99	0,982	0	0,279	0	0,232	0,232	0,232	0,232
C ₃ H ₈ O	0	0,01	0,006	0	0,002	0	0,002	0,002	0,002	0,002

Continuação Tabela A2

	REA-EX1	REA-EX2	MIX-PROD	REC1-160	COL2-ENT	COL2-TOP	REC-BOT	REC-70	CAT-TREA	BD-99	GLY-94
TRI-LLL	0,021	0,021	0,021	0	0,024	0	0,086	0,086	0,086	0	0
TRI-LLO	0,018	0,018	0,018	0	0,022	0	0,077	0,077	0,077	0	0
TRI-LOO	0,017	0,017	0,017	0	0,019	0	0,069	0,069	0,069	0	0
TRI-OOO	0,025	0,025	0,025	0	0,029	0	0,102	0,102	0,102	0	0
TRI-PLO	0,009	0,009	0,009	0	0,01	0	0,035	0,035	0,035	0	0
TRI-POO	0,015	0,015	0,015	0	0,018	0	0,062	0,062	0,062	0	0
DI-LL	0,024	0,024	0,024	0	0,028	0	0,1	0,1	0,1	0	0
DI-LO	0,016	0,016	0,016	0	0,018	0	0,065	0,065	0,065	0	0
DI-OO	0,033	0,033	0,033	0	0,039	0	0,138	0,138	0,138	0	0
DI-PL	0,003	0,003	0,003	0	0,004	0	0,013	0,013	0,013	0	0
DI-PO	0,008	0,008	0,008	0	0,01	0	0,034	0,034	0,034	0	0
M-L	0,008	0,008	0,008	0	0,009	0	0,032	0,032	0,032	0	0
M-O	0,01	0,01	0,01	0	0,012	0	0,042	0,042	0,042	0	0
M-P	0,002	0,002	0,002	0	0,002	0	0,008	0,008	0,008	0	0
LIN-ET	0,225	0,225	0,225	0	0,264	0,345	0,059	0,059	0,059	0,378	0,023
OLE-ET	0,29	0,29	0,29	0	0,341	0,461	0,04	0,04	0,04	0,504	0,031
PAL-ET	0,065	0,065	0,065	0	0,076	0,106	0,001	0,001	0,001	0,116	0,007
NAOH	0,009	0,009	0,009	0	0,011	0	0,037	0,037	0,037	0	0
C ₂ H ₆ O	0,148	0,148	0,148	0,99	0	0	0	0	0	0	0
C ₃ H ₈ O	0,056	0,056	0,056	0,01	0,064	0,089	0	0	0	0,002	0,938

Tabela A3 – Correntes – Layout 2 – Biodiesel de Soja

	ETHANOL1	REC1-50	ETHANOL	OIL-SOY	MIX-REA1	REC-70-1	MIX-REA2	MIX-REA3	REA-ENT1	REA-ENT2
Temperatura (°C)	30	50	42	30	35	50	36,9	50	50	50
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração de Vapor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vazão Molar(kmol/h)	3,573	5,009	8,582	1,144	9,726	0,666	10,392	10,392	5,196	5,196
Vazão Mássica(kg/h)	163,915	232,142	396,057	1000	1396,057	265,806	1661,863	1661,865	830,932	830,932
Volume Flow (m ³ /h)	0,197	0,301	0,497	0,731	1,357	0,167	1,575	1,59	0,795	0,795
Entalpia (MMkcal/h)	-0,234	-0,326	-0,561	-0,533	-1,094	-0,16	-1,254	-1,244	-0,622	-0,622
Vazão Mássica (kg/h)										
TRI-LLL	0	0	0	125,2	125,2	24,024	149,224	149,224	74,612	74,612
TRI-LLO	0	0	0	218,1	218,1	21,453	239,553	239,553	119,777	119,777
TRI-LOO	0	0	0	174,6	174,6	19,171	193,771	193,771	96,886	96,886
TRI-OOO	0	0	0	132,5	132,5	28,561	161,061	161,061	80,531	80,531
TRI-PLO	0	0	0	161	161	9,94	170,94	170,94	85,47	85,47
TRI-POO	0	0	0	188,6	188,6	17,327	205,927	205,927	102,964	102,964
DI-LL	0	0	0	0	0	27,954	27,954	27,954	13,977	13,977
DI-LO	0	0	0	0	0	18,15	18,15	18,15	9,075	9,075
DI-OO	0	0	0	0	0	38,642	38,642	38,642	19,321	19,321
DI-PL	0	0	0	0	0	3,741	3,741	3,741	1,871	1,871
DI-PO	0	0	0	0	0	9,567	9,567	9,567	4,783	4,783
M-L	0	0,001	0,001	0	0,001	8,906	8,907	8,907	4,454	4,454
M-O	0	0,001	0,001	0	0,001	11,906	11,907	11,907	5,954	5,954
M-P	0	0	0	0	0	2,287	2,287	2,287	1,144	1,144
LIN-ET	0	0,381	0,381	0	0,381	8,804	9,185	9,185	4,593	4,593
OLE-ET	0	0,469	0,469	0	0,469	4,915	5,384	5,384	2,692	2,692
PAL-ET	0	0,252	0,252	0	0,252	0,097	0,349	0,349	0,175	0,175
NAOH	4,438	0	4,438	0	4,438	10,357	14,796	14,796	7,398	7,398
C ₂ H ₆ O	159,477	230,187	389,664	0	389,664	0	389,664	389,663	194,832	194,832
C ₃ H ₈ O	0	0,852	0,852	0	0,852	0,002	0,854	0,854	0,427	0,427

Continuação Tabela A3

	REA-EX1	REA-EX2	MIX-PROD	REC1-160	COL2-ENT	COL2-TOP	REC-BOT	REC-70	CAT-TREA	BD-99	GLY-97,2
Temperatura (°C)	50	50	50	160	160	150,8	452,7	452,7	452,7	30	30
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração de Vapor	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Vazão Molar(kmol/h)	5,196	5,196	10,392	5,009	5,383	4,432	0,951	0,666	0,285	3,255	1,176
Vazão Mássica(kg/h)	830,932	830,932	1661,865	232,142	1429,723	1050	379,723	265,806	113,917	945,437	104,563
Volume Flow (m ³ /h)	0,872	0,872	1,744	180,408	1,476	1,192	0,34	0,238	0,102	0,929	0,088
Entalpia (MMkcal/h)	-0,664	-0,664	-1,327	-0,27	-0,924	-0,719	-0,142	-0,099	-0,043	-0,612	-0,17
Vazão Mássica (kg/h)											
TRI-LLL	17,16	17,16	34,319	0	34,319	0	34,319	24,024	10,296	0	0
TRI-LLO	15,324	15,324	30,648	0	30,648	0	30,648	21,453	9,194	0	0
TRI-LOO	13,694	13,694	27,387	0	27,387	0	27,387	19,171	8,216	0	0
TRI-OOO	20,401	20,401	40,802	0	40,802	0	40,802	28,561	12,241	0	0
TRI-PLO	7,1	7,1	14,199	0	14,199	0	14,199	9,94	4,26	0	0
TRI-POO	12,377	12,377	24,753	0	24,753	0	24,753	17,327	7,426	0	0
DI-LL	19,967	19,967	39,934	0	39,934	0	39,934	27,954	11,98	0	0
DI-LO	12,964	12,964	25,929	0	25,929	0	25,929	18,15	7,779	0	0
DI-OO	27,601	27,601	55,203	0	55,203	0	55,203	38,642	16,561	0	0
DI-PL	2,672	2,672	5,345	0	5,345	0	5,345	3,741	1,603	0	0
DI-PO	6,833	6,833	13,667	0	13,667	0	13,667	9,567	4,1	0	0
M-L	6,369	6,369	12,737	0,001	12,737	0,013	12,723	8,906	3,817	0,01	0,004
M-O	8,513	8,513	17,026	0,001	17,025	0,016	17,009	11,906	5,103	0,012	0,004
M-P	1,649	1,649	3,299	0	3,298	0,031	3,267	2,287	0,98	0,023	0,008
LIN-ET	185,414	185,414	370,829	0,381	370,448	357,87	12,578	8,804	3,773	355,36	2,51
OLE-ET	241,548	241,548	483,096	0,469	482,627	475,606	7,021	4,915	2,106	472,271	3,335
PAL-ET	54,364	54,364	108,727	0,252	108,476	108,337	0,139	0,097	0,042	107,577	0,76
NAOH	7,398	7,398	14,796	0	14,796	0	14,796	10,357	4,439	0	0
C ₂ H ₆ O	123,617	123,617	247,235	230,187	17,048	17,048	0	0	0	8,624	8,424
C ₃ H ₈ O	45,967	45,967	91,934	0,852	91,082	91,079	0,003	0,002	0,001	1,56	89,519

Tabela A4 – Frações Mássicas – *Layout 2* – Biodiesel de Soja

Fração Mássica	ETHANOL1	REC1-50	ETHANOL	OIL-SOY	MIX-REA1	REC-70-1	MIX-REA2	MIX-REA3	REA-ENT1	REA-ENT2
TRI-LLL	0	0	0	0,125	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
TRI-LLO	0	0	0	0,218	0,156	0,081	0,144	0,144	0,144	0,144
TRI-LOO	0	0	0	0,175	0,125	0,072	0,117	0,117	0,117	0,117
TRI-OOO	0	0	0	0,133	0,095	0,107	0,097	0,097	0,097	0,097
TRI-PLO	0	0	0	0,161	0,115	0,037	0,103	0,103	0,103	0,103
TRI-POO	0	0	0	0,189	0,135	0,065	0,124	0,124	0,124	0,124
DI-LL	0	0	0	0	0	0,105	0,017	0,017	0,017	0,017
DI-LO	0	0	0	0	0	0,068	0,011	0,011	0,011	0,011
DI-OO	0	0	0	0	0	0,145	0,023	0,023	0,023	0,023
DI-PL	0	0	0	0	0	0,014	0,002	0,002	0,002	0,002
DI-PO	0	0	0	0	0	0,036	0,006	0,006	0,006	0,006
M-L	0	0	0	0	0	0,034	0,005	0,005	0,005	0,005
M-O	0	0	0	0	0	0,045	0,007	0,007	0,007	0,007
M-P	0	0	0	0	0	0,009	0,001	0,001	0,001	0,001
LIN-ET	0	0,002	0,001	0	0	0,033	0,006	0,006	0,006	0,006
OLE-ET	0	0,002	0,001	0	0	0,018	0,003	0,003	0,003	0,003
PAL-ET	0	0,001	0,001	0	0	0	0	0	0	0
NAOH	0,027	0	0,011	0	0,003	0,039	0,009	0,009	0,009	0,009
C ₂ H ₆ O	0,973	0,992	0,984	0	0,279	0	0,234	0,234	0,234	0,234
C ₃ H ₈ O	0	0,004	0,002	0	0,001	0	0,001	0,001	0,001	0,001

Continuação Tabela A4

	REA-EX1	REA-EX2	MIX-PROD	REC1-160	COL2-ENT	COL2-TOP	REC-BOT	REC-70	CAT-TREA	BD-99	GLY-97,2
TRI-LLL	0,021	0,021	0,021	0	0,024	0	0,09	0,09	0,09	0	0
TRI-LLO	0,018	0,018	0,018	0	0,021	0	0,081	0,081	0,081	0	0
TRI-LOO	0,016	0,016	0,016	0	0,019	0	0,072	0,072	0,072	0	0
TRI-OOO	0,025	0,025	0,025	0	0,029	0	0,107	0,107	0,107	0	0
TRI-PLO	0,009	0,009	0,009	0	0,01	0	0,037	0,037	0,037	0	0
TRI-POO	0,015	0,015	0,015	0	0,017	0	0,065	0,065	0,065	0	0
DI-LL	0,024	0,024	0,024	0	0,028	0	0,105	0,105	0,105	0	0
DI-LO	0,016	0,016	0,016	0	0,018	0	0,068	0,068	0,068	0	0
DI-OO	0,033	0,033	0,033	0	0,039	0	0,145	0,145	0,145	0	0
DI-PL	0,003	0,003	0,003	0	0,004	0	0,014	0,014	0,014	0	0
DI-PO	0,008	0,008	0,008	0	0,01	0	0,036	0,036	0,036	0	0
M-L	0,008	0,008	0,008	0	0,009	0	0,034	0,034	0,034	0	0
M-O	0,01	0,01	0,01	0	0,012	0	0,045	0,045	0,045	0	0
M-P	0,002	0,002	0,002	0	0,002	0	0,009	0,009	0,009	0	0
LIN-ET	0,223	0,223	0,223	0,002	0,259	0,341	0,033	0,033	0,033	0,376	0,024
OLE-ET	0,291	0,291	0,291	0,002	0,338	0,453	0,018	0,018	0,018	0,5	0,032
PAL-ET	0,065	0,065	0,065	0,001	0,076	0,103	0	0	0	0,114	0,007
NAOH	0,009	0,009	0,009	0	0,01	0	0,039	0,039	0,039	0	0
C ₂ H ₆ O	0,149	0,149	0,149	0,992	0,012	0,016	0	0	0	0,009	0,081
C ₃ H ₈ O	0,055	0,055	0,055	0,004	0,064	0,087	0	0	0	0,002	0,856

Apêndice 2 – Layouts 1 e 2 – Biodiesel de Mamona

Tabela A5 – Correntes – Layout 1 – Biodiesel de Mamona

	ETHANOL1	REC-50	REC1-30	ETHANOL	OIL-CAS	MIX-REA1	REC-70-1	MIX-REA2	MIX-REA3
Temperatura (°C)	30	50	50	46,7	30	39,2	50	41,7	50
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração de Vapor	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vazão Molar(kmol/h)	2,668	0,182	11,882	14,732	1,076	15,808	1,813	17,621	17,621
Vazão Mássica(kg/h)	121,941	8,885	551,144	681,97	1000	1681,97	655,227	2337,197	2337,19
Volume Flow (m ³ /h)	0,142	0,011	0,713	0,862	0,684	1,696	0,462	2,284	2,299
Entalpia (MMkcal/h)	-0,175	-0,013	-0,777	-0,965	-0,646	-1,611	-0,521	-2,132	-2,122
Vazão Mássica (kg/h)									
TRI-RRL	0	0	0	0	102,68	102,68	5,523	108,203	108,203
TRI-RRO	0	0	0	0	128,35	128,35	7,233	135,583	135,582
TRI-RRR	0	0	0	0	768,97	768,97	82,076	851,046	851,045
DI-RL	0	0	0	0	0	0	4,653	4,653	4,653
DI-RO	0	0	0	0	0	0	28,161	28,161	28,161
DI-RR	0	0	0	0	0	0	105,393	105,393	105,392
M-L	0	0	0	0	0	0	0,136	0,136	0,136
M-O	0	0	0,097	0,097	0	0,097	59,874	59,971	59,967
M-R	0	0	0,003	0,003	0	0,003	262,445	262,449	262,45
LIN-ET	0	0,005	0,543	0,548	0	0,548	0,13	0,678	0,678
OLE-ET	0	0,001	0,057	0,058	0	0,058	0,006	0,064	0,064
RIC-ET	0	0	0,075	0,075	0	0,075	85,014	85,088	85,096
NAOH	6,248	0	0	6,248	0	6,248	14,579	20,827	20,827
C ₃ H ₈ O	0	0,952	6,165	7,117	0	7,117	0,004	7,121	7,121
C ₂ H ₆ O	115,693	7,928	544,203	667,823	0	667,823	0	667,823	667,815

Continuação Tabela A5

	REA-ENT1	REA-ENT2	REA-EX1	REA-EX2	MIX-PROD	REC1-200	COL-ENT	COL-TOP
Temperatura (°C)	50	50	50	50	50	200	200	96,7
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração de Vapor	0	0	0	0	0	1	0	0
Vazão Molar(kmol/h)	8,81	8,81	8,81	8,81	17,621	11,882	5,739	0,618
Vazão Mássica(kg/h)	1168,595	1168,595	1168,595	1168,595	2337,19	551,144	1786,046	50
Volume Flow (m ³ /h)	1,149	1,149	1,249	1,249	2,499	467,436	1,742	0,046
Entalpia (MMkcal/h)	-1,061	-1,061	-1,1	-1,1	-2,2	-0,633	-1,287	-0,08
Vazão Mássica (kg/h)								
TRI-RRL	54,101	54,101	3,945	3,945	7,89	0	7,89	0
TRI-RRO	67,791	67,791	5,166	5,166	10,332	0	10,332	0
TRI-RRR	425,523	425,523	58,782	58,782	117,563	0	117,563	0
DI-RL	2,327	2,327	3,324	3,324	6,648	0	6,648	0
DI-RO	14,081	14,081	20,115	20,115	40,231	0	40,231	0
DI-RR	52,696	52,696	75,281	75,281	150,562	0	150,562	0
M-L	0,068	0,068	0,115	0,115	0,229	0	0,229	0
M-O	29,983	29,983	48,886	48,886	97,773	0,097	97,675	0,003
M-R	131,225	131,225	187,534	187,534	375,068	0,003	375,064	0
LIN-ET	0,339	0,339	16,717	16,717	33,434	0,543	32,891	1,586
OLE-ET	0,032	0,032	1,824	1,824	3,648	0,057	3,59	0,211
RIC-ET	42,548	42,548	432,217	432,217	864,435	0,075	864,36	0,04
NAOH	10,413	10,413	10,413	10,413	20,827	0	20,827	0
C ₃ H ₈ O	3,561	3,561	28,059	28,059	56,118	6,165	49,953	39,933
C ₂ H ₆ O	333,907	333,907	276,217	276,217	552,434	544,203	8,231	8,227

Continuação Tabela A5

	BD-97,2	REC-BOT	REC-70	CAT-TREA	BD-98,3	GLY-94,4	REC2-200	GLI-94,8
Temperatura (°C)	382,5	422,4	422,4	422,4	30	30	200	200
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração de Vapor	0	0	0	0	0	0	1	0
Vazão Molar(kmol/h)	2,531	2,59	1,813	0,777	2,433	0,098	0,182	0,436
Vazão Mássica(kg/h)	800	936,038	655,227	280,811	790,617	9,383	8,885	41,115
Volume Flow (m ³ /h)	1,154	0,932	0,653	0,28	0,768	0,008	7,177	0,038
Entalpia (MMkcal/h)	-0,436	-0,542	-0,379	-0,163	-0,589	-0,016	-0,01	-0,065
Vazão Mássica (kg/h)								
TRI-RRL	0	7,89	5,523	2,367	0	0	0	0
TRI-RRO	0	10,332	7,233	3,1	0	0	0	0
TRI-RRR	0,311	117,252	82,076	35,176	0,299	0,012	0	0
DI-RL	0	6,648	4,653	1,994	0	0	0	0
DI-RO	0	40,231	28,161	12,069	0	0	0	0
DI-RR	0	150,562	105,393	45,169	0	0	0	0
M-L	0,035	0,194	0,136	0,058	0,033	0,001	0	0
M-O	12,139	85,534	59,874	25,66	11,67	0,468	0	0,003
M-R	0,142	374,922	262,445	112,477	0,137	0,005	0	0
LIN-ET	31,119	0,185	0,13	0,056	31,118	0,001	0,005	1,581
OLE-ET	3,371	0,009	0,006	0,003	3,371	0	0,001	0,21
RIC-ET	742,863	121,448	85,014	36,434	742,829	0,034	0	0,04
NAOH	0	20,827	14,579	6,248	0	0	0	0
C ₃ H ₈ O	10,016	0,006	0,004	0,002	1,156	8,86	0,952	38,981
C ₂ H ₆ O	0,003	0	0	0	0,003	0	7,928	0,3

Tabela A6 – Frações Mássicas – Layout 1 – Biodiesel de Mamona

Fração Mássica	ETHANOL1	REC-50	REC1-30	ETHANOL	OIL-CAS	MIX-REA1	REC-70-1	MIX-REA2
TRI-RRL	0	0	0	0	0,103	0,061	0,008	0,046
TRI-RRO	0	0	0	0	0,128	0,076	0,011	0,058
TRI-RRR	0	0	0	0	0,769	0,457	0,125	0,364
DI-RL	0	0	0	0	0	0	0,007	0,002
DI-RO	0	0	0	0	0	0	0,043	0,012
DI-RR	0	0	0	0	0	0	0,161	0,045
M-L	0	0	0	0	0	0	0	0
M-O	0	0	0	0	0	0	0,091	0,026
M-R	0	0	0	0	0	0	0,401	0,112
LIN-ET	0	0,001	0,001	0,001	0	0	0	0
OLE-ET	0	0	0	0	0	0	0	0
RIC-ET	0	0	0	0	0	0	0,13	0,036
NAOH	0,051	0	0	0,009	0	0,004	0,022	0,009
C ₃ H ₈ O	0	0,107	0,011	0,01	0	0,004	0	0,003
C ₂ H ₆ O	0,949	0,892	0,987	0,979	0	0,397	0	0,286
	REA-ENT1	REA-ENT2	REA-EX1	REA-EX2	MIX-PROD	REC1-200	COL-ENT	COL-TOP
TRI-RRL	0,046	0,046	0,003	0,003	0,003	0	0,004	0
TRI-RRO	0,058	0,058	0,004	0,004	0,004	0	0,006	0
TRI-RRR	0,364	0,364	0,05	0,05	0,05	0	0,066	0
DI-RL	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0	0,004	0
DI-RO	0,012	0,012	0,017	0,017	0,017	0	0,023	0
DI-RR	0,045	0,045	0,064	0,064	0,064	0	0,084	0
M-L	0	0	0	0	0	0	0	0
M-O	0,026	0,026	0,042	0,042	0,042	0	0,055	0
M-R	0,112	0,112	0,16	0,16	0,16	0	0,21	0
LIN-ET	0	0	0,014	0,014	0,014	0,001	0,018	0,032
OLE-ET	0	0	0,002	0,002	0,002	0	0,002	0,004
RIC-ET	0,036	0,036	0,37	0,37	0,37	0	0,484	0,001
NAOH	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0	0,012	0
C ₃ H ₈ O	0,003	0,003	0,024	0,024	0,024	0,011	0,028	0,799
C ₂ H ₆ O	0,286	0,286	0,236	0,236	0,236	0,987	0,005	0,165

Continuação Tabela A6

	BD-97,2	REC-BOT	REC-70	CAT-TREA	BD-98,3	GLY-94,4	REC2-200	GLI-94,8
TRI-RRL	0	0,008	0,008	0,008	0	0	0	0
TRI-RRO	0	0,011	0,011	0,011	0	0	0	0
TRI-RRR	0	0,125	0,125	0,125	0	0,001	0	0
DI-RL	0	0,007	0,007	0,007	0	0	0	0
DI-RO	0	0,043	0,043	0,043	0	0	0	0
DI-RR	0	0,161	0,161	0,161	0	0	0	0
M-L	0	0	0	0	0	0	0	0
M-O	0,015	0,091	0,091	0,091	0,015	0,05	0	0
M-R	0	0,401	0,401	0,401	0	0,001	0	0
LIN-ET	0,039	0	0	0	0,039	0	0,001	0,038
OLE-ET	0,004	0	0	0	0,004	0	0	0,005
RIC-ET	0,929	0,13	0,13	0,13	0,94	0,004	0	0,001
NAOH	0	0,022	0,022	0,022	0	0	0	0
C ₃ H ₈ O	0,013	0	0	0	0,001	0,944	0,107	0,948
C ₂ H ₆ O	0	0	0	0	0	0	0,892	0,007

Tabela A7 – Correntes – Layout 2 – Biodiesel de Mamona

	ETHANOL1	REC1-50	ETHANOL	OIL-CAS	MIX-REA1	REC-70-1	MIX-REA2	MIX-REA3	REA-ENT1	REA-ENT2
Temperatura (°C)	30	50	46,5	30	39,1	50	41,7	50	50	50
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração de Vapor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vazão Molar(kmol/h)	2,847	12,007	14,854	1,076	15,93	1,877	17,808	17,808	8,904	8,904
Vazão Mássica(kg/h)	130,209	556,804	687,012	1000	1687,012	677,178	2364,19	2364,201	1182,101	1182,101
Volume Flow (m ³ /h)	0,152	0,72	0,868	0,684	1,703	0,484	2,315	2,33	1,165	1,165
Entalpia (MMkcal/h)	-0,187	-0,785	-0,972	-0,646	-1,618	-0,537	-2,155	-2,145	-1,072	-1,072
Vazão Mássica (kg/h)										
TRI-RRL	0	0	0	102,68	102,68	5,572	108,252	108,252	54,126	54,126
TRI-RRO	0	0	0	128,35	128,35	7,4	135,75	135,75	67,875	67,875
TRI-RRR	0	0	0	768,97	768,97	82,508	851,478	851,479	425,739	425,739
DI-RL	0	0	0	0	0	4,521	4,521	4,521	2,26	2,26
DI-RO	0	0	0	0	0	33,375	33,375	33,376	16,688	16,688
DI-RR	0	0	0	0	0	102,719	102,719	102,72	51,36	51,36
M-L	0	0	0	0	0	0,128	0,128	0,128	0,064	0,064
M-O	0	0,001	0,001	0	0,001	82,735	82,736	82,736	41,368	41,368
M-R	0	0,004	0,004	0	0,004	251,303	251,308	251,31	125,655	125,655
LIN-ET	0	0,543	0,543	0	0,543	0,107	0,649	0,649	0,325	0,325
OLE-ET	0	0,071	0,071	0	0,071	0,006	0,077	0,077	0,038	0,038
RIC-ET	0	0,075	0,075	0	0,075	92,05	92,125	92,128	46,064	46,064
NAOH	6,32	0	6,32	0	6,32	14,751	21,072	21,073	10,537	10,537
C ₃ H ₈ O	0	6,124	6,124	0	6,124	0,003	6,127	6,126	3,063	3,063
C ₂ H ₆ O	123,888	549,986	673,874	0	673,874	0	673,874	673,876	336,938	336,938

Continuação Tabela A7

	REA-EX1	REA-EX2	MIX-PROD	REC1-200	COL2-ENT	COL2-TOP	REC-BOT	REC-70	CAT-TREA	BD-98	GLY-97,5
Temperatura (°C)	50	50	50	200	200	167,7	420,7	420,7	420,7	30	30
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração de Vapor	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Vazão Molar(kmol/h)	8,904	8,904	17,808	12,007	5,801	3,119	2,682	1,877	0,805	2,604	0,514
Vazão Mássica(kg/h)	1182,101	1182,101	2364,201	556,804	1807,397	840	967,398	677,178	290,219	793,255	46,745
Volume Flow (m ³ /h)	1,265	1,265	2,53	472,347	1,767	0,956	0,977	0,684	0,293	0,783	0,037
Entalpia (MMkcal/h)	-1,111	-1,111	-2,223	-0,64	-1,3	-0,62	-0,558	-0,391	-0,168	-0,598	-0,08
Vazão Mássica (kg/h)											
TRI-RRL	3,981	3,981	7,961	0	7,961	0,001	7,96	5,572	2,388	0,001	0
TRI-RRO	5,285	5,285	10,571	0	10,571	0	10,571	7,4	3,171	0	0
TRI-RRR	59,255	59,255	118,509	0	118,509	0,64	117,869	82,508	35,361	0,605	0,036
DI-RL	3,229	3,229	6,458	0	6,458	0	6,458	4,521	1,938	0	0
DI-RO	23,84	23,84	47,679	0	47,679	0	47,679	33,375	14,304	0	0
DI-RR	73,371	73,371	146,742	0	146,742	0	146,742	102,719	44,023	0	0
M-L	0,112	0,112	0,223	0	0,223	0,04	0,183	0,128	0,055	0,038	0,002
M-O	59,155	59,155	118,31	0,001	118,309	0,116	118,193	82,735	35,458	0,11	0,006
M-R	181,427	181,427	362,855	0,004	362,85	3,846	359,005	251,303	107,701	3,632	0,214
LIN-ET	16,712	16,712	33,424	0,543	32,881	32,729	0,152	0,107	0,046	32,727	0,002
OLE-ET	2,245	2,245	4,49	0,071	4,42	4,411	0,009	0,006	0,003	4,411	0
RIC-ET	435,918	435,918	871,836	0,075	871,761	740,261	131,5	92,05	39,45	740,212	0,05
NAOH	10,537	10,537	21,073	0	21,073	0	21,073	14,751	6,322	0	0
C ₃ H ₈ O	27,876	27,876	55,752	6,124	49,628	49,624	0,004	0,003	0,001	4,048	45,576
C ₂ H ₆ O	279,158	279,158	558,317	549,986	8,331	8,331	0	0	0	7,473	0,858

Tabela A8 – Frações Mássicas – Layout 2 – Biodiesel de Mamona

Fração Mássica	ETHANOL1	REC1-50	ETHANOL	OIL-CAS	MIX-REA1	REC-70-1	MIX-REA2	MIX-REA3	REA-ENT1	REA-ENT2	
TRI-RRL	0	0	0	0,103	0,061	0,008	0,046	0,046	0,046	0,046	
TRI-RRO	0	0	0	0,128	0,076	0,011	0,057	0,057	0,057	0,057	
TRI-RRR	0	0	0	0,769	0,456	0,122	0,36	0,36	0,36	0,36	
DI-RL	0	0	0	0	0	0,007	0,002	0,002	0,002	0,002	
DI-RO	0	0	0	0	0	0,049	0,014	0,014	0,014	0,014	
DI-RR	0	0	0	0	0	0,152	0,043	0,043	0,043	0,043	
M-L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
M-O	0	0	0	0	0	0,122	0,035	0,035	0,035	0,035	
M-R	0	0	0	0	0	0,371	0,106	0,106	0,106	0,106	
LIN-ET	0	0,001	0,001	0	0	0	0	0	0	0	
OLE-ET	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
RIC-ET	0	0	0	0	0	0,136	0,039	0,039	0,039	0,039	
NAOH	0,049	0	0,009	0	0,004	0,022	0,009	0,009	0,009	0,009	
C ₃ H ₈ O	0	0,011	0,009	0	0,004	0	0,003	0,003	0,003	0,003	
C ₂ H ₆ O	0,951	0,988	0,981	0	0,399	0	0,285	0,285	0,285	0,285	
	REA-EX1	REA-EX2	MIX-PROD	REC1-200	COL2-ENT	COL2-TOP	REC-BOT	REC-70	CAT-TREA	BD-98	GLY-97,5
TRI-RRL	0,003	0,003	0,003	0	0,004	0	0,008	0,008	0,008	0	0
TRI-RRO	0,004	0,004	0,004	0	0,006	0	0,011	0,011	0,011	0	0
TRI-RRR	0,05	0,05	0,05	0	0,066	0,001	0,122	0,122	0,122	0,001	0,001
DI-RL	0,003	0,003	0,003	0	0,004	0	0,007	0,007	0,007	0	0
DI-RO	0,02	0,02	0,02	0	0,026	0	0,049	0,049	0,049	0	0
DI-RR	0,062	0,062	0,062	0	0,081	0	0,152	0,152	0,152	0	0
M-L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
M-O	0,05	0,05	0,05	0	0,065	0	0,122	0,122	0,122	0	0
M-R	0,153	0,153	0,153	0	0,201	0,005	0,371	0,371	0,371	0,005	0,005
LIN-ET	0,014	0,014	0,014	0,001	0,018	0,039	0	0	0	0,041	0
OLE-ET	0,002	0,002	0,002	0	0,002	0,005	0	0	0	0,006	0
RIC-ET	0,369	0,369	0,369	0	0,482	0,881	0,136	0,136	0,136	0,933	0,001
NAOH	0,009	0,009	0,009	0	0,012	0	0,022	0,022	0,022	0	0
C ₃ H ₈ O	0,024	0,024	0,024	0,011	0,027	0,059	0	0	0	0,005	0,975
C ₂ H ₆ O	0,236	0,236	0,236	0,988	0,005	0,01	0	0	0	0,009	0,018

Apêndice 3 – Layout 1 – Biodiesel de Pinhão Manso**Tabela A9 – Correntes – Layout 1 – Pinhão Manso**

	ETHANOL1	REC-45	ETHANOL	OIL-PNUT	MIX-REA1	REC-70-1	MIXREA2	MIXREA3	REA-ENT1	REA-ENT2
Temperatura (°C)	30	45	41,7	30	36,3	45	37,6	45	45	45
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração de Vapor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vazão Molar(kmol/h)	3,33	10,888	14,218	1,158	15,376	0,814	16,19	16,189	8,095	8,095
Vazão Mássica(kg/h)	152,602	510,2	662,802	1000	1662,802	379,339	2042,141	2042,112	1021,056	1021,056
Volume Flow (m ³ /h)	0,181	0,667	0,846	1,817	1,87	1,439	2,465	2,479	1,239	1,239
Entalpia (MMkcal/h)	-0,218	-0,716	-0,934	-0,54	-1,475	-0,223	-1,698	-1,69	-0,845	-0,845
Vazão Mássica (kg/h)										
TRI-OOO	0	0	0	101,3	101,3	55,416	156,716	156,717	78,358	78,358
TRI-OOL	0	0	0	279,2	279,2	86,509	365,709	365,71	182,855	182,855
TRI-OLL	0	0	0	217,9	217,9	67,516	285,416	285,416	142,708	142,708
TRI-POO	0	0	0	118,3	118,3	36,655	154,955	154,955	77,478	77,478
TRI-PLO	0	0	0	182	182	39,336	221,336	221,336	110,668	110,668
TRI-MPP	0	0	0	101,3	101,3	31,387	132,687	132,688	66,344	66,344
DI-OO	0	0	0	0	0	6,562	6,562	6,562	3,281	3,281
DI-OL	0	0	0	0	0	3,593	3,593	3,593	1,797	1,797
DI-LL	0	0	0	0	0	2,46	2,46	2,461	1,23	1,23
DI-PO	0	0	0	0	0	1,408	1,408	1,408	0,704	0,704
DI-PL	0	0	0	0	0	0,733	0,733	0,733	0,367	0,367
DI-PP	0	0	0	0	0	1,182	1,182	1,182	0,591	0,591
DI-MP	0	0	0	0	0	0,56	0,56	0,56	0,28	0,28
M-L	0	0,002	0,002	0	0,002	4,069	4,071	4,071	2,035	2,035
M-O	0	0,003	0,003	0	0,003	6,938	6,941	6,941	3,471	3,471
M-P	0	0,002	0,002	0	0,002	2,292	2,294	2,294	1,147	1,147
M-M	0	0,001	0,001	0	0,001	0,287	0,288	0,288	0,144	0,144
LIN-ET	0	1,822	1,822	0	1,822	11,698	13,521	13,521	6,761	6,761
OLE-ET	0	2,793	2,793	0	2,793	7,833	10,627	10,626	5,313	5,313
PAL-ET	0	2,126	2,126	0	2,126	0,148	2,273	2,273	1,137	1,137

Continuação Tabela A9

MIR-ET	0	0,676	0,676	0	0,676	0,001	0,677	0,677	0,338	0,338	
C ₂ H ₆ O	147,138	498,074	645,211	0	645,211	0	645,211	645,18	322,59	322,59	
C ₃ H ₈ O	0	4,701	4,701	0	4,701	0,001	4,701	4,701	2,351	2,351	
NAOH	5,464	0	5,464	0	5,464	12,754	18,218	18,22	9,11	9,11	
	REA-EX1	REA-EX2	MIX-PROD	REC-180	COL2-ENT	COL2-TOP	REC-BOT	REC-70	CAT-TREA	BD-98,6	GLY-78,3
Temperatura (°C)	45	45	45	180	180	167	457,8	457,8	457,8	30	30
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração de Vapor	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Vazão Molar(kmol/h)	8,095	8,095	16,189	10,888	5,302	4,138	1,163	0,814	0,349	3,073	1,065
Vazão Mássica(kg/h)	1021,056	1021,056	2042,112	510,2	1531,913	990	541,913	379,339	162,574	884,664	105,336
Volume Flow (m ³ /h)	4,43	4,43	8,861	410,203	24,84	21,316	2,37	1,659	0,711	30,336	0,15
Entalpia (MMkcal/h)	-0,886	-0,886	-1,772	-0,587	-0,954	-0,676	-0,192	-0,134	-0,058	-0,584	-0,16
Vazão Mássica (kg/h)											
TRI-OOO	39,583	39,583	79,166	0	79,166	0	79,166	55,416	23,75	0	0
TRI-OOL	61,792	61,792	123,585	0	123,585	0	123,585	86,509	37,075	0	0
TRI-OLL	48,225	48,225	96,451	0	96,451	0	96,451	67,516	28,935	0	0
TRI-POO	26,182	26,182	52,364	0	52,364	0	52,364	36,655	15,709	0	0
TRI-PLO	28,097	28,097	56,194	0	56,194	0	56,194	39,336	16,858	0	0
TRI-MPP	22,42	22,42	44,839	0	44,839	0	44,839	31,387	13,452	0	0
DI-OO	4,687	4,687	9,374	0	9,374	0	9,374	6,562	2,812	0	0
DI-OL	2,567	2,567	5,133	0	5,133	0	5,133	3,593	1,54	0	0
DI-LL	1,757	1,757	3,515	0	3,515	0	3,515	2,46	1,054	0	0
DI-PO	1,006	1,006	2,012	0	2,012	0	2,012	1,408	0,604	0	0
DI-PL	0,524	0,524	1,048	0	1,048	0	1,048	0,733	0,314	0	0
DI-PP	0,844	0,844	1,689	0	1,689	0	1,689	1,182	0,507	0	0
DI-MP	0,4	0,4	0,799	0	0,799	0	0,799	0,56	0,24	0	0
M-L	2,91	2,91	5,819	0,002	5,817	0,005	5,813	4,069	1,744	0,003	0,001
M-O	4,961	4,961	9,922	0,003	9,919	0,007	9,912	6,938	2,973	0,005	0,002
M-P	1,646	1,646	3,292	0,002	3,29	0,016	3,274	2,292	0,982	0,012	0,004
M-M	0,241	0,241	0,481	0,001	0,481	0,07	0,411	0,287	0,123	0,052	0,018
LIN-ET	143,134	143,134	286,267	1,822	284,445	267,733	16,712	11,698	5,014	262,403	5,33
OLE-ET	228,223	228,223	456,447	2,793	453,653	442,463	11,19	7,833	3,357	433,655	8,808

Continuação Tabela A9

PAL-ET	76,617	76,617	153,235	2,126	151,109	150,898	0,211	0,148	0,063	147,894	3,004
MIR-ET	14,653	14,653	29,306	0,676	28,63	28,629	0,001	0,001	0	28,059	0,57
C ₂ H ₆ O	254,359	254,359	508,718	498,074	10,644	10,644	0	0	0	5,508	5,137
C ₃ H ₈ O	47,118	47,118	94,236	4,701	89,535	89,534	0,001	0,001	0	7,072	82,462
NAOH	9,11	9,11	18,22	0	18,22	0	18,22	12,754	5,466	0	0

Tabela A10 – Frações Mássicas – Layout 1 – Pinhão Manso

Fração Mássica	ETHANOL1	REC-45	ETHANOL	OIL-PNUT	MIX-REA1	REC-70-1	MIXREA2	MIXREA3	REA-ENT1	REA-ENT2
TRI-OOO	0	0	0	0,101	0,061	0,146	0,077	0,077	0,077	0,077
TRI-OOL	0	0	0	0,279	0,168	0,228	0,179	0,179	0,179	0,179
TRI-OLL	0	0	0	0,218	0,131	0,178	0,14	0,14	0,14	0,14
TRI-POO	0	0	0	0,118	0,071	0,097	0,076	0,076	0,076	0,076
TRI-PLO	0	0	0	0,182	0,109	0,104	0,108	0,108	0,108	0,108
TRI-MPP	0	0	0	0,101	0,061	0,083	0,065	0,065	0,065	0,065
DI-OO	0	0	0	0	0	0,017	0,003	0,003	0,003	0,003
DI-OL	0	0	0	0	0	0,009	0,002	0,002	0,002	0,002
DI-LL	0	0	0	0	0	0,006	0,001	0,001	0,001	0,001
DI-PO	0	0	0	0	0	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001
DI-PL	0	0	0	0	0	0,002	0	0	0	0
DI-PP	0	0	0	0	0	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001
DI-MP	0	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0
M-L	0	0	0	0	0	0,011	0,002	0,002	0,002	0,002
M-O	0	0	0	0	0	0,018	0,003	0,003	0,003	0,003
M-P	0	0	0	0	0	0,006	0,001	0,001	0,001	0,001
M-M	0	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0
LIN-ET	0	0,004	0,003	0	0,001	0,031	0,007	0,007	0,007	0,007
OLE-ET	0	0,005	0,004	0	0,002	0,021	0,005	0,005	0,005	0,005
PAL-ET	0	0,004	0,003	0	0,001	0	0,001	0,001	0,001	0,001
MIR-ET	0	0,001	0,001	0	0	0	0	0	0	0
C ₂ H ₆ O	0,964	0,976	0,973	0	0,388	0	0,316	0,316	0,316	0,316
C ₃ H ₈ O	0	0,009	0,007	0	0,003	0	0,002	0,002	0,002	0,002
NAOH	0,036	0	0,008	0	0,003	0,034	0,009	0,009	0,009	0,009

Continuação Tabela A10

	REA-EX1	REA-EX2	MIX-PROD	REC-180	COL2-ENT	COL2-TOP	REC-BOT	REC-70	CAT-TREA	BD-98,6	GLY-78,3
TRI-000	0,039	0,039	0,039	0	0,052	0	0,146	0,146	0,146	0	0
TRI-OOL	0,061	0,061	0,061	0	0,081	0	0,228	0,228	0,228	0	0
TRI-OLL	0,047	0,047	0,047	0	0,063	0	0,178	0,178	0,178	0	0
TRI-POO	0,026	0,026	0,026	0	0,034	0	0,097	0,097	0,097	0	0
TRI-PLO	0,028	0,028	0,028	0	0,037	0	0,104	0,104	0,104	0	0
TRI-MPP	0,022	0,022	0,022	0	0,029	0	0,083	0,083	0,083	0	0
DI-OO	0,005	0,005	0,005	0	0,006	0	0,017	0,017	0,017	0	0
DI-OL	0,003	0,003	0,003	0	0,003	0	0,009	0,009	0,009	0	0
DI-LL	0,002	0,002	0,002	0	0,002	0	0,006	0,006	0,006	0	0
DI-PO	0,001	0,001	0,001	0	0,001	0	0,004	0,004	0,004	0	0
DI-PL	0,001	0,001	0,001	0	0,001	0	0,002	0,002	0,002	0	0
DI-PP	0,001	0,001	0,001	0	0,001	0	0,003	0,003	0,003	0	0
DI-MP	0	0	0	0	0,001	0	0,001	0,001	0,001	0	0
M-L	0,003	0,003	0,003	0	0,004	0	0,011	0,011	0,011	0	0
M-O	0,005	0,005	0,005	0	0,006	0	0,018	0,018	0,018	0	0
M-P	0,002	0,002	0,002	0	0,002	0	0,006	0,006	0,006	0	0
M-M	0	0	0	0	0	0	0,001	0,001	0,001	0	0
LIN-ET	0,14	0,14	0,14	0,004	0,186	0,27	0,031	0,031	0,031	0,297	0,051
OLE-ET	0,224	0,224	0,224	0,005	0,296	0,447	0,021	0,021	0,021	0,49	0,084
PAL-ET	0,075	0,075	0,075	0,004	0,099	0,152	0	0	0	0,167	0,029
MIR-ET	0,014	0,014	0,014	0,001	0,019	0,029	0	0	0	0,032	0,005
C ₂ H ₆ O	0,249	0,249	0,249	0,976	0,007	0,011	0	0	0	0,006	0,049
C ₃ H ₈ O	0,046	0,046	0,046	0,009	0,058	0,09	0	0	0	0,008	0,783
NAOH	0,009	0,009	0,009	0	0,012	0	0,034	0,034	0,034	0	0