



ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

André Luiz Felisberto França

Keila Klem Rodrigues

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.

Janeiro de 2009

ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

André Luiz Felisberto França

Keila Klem Rodrigues

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

Aprovado por:

Eliôni Maria de A. Nicolaiewsky, D. Sc.

Reinaldo Coelho Mirre, M. Sc.

Sara Vasconcelos Marques, M. Sc.

Orientado por:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Janeiro de 2009

França, André Luiz Felisberto. e Rodrigues, Keila Klem.

Estudo do processo de produção de biodiesel via transesterificação alcalina/André Luiz Felisberto França e Keila Klem Rodrigues. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

vii, 55p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009. Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Pedro Wagner de Carvalho Falcão.

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. Alcalina. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Pedro Wagner de Carvalho Falcão. I. Estudo do processo de produção de biodiesel via transesterificação alcalina.

*Dedicamos este trabalho aos nossos pais Anita e Alberto (André) & Daura e
Manoel (Keila) e à memória dos queridos Laurentino e Neyde.*

*"Das coisas que a sabedoria proporciona para tornar a vida inteiramente
feliz, a maior de todas é uma amizade."*

Epicuro

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradecemos a Deus por todas as conquistas alcançadas.

Gostaríamos de agradecer imensamente a amizade e a compreensão dos nossos orientadores Pedro Falcão e Fernando Pellegrini, sem a qual a realização deste projeto não teria sido possível.

Agradecemos também aos membros da banca, Prof^ª. Elione, Reinaldo Mirre e Sara Marques por terem aceitado o nosso convite.

Não podemos deixar de agradecer também o apoio do grupo GIPQ e dos amigos que acompanharam a nossa caminhada ao longo dos últimos meses, em especial, Cauê Torres, Diogo Simon, Maurílio Mesquita, Shayane Magalhães, Isabelle Novais, Andressa Nakao, Anna Eliza, Cynthia Wanick e Pedro Rochedo.

Finalmente, agradecemos aos nossos familiares por todo o incentivo, encorajamento e compreensão, sem os quais esta jornada teria sido muito mais difícil.

Muito obrigado a todos vocês!

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

ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

André Luiz Felisberto França

Keila Klem Rodrigues

Janeiro, 2009

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

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.

O uso difundido de combustíveis fósseis em um mundo industrializado de alta demanda energética, associado a problemas de poluição oriundos do seu uso, tornam necessário cada vez mais, o desenvolvimento de alternativas a partir de fontes de energia renovável de ilimitada duração e menor impacto ambiental.

Dentre os combustíveis fósseis de maior demanda, o diesel mineral apresenta uma importante contribuição na matriz energética de combustíveis. A busca de um produto com características similares, porém obtido a partir de fontes renováveis, tem motivado estudos em todo o mundo. Os principais requisitos que um combustível alternativo deve possuir são: ser tecnicamente viável, economicamente competitivo, ambientalmente aceitável e prontamente disponível.

Dentro desse cenário, o biodiesel tem se mostrado uma alternativa interessante, por ser feito a partir de fontes biológicas renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais, ser biodegradável, atóxico, além de apresentar um baixo perfil de emissão, o que o torna benéfico ambientalmente. Entretanto, o custo de produção do biodiesel é o principal obstáculo para a comercialização do produto. Neste sentido, muitos esforços têm se somado tanto na busca de matérias-primas de menor custo associado como em modificações no seu processo de obtenção.

Desta forma, um melhor entendimento sobre o processo convencional desenvolvido no Brasil, bem como da forma com que o custo final do produto se torna dependente de modificações neste processo constituem uma importante motivação para pesquisa. O objetivo deste trabalho é avaliar, por meio de simulação computacional, a viabilidade técnica e econômica de uma planta de produção de biodiesel via transesterificação alcalina. As principais motivações para este estudo foram a indisponibilidade de informações acerca do tema na literatura e a necessidade de se desenvolver um modelo mais condizente com a realidade brasileira, promovendo um dimensionamento e uma análise de custo de obtenção do produto mais eficiente.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – <i>O óleo diesel.....</i>	1
1.2 – <i>Óleos vegetais como fonte energética renovável.....</i>	3
1.3 – <i>Processo de produção de biodiesel.....</i>	5
1.3.1 – <i>Matérias-primas.....</i>	5
1.3.2 – <i>Rotas tecnológicas.....</i>	6
1.3.3 – <i>Produtos.....</i>	8
1.4 – <i>Vantagens ambientais, sociais e econômicas associadas ao uso do biodiesel.</i>	9
1.5 – <i>Cenário brasileiro na produção de biodiesel.....</i>	10
CAPÍTULO 2 – TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA DE ÓLEOS VEGETAIS.....	13
2.1 – <i>Mecanismo.....</i>	13
2.2 – <i>Efeito de ácidos graxos livres e umidade</i>	15
2.3 – <i>Tipo de álcool e razão molar álcool/óleo</i>	16
2.4 – <i>Tipo e concentração de catalisador.....</i>	18
2.5 – <i>Efeito da temperatura de reação.....</i>	19
2.6 – <i>Efeito do tempo de reação.....</i>	20
2.7 – <i>Intensidade de agitação.....</i>	20
2.8 – <i>Efeito do uso de co-solventes orgânicos</i>	20
CAPÍTULO 3 – ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	21
3.1 – <i>Modelagem cinética.....</i>	21
3.2 – <i>Obtenção dos parâmetros cinéticos.....</i>	24
CAPÍTULO 4 – VIABILIDADE TÉCNICA DA PLANTA DE BIODIESEL.....	30
4.1 – <i>Simulação da planta de biodiesel</i>	30
4.2 – <i>Projeto de processo</i>	31
4.2.1 – <i>Transesterificação.....</i>	32
4.2.2 – <i>Recuperação de etanol.....</i>	33
4.2.3 – <i>Lavagem com água.....</i>	33
4.2.4 – <i>Purificação do biodiesel.....</i>	34
4.2.5 – <i>Neutralização.....</i>	34
4.2.6 – <i>Purificação de glicerina.....</i>	34

CAPÍTULO 5 – VIABILIDADE ECONÔMICA DA PLANTA DE BIODIESEL.....	38
5.1 – <i>Custo de bombas centrífugas (C_{PB}).....</i>	40
5.2 – <i>Custo de motores elétricos (C_{PM}).....</i>	41
5.3 – <i>Custo de trocadores de calor (C_{PTC}).....</i>	41
5.4 – <i>Custo de colunas de destilação (C_{PCD}).....</i>	42
5.5 – <i>Custo de tanques (C_{PT}).....</i>	43
5.6 – <i>Custo do reator CSTR (C_{PR}).....</i>	44
5.7 – <i>Custo de agitador mecânico (C_{AM}).....</i>	44
5.8 – <i>Custo total de equipamentos (C_P)</i>	45
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	48
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Oleaginosas disponíveis no território nacional para a produção de biodiesel	5
Tabela 2 – Valores médios de produtividade e teor de óleo em oleaginosas brasileiras	6
Tabela 3 – Especificações fornecidas pela portaria ANP 255	9
Tabela 4 – Comparação entre os resultados de conversão teóricos e experimentais	25
Tabela 5 – Identificação e condições operacionais dos equipamentos	35
Tabela 6 – Identificação e condições operacionais dos equipamentos	36
Tabela 7 – Relação entre os resultados obtidos na simulação e anexos correspondentes	36
Tabela 8 – Identificação e condições operacionais das bombas	37
Tabela 9 – Custo dos equipamentos	46
Tabela 10 – Custos, investimentos e lucro de empreendimento (<i>LE</i>)	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Matriz de combustíveis veiculares do Brasil	1
Figura 2 – Comparação das estruturas do diesel e do biodiesel	4
Figura 3 – Representação geral da transesterificação de triglicerídeos	7
Figura 4 – Mecanismo de transesterificação alcalina de triglicerídeos com álcool	14
Figura 5 – Mecanismos envolvidos na reação de transesterificação de óleos vegetais	14
Figura 6 – Mecanismo da reação de saponificação de triglicerídeos	16
Figura 7 – Gráfico dos perfis de conversão experimental e calculado pelo modelo	26
Figura 8 – Gráfico do perfil de composição do óleo	27
Figura 9 – Gráfico do perfil de composição do etanol	27
Figura 10 – Gráfico do perfil de composição do biodiesel	28
Figura 11 – Gráfico do perfil de composição da glicerina	28
Figura 12 – Gráfico dos perfis globais de composição	28
Figura 13 – Gráfico do perfil da razão óleo/etanol	29
Figura 14 – Diagrama ternário do sistema ésteres etílicos/etanol/óleo de soja	33
Figura 15 – Diagrama ternário do sistema ésteres etílicos/etanol/glicerol	33

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – O óleo diesel

O óleo diesel é um combustível formado por correntes como diesel leve, diesel pesado, gasóleos e nafta pesada, obtidos a partir do refino do petróleo bruto. Quimicamente, o óleo diesel pode ser entendido como uma mistura de parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos, geralmente com moléculas contendo de nove a vinte átomos de carbono. De acordo com o tipo de petróleo, processamento e tratamento que este recebe na refinaria, propriedades como densidade, viscosidade, poder calorífico, número de cetano e ponto de fluidez podem variar consideravelmente (Petrobras, 2008).

O diesel é responsável pela maior contribuição na matriz de combustíveis veiculares no Brasil, como pode ser observado na Figura 1. Isto ocorre devido à preferência nacional pelo transporte rodoviário ao invés do ferroviário, fluvial ou cabotagem. Assim, o diesel atua como propulsor do refino no país, sendo suas principais aplicações no transporte rodoviário (75%), no setor agropecuário (16%) e na geração de energia elétrica (5%) (Petrobras, 2008).

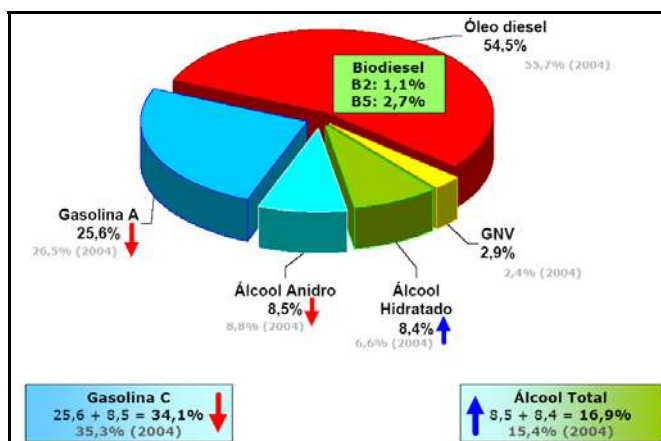


Figura 1 – Matriz de combustíveis veiculares do Brasil em 2005 (ANP).

Como a produção do diesel está intrinsecamente ligada à exploração e produção de petróleo, um recurso não renovável cujas reservas estão cada vez mais escassas, tem-se atualmente um descompasso entre a perspectiva de crescimento do mercado de

destilados médios, que inclui o diesel, e a configuração de um mercado internacional de petróleo instável, marcado por aumentos nos preços do óleo bruto.

Além disso, o uso contínuo, crescente e em larga escala de combustíveis derivados do petróleo, principalmente no setor de transportes, tem contribuído para agravar a poluição atmosférica e provocar a diminuição da qualidade do ar, a alteração de ecossistemas e a intensificação de fenômenos como a chuva ácida e o efeito estufa (Shay, 1993). O aumento confirmado da temperatura média global, associado à elevação do nível médio dos oceanos e a alterações no perfil de precipitações pluviométricas, poderá representar nos próximos anos uma séria ameaça, sobretudo às cidades localizadas ao nível do mar, o que atingiria diretamente uma quantidade considerável da crescente população mundial.

Com o intuito de amenizar esses impactos, diversos países têm incentivado a criação e a manutenção de pesquisas de fontes alternativas de energia. De acordo com Pessuti (2003), o mundo consome apenas 2,2% de energia proveniente de fontes renováveis, o que sinaliza um grande potencial para o crescimento de estudos neste campo.

Dentro desse contexto, diversos países têm despertado interesse por pesquisas envolvendo a biomassa, uma fonte de energia renovável cujo uso sustentado não provoca danos ao meio ambiente (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2008). Analisando-se as fontes de biomassa adequadas e disponíveis para o desenvolvimento de programas de energia renovável, os óleos vegetais assumem um especial destaque por apresentarem uma alternativa para a geração descentralizada de energia, criando infra-estrutura e melhores condições de vida em regiões carentes, atuando como forte apoio à agricultura familiar, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (Ramos *et al.*, 2003).

O Brasil não figura entre os grandes emissores de gases poluentes, mas tem investido em programas de desenvolvimento de fontes alternativas às que compõem atualmente a matriz energética nacional. O país tem atualizado periodicamente os inventários nacionais sobre as emissões de gases de efeito estufa e acompanhado as negociações em torno da regulamentação do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) e do mercado de carbono, o que possibilitará a venda de créditos de carbono, que poderão ser utilizados para promover a geração de riquezas, a distribuição de renda e a inclusão social (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2008).

1.2 – Óleos vegetais como fonte energética renovável

Há cerca de cem anos, Rudolf Diesel testou em seu motor óleos vegetais como combustível (Shay, 1993). Porém, em virtude do barateamento crescente do petróleo na época, e, conseqüentemente, de frações apropriadas para serem utilizadas como combustível, os óleos vegetais foram colocados de lado por algum tempo e somente eram utilizados de tempos em tempos ou em condições emergenciais.

Atualmente, em decorrência do alto preço do petróleo e dos impactos ambientais oriundos do seu uso, a utilização de óleos vegetais voltou a ser considerada e estudada em vários países. Em diversos trabalhos na literatura (Peterson *et al.*, 1983; Goering e Fry, 1984; Nag *et al.*, 1995; Kobmelh e Heinrich, 1998; Ma e Hanna, 1999) o desempenho de óleos vegetais *in natura* como combustíveis alternativos foi avaliado, contudo as seguintes desvantagens foram constatadas quando se utilizou diretamente óleos virgens em motores do ciclo diesel:

- Formação de gomas (devido à ocorrência de reações de polimerização no caso de óleos poli-insaturados) e de depósitos de carbono por combustão incompleta no motor.
- Diluição parcial do combustível no lubrificante e conseqüente diminuição da eficiência de lubrificação do óleo.
- Atomização ineficiente e/ou entupimento nos filtros de óleo e no sistema de injeção decorrente da alta viscosidade, baixa volatilidade, caráter poli-insaturado dos triglicerídeos e do teor de ácidos graxos livres que algumas matérias graxas podem apresentar.
- Comprometimento da durabilidade do motor devido à alta viscosidade e à baixa volatilidade.
- Aumento considerável no custo de motores devido à necessidade de adaptações especiais e manutenção periódica.

Devido à ocorrência desses problemas, verificou-se a necessidade de se proceder a uma transformação química dos óleos vegetais a fim de se obter um combustível com melhor desempenho. Com esse objetivo foram realizados inúmeros estudos de modificação de óleos vegetais através do processo químico de transesterificação.

Empregando-se este processo foi possível obter um produto com propriedades muito semelhantes às do diesel petroquímico, porém obtido a partir de fontes renováveis – o biodiesel.

O biodiesel é definido como um éster monoalquílico de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de uma fonte lipídica renovável, como óleos vegetais ou gorduras animais. O termo “bio” representa sua fonte renovável e biológica em contraste com o diesel convencional oriundo do petróleo e “diesel” se refere ao seu uso em motores do ciclo diesel. Desta forma, o biodiesel configura-se como um combustível renovável que pode ser utilizado puro ou em misturas com o diesel convencional.

Para denominar o biodiesel utilizado em misturas, utiliza-se frequentemente a sigla BX, onde B indica que se trata de uma mistura (em inglês *Blend*) e X representa a porcentagem em volume de biodiesel presente na mistura. Por exemplo, B20 é a sigla utilizada quando se tem uma mistura contendo 20% de biodiesel em diesel convencional, e assim sucessivamente.

De acordo com Gallo (2003), o uso de misturas de biodiesel e diesel petroquímico pode melhorar a eficiência de combustão, por meio do aumento do número de cetano, diminuir os níveis de ruído do motor, devido à correção de viscosidade, e contribuir para uma redução na emissão de compostos sulfurados na atmosfera.

Pode-se observar na Figura 2, uma comparação entre o palmitato de etila e o hexadecano, que representam, respectivamente, uma das possíveis formas de biodiesel e o diesel petroquímico. Pode-se perceber que as duas moléculas apresentam composição química semelhante diferenciando-se apenas no fato de a molécula de palmitato de etila ser oxigenada, o que promove um melhor comportamento durante a combustão (Anastopoulos *et al.*, 2005).

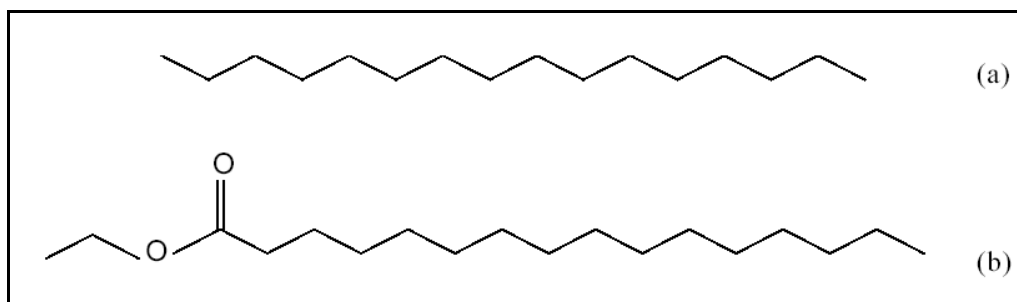


Figura 2 – Comparação das estruturas do hexadecano (diesel) (a) e do palmitato de etila (biodiesel) (b).

1.3 – Processo de produção de biodiesel

1.3.1 Matérias-primas

Como visto anteriormente, o biodiesel é obtido, geralmente, a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e materiais graxos residuais. Os óleos vegetais são obtidos a partir de espécies oleaginosas tais como a soja, o girassol, a mamona, o milho, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, o amendoim, entre outras (Ramos *et al.*, 2003). Na Tabela 1, podem-se observar as principais culturas de oleaginosas tipicamente obtidas em diferentes regiões do Brasil. Gorduras animais e óleos usados para cocção de alimentos também podem ser utilizados como matérias-primas alternativas (Ma e Hanna, 1999).

Tabela 1 – Oleaginosas disponíveis no território nacional para a produção de biodiesel (Parente, 2003).

Região	Oleaginosas disponíveis
Norte	dendê, babaçu e soja
Nordeste	babaçu, soja, mamona, dendê, algodão e coco
Centro-Oeste	girassol, soja, mamona, algodão, dendê, nabo forrageiro
Sudeste	girassol, soja, mamona e algodão
Sul	girassol, soja, algodão e nabo forrageiro

Gorduras e óleos caracterizam-se por serem substâncias hidrofóbicas, isto é, insolúveis em água, e são constituídos por triglicerídeos, também chamados de triacilgliceróis. Os triglicerídeos são moléculas formadas por um mol de glicerol e três moles de ácidos graxos. Enquanto o glicerol apresenta-se da mesma forma em todos os triglicerídeos, os ácidos graxos podem variar quanto ao comprimento da cadeia carbônica e quanto ao número, orientação e posição das duplas ligações nestas cadeias dependendo da matéria prima utilizada (Sonntag, 1979).

Gorduras animais também têm sido estudadas, porém em uma extensão muito menor do que os óleos vegetais. Alguns estudos investigam, ainda, a aplicação de óleos de algas, bactérias e fungos (Shay, 1993). Microalgas, por exemplo, têm sido examinadas como uma fonte de combustível diesel de éster metílico (Nagel e Lemke, 1990). Outras fontes, como terpenos e látexes, também foram estudadas como combustível diesel (Calvin, 1985).

Devido ao grande potencial brasileiro na produção de óleos vegetais, necessários para a produção de biodiesel, estes terão uma abordagem preferencial neste trabalho. Dentre as diversas possibilidades de estudo, escolheu-se avaliar a produção a partir do óleo de girassol. O motivo desta escolha foi a disponibilidade de dados experimentais para a transesterificação desse óleo com etanol (Georgogianni *et al.*, 2008). Além disso, o girassol possui uma grande quantidade de óleo quando comparado a outras fontes (42% p/p) e uma produtividade anual por hectare superior à da soja, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores médios de produtividade e teor de óleo em algumas oleaginosas brasileiras.

Tipo de oleaginosa	Teor de óleo (%p/p)	Produtividade (kg/ha·ano)	Produção de óleo (kg/ha·ano)
Mamona	50	2500	1250
Girassol	42	1600	672
Amendoim	40	1800	720
Gergelim	39	1000	390
Colza	38	1800	684
Pinhão	33	4000	1320
Dendê	20	10000	2000
Soja	18	2600	468
Algodão	15	1800	270
Babaçu	6	12000	720

(Fonte: <http://www.biodiesel.gov.br>)

1.3.2 Rotas Tecnológicas

Em relação ao processo de produção, Ma e Hanna (1999) afirmaram que a transformação de óleos vegetais em biodiesel pode se dar de formas distintas, tais como: através da formação de microemulsões de óleos vegetais com solventes, do craqueamento catalítico (pirólise) e da transesterificação, sendo esta última objeto do presente trabalho.

A transesterificação, também chamada de alcoólise, uma vez que utiliza um álcool como agente de transesterificação, é o processo químico mais empregado mundialmente para a produção de biodiesel. A reação consiste, basicamente, na transformação do triglicerídeo contido no óleo vegetal ou na gordura animal (éster) em

biodiesel (éster) e glicerol (também chamado de glicerina) utilizando-se um álcool e, muitas vezes, um catalisador (Figura 3).

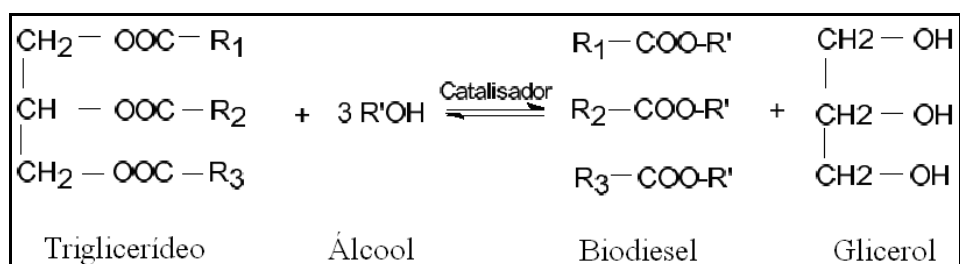


Figura 3 – Representação geral da transesterificação de triglicerídeos, onde R₁, R₂, R₃ e R' representam grupamentos alquila.

Dependendo do catalisador escolhido, o processo pode ser conduzido por uma grande variedade de rotas tecnológicas. Desta forma, a transesterificação pode ser homogênea, heterogênea, enzimática ou supercrítica, sendo a primeira rota a mais utilizada para a produção de biodiesel.

A transesterificação homogênea pode ocorrer em meio alcalino ou ácido, contudo o meio alcalino é o mais empregado em escala industrial, principalmente por requerer menores tempos de reação, temperatura e razões molares entre o álcool e o óleo vegetal para atingir altas conversões (Freedman *et al.*, 1984, 1986). Além disso, os equipamentos, acessórios e tubulações de uma planta que opera utilizando o processo alcalino podem ser construídos utilizando-se como material o aço carbono, desde que a concentração de hidróxido de sódio seja menor que 50% p/p, para temperaturas entre a ambiente e 90 °C (Davis *et al.*, 2000).

Já para um processo que utiliza um meio ácido, o material de construção usado deve ser o aço inoxidável tipo 316, substancialmente mais caro que o aço carbono, devendo ser utilizado sempre que a concentração de ácido sulfúrico for menor que 5% p/p ou maior que 85% p/p e a temperatura for menor do que a de ebulição da solução de ácido sulfúrico, para que se tenha uma taxa de corrosão que permita a operação da planta (Norden, 1973; Davis *et al.*, 2000).

De acordo com Freedman *et al.* (1984), a catálise ácida apresenta-se vantajosa quando o óleo vegetal contém um alto teor de ácidos graxos livres e/ou umidade, podendo ser utilizado como uma etapa pré-reacional a fim de se evitar a formação de produtos indesejados, como sabões.

A transesterificação homogênea em meio alcalino constitui a proposta de avaliação do presente trabalho e será mais bem detalhada no Capítulo 2.

1.3.3 Produtos

Como visto anteriormente, os principais produtos da transesterificação de óleos vegetais são o biodiesel e a glicerina. O processo deve ser capaz de promover uma separação eficiente desses produtos de modo a evitar ao máximo a contaminação do biodiesel por substâncias formadas durante a reação, tais como glicerina livre e ligada, sabões, ácidos graxos livres e água.

A presença de glicerina no biodiesel pode levar à formação de acroleína durante a combustão, um composto que, além de ser um poluente atmosférico, contribui para a formação de depósitos de carbono no motor (Mittelbach *et al.*, 1985). Se o processo empregar etapas de lavagem eficientes, a glicerina obtida pode ser purificada e vendida para indústrias de cosméticos, fármacos, alimentícia, de explosivos e de tintas e vernizes, gerando, desta forma, créditos adicionais para o processo (Zhang *et al.*, 2003a).

Como uma grande variedade de matérias-primas e rotas tecnológicas pode ser empregada para a produção de biodiesel, a transesterificação pode resultar em diferentes valores de conversão e em produtos com diferentes qualidades. Por isso, faz-se necessário que o biodiesel esteja dentro das especificações internacionais estabelecidas para o seu uso. No Brasil, o órgão responsável pela regulamentação de parâmetros de qualidade do biodiesel é a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que, por meio da portaria ANP 255, garante que os padrões de qualidade do biodiesel produzido no Brasil sejam equivalentes aos de países como a Alemanha e Estados Unidos, o que possibilita, no futuro, a viabilização da exportação deste biocombustível para estes e outros países.

As principais características e/ou propriedades que determinam a qualidade do biodiesel são massa específica, viscosidade, número de cetano, ponto de fulgor, ponto de névoa, teor de água e sedimentos, cinzas, teor de enxofre, corrosividade ao cobre, resíduo de carbono, índice de acidez, estabilidade à oxidação, teor de glicerina livre e total, cor e aspecto (ANP, 2008).

Os valores limites e os métodos de ensaio recomendados pela ANP encontram-se sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3 – Especificações fornecidas pela portaria ANP 255.

Propriedades	Limites	Métodos
Massa específica a 20 °C (kg/m ³)	ANP 310	NBR7148/14065; D1298/4052
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	ANP 310	NBR10441; D445; EN/ISO3104
Número de cetano	45 mín.	D613; EN/ISO5165
Ponto de fulgor (°C)	100 mín.	NBR14598; ISO/CD3679
Ponto de névoa (°C)	ANP 310	NBR14747; D6371
Teor de água e sedimentos (%)	0,02 máx.	D2709
Cinzas sulfatadas (% m/m)	0,02 máx.	NBR9842; D874; ISO3987
Teor de enxofre (% m/m)	0,001 máx.	D5453; EN/ISO14596
Corrosividade ao cobre por 3 h a 50 °C	Nº1 no máx.	NBR14359; D130; EN/ISO2160
Resíduo de carbono (% m/m)	0,05 máx.	D4530; EN/ISO10370
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,8 máx.	NBR14448; D664; prEN14104
Estabilidade oxidativa a 110 °C	6 min	prEN14112
Teor de glicerina livre (% m/m)	0,02 máx.	D6854; prEN14105-6
Teor de glicerina total (% m/m)	0,38 máx.	D6854; prEN14105

1.4 – Vantagens ambientais, sociais e econômicas associadas ao uso do biodiesel

Diversos estudos têm mostrado que o uso de biodiesel ao invés do diesel petroquímico ou mesmo em misturas com este poderia trazer grandes benefícios para o meio ambiente (Mittelbach *et al.*, 1985; Peterson e Hustrulid, 1998; Makareviciene e Janulis, 2003). De acordo com dados da *Environmental Protection Agency (EPA, 2002)*, o uso de ésteres metílicos de óleo de soja repercutiu na redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), compostos poliaromáticos (CPAs), óxidos de enxofre (SO_x) e materiais particulados (MP) nas proporções de 78, 48, 67, 80, 99 e 47%, respectivamente, em relação ao diesel convencional.

Contudo, vários estudos apontam para uma maior emissão de NO_x quando utilizado o biodiesel. A principal justificativa seria a própria configuração da câmara de

combustão e desta forma, este é um problema que pode ser resolvido a partir de regulagens no ponto de injeção do motor ou pelo uso de conversores catalíticos, tais como os utilizados em carros movidos à gasolina (Laurindo, 2003).

A maior redução foi verificada na emissão de gases sulfurados, pois o biodiesel não apresenta enxofre em sua composição, o que representa um forte auxílio para promover a minimização das conseqüências causadas pela chuva ácida. A forte redução no perfil de emissão de CO₂, CO e HC contribui para a diminuição do efeito estufa e para a suavização das conseqüências causadas por um aquecimento global acelerado. Finalmente, a diminuição das emissões de CPAs, MP e CO mostram que a utilização do biodiesel pode melhorar a qualidade do ar, sobretudo em grandes metrópoles, onde as emissões tendem a ser consideravelmente maiores.

Com a redução no perfil de emissão desses gases, espera-se, em longo prazo, um aumento na expectativa de vida e, com isso, menores gastos com saúde pública, o que possibilitaria o redirecionamento de verbas para setores como educação e previdência social.

Além das vantagens ambientais, o biodiesel promove melhorias sociais e econômicas, uma vez que aquece o mercado de óleos vegetais, gera empregos e divisas e contribui para a fixação do homem no campo, sem que nenhuma alteração tecnológica nos motores se faça necessária. Dessa forma, o biodiesel apresenta um grande potencial para substituir total ou parcialmente o diesel petroquímico e a vantagem de ser produzido a partir de uma tecnologia simples e de fácil transferência para o setor produtivo (Ramos *et al.*, 2003; 2004).

1.5 – Cenário brasileiro na produção de biodiesel

A viabilidade da produção de biodiesel no Brasil vem ao encontro da necessidade que o país apresenta de se tornar menos dependente da importação de óleo diesel, o derivado de petróleo mais consumido no país, tanto pelos motivos econômicos quanto ambientais discutidos ao longo deste capítulo. Uma vantagem adicional para a economia nacional reside no fato de que, ao inserir o biodiesel na matriz energética nacional, será promovida uma sinergia com o já consolidado agronegócio da cana e com a crescente indústria de óleos vegetais (Ramos *et al.*, 2003).

A integração entre as duas indústrias apresenta, ainda, uma grande vantagem logística, visto que a produção de etanol é expressiva em praticamente todas as regiões

do país e já conta com uma eficiente rede de distribuição, o que facilita o escoamento da produção de biodiesel para os mercados consumidores (Campos, 2003).

Dessa forma, pode-se obter um produto genuinamente renovável, uma vez que tanto os óleos vegetais quanto o álcool, utilizados como matérias-primas, são derivados de práticas agrícolas. Já na Europa e Estados Unidos, utiliza-se essencialmente metanol de origem petroquímica como agente de transesterificação, devido à maior facilidade atual de acesso a esta matéria-prima (Zagonel e Ramos, 2001). Contudo, com a escassez de recursos fósseis e conseqüente aumento de preços, além do crescente apelo ambiental, o biodiesel brasileiro pode apresentar um importante diferencial no mercado internacional nos próximos anos.

Entre os fatores que tornam o Brasil um forte fornecedor potencial de biodiesel para outros países encontram-se clima, temperatura, formação e características do solo, nível e tipo de insolação, recursos hídricos, intensidade pluviométrica e a possibilidade de expansão da área agricultável sem que sejam necessários novos desmatamentos e sem que haja prejuízo para o desenvolvimento de outras culturas. Pesquisa da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) revelou que o Brasil possui 90 milhões de hectares disponíveis para a expansão agrícola. Isto representa cerca de 20% da área possível de ampliação da agricultura mundial, o que representa uma grande vantagem adicional para o Brasil.

Além disso, o país conta com recursos humanos experientes e abundantes e com uma tecnologia agroindustrial já bem desenvolvida, o que representa uma vantajosa união entre a existência de recursos naturais, capacidade de processamento e gestão e um mercado cada vez mais favorável, fatores estes que indicam uma possível liderança futura do país neste setor.

De acordo com a ANP (2008), a utilização de 2% de biodiesel em mistura com o diesel convencional, garantida pela Lei 11.097/05, poderá gerar um mercado interno nos próximos anos de cerca de 1 bilhão de litros de biodiesel por ano. Isto representa uma economia para o país de cerca de 200 milhões de dólares por ano. Considerando-se o uso da mistura com 5% de biodiesel, prevista para se tornar obrigatória a partir de 2013, esta economia poderá chegar a US\$ 400 milhões (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2008).

O cenário torna-se ainda mais promissor se a mistura B20 for viabilizada nos próximos 10 anos. A demanda de biodiesel subiria para, aproximadamente, 12 bilhões

de litros por ano, um volume comparável à produção nacional de etanol, que segundo projeções do Ministério de Minas e Energia deve atingir 26 bilhões de litros.

Além do Brasil, países da União Européia, Estados Unidos, Canadá e Malásia já regulamentaram programas de mistura de biodiesel ao diesel petroquímico. Outros países como China, Japão, Índia, Austrália, Indonésia e Tailândia estudam a adoção de programas semelhantes. Considerando as diretivas para o percentual de combustíveis renováveis, em mistura ao diesel convencional, estabelecidas por Estados Unidos, Canadá, Alemanha, França, Reino Unido, Itália, Irlanda e Japão, estes países apresentariam juntos, até 2010, um potencial para a demanda de mais de 32 bilhões de litros por ano, o que representa um cenário internacional promissor para o biodiesel. Estima-se que com a utilização da mistura B20, o consumo destes países poderá ultrapassar 110 bilhões de litros por ano.

Além da geração de divisas para o país, o biodiesel étílico abre oportunidades, também, para benefícios sociais decorrentes da grande capacidade de geração de empregos, valorização do homem no campo, promoção do trabalhador rural, aumento da demanda de mão-de-obra qualificada e integração entre pequenos produtores e grandes empresas (Campos, 2003).

Pode-se concluir, assim, que o Brasil encontra-se em uma posição muito favorável, uma vez que nenhuma outra região tropical apresenta porte e condições tão propícias para assumir a posição de um dos principais fornecedores de biocombustíveis e tecnologias limpas num mundo onde a decadência das fontes fósseis se torna cada vez mais evidente.

O objetivo do presente trabalho é avaliar, por meio de simulação computacional, a viabilidade técnica e econômica de uma planta de produção de biodiesel produzido por transesterificação alcalina.

No Capítulo 2, este processo será mais bem detalhado e serão apresentados os principais mecanismos envolvidos e os fatores mais importantes.

A seguir, no Capítulo 3, será apresentada a modelagem cinética realizada para obtenção dos parâmetros cinéticos utilizados para a simulação do reator, um dos equipamentos mais importantes do processo.

As avaliações técnica e econômica, obtidas utilizando-se o simulador *UniSim[®] Design Suíte R370.1*, são apresentadas no Capítulo 4 e 5, respectivamente.

Finalmente, as conclusões finais do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros serão apresentadas no Capítulo 6.

CAPÍTULO 2

TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA DE ÓLEOS VEGETAIS

Com o objetivo de se obter um melhor entendimento sobre a transesterificação alcalina de óleos vegetais realizou-se uma pesquisa bibliográfica na base *Web of Science*, através do Portal Capes, avaliando-se os cem trabalhos mais recentes e os cem mais citados na literatura. No primeiro grupo foi possível perceber as principais tendências e novidades que estão sendo publicadas acerca do tema, enquanto no segundo grupo avaliaram-se os artigos mais relevantes sobre o assunto.

Um melhor entendimento sobre os mecanismos envolvidos na reação de transesterificação e a identificação dos principais fatores que afetam o rendimento da reação e a qualidade final do produto foram obtidos ao final da busca bibliográfica e os principais resultados encontram-se a seguir.

2.1 – Mecanismo

A transesterificação alcalina de óleos vegetais teve seu mecanismo de reação formulado em três etapas por Eckey em 1956 (Figura 4). Em uma pré-etapa, um ânion do álcool (íon alcóxido) é formado. A sua formação está condicionada ao tipo de catalisador utilizado. A primeira etapa consiste no ataque do carbono do grupo carbonila da molécula de triglicerídeo pelo íon alcóxido, que resulta na formação de um intermediário tetraédrico. Na segunda etapa, este intermediário reage com o álcool para regenerar o íon alcóxido. Na última etapa ocorre um rearranjo do intermediário tetraédrico e a formação de um éster de ácido graxo e de um diglicerídeo.

Desta forma, seguindo o mesmo mecanismo em três etapas, o triglicerídeo é convertido gradativamente a diglicerídeo, monoglicerídeo e glicerol, numa seqüência de três reações reversíveis resultando, ainda, na formação de três moles de ésteres de ácidos graxos, como mostrado na Figura 5 (Freedman *et al.*, 1986; Schwab *et al.*, 1987).

Como todas as reações envolvidas são reversíveis, deve-se utilizar um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio na direção da formação de ésteres (biodiesel) e glicerol. De acordo com Freedman *et al.* (1986), analisando-se a reação global, tem-se que a reação direta é de pseudo-primeira ordem e a reação reversa é de segunda ordem.

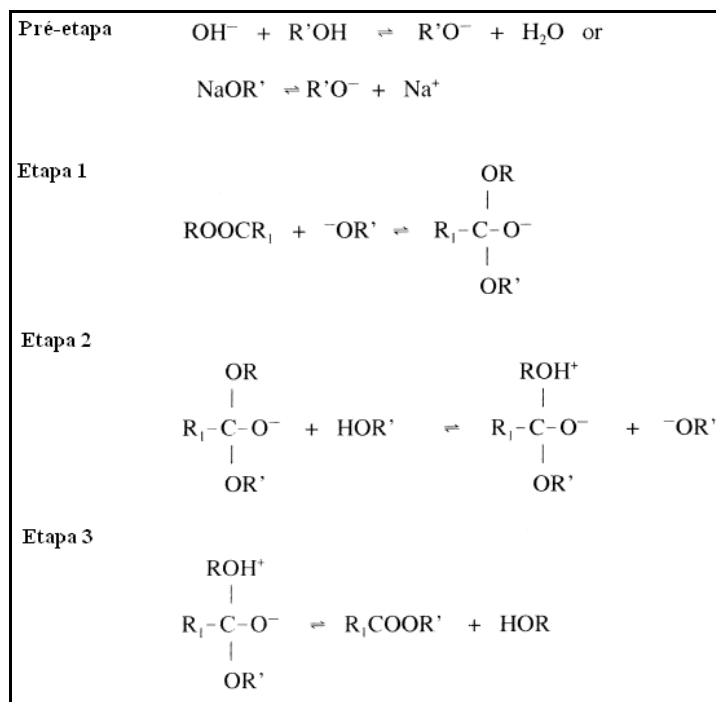


Figura 4 – Mecanismo de transesterificação alcalina de triglicerídeos com álcool, onde R_1 representa um grupo alquila de cadeia longa, R' um grupo alquila curto e R-OH um diglicerídeo (Sridharan e Mathai, 1974; Eckey, 1956).

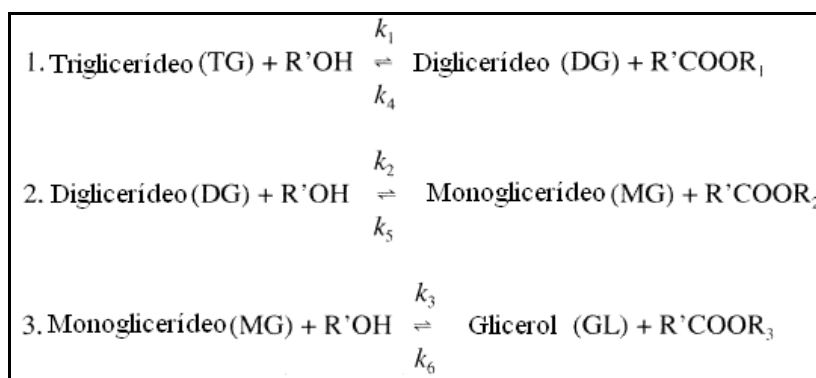


Figura 5 – Mecanismos envolvidos na reação de transesterificação de óleos vegetais para formar ésteres (biodiesel) e glicerol, onde R_1 , R_2 e R_3 representam grupos alquilas de cadeias longas e R' um grupo alquila curto (Freedman *et al.*, 1986).

Ao fim da reação obtém-se uma mistura constituída pelos produtos ésteres e glicerol e, também, por álcool, catalisador, tri-, di- e monoglicerídeos não reagidos. Estes últimos podem formar cristais e causar a turvação do biodiesel formado. Por isso, após a separação dos produtos, deve-se proceder à purificação dos mesmos, a fim de se removerem as impurezas e mantê-los dentro das especificações vinculadas à sua comercialização.

2.2 – Efeito de Ácidos Graxos Livres e Umidade

Mesmo refinados, óleos e gorduras contêm pequenas quantidades de ácidos graxos livres e água. Se tais componentes não forem removidos, o rendimento de biodiesel na transesterificação alcalina pode ser significativamente menor (Freedman *et al.*, 1986).

Turck *et al.* (2002) investigaram a influência de uma quantidade elevada de ácidos graxos livres na transesterificação de triglicerídeos catalisada por base. O efeito foi duplamente negativo, pois os ácidos graxos livres tanto consomem catalisador, tornando parte deste indisponível para a reação de transesterificação, como formam sabão, o que dificulta a separação dos ésteres e da glicerina e, conseqüentemente, faz com que o rendimento do biodiesel seja menor. Um esquema da reação de saponificação de triglicerídeos é apresentado na Figura 6. De acordo com Wright *et al.* (1944), a água atua causando os mesmos problemas e também deve ser retirada do meio reacional.

Contudo, é importante ressaltar que a simples adição de mais catalisador, para compensar a alta acidez ou a umidade presentes, não constitui uma estratégia eficaz porque o sabão resultante causa formação de géis que interferem na reação e na separação de glicerol, provocando o aumento da viscosidade do biodiesel formado.

Dessa forma, as quantidades de ácidos graxos livres e de umidade são parâmetros determinantes para a viabilidade do processo. Para que sejam obtidos produtos de alta pureza, é necessário que o valor de ácidos graxos livres seja menor que 0,5% e que o óleo tenha uma umidade inferior a 0,06% (Bradshaw e Meuly, 1944; Feuge e Grose, 1945; Freedman *et al.*, 1984; Wright *et al.*, 1944).

Para materiais com acidez superior a 3%, como óleos provenientes de fritura e óleos residuais de processo, deve-se proceder a um pré-tratamento, como, por exemplo, uma pré-esterificação ácida ou um pré-refino por saponificação, usando solução de NaOH para reduzir o teor de ácidos graxos livres.

Canakci e Gerpen. (1999) submeteram à pré-esterificação ácida uma mistura sintética contendo 40% de ácidos graxos livres, preparados usando-se ácido palmítico. Após a otimização de parâmetros de processo como tipo de álcool, razão molar de álcool/óleo, quantidade de catalisador ácido e tempo de reação, conseguiu-se reduzir o teor de ácidos graxos livres para níveis inferiores a 1% e empregar, em seguida, a transesterificação alcalina para a produção de biodiesel de elevada pureza.

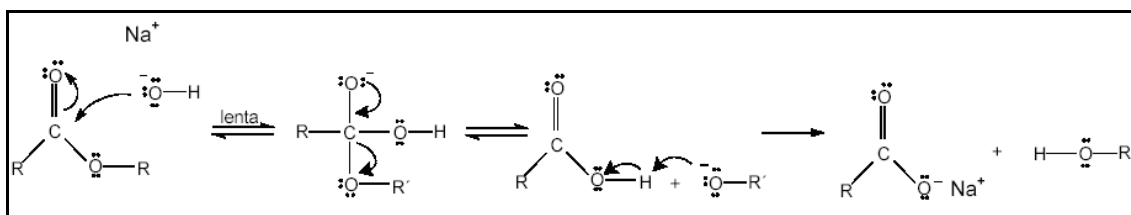


Figura 6 – Mecanismo da reação de saponificação de triglicerídeos (Turck *et al.*, 2002).

2.3 – Tipo de Álcool e Razão Molar Álcool/Óleo

Os álcoois utilizados nas reações de transesterificação são monohídricos alifáticos primários ou secundários contendo de um a oito átomos de carbono em sua constituição (Sprules e Price, 1950). Em geral, os álcoois mais utilizados são metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, com destaque para os dois primeiros.

Devido ao seu baixo custo atual, países como os EUA e outros da União Européia apresentam uma preferência pelo uso do metanol. Além disso, o metanol apresenta certas características, tais como, um menor tamanho de cadeia e uma maior polaridade que o etanol, o que promove uma reação mais rápida e um maior poder de dissolução de catalisador.

A maior dificuldade relativa observada na formação de etil ésteres tem sido explicada pela formação de emulsões estáveis durante a etanólise (Stamenkovic *et al.*, 2008). No início da transesterificação, a reação é controlada pela transferência de massa e não obedece a esperada cinética homogênea. Geralmente empregam-se agitadores mecânicos para aumentar a transferência de massa. As emulsões se formam à medida que as concentrações dos intermediários, monoglicerídeos e diglicerídeos, atingem um nível crítico. Esses intermediários possuem tanto um grupo hidroxil polar como cadeias apolares de hidrocarbonetos, o que faz com que eles atuem como agentes ativos de tensão superficial.

Na metanólise, essas emulsões quebram-se fácil e rapidamente, formando duas camadas, uma rica em glicerol e outra rica em metil ésteres. Já na etanólise, essas emulsões são mais estáveis, devido à presença de um grupo apolar maior no etanol, o que torna a separação e purificação dos ésteres mais complicada.

Todavia, as concentrações desses intermediários, mono e diglicerídeos, são muito baixas, tornando as emulsões, de uma forma geral, instáveis. Esse fato mostra a necessidade da reação ser a mais completa possível, reduzindo, assim, a formação desses intermediários (Ma e Hanna, 1999).

Uma outra desvantagem aparente do uso do etanol é a presença de 4-6% de água na sua composição típica, o que poderia favorecer a ocorrência de reações paralelas de saponificação. Embora o uso do etanol anidro minimize este inconveniente, a separação dos ésteres continua apresentando as mesmas dificuldades descritas anteriormente quando comparado ao metanol.

Entretanto, uma melhor separação de fases na etanólise pode ser obtida utilizando-se co-solventes durante o processo de lavagem (Peterson *et al.*, 1996). O uso de centrífugas contínuas também pode ser feito para aumentar a eficiência do processo de decantação. Além disso, alguns estudos na literatura mencionam técnicas de lavagens aquosas, a frio e a quente, (Mittelbach *et al.*, 1983) e a destilação do etanol excedente no meio reacional, assim como do biodiesel e da glicerina obtidos, a fim de se obter produtos de pureza elevada. Neste trabalho, estes últimos métodos foram empregados por se acreditar na sua maior eficiência de purificação.

Assim, pode-se concluir que apesar de algumas desvantagens técnicas que apresenta em relação ao metanol, o etanol pode ser empregado desde que sejam feitas pequenas modificações no processo. Embora seu uso não seja viável em alguns países, acredita-se que o emprego de etanol seja a melhor opção para o Brasil, que possui excelência na tecnologia de produção e pode integrá-lo, sem grandes dificuldades, à produção de um biodiesel integralmente renovável. Devido a estes motivos o etanol foi o agente de transesterificação escolhido no presente trabalho.

Depois de feita a escolha do álcool que será utilizado como agente de transesterificação, um dos parâmetros de maior importância a ser definido para a produção de biodiesel é a razão molar etanol/óleo. Em geral, utiliza-se uma razão molar superior à estabelecida pela estequiometria do processo, que é de 3:1, para deslocar o equilíbrio para a formação de produtos, de acordo com o princípio de Le Chatelier.

Freedman *et al.* (1984) estudaram os efeitos da razão molar, de 1:1 à 6:1 metanol/óleo, sobre conversões de ésteres obtidos a partir de óleos de soja, amendoim e semente de algodão. Todos os óleos apresentaram comportamento similar e só atingiram altas conversões (93-98%) quando utilizada uma razão molar de 6:1. No seu estudo de transesterificação de gorduras, como sebo bovino e óleos vegetais como os de coco e palma, Tanaka e colaboradores (1981) avaliaram a variação da razão molar metanol/óleo de 6:1 a 30:1, tendo obtido uma conversão máxima de 99,5%.

Enciner *et al.* (2002) estudaram a transesterificação de óleo de mamona com etanol a razões molares entre 3:1 e 15:1. Notou-se que a reação foi incompleta para razões molares menores que 6:1. Um aumento no rendimento de produtos foi observado à medida que se aumentava a razão molar de 6:1 até 9:1. Contudo, quando se utilizaram razões molares maiores, os autores notaram uma maior dificuldade na separação de glicerina, que ajudou a deslocar o equilíbrio na direção dos reagentes, diminuindo o rendimento dos ésteres.

2.4 – Tipo e Concentração de Catalisador

Dentre as bases mais utilizadas na transesterificação alcalina encontram-se NaOH (hidróxido de sódio), KOH (hidróxido de potássio), carbonatos e correspondentes alcóxidos de sódio e potássio, tais como metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio, butóxido de sódio, metóxido de potássio, amida sódica, amida potássica, hidrato de sódio e hidrato de potássio. Contudo os catalisadores mais efetivos são hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio (Ma e Hanna, 1999).

Para que a transesterificação ocorra é necessário que o catalisador se dissolva na fase polar do álcool, para formar o catalisador efetivo da reação que é o íon alcóxido. Contudo, quando catalisadores como NaOH, KOH e K_2CO_3 (carbonato de potássio) são misturados ao álcool, uma pequena quantidade de água é formada, podendo, conseqüentemente, causar a formação de sabão. Uma vez formado, este promove a formação de emulsões, gerando dificuldades de separação e perdas de rendimento (Sridharan e Mathai, 1974; Eckey, 1956).

Contudo, apesar dessas desvantagens técnicas, os hidróxidos de sódio e potássio são mais baratos e, por isso, mais empregados em escala industrial do que os alcóxidos correspondentes.

Comparativamente, o hidróxido de sódio apresenta uma maior atividade em relação ao hidróxido de potássio, porém o uso deste último apresenta uma vantagem ambiental, uma vez que o sal formado na neutralização das águas de lavagem pode ser utilizado como fertilizante, por exemplo, das plantações de oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel (Vicente *et al.*, 2004, 2005, 2006). Todavia, neste estudo, foi considerado o uso de hidróxido de sódio em virtude do seu baixo custo e facilidade de aquisição.

Uma vez escolhido o catalisador a ser utilizado na transesterificação é necessário definir quanto deste deve ser utilizado. Em geral, os trabalhos encontrados na literatura recomendam uma quantidade entre 0,1 e 1,0% em relação à massa de óleos e gorduras. É importante ressaltar, ainda, que tanto o excesso, quanto a quantidade insuficiente de catalisador pode causar formação de sabão (Ma e Hanna, 1999).

De acordo com Freedman *et al.* (1984, 1986), podem-se obter rendimentos superiores a 95% para a metanólise de óleos vegetais empregando-se uma quantidade de catalisador entre 0,5 e 1,0% em relação à massa de óleo e uma razão molar etanol/óleo de 6:1. Para a metanólise de óleo de soja, os melhores rendimentos e viscosidades de ésteres foram obtidos utilizando-se 1% p/p de hidróxido de sódio.

A etanólise de óleo de girassol foi estudada por Georgogianni *et al.* (2008). Utilizando-se 1% p/p de hidróxido de sódio e uma razão etanol de 7:1, obteve-se um rendimento satisfatório de ésteres etílicos após 60 minutos de reação. Hanh *et al.* (2007) encontraram um rendimento máximo para a etanólise de trioleína quando utilizada uma quantidade de catalisador igual a 1% p/p e uma razão molar etanol/óleo de 6:1.

Portanto, baseado nos resultados encontrados, utilizou-se no presente trabalho uma quantidade de hidróxido de sódio igual a 1% em relação à massa do óleo de girassol.

2.5 – Efeito da Temperatura de Reação

Dependendo do óleo utilizado, a transesterificação pode ocorrer a diferentes temperaturas. De uma forma geral, de acordo com o princípio de Arrhenius, quanto maior a temperatura reacional maiores são as velocidades de reação. Contudo, um limite superior, dado pela temperatura de ebulição do álcool utilizado, deve ser respeitado para se prevenir a perda deste reagente e a alteração na razão molar álcool/óleo, o que poderia diminuir o rendimento da reação.

A transesterificação de óleo de soja refinado com metanol, a uma razão molar de 6:1, utilizando 1% p/p de NaOH, foi acompanhada em três diferentes temperaturas (Freedman *et al.*, 1984). Após 10 minutos, os rendimentos dos ésteres foram 94, 87 e 64% para temperaturas iguais a 60, 45 e 32 °C, respectivamente. Depois de 1 h, a formação de ésteres foi idêntica para as corridas a 60 e 45 °C, e somente um pouco menor para a corrida a 32°C. A temperatura claramente influenciou a velocidade da

reação e os rendimentos de ésteres. Este mesmo comportamento é observado quando se utiliza etanol, contudo os rendimentos são um pouco menores.

2.6 – O Efeito do Tempo de Reação

A transesterificação, tipicamente, se caracteriza por ser lenta durante um curto tempo no início da reação, procedendo rapidamente em seguida e tornando a ficar lenta no final, o que lhe confere um aspecto sigmoidal, quando a conversão de biodiesel é avaliada em relação ao tempo (Stamenkovic *et al.*, 2006).

Freedman *et al.* (1984) transesterificaram óleos de amendoim, semente de algodão, girassol e soja sob uma razão molar de metanol/óleo de 6:1, utilizando 0,5% p/p de metóxido de sódio e uma temperatura igual a 60 °C. Foi observado, depois de 1 minuto, um rendimento aparente de 80% para óleos de soja e girassol. As conversões foram quase as mesmas para todos os quatro óleos depois de 1 h (93-98%) (Ma e Hanna, 1999). Novamente, o perfil obtido para o etanol é semelhante, embora os valores atingidos pela conversão sejam diferentes. Em geral, transesterificações catalisadas por base são finalizadas dentro de uma hora (Ma e Hanna, 1999).

2.7 – Intensidade de Agitação

A agitação tem grande importância na transesterificação, pois óleos e gorduras são imiscíveis com a solução hidróxido de sódio/etanol. Valores da ordem de 600 rpm têm se mostrado eficientes na etanolise de óleo de girassol (Georgogianni *et al.*, 2008).

2.8 – Efeito do uso de co-solventes orgânicos

Co-solventes como tetrahydrofurano (THF), 1,4-dioxano e dietil éter podem ser empregados a fim de se conduzir a alcoólise em uma única fase. A uma razão molar metanol/óleo de 6:1 a adição de 1,25 volume de tetrahydrofurano por volume de metanol produziu um sistema de uma fase dominante em óleo em que a metanolise ocorreu rapidamente. Uma vantagem adicional do THF é a proximidade da sua temperatura de ebulição (67°C) com a do metanol (65°C), o que permite que tanto o metanol quanto o THF não reagidos possam ser destilados e reciclados (Boocock *et al.*, 1998).

CAPÍTULO 3

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

3.1 – Modelagem cinética

Como visto no capítulo anterior, as variáveis que mais afetam a cinética da etanólise (transesterificação realizada com etanol) são a razão molar etanol/óleo, o tipo e a quantidade de catalisador, a temperatura de reação, o tempo de reação e a pureza dos reagentes. O conhecimento da cinética da etanólise é um tópico de grande interesse neste trabalho, pois é fundamental para o projeto do reator, um dos equipamentos mais importantes do processo.

Acredita-se que, assim como ocorre na metanólise (transesterificação realizada com metanol), três regimes afetem a cinética. O primeiro seria lento e controlado pela transferência de massa, seguido de um regime mais rápido controlado quimicamente e, finalmente, por um regime lento quando próximo do equilíbrio (Noureddini e Zhu, 1997; Stamenkovic *et al.*, 2006). Como resultado, as curvas que representam a variação da formação de etil ésteres de ácidos graxos (FAEE) com o progresso da etanólise apresentariam uma forma sigmoideal.

O regime inicial lento é atribuído à formação de uma mistura reacional bifásica causada pela imiscibilidade entre o etanol e o óleo. A transferência de massa do triglicerídeo da fase óleo para a interface etanol/óleo limita a taxa da reação de etanólise e controla a cinética no início da reação. O rápido aumento da taxa de reação durante o regime controlado quimicamente é explicado pelo acréscimo da concentração do óleo na fase etanol/catalisador (Darnoko e Cheryan, 2000). De acordo com Noureddini e Zhu (1997), assim que o biodiesel se forma, este passa a atuar como um co-solvente para os reagentes e, desta forma, a mistura reacional se torna homogênea. De acordo com Stamenkovic *et al.* (2008), a formação de alguns compostos com superfícies ativas tais como monoglicerídeos (MG), diglicerídeos (DG) e sabões, inibe a coalescência de gotas e favorece a formação de uma emulsão estável de pequenas gotas, que pode ser considerada como um sistema pseudo-homogêneo.

Contudo, na maior parte dos estudos cinéticos, assim como neste projeto, o regime inicial controlado pela transferência de massa não tem sido incluído na modelagem do processo de etanólise. Esta simplificação é válida, pois a temperatura

relativamente alta em que esses sistemas são operados (70 °C) faz com que a solubilidade do óleo no etanol aumente. Além disso, a intensa agitação empregada contribui para a quebra das gotas de etanol, aumentando a área interfacial e reduzindo, conseqüentemente, a resistência à transferência de massa.

Vários estudos na literatura relatam a reação de transesterificação alcalina de triglicerídeos com etanol como sendo de pseudo-primeira ordem (Diasakou *et al.*, (1998); Kusdiana e Saka, (2001); Ataya *et al.*, (2006); Georgogianni *et al.*, (2008)). De acordo com Georgogianni *et al.* (2008), dados obtidos de uma reação de alcoólise de óleo de girassol se adequaram melhor a um modelo de primeira ordem do que a um de segunda ordem.

Dessa forma, para se proceder ao projeto do reator, deve-se determinar o real valor da ordem de reação (n) e da velocidade específica de reação (k). É importante ressaltar que o fato da reação ser de pseudo-primeira ordem não implica, necessariamente, que o valor do parâmetro n seja igual a um, e sim, que ele deve ser próximo de um.

O balanço molar para a espécie óleo, que representa os triglicerídeos, é apresentado na Equação 1 (Fogler, 1999).

$$F_{\acute{o}leo0} - F_{\acute{o}leo} + \int_V (-r_{\acute{o}leo}) dV = - \frac{dN_{\acute{o}leo}}{dt} \quad (1)$$

Na equação (1), $F_{\acute{o}leo0}$ e $F_{\acute{o}leo}$ representam, respectivamente, as vazões de entrada e de saída do sistema, $(-r_{\acute{o}leo})$ representa a velocidade de reação de transesterificação, V , o volume reacional e $dN_{\acute{o}leo}/dt$ representa a variação do número de moles de óleo com o tempo.

Em geral, reatores em batelada são muito utilizados para determinar parâmetros cinéticos que serão empregados no projeto de processos contínuos. Considerou-se esta mesma abordagem no presente trabalho, dada à maior facilidade em se obter dados experimentais para esse tipo de sistema. Como em um reator batelada não há entrada ou saída de reagentes ou produtos durante o processamento da reação, o balanço molar geral pode ser escrito pela Equação 2.

$$\frac{dN_{\acute{o}leo}}{dt} = - \int_V (-r_{\acute{o}leo}) dV \quad (2)$$

Se a mistura reacional for perfeitamente misturada de forma que não exista variação na velocidade de reação através do volume do reator, o termo $(-r_{\text{óleo}})$ pode ser retirado da integral e, assim, o balanço pode ser escrito como na Equação 3.

$$\frac{dN_{\text{óleo}}}{dt} = -(-r_{\text{óleo}})V \quad (3)$$

Considerando o volume reacional constante, suposição geralmente válida quando a reação ocorre em fase líquida, pode-se inserir V na diferencial e escrever a equação da taxa conforme apresentado na Equação 4, onde $C_{\text{óleo}}$ representa a concentração do óleo.

$$(-r_{\text{óleo}}) = -\frac{1}{V} \frac{dN_{\text{óleo}}}{dt} = -\frac{d(N_{\text{óleo}}/V)}{dt} = -\frac{dC_{\text{óleo}}}{dt} \quad (4)$$

Por outro lado, uma vez que a velocidade de reação depende diretamente da concentração de óleo, a taxa de reação $(-r_{\text{óleo}})$ também pode ser escrita como na Equação 5.

$$(-r_{\text{óleo}}) = k C_{\text{óleo}}^n \quad (5)$$

Igualando-se as Equações 4 e 5 obtém-se:

$$-\frac{dC_{\text{óleo}}}{dt} = k C_{\text{óleo}}^n \quad (6)$$

A Equação 6, por sua vez, pode ser reescrita da seguinte forma:

$$-\frac{dC_{\text{óleo}}}{C_{\text{óleo}}^n} = k dt \quad (7)$$

Além disso, tem-se que para $t = 0$, $C_{\text{óleo}} = C_{\text{óleo}0}$ e que para cada tempo t há uma composição $C_{\text{óleo}}$ associada. Utilizando essas condições de contorno para integrar a Equação 7, tem-se que:

$$\int_{C_{\text{óleo0}}}^{C_{\text{óleo}}} -\frac{dC_{\text{óleo}}}{C_{\text{óleo}}^n} = k \int_0^t dt \quad (8)$$

Finalmente, integrando a Equação 8, obtém-se uma função que relaciona o tempo de reação com a concentração de óleo (Equação 9).

$$t = \frac{1}{k(n-1)} \left(\frac{1}{C_{\text{óleo}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{\text{óleo0}}^{n-1}} \right) \quad (9)$$

3.2 – Obtenção dos parâmetros cinéticos

Considerando o modelo acima e os valores de conversão encontrados por Georgogianni *et al.* (2008), realizou-se um estudo cinético da transesterificação alcalina do óleo de girassol com etanol. As condições iniciais do sistema foram: $C_{\text{óleo0}} = 0,8477$ M, $C_{\text{álcool0}} = 5,9339$ M, $C_{\text{ésteres0}} = 0$, $C_{\text{glicerina0}} = 0$ e $V = 0,1203$ L.

Os parâmetros cinéticos k e n foram determinados da seguinte forma: inicialmente, avaliaram-se os pontos experimentais para descobrir os valores da concentração de óleo para diferentes tempos reacionais. Em seguida, utilizando a Equação 9, obtida a partir da modelagem cinética, formulou-se uma função objetivo que levasse em conta o desvio entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo. Finalmente, ajustaram-se os parâmetros a partir da minimização da função objetivo (FO) representada na Equação 10, utilizando a função *Minimize* do programa *Mathcad*[®] v.14, utilizando o método numérico de Gradiente Conjugado.

$$FO(k, n) = \sum_{j=1}^n [t_{\text{calc } j} - t_{\text{exp } j}]^2 \quad (10)$$

Os valores dos parâmetros k e n obtidos a partir do ajuste foram $0,0370 \text{ mol} \cdot 0,4522 \cdot \text{min}^{-1}$ e $1,4522$, respectivamente. A validação do modelo cinético utilizado foi feita a partir da comparação entre os resultados experimentais e os calculados a partir da modelagem. Isto foi feito utilizando novamente a Equação 9, contudo, desta vez, para avaliar os valores de $C_{\text{óleo}}$ considerando os valores de k e n obtidos pelo ajuste.

Determinaram-se os valores de $C_{\acute{o}leo}$ e, finalmente, compararam-se estes valores com os experimentais.

Para tornar a comparação mais simples, transformaram-se os valores de concentração de óleo em conversão, utilizando a Equação 11. Calculou-se, também, para cada ponto, o desvio entre a conversão experimental e a conversão calculada utilizando-se a Equação 12.

$$X = \frac{C_{\acute{o}leo0} - C_{\acute{o}leo}}{C_{\acute{o}leo0}} \quad (11)$$

$$\%|Erro| = \left| \frac{X_{exp} - X_{calc}}{X_{exp}} \right| \cdot 100 \quad (12)$$

Tabela 4 – Comparação entre os Resultados Calculados e os Experimentais.

Conversão Experimental X_{exp} (%)	Conversão Calculada X_{calc} (%)	Tempo de reação (minutos)	Erro (%)
0	0	0	0
22,00	15,24	5	30,73
31,00	27,33	10	11,84
37,00	36,94	15	0,16
43,00	40,99	20	4,67
56,00	54,92	30	1,93
68,00	65,64	40	3,47
72,00	67,32	60	6,50
Erro médio (%)			4,07

Como apresentado na Tabela 4, a margem de erro médio foi igual a 4,07%, o que permite concluir que o ajuste dos parâmetros foi realizado com sucesso e que o modelo cinético representou bem os dados experimentais. O desvio entre os valores experimentais e calculados pode ser mais bem visualizado na Figura 7, que mostra os perfis de conversão para os dois casos.

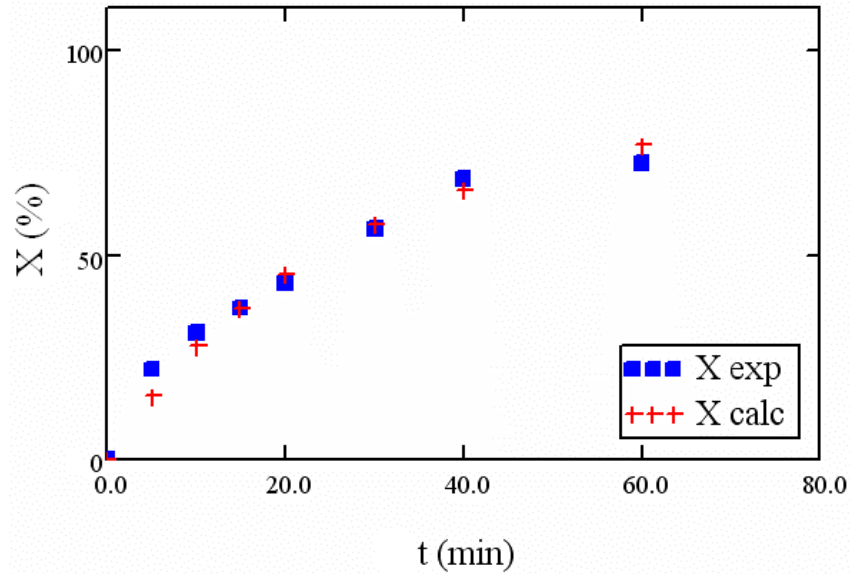


Figura 7 – Perfis de conversão experimental e calculado.

Para se obter um melhor entendimento sobre o desenvolvimento da reação de etanólise, avaliaram-se os perfis de composição dos reagentes e produtos, bem como da razão molar de óleo/etanol.

Igualando as Equações 4 e 5 obtém-se:

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_{\text{óleo}}}{dt} = k C_{\text{óleo}}^n = k \left(\frac{N_{\text{óleo}}}{V} \right)^n \quad (13)$$

A Equação 13 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{dN_{\text{óleo}}}{dt} = -k V \left(\frac{N_{\text{óleo}}}{V} \right)^n = -k \frac{N_{\text{óleo}}^n}{V^{n-1}} \quad (14)$$

Sabe-se, ainda, que as velocidades de reação do álcool, do éster (biodiesel) e da glicerina podem ser escritas em função da velocidade de reação do óleo, desde que sejam conhecidos os coeficientes estequiométricos, como mostra a Equação 15 (Fogler, 1999).

$$\frac{(-r_{\text{óleo}})}{a} = \frac{(-r_{\text{álcool}})}{b} = \frac{(r_{\text{éster}})}{c} = \frac{(r_{\text{glicerina}})}{d} \quad (15)$$

Nessa equação, a , b , c e d representam os coeficientes estequiométricos da reação, que no caso da alcoólise de óleo de óleos vegetais, são iguais a 1, 3, 3 e 1, respectivamente.

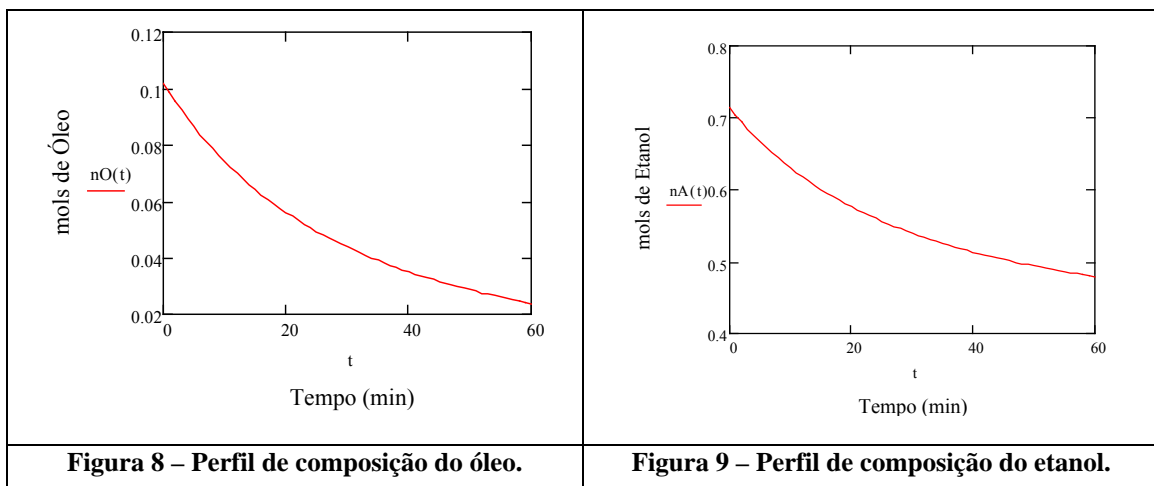
Aplicando o mesmo procedimento utilizado nas Equações 13 e 14, obtêm-se:

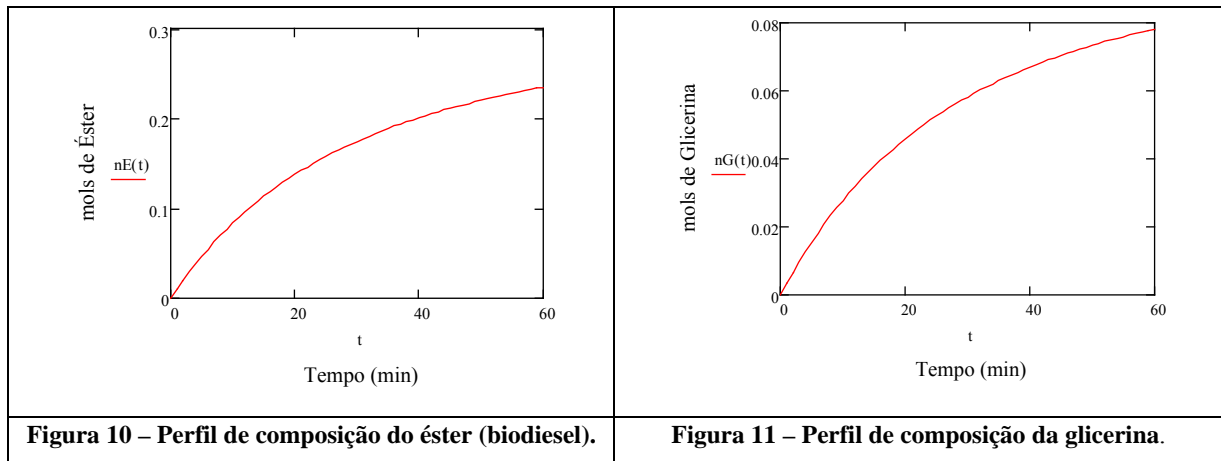
$$\frac{dN_{álcool}}{dt} = -3k \frac{N_{óleo}^n}{V^{n-1}} \quad (16)$$

$$\frac{dN_{éster}}{dt} = 3k \frac{N_{óleo}^n}{V^{n-1}} \quad (17)$$

$$\frac{dN_{glicerina}}{dt} = k \frac{N_{óleo}^n}{V^{n-1}} \quad (18)$$

Finalmente, para se obter os perfis de composição utilizou-se, novamente, o programa *Mathcad*[®], contudo, desta vez, para resolver o sistema de equações diferenciais ordinárias representado pelas Equações 14, 16, 17 e 18. Depois de fornecidas as condições iniciais, aplicou-se o comando *Odesolve*, que procedeu ao cálculo, utilizando o método numérico de Runge-Kutta de quarta ordem com passo adaptativo. Os resultados obtidos para os perfis de composição do óleo, do etanol, do éster e da glicerina encontram-se apresentados nas Figuras 8, 9, 10 e 11, respectivamente.





A Figura 12 mostra os quatro perfis anteriores simultaneamente, para que se possam visualizar melhor as ordens de grandeza envolvidas.

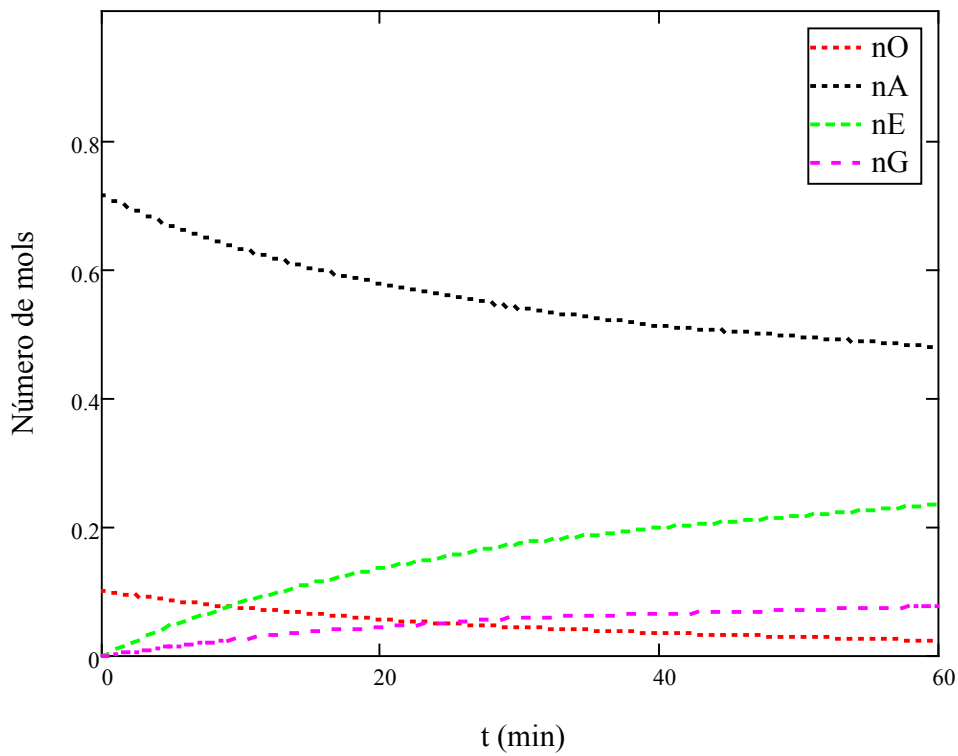


Figura 12 - Perfis de composição do óleo (nO), do álcool (nA), do éster (nE) e da glicerina (nG).

A Figura 13 permite uma análise bastante interessante, pois representa a variação do número de moles de etanol em relação ao óleo com o tempo de reação. Inversamente, também representa um aumento da razão molar etanol/óleo, o que explica porque os maiores rendimentos só são alcançados após certo período de tempo.

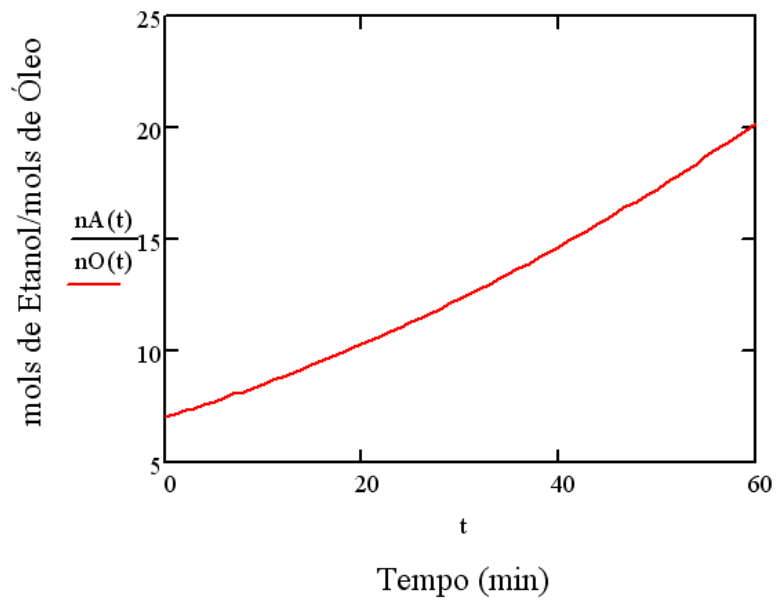


Figura 13 – Perfil da razão molar óleo/etanol.

CAPÍTULO 4

VIABILIDADE TÉCNICA DA PLANTA DE BIODIESEL

4.1 – Simulação da planta de biodiesel

Uma vez determinada a modelagem cinética da transesterificação alcalina do óleo de girassol utilizando etanol, os resultados obtidos foram inseridos no programa *UniSim[®] Design Suíte R370.1* tendo como objetivo realizar a simulação da planta de produção de biodiesel, fazendo uma avaliação técnica e econômica do processo.

O primeiro passo para a realização da simulação do processo no programa foi inserir a lista de componentes químicos a serem utilizados. A seguir, definiu-se o modelo termodinâmico que melhor descrevia o sistema em questão. Para o processo de transesterificação alcalina do óleo de girassol escolheu-se o modelo *universal quasi-chemical* (UNIQUAC) em virtude da presença de compostos polares como o etanol e o glicerol. Estimaram-se os parâmetros de interação binária através do módulo UNIFAC VLE (equilíbrio líquido-vapor) que estava contido no simulador, pois o modelo UNIFAC LLE (equilíbrio líquido-líquido) não conseguiu conjecturar os coeficientes binários para todos os pares existentes no sistema estudado.

O banco de dados do *UniSim[®] Design Suíte R370.1* não é completo, faltando, assim, informações sobre diversas substâncias, tais como o óleo de girassol, o biodiesel (ésteres etílicos), o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o sulfato de sódio (Na_2SO_4). As outras substâncias utilizadas, como o etanol, o glicerol, o hidróxido de sódio (NaOH) e a água estavam presentes na biblioteca do programa.

Para inserir o óleo de girassol na lista de componentes, foram utilizadas as propriedades de mistura dos triglicerídeos que o compõem. Isto foi possível através da criação de um pseudocomponente levando-se em consideração a sua composição (25% trioleína, 64% trilinoleína, 7% tripalmitina e 4% triestearina), obtendo-se assim as propriedades críticas dessa mistura, que foram então adicionadas ao banco de dados do simulador através da ferramenta *Hypo Manager*. Procedeu-se da mesma forma com a mistura de ésteres que constituem o biodiesel. O ácido sulfúrico e o sulfato de sódio também foram adicionados ao banco como pseudocomponentes, porém as suas propriedades críticas, retiradas do DIPPR, foram inseridas diretamente no simulador.

É importante enfatizar que a metodologia utilizada neste trabalho para a criação dos pseudocomponentes do óleo de girassol e do biodiesel difere do procedimento realizado por Zhang *et al.* (2003a) e West *et al.* (2008), que consideraram apenas o componente majoritário do óleo de canola, a trioleína, como reagente na metanólise, desprezando os outros constituintes do óleo. Da mesma forma, o biodiesel obtido era constituído apenas por metil oleato, o que constitui uma grande simplificação.

A capacidade da planta foi estudada nos valores de capacidade instalada reportados pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e no valor utilizado por Zhang *et al.* (2003b). Desta forma, foi realizada a simulação do processo de obtenção de biodiesel de uma planta com capacidade de produção anual de 8.601,12 toneladas de biodiesel.

4.2 – Projeto de processo

A planta de produção de biodiesel projetada contém os seguintes equipamentos: bombas, misturadores, trocadores de calor, reator CSTR, colunas de destilação, vasos de lavagem, vaso de neutralização e tanques de estocagem de matérias-primas e produtos.

O reator CSTR, os tanques de estocagem de NaOH e H₂SO₄ e o vaso de neutralização foram construídos em aço inoxidável tipo 316, pelos motivos já explicados no Capítulo 1. Os demais equipamentos contidos na planta foram construídos em aço carbono.

As bombas empregadas no processo foram bombas centrífugas, com um estágio e rotação de 3.600 rpm. Foram necessárias dez bombas, sendo que para cada uma recomenda-se adquirir uma bomba reserva, totalizando, assim, vinte bombas.

Três trocadores de calor do tipo casco e tubo foram utilizados, com água (fluido de refrigeração) ou vapor d'água saturado a 3 bar (fluido de aquecimento) passando pelo lado do casco, respeitando-se uma variação máxima de 5 °C no lado do casco.

Considerou-se que as colunas de destilação foram recheadas com anéis de *Pall* de aço carbono de diâmetro igual a 2,54 cm. As suas condições ótimas de operação foram obtidas através da especificação da razão de refluxo e da recuperação de um componente de interesse (a depender do que se pretendia recuperar), além da variação do número de estágios teóricos e da pressão no topo e no fundo da coluna. Nas três colunas utilizadas foram especificados razão de refluxo igual a dois, seis pratos teóricos,

pressões de topo/fundo de 10 kPa/15 kPa, respectivamente, e uma eficiência de 50% (Seider *et al.*, 1999 + abordagem conservativa).

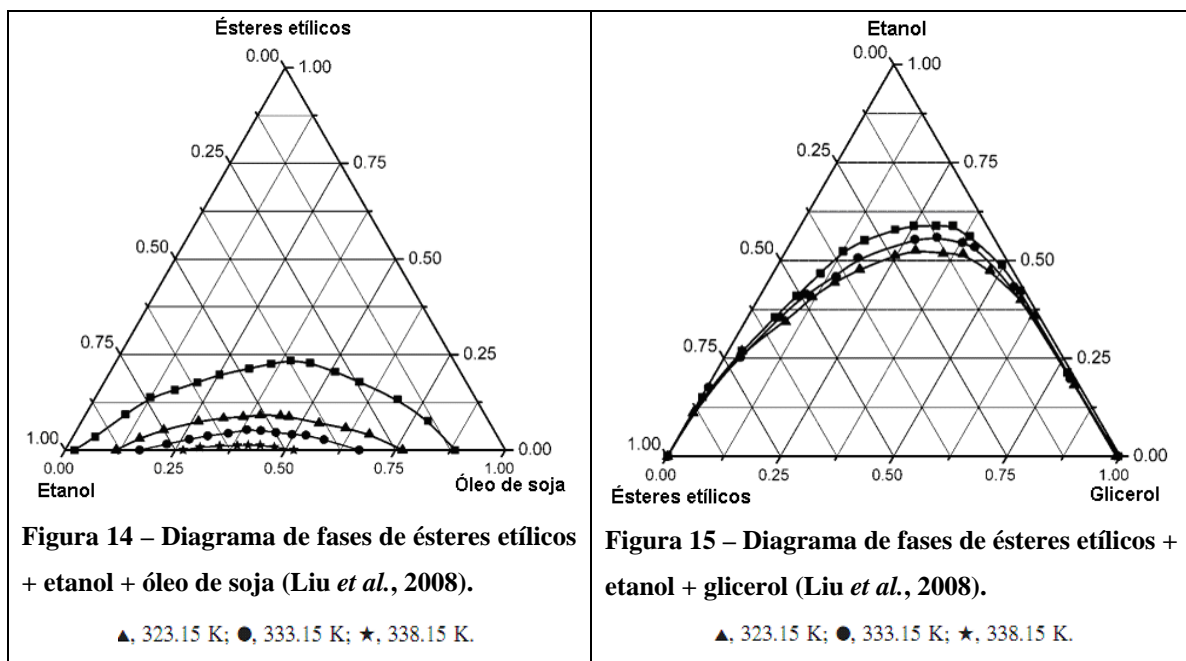
Ao final deste capítulo estão ilustradas as Tabelas 5 e 6, com a identificação e condições operacionais dos equipamentos. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos na simulação e seus anexos correspondentes e a Tabela 8 indica as condições operacionais das bombas com suas respectivas identificações.

4.2.1 – Transesterificação

O fluxograma do processo contínuo de transesterificação de óleo de girassol virgem, obtido a partir da simulação, está ilustrado no Anexo I. Na reação empregou-se uma razão molar etanol/óleo de 7:1 e 1% p/p de NaOH (em relação à massa de óleo). As correntes de NaOH, etanol e reciclo de etanol (110) foram misturadas e bombeadas para um trocador de calor, de onde saíram a 70 °C. Em seguida, esta mistura aquecida foi enviada para o reator. O óleo de girassol foi também bombeado para um trocador de calor, saindo a 70 °C, e enviado para o mesmo reator.

O reator escolhido foi um CSTR (*Continuous Stirred-Tank Reactor*) de aço inox, de volume igual a 5,5 m³, que operou isotermicamente a 70 °C e pressão atmosférica. Este valor foi justificado pela cinética e também pela Figura 14, que mostrou que quanto maior a temperatura, maior é a solubilidade das fases, proporcionando, assim, uma mistura mais homogênea e, conseqüentemente, melhores condições reacionais. Contudo, esta temperatura não deve exceder a temperatura de ebulição do etanol, aproximadamente 78 °C, para evitar a perda de reagente por vaporização.

No reator foi atingida uma alta conversão de óleo em biodiesel (97,98%), contudo, fez-se a simplificação de que as quantidades de mono- e diglicerídeos não reagidos pudessem ser consideradas desprezíveis. A corrente 106 (efluente do reator) seguiu, então, para a coluna de recuperação de etanol (COL1).



4.2.2 – Recuperação de etanol

A recuperação de etanol foi realizada na coluna de destilação COL1, obtendo-se uma recuperação de 96,13% do etanol presente na corrente de entrada (108). A coluna teve que ser operada sob vácuo para que a temperatura máxima não ultrapassasse 145 °C, uma vez que este valor tem que estar abaixo da temperatura de degradação do biodiesel (Lang *et al.*, 2001) e do glicerol (Santos *et al.*, 2002). A corrente de etanol quase puro sai pelo topo da coluna (109) e é reutilizada através de um reciclo que se mistura posteriormente com a corrente de etanol virgem. A corrente de fundo (111) foi enviada para um trocador de calor, sendo resfriada de 145,1 °C para 25 °C, seguindo, logo após, para uma bateria composta por três vasos de lavagem.

4.2.3 – Lavagem com água

Nesta etapa objetivou-se a separação das frações biodiesel e óleo não reagido do glicerol, etanol e catalisador. Foram utilizados três vasos de lavagem para garantir uma melhor eficiência de separação das fases de interesse. Esses vasos operam a 25 °C, sendo este valor justificado pela Figura 15, que mostra que quanto menor a temperatura maior é a insolubilidade das fases, o que facilita o processo de separação das mesmas.

As correntes 114 e 121 que saem do último lavador foram, respectivamente, para a COL2 (purificação de biodiesel) e para o vaso de neutralização.

4.2.4 – Purificação do biodiesel

A purificação do biodiesel foi realizada na coluna de destilação COL2. Esta coluna também é operada a vácuo com temperatura máxima permitida de aproximadamente 160 °C, a fim de se evitar a degradação do produto. Desta forma, foi possível obter um biodiesel com 98,15% de pureza (117). As correntes 119 e 116, que contêm, respectivamente, o óleo não reagido e uma mistura de água, etanol e biodiesel, devem ser encaminhadas para uma estação de tratamento de efluentes, porém este custo não foi levado em consideração neste trabalho.

4.2.5 – Neutralização

A corrente de fundo, que sai da bateria de lavadores (121), composta basicamente de glicerol, hidróxido de sódio e água, segue para o vaso de neutralização para que seja feita a remoção do hidróxido de sódio através da adição do ácido sulfúrico, o que resulta na formação do sal sulfato de sódio (Na_2SO_4). Após a neutralização, ocorre a separação das correntes por diferença de densidade, onde a corrente 123 composta por glicerol, água e etanol sai pelo topo e a corrente 122, composta por água e sulfato de sódio sai pelo fundo do separador. Através da estequiometria da reação de neutralização foi calculada a quantidade de ácido necessária para neutralizar todo o hidróxido de sódio, podendo-se assim calcular o custo do ácido sulfúrico.

4.2.6 – Purificação da glicerina

Após a remoção do hidróxido de sódio, a corrente 123 vai para a coluna de destilação COL3, com a finalidade de purificar a glicerina. Água e etanol saem na corrente de topo (124), enquanto uma corrente de glicerina com 93,09% de pureza é obtida no fundo (126). Vale lembrar que esta glicerina pode ser vendida, aumentando a receita e conseqüentemente o lucro do processo.

Tabela 5 – Identificação e condições operacionais dos equipamentos.

<i>Equipamento</i>	<i>Identificação</i>	<i>Condições Operacionais</i>	
Trocadores de Calor	TC1	Pressão no lado do casco (kPa)	303,9 ^(a)
		Calor trocado – Q (kJ/h)	5,777*10 ⁴ (a)
		Área de troca térmica (m ²)	45,96 ^(a)
		Coeficiente global – U (kJ/°Cm ² h)	15,18 ^(a)
		LMTD (°C)	82,81 ^(a)
	TC2	Pressão no lado do casco (kPa)	304 ^(a)
		Calor trocado – Q (kJ/h)	7,825*10 ⁴ (a)
		Área de troca térmica (m ²)	45,96 ^(a)
		Coeficiente global – U (kJ/°Cm ² h)	20,37 ^(a)
LMTD (°C)		83,60 ^(a)	
TC3	Pressão média no lado do casco (kPa)	160,1 ^(a)	
	Calor trocado – Q (kJ/h)	3,068*10 ⁵ (a)	
	Área de troca térmica (m ²)	45,96 ^(a)	
	Coeficiente global – U (kJ/°Cm ² h)	513,9 ^(a)	
	LMTD (°C)	12,99 ^(a)	
Reator	CSTR	Temperatura (°C)	70
		Pressão (kPa)	101,3
		Dimensão – D x H (m)	1,671 x 2,507 ^(a)
Coluna de Destilação (Recuperação de Etanol)	COL1	Temperatura - topo/fundo (°C)	29,32/145 ^(a)
		Pressão – topo/fundo (kPa)	10/15
		Calor do condensador – Q _{cond} (kJ/h)	6,0064*10 ⁵ (a)
		Calor do refeedor – Q _{ref} (kJ/h)	7,6960*10 ⁵ (a)
		Dimensão – DxH (m)	1,5 x 2,2 ^(a)
		Nº de estágios teóricos	6
		Razão de Refluxo	2
Coluna de Destilação (Recuperação de Biodiesel)	COL2	Temperatura - topo/fundo (°C)	160,5/397,1 ^(a)
		Pressão – topo/fundo (kPa)	10/15
		Calor do condensador – Q _{cond} (kJ/h)	1,2948*10 ⁶ (a)
		Calor do refeedor – Q _{ref} (kJ/h)	1,6081*10 ⁶ (a)
		Dimensão – DxH (m)	1,5 x 2,2 ^(a)
		Nº de estágios teóricos	6
		Razão de Refluxo	2

^(a) Valores obtidos pelo UniSim[®] Design Suite R370.1.

Tabela 6 – Identificação e condições operacionais dos equipamentos.

<i>Equipamento</i>	<i>Identificação</i>	<i>Condições Operacionais</i>	
Coluna de Destilação (Recuperação de Glicerol)	COL3	Temperatura - topo/fundo (°C)	32,08/145 ^(a)
		Pressão – topo/fundo (kPa)	10/15
		Calor do condensador – Q _{cond} (kJ/h)	5,9179*10 ⁴ ^(a)
		Calor do refeedor – Q _{ref} (kJ/h)	9,5231*10 ⁴ ^(a)
		Dimensão – DxH (m)	1,5 x 2,2 ^(a)
		Nº de estágios teóricos	6
		Razão de Refluxo	2
Vasos Separadores	Vasos de Lavagem	Temperatura (°C)	25
		Pressão (kPa)	101,3
		Dimensão – DxH (m)	0,7333 x 2,2
	Vaso de Neutralização	Temperatura (°C)	25
		Pressão (kPa)	101,3
		Dimensão – DxH (m)	0,7333 x 2,2
Tanques de estocagem (6)	-	Dimensão – DxH (m)	0,7333 x 2,2

^(a) Valores obtidos pelo *UniSim® Design Suite R370.1*.

Tabela 7 – Resultados obtidos na simulação e anexos correspondentes.

<i>Anexo</i>	<i>Conteúdo</i>
I	Planta obtida por simulação
II	Descrição das correntes do processo
III	Resultados da simulação das bombas
IV	Resultados da simulação do misturador
V	Resultados da simulação do reator CSTR
VI	Resultados da simulação dos tanques de lavagem
VII	Resultados da simulação do tanque de neutralização
VIII	Resultados da simulação das colunas de destilação
IX	Resultados da simulação dos trocadores de calor

Tabela 8 – Identificação e condições operacionais das bombas ^(a).

<i>Identificação</i>	<i>Condições Operacionais</i>	
	P-101	Altura manométrica – H (m) Vazão (m ³ /h) Potência (HP)
P-102	Altura manométrica – H (m) Vazão (m ³ /h) Potência (HP)	24,58 1,1134 1,1287*10 ⁻¹
P-103	Altura manométrica – H (m) Vazão (m ³ /h) Potência (HP)	27,10 1,6407 1,8323*10 ⁻¹
P-104	Altura manométrica – H (m) Vazão (m ³ /h) Potência (HP)	26,37 0,2709 2,7699*10 ⁻²
P-105	Altura manométrica – H (m) Vazão (m ³ /h) Potência (HP)	26,81 1,3698 1,4762*10 ⁻¹
P-106	Altura manométrica – H (m) Vazão (m ³ /h) Potência (HP)	25,13 1,2711 1,2959*10 ⁻¹
P-107	Altura manométrica – H (m) Vazão (m ³ /h) Potência (HP)	30,03 1,2485 1,4721*10 ⁻¹
P-108	Altura manométrica – H (m) Vazão (m ³ /h) Potência (HP)	33,27 0,0226 3,2270*10 ⁻³
P-109	Altura manométrica – H (m) Vazão (m ³ /h) Potência (HP)	24,36 0,0125 1,2095*10 ⁻³
P-110	Altura manométrica – H (m) Vazão (m ³ /h) Potência (HP)	22,68 0,0874 1,0952*10 ⁻²

^(a) Valores obtidos pelo *UniSim[®] Design Suite R370.1*.

CAPÍTULO 5

VIABILIDADE ECONÔMICA DA PLANTA DE BIODIESEL

Uma vez que o processo idealizado foi capaz de produzir biodiesel com alta pureza, é de suma importância fazer-se uma avaliação econômica para se determinar sua viabilidade e se o mesmo seria vantajoso em relação a outros processos estudados previamente no mesmo grupo de pesquisa, como feito por Magalhães (2008). Os parâmetros necessários para determinar custos de materiais e de energia foram obtidos do fluxograma gerado após simulação do processo no *UniSim® Design Suíte R370.1*.

O processo foi baseado em uma planta com capacidade de produção de biodiesel de 8.601,12 toneladas/ano. O fator de operação (*fo*) foi estimado em 7.920 horas/ano assumindo-se 330 dias de operação por ano, a fim de que perfis comparativos pudessem ser gerados. A alimentação foi assumida como sendo livre de água, ácidos graxos livres e sedimentos sólidos, ou seja, os preços não incluem custos associados com a remoção de impurezas. Além disso, outras despesas tais como custos de transporte, patente, *royalties*, pesquisa & desenvolvimento e tratamento de efluentes não foram levados em consideração neste estudo.

O lucro de empreendimento (*LE*), também conhecido como *Venture Profit*, foi avaliado neste trabalho com o objetivo de se estabelecer uma análise econômica preliminar da planta de biodiesel desenvolvida por simulação. Se o lucro de empreendimento for positivo, pode-se considerar que, mesmo apresentando riscos comerciais, é mais vantajoso investir no processo industrial em estudo do que em um investimento alternativo (Perlingeiro, 2005).

De acordo com Perlingeiro (2005) o valor do *LE* (base anual) é calculado com base na diferença entre o lucro bruto (*LB*) e a soma dos itens imposto de renda (*IR*), depreciação (*D*), compensação pelo risco (*CR*) e retorno sobre investimento alternativo (*RI*), como apresentado na Equação 19.

$$LE = LB - (D + IR + RI + CR) \quad (19)$$

O valor do LE também pode ser calculado a partir do custo de matérias-primas ($C_{matprim}$) e custo de utilidades (C_{util}), além da receita (R) e dos investimentos fixo (I_{fixo}) e total (I_{total}), como apresentado na Equação 20.

$$LE = 0,5 * [0,97 R - 1,37 (C_{matprim} + C_{util}) - 0,204 I_{fixo}] - 0,1 I_{total} \quad (20)$$

O custo total (C_{total}) pode ser calculado a partir dos custos de produção ($C_{produção}$) e custos gerais (C_{gerais}), que por sua vez podem ser avaliados a partir dos custos de matérias-primas ($C_{matprim}$), custos com utilidades (C_{util}), receita (R) e investimento fixo (I_{fixo}) (Equação 21).

$$C_{total} = 1,37 * (C_{matprim} + C_{util}) + 0,104 I_{fixo} + 0,034 R \quad (21)$$

Onde:

$$(C_{matprim} + C_{util}) = \sum_i (p_i * q_i) * f_0 \quad (22)$$

$$R = p * produção \quad (23)$$

Na Equação 22 os parâmetros p_i e q_i referem-se, respectivamente, ao preço de compra e a quantidade de matéria-prima utilizada. O parâmetro f_0 é o fator de operação da planta em horas/ano. Já na Equação 23, p representa o preço de venda por tonelada do produto (\$/t).

O cálculo do I_{fixo} e I_{total} pode ser realizado a partir do conhecimento do ISBL. Segundo Perlingeiro (2005) o ISBL (*InSide Battery Limits*) é o investimento feito na aquisição, transporte e instalação dos equipamentos. Ele pode ser calculado somando-se o preço de aquisição dos equipamentos, cujas dimensões principais são determinadas no projeto, que devem ser multiplicados por fatores experimentais. Partindo-se deste princípio, considerou-se o valor do ISBL equivalente ao capital de investimento total (*Total Capital Investment*, TCI), que pode ser obtido pelo método *Study Estimate* (Seider *et al.*, 1999), baseado no método do fator de Lang (f_L) cujo grau de incerteza é de $\pm 35\%$. Desta forma, o ISBL pode ser calculado de acordo com a Equação 24.

$$ISBL = C_{TCI} = 1,05 * f_L * \sum_i \left(\frac{I_i}{I_{bi}} \right) * C_{pi} \quad (24)$$

O fator de Lang (f_L) para uma planta que processa somente fluidos foi considerado igual a 5,7. Os parâmetros I_i e I_{bi} são, respectivamente, os índices de custo no ano presente e no ano-base. O parâmetro C_{pi} refere-se ao custo de cada um dos equipamentos dimensionados, calculado utilizando-se o método de Lang, de acordo com Seider *et al* (1999).

5.1 – Custo de bombas centrífugas (C_{PB})

O Custo de bombas centrífugas pode ser calculado a partir da Equação 25 (considerando um estágio e rotação de 3600 rpm).

$$C_{PB} = F_T F_M C_B \quad (25)$$

Nesta equação F_T representa um fator que, para o tipo de bomba selecionada, tem valor igual a 1. O parâmetro F_M é o fator para o tipo de material selecionado. No presente estudo, consideraram-se materiais de aço carbono, que apresenta F_M igual a 1,35. Por último C_B pode ser calculado a partir da Equação 26. Nesta equação, S representa o fator de tamanho da bomba, que pode ser calculado conhecendo-se o fluxo que passa através da bomba (galões/min) e H é a altura manométrica da bomba (em ft) (Equação 27).

$$C_B = \exp(9,2951 - 0,6019(\ln(S) + 0,0519(\ln(S))^2)) \quad (26)$$

$$S = Q(H)^{0,5} \quad (27)$$

Depois de calculado o valor de C_{PB} (em US\$), duplicou-se o valor encontrado para considerar a compra de uma bomba reserva para cada uma das 10 utilizadas na planta, resultando em um total de 20 bombas.

5.2 – Custo de motores elétricos (C_{PM})

Como as bombas centrífugas geralmente utilizam um motor elétrico, deve-se levar em conta este valor no custo de cada bomba, incluindo as bombas reservas que forem utilizadas. O custo unitário do motor elétrico em US\$ (C_{PM}) pode ser calculado pela Equação 28.

$$C_{PM} = F_T C_B \quad (28)$$

Na Equação 28, F_T é um fator relacionado ao tipo de motor. Para o caso presente recomendam-se motores à prova de explosão cujo fator é 1,8. O valor de C_B pode ser calculado a partir da Equação 29.

$$C_B = \exp(5,4866 + 0,13141(\ln(P_C)) + 0,053255(\ln(P_C))^2 + 0,028628(\ln(P_C))^3 - 0,0035549(\ln(P_C))^4) \quad (29)$$

Onde P_C é a potência de cada bomba, em HP.

5.3 – Custo de trocadores de calor (C_{PTC})

Neste trabalho foram usados trocadores de calor do tipo casco e tubo, cabeça flutuante, sendo o material de construção aço carbono, tanto do lado do casco quanto do lado do tubo. A Equação 30 permite o cálculo do custo deste trocador.

$$C_{PTC} = F_P F_M F_L C_B \quad (30)$$

Na Equação 30, C_{PTC} é o custo de cada trocador de calor, F_P é o fator de pressão, F_M é o fator relacionado ao material utilizado (no caso em questão, $a = b = 0$), F_L é o fator de correção do comprimento do tubo (para $L = 20$ ft, $F_L = 1,0$).

Nas Equações 31 e 32, P é a pressão no lado do casco (em psig) e A é a área de troca térmica (em ft²).

$$F_M = a + \left(\frac{A}{100} \right)^b \quad (31)$$

$$F_p = 0,9803 + 0,018 \left(\frac{P}{100} \right) + 0,0017 \left(\frac{P}{100} \right)^2 \quad (32)$$

O valor de C_B pode ser calculado a partir da Equação 33.

$$C_B = \exp \left\{ 11,667 - 0,8709 [\ln(A)] + 0,09005 [\ln(A)]^2 \right\} \quad (33)$$

5.4 – Custo de colunas de destilação (C_{PCD})

Neste processo utilizaram-se três colunas recheadas, particularmente mais vantajosas para colunas pequenas, tais como as encontradas. O recheio foi preferido em relação à utilização de bandejas por promover uma maior área de contato e menor ΔP , melhorando assim o processo de separação. Através da Equação 34 pode-se obter o custo de compra dessas colunas com recheio.

$$C_{PCD} = F_M C_V + C_{PL} + V_P C_{PK} + C_{DR} \quad (34)$$

Na Equação 34, F_M é o fator de material, que para o aço carbono é igual a 1, C_V é um parâmetro da equação, C_{PL} é o custo que leva em conta as dimensões das colunas, V_P é o volume do recheio (ft^3), C_{PK} é o custo de instalação do recheio ($\$/\text{ft}^3$) e C_{DR} é o custo de instalação de distribuidores e redistribuidores de alta performance requeridos para obter um desempenho satisfatório com os recheios.

O valor de C_V pode ser calculado através da Equação 35, onde W é a massa da coluna em lb, que foi calculado considerando-se uma espessura da parede da coluna de 2,54 cm (1 in), que de acordo com a heurística utilizada por Seider *et al.* (1999) já é um valor conservativo. O valor calculado para W foi igual a 4.565,60 lb (2.070,96 kg).

$$C_V = \exp \left\{ 7,0374 + 0,18255 [\ln(W)] + 0,02297 [\ln(W)]^2 \right\} \quad (35)$$

O parâmetro C_{PL} pode ser obtido a partir da Equação 36, onde D_i é o diâmetro interno da coluna (ft) e L é o comprimento (ft).

$$C_{PL} = 237,1(D_i)^{0,63316} (L)^{0,80161} \quad (36)$$

O volume de recheio utilizado foi um dado obtido a partir da simulação, obtendo-se $V_p = 0,9719\text{m}^3 = 34,32 \text{ ft}^3$. O custo de instalação do recheio (C_{PK}) foi obtido da Tabela 16.27 do Seider *et al.* (1999). Escolhendo-se o tipo de recheio como anéis de Pall de aço carbono de 1 in, o custo foi de 39 \$/ft³.

5.5 – Custo de tanques (C_{PT})

Através da Equação 37 pode-se obter o custo de compra dos 3 vasos de lavagem, do vaso de neutralização e dos 6 tanques de estocagem.

$$C_{P_T} = F_M C_V + C_{PL} \quad (37)$$

Nesta equação, F_M é o fator de material, C_V é um parâmetro da equação e C_{PL} é o custo que leva em conta as dimensões dos tanques.

O parâmetro C_V foi calculado através da Equação 38, onde W é a massa do tanque em lb, que foi calculado considerando-se uma espessura da parede do tanque de 2,54 cm (1 in), de acordo com a heurística utilizada por Seider *et al.* (1999). O valor calculado para W foi igual a 2.191, 87 lb (994,25 kg).

$$C_V = \exp \left\{ 7,0374 + 0,18255 [\ln(W)] + 0,02297 [\ln(W)]^2 \right\} \quad (38)$$

Da Equação 39 pode-se obter C_{PL} , onde D_i é o diâmetro interno do tanque (em ft) e L é o comprimento (em ft).

$$C_{PL} = 237,1(D_i)^{0,63316} (L)^{0,80161} \quad (39)$$

5.6 – Custo do reator CSTR (C_{PR})

Considerou-se um reator como um vaso vertical de aço inox (F_M igual a 2,1) com massa (W), obtido a partir de cálculos, igual a 11.432,85 lb (5.185,94 kg). As Equações 40, 41 e 42 foram utilizadas no cálculo do custo do reator.

$$C_{PR} = F_M C_V + C_{PL} \quad (40)$$

$$C_V = \exp \left\{ 6,775 + 0,18255 [\ln(W)] + 0,02297 [\ln(W)]^2 \right\} \quad (41)$$

$$C_{PL} = 285,1 (D_i)^{0,73960} (L)^{0,70684} \quad (42)$$

5.7 – Custo de agitador mecânico (C_{AM})

O custo do agitador mecânico utilizado no reator CSTR pode ser calculado a partir da Equação 43, onde F_T é um fator relacionado ao tipo de motor. Sendo à prova de explosão, este valor é igual a 1,8.

$$C_{AM} = F_T C_B \quad (43)$$

O parâmetro C_B pode ser calculado a partir da Equação 44, onde P_C é a potência do motor, em HP.

$$C_B = \exp(5,4866 + 0,13141(\ln(P_C)) + 0,053255(\ln(P_C))^2 + 0,028628(\ln(P_C))^3 - 0,0035549(\ln(P_C))^4) \quad (44)$$

Considerando-se que no reator aconteceu uma reação líquida homogênea, o agitador requerido foi de 1,5 HP/1000 gal (Seider *et al.*, 1999). Logo, para um volume de 5,5 m³ (ou 1.452,88 gal), a potência requerida pelo motor (P_C) foi igual a 2,179 HP.

5.8 – Custo total de equipamentos (C_P)

O custo total de equipamentos (C_P) foi calculado através do somatório dos custos individuais dos equipamentos utilizados, como mostra a Equação 45.

$$C_P = 2 \sum C_{P_B} + 2 \sum C_{P_M} + \sum C_{P_{TC}} + \sum C_{P_{CD}} + \sum C_{P_T} + C_{P_R} + C_{P_{AM}} \quad (45)$$

Na Tabela 9 estão exibidos os valores dos custos calculados de cada equipamento e do custo total de aquisição dos equipamentos, considerando o preço de compra do dólar igual a R\$ 2,393 (avaliado na última semana de dezembro de 2008).

Na Tabela 10 encontram-se os resultados da análise econômica dos custos, investimentos e lucro de empreendimento (LE).

Os resultados obtidos a partir da simulação do processo e dos cálculos da análise econômica mostraram que uma planta com capacidade de produção de biodiesel de 8.601,12 toneladas/ano forneceu um lucro anual de R\$ 1.693.094,35 (Tabela 10).

Tabela 9 – Custos de equipamentos.

Equipamento	Identificação	Cpi (US\$)
<i>Trocadores de Calor</i>	TC1	16.480,19
	TC2	16.479,63
	TC3	16.480,38
<i>Reator</i>	CSTR	79.682,28
	Agitador Mecânico	503,36
<i>Coluna de Destilação (Recuperação de Etanol)</i>	COL 1	31.588,60
<i>Coluna de Destilação (Recuperação de Biodiesel)</i>	COL 2	31.588,60
<i>Coluna de Destilação (Recuperação de Glicerol)</i>	COL 3	31.588,60
<i>Vasos Separadores</i>	Tanques de Lavagem (3)	25.132,18
	Tanque de Neutralização	15.375,92
<i>Tanques de Estocagem</i>	-	64.261,43
<i>Bombas/Motores</i>	P-101 Motor	3.519,41 333,09
	P-102 Motor	1.925,45 576,27
	P-103 Motor	1.327,45 684,38
	P-104 Motor	5.762,09 159,59
	P-105 Motor	1.557,45 640,97
	P-106 Motor	1.706,06 611,04
	P-107 Motor	1.606,02 640,35
	P-108 ^(b) Motor	1.327,45 684,38
	P-109 ^(b) Motor	1.327,45 684,38
	P-110 ^(b) Motor	1.327,45 684,38
	<i>Cp (US\$)</i>	
<i>Cp (R\$)</i>		852.497,30

^(b) Foi especificado para essas bombas o mesmo custo encontrado para a bomba 3, visto que as suas vazões eram muito pequenas e encontravam-se fora dos intervalos válidos para a equação de obtenção do custo.

Tabela 10 – Custos, investimentos e lucro de empreendimento (LE).

<i>Observações</i>		
<i>TCI (ISBL) (R\$)</i>	6.644.509,98	
<i>Ctotal (R\$/ano)</i>	7.583.665,14	
<i>I fixo (R\$)</i>	12.026.563,07	
<i>I total (R\$)</i>	15.548.153,36	
<i>C_{matprim} (R\$/h)</i>		
<i>Óleo de girassol</i>	420,00	$p = 0,4 \text{ R\$/kg}^{(b)}$; $q = 1.050 \text{ kg/h}$
<i>Etanol</i>	69,59	$p = 0,18 \text{ R\$/kg}^{(b)}$; $q = 386,6 \text{ kg/h}$
<i>NaOH</i>	42	$p = 4,0 \text{ R\$/kg}^{(a)}$; $q = 10,5 \text{ kg/h}$
<i>H₂SO₄</i>	0,89	$p = 0,069 \text{ R\$/kg}^{(a)}$; $q = 12,87 \text{ kg/h}$
<i>C_{matprim} (R\$/ano)</i> <i>(custo total de matéria-prima * fo)</i>	4.217.210,16	$fo = 7.920 \text{ h}$ (330 dias de operação)
<i>C_{utilidades} (R\$/ano)</i>		
<i>Energia Elétrica (R\$/ano)</i>	2.347,43	Energia elétrica comprada = $0,46 \text{ R\$/kWh}^{(c)}$
<i>Água de Resfriamento (R\$/ano)</i>	13.736,11	Água de resfriamento = $0,00005 \text{ US\$/kg}^{(c)}$
<i>Vapor de aquecimento (R\$/ano)</i>	1.788,59	Vapor de aquecimento = $0,0015 \text{ US\$/kg}^{(c)}$
<i>Utilidades Quentes (R\$/ano)</i>	9.530,55	Utilidade quente = $2,0 \text{ US\$/lb}^{(c)}$
<i>Utilidades Frias (R\$/ano)</i>	190,00	Utilidade fria = $0,1335 \text{ US\$/gal}^{(c)}$
<i>C_{total de utilidades} (R\$/ano)</i>	27.592,68	
<i>Receita de Venda</i>		
<i>Biodiesel (R\$/ano)</i>	12.349.488,10	Preço de venda do biodiesel = $1.435,8 \text{ R\$/t}^{(b)}$ ($1,07 \text{ R\$/L}$)
<i>Glicerina (R\$/ano)</i>	2.871.767,70	Produção de biodiesel = $8.601,12 \text{ t/a}$
<i>Receita (R\$/ano)</i>	15.221.255,80	Preço de venda da glicerina = $3.302,34 \text{ R\$/t}^{(b)}$
		Produção de glicerina = $869,62 \text{ t/a}$
<i>LE (R\$/ano)</i>	1.693.094,35	

^(a) Zhang *et al.*, 2003; ^(b) Zhang *et al.*, 2003, usando aproximações; ^(c) Perlingeiro, 2005.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Através deste projeto foi possível desenvolver, utilizando um ambiente de simulação, um fluxograma de processo para a produção de biodiesel a partir da transesterificação alcalina de óleo de girassol virgem. Tecnicamente, o processo se mostrou capaz de produzir 8.601,12 toneladas de biodiesel de elevada pureza por ano. Além disso, obteve-se como co-produto glicerina com pureza suficiente para gerar créditos para o processo.

Depois de realizados os balanços materiais e de energia, assim como o dimensionamento dos equipamentos empregados, foi possível realizar uma avaliação econômica preliminar do processo, através do cálculo do lucro de empreendimento (*LE*), cujo valor foi de, aproximadamente, 1,7 milhão de reais. Este resultado indica que, mesmo possuindo algumas limitações técnicas, a produção de biodiesel pela rota apresentada é viável e o investimento nesta planta é vantajoso quando comparado a aplicações financeiras convencionais.

Dessa forma, pode-se concluir que o processo estudado é viável, tanto técnica quanto economicamente. Embora não tenham sido considerados custos de tratamentos de efluentes, processos de separação não descritos pelo programa, além de limitações inerentes ao uso do software, vale ressaltar que esta é somente uma estimativa preliminar, de um projeto conceitual de engenharia. Como projetos dessa natureza apresentam uma margem de erro de $\pm 25\%$.

Por último, destacam-se como sugestões para trabalhos futuros estudos que envolvam o aproveitamento de matérias-primas de menor valor agregado, tais como óleos residuais de processo, visto que o custo do óleo virgem é, ainda, um dos principais fatores que encarecem a produção de biodiesel. Outra grande motivação para análise e simulação envolve a descoberta de novas aplicações para a glicerina formada como co-produto. Estudos experimentais sobre este tema estão se tornando mais frequentes na literatura, contudo quase não se encontram trabalhos que avaliem a produção em larga escala dessas alternativas. Adicionalmente, a determinação de parâmetros cinéticos binários considerando os eletrólitos e outros componentes da mistura em estudo levariam a uma melhor precisão da simulação.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em 20 de dezembro de 2008.

ANASTOPOULOS G., LOIS E., KARONIS D., KALLIGEROS S., ZANNIKOS F., Impact of Oxygen and Nitrogen Compounds on the Lubrication Properties of Low Sulfur Diesel Fuel. *Energy*, 30, 415-426, 2005.

ATAYA F., DUBE M.A., TERNAN M., Single-Phase and Two-Phase Base-Catalyzed Transesterification of Canola Oil to Fatty Acid Methyl Esters at Ambient Conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 5411–5417, 2006.

BOOCOCK, D. G. B., KONAR, S. K., MAO, V., LEE, C., BULIGAN, S., Fast Formation of High-purity Methyl Esters From Vegetable Oils. *J. Am. Oil Soc. Chem.* 75 (9), 1167-1172, 1998.

BRADSHAW, G. B., MEULY, W. C., Preparation of Detergents. US Patent 2, 360-844, 1944.

CALVIN, M., Fuel Oils From Higher Plants. *Ann. Proc. Phytochem. Soc. Eur.* 26, 147-160, 1985.

CAMPOS, I., Biodiesel e Biomassa: Duas Fontes para o Brasil. *Revista de Ecologia do Século 21*, 80, 2003. Disponível em <<http://www.eco21.com.br/textos>> Acesso em 18 de dezembro de 2008.

CANAKCI, M., GERPEN, J. V., Biodiesel Production Via Acid Catalysis. *Trans.: Am. Soc. Agric. Eng.* 42 (5), 1203-1210, 1999.

DARNOKO, D. e CHERYAN, M., Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77 (12), 1263–1267, 2000.

DAVIS, J.R. *et al.*, Corrosion: Understanding the Basics. *ASM International, Materials Park*, Cap 2 – 5, 2000.

DIASAKOU M., LOULUDI A., PAPAYIANNAKOS N., Kinetics of the Non-Catalytic Transesterification of Soybean Oil. *Fuel*, 77, 1297, 1998.

ECKEY, E. W., Esterification and interesterification. *JAACS* 33, 575-579, 1956.

ENCINER, J. M., GONZALES, J. F., RODRIGUEZ, J. J., TAJEDOR, A., Biodiesels Fuel From Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara Cardunculus* L. Oils With Ethanol. *Energy Fuels*, 16, 443-50, 2002.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. *EPA 420-p-02001Final Report*, 2002.

FEUGE, R. O., GROSE, T., Modification of Vegetable Oils. VII. Alkali Catalyzed Interesterification of Peanut Oil with Ethanol. *JAACS* 26, 97-102, 1945.

FOGLER, H. S., Elementos de Engenharia das Reações Químicas, 3ª Ed., LTC, Rio de Janeiro, 1999.

FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L., Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *Journal of American Oil Chemical Society*, 61, 1638-1643, 1984.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R., PRYDE, E. H., Transesterification Kinetics of Soybean Oil. *Journal of American Oil Chemical Society*, 63, 1375-1380, 1986.

GALLO, W. L. R., Especificações de Novos Combustíveis: O Papel da ANP. *Anais do Seminário Paranaense de Biodiesel*, 2003. Disponível em <<http://www.tecpar.br>> Acesso em 20 de dezembro de 2008.

GEORGOGIANNI K.G., KONTOMINAS, M.G., POMONIS, P.J., AVLONITIS, D., GERGIS, V., Conventional and in Situ Transesterification of Sunflower Seed Oil for the Production of Biodiesel. *Fuel Processing Technology*, 89, 503-509, 2008.

GOERING, C. E., FRY, B., Engine Durability Screening Test of a Diesel Oil/Soy Oil/Alcohol Microemulsion Fuel. *Journal of American Oil Chemical Society*, 61, 1627-1631, 1984.

HANH, D. H., DONG, N. T., OKITSU, K., MAEDA, Y., NISHIMURA, R., Effects of Molar Ratio, Catalyst Concentration and Temperature on Transesterification of Triolein with Ethanol under Ultrasonic Irradiation. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 50, (4), 195-199, 2007.

KOBMEHL, S. O., HEINRICH, H., Assessment of the Use of Biofuels in Passenger Vehicles. *Sustainable Agricultural for Food, Energy and Industry*, 1, 867-875, 1998.

KUSDIANA D. e SAKA S., Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol, *Fuel*, 80, 693–698, 2001.

LANG, X., DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N., REANEY, M. J., HERTZ, P. B., Preparation and Characterization of Bio-Diesels from Various Bio-Oils. *Bioresource Technology*, 80, 53-62, 2001.

LAURINDO, J. C., Combustíveis alternativos no Tecpar e na UFPR. *Anais do Seminário Paranaense de Biodiesel*, 2003. Disponível em <<http://www.tecpar.br>> Acesso em 20 de dezembro de 2008.

LIU, X., PIAO, X., WANG, Y., Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esteres + Ethanol + Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esteres + Ethanol + Glycerol). *J. Chem. Eng*, 53, 359-362, 2008.

MA, F., HANNA, M., Biodiesel Production: a review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15, 1999.

MAGALHÃES, S. P., Estudo do Processo de Produção de Biodiesel Via Catálise Enzimática. *Projeto de Final de Curso, Escola de Química, UFRJ*, 2008.

MAKAREVICIENE, V., JANULIS, P., Environmental Effect of Rapessed Oil Ethyl Ester. *Renewable Energy*, 28, 2395-2403, 2003.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, Primeiro Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa e Programa Brasileiro de Biocombustíveis: Rede Brasileira de Biodiesel – PROBIODIESEL. Brasília, 2008.

MITTELBACH, M., WÖRGETTER, M., PERNKOPF, J., JUNEK, H., Diesel Fuel Derived From Vegetable Oils: Preparation and Use of Oil Methyl Ester. *Energy in Agriculture*, v.2, p.369-384, 1983.

MITTELBACH, M., TRITTHART, P., JUNECK, H., Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, II: Emission Tests Using Rape Oil Methyl Ester. *Energy in Agriculture*, 4, 207-215, 1985.

NAG, A., BHATTACHARYA, S., DE, K. B., New Utilization of Vegetables Oils. *Journal of American Oil Chemical Society*, 72, 1591-1593, 1995.

NAGEL, N. e LEMKE, P., Production of Methyl Fuel From Miceoalga. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 24, 355-361, 1990.

NORDEN, R.B., 1973. Materials of Construction, *Chemical Engineers Handbook*, 23, 5ed, McGraw-Hill Book Company.

NOUREDDINI, H. e ZHU, D., Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74 (11), 1457–1463, 1997.

PARENTE, E. J. S., Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado. Fortaleza, Tecbio, 2003. enciner

PESSUTI, O., A Biomassa Paranaense e Sustentabilidade de Novos Sistemas Produtivos. *Anais do Seminário Paranaense de Biodiesel*, 2003. Disponível em <<http://www.tecpar.br>> Acesso em 20 de dezembro de 2008.

PERLINGEIRO, C. A. G., Engenharia de Processos – Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos, 1ª ed., Edgard Blücher, São Paulo, p.77-90, 2005.

PETERSON, C. L., AULD, D. L., KORUS, R. A., Winter Rape Oil Fuel for Diesel Engines: Recovery and Utilization. *Journal of American Oil Chemical Society*, 60, 1579-1587, 1983.

PETERSON, C., MÖLLER, G., HAWS, R., ZHANG, X., THOMPSON, J., REECE, D., Optimization of a Batch Type Ethyl Ester Process, 1996.

PETERSON, C. L., HUSTRULID, T., Carbon Cycle for Rapessed Oil Biodiesel Fuels. *Biomass and Bioenergy*, 14, 91-101, 1998.

PETROBRAS, PETRÓLEO BRASILEIRO S.A., Disponível em <<http://www.petrobras.com.br>> Acesso em 21 de dezembro de 2008.

RAMOS, L. P., DOMINGOS, A. K., KUCEK, K.T., WILHELM, H. M., Biodiesel: Um Projeto de Sustentabilidade Econômica e Sócio-Ambiental para o Brasil. *Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento*, 31, 28-37, 2003.

RAMOS, L. P., DOMINGOS, A. K., KUCEK, K.T., WILHELM, H. M., Considerações Sobre o Uso do Biodiesel Como Modelo para Projetos MDL. *Fixação de Carbono: atualidades, projetos e pesquisa*, 187-196, 2004.

SANTOS, D. K. M., FIUZA, R. A., GUIMARÃES, D. H., PRADO, L. A. S. A., BOAVENTURA, J. S., JOSÉ, N. M., Síntese e Caracterização de Poliésteres Aromáticos, 2002.

SCHWAB, A. W., BAGBY, M. O., FREEDMAN, B., Preparation and Properties of Diesel Fuels From Vegetable Oils. *Fuel* 66, 1372-1378, 1987.

SEIDER, W. D., SEADER, J. D., LEWIN, D. R., Production & Process Design Principles-Synthesis, Analysis, and Evaluation. 2^a ed., John Wiley and Sons, Ins., New York, p.497-537, 1999.

SHAY, E. G., Diesel Fuel from Vegetable Oils: Status and Opportunities. *Biomass and Bioenergy*, 4, 227-242, 1993.

SONNTAG, N. O. V., Structure and Composition of Fats and Oils. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, v.1, 4^a ed., ed Swern, D. John Wiley and Sons, New York, 1979.

SPRULES. F. J., PRICE, D., Production of Fatty Esters. *US Patent 2*, 366-494, 1950.

SRIDHARAN, R., MATHAI, I. M., Transesterification Reactions. *J. Scient. Ind. Res.* 33, 178-187, 1974.

STAMENKOVIC, O. S., TODOROVIC, Z. B., LAZIC, M. L., VELJKOVIC, V. B., SKALA, D. U., Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis at low temperatures. *Bioresource Technology*, 99, 1131-1140, 2008.

STAMENKOVIC, O. S., LAZIC, M. L., TODOROVIC, Z. B., VELJKOVIC, V. B., SKALA, D. U.,. The Effect of Agitation Intensity on Alkali-Catalyzed Methanolysis of Sunflower Oil. *Bioresource Technology*, in press, 2006.

TANAKA, Y., OKABE, A., ANDO, S., Method for the Preparation of a Lower Alkyl Ester of Fatty Acids. *US Patent 4*, 303-590, 1981.

TURCK, R., Method for Producing Fatty Acid Esters of Monovalent Alkyl Alcohols and Use Thereof. USP 0156305, 2002.

VICENTE, G., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J., Integrated Biodiesel Production: A Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems. *Bioresource Technology*, v.92, 297-305, 2004.

VICENTE, G., MARTINEZ, M., ARACIL, J., ESTEBAN, A., Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 5447-5454, 2005.

VICENTE, G., MARTINEZ, M., ARACIL, J., Kinetics of Brassica Carinata Oil Methanolysis. *Energy Fuels*, 20, 1722–1726, 2006.

WEST, A. H., POSARAC, D., ELLIS, N., Assessment of Four Biodiesel Production Processes using HYSYS. Plant. *Bioresource Technology*, 2008.

WRIGHT, H. J., SEGUR, J. B., CLARK, H. V., COBURN, S. K., LANGDON, E. E., DUPUIS, R. N., A Report on Ester Interchange. *Oil and Soap* 21, 145-148, 1944.

ZAGONEL, G. F. e RAMOS, L. P., Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleos Vegetais. *Revista de Química Industrial*, 717, 17-26, 2001.

ZHANG, Y., DUBÉ, M. A. MCLEAN, D. D., KATES, M., Biodiesel Production from Waste Cooking Oil:1. Process Design and Tehcnological Assessment. *Bioresource Technology*, 89, 1-16, 2003a.

ZHANG, Y., DUBÉ, M. A. MCLEAN, D. D., KATES, M., Biodiesel Production from Waste Cooking Oil:2. Economic Assessment and Sensitivity Analysis. *Bioresource Technology*, 90, 229-240, 2003b.