

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JAMES CORREIA DE MELO

MODELAGEM CINÉTICA, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ESCALA PILOTO USANDO ETANOL
PROVENIENTE DE MANIPUEIRA

RECIFE
2017

JAMES CORREIA DE MELO

MODELAGEM CINÉTICA, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ESCALA PILOTO USANDO ETANOL
PROVENIENTE DE MANIPUEIRA

Tese de doutorado submetida ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos Industriais

Linha de Pesquisa: Tecnologia do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Orientadores:

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

RECIFE
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

M528m Melo, James Correia de.
Modelagem cinética, simulação e otimização da produção de biodiesel em escala piloto usando etanol proveniente de manipueira / James Correia de Melo - 2017.
126folhas. Il.; Tab.; Abr.; Sig.; e Simb.

Orientadores: Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva e Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu.

Tese(Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.
Inclui Referências e Anexo.

1. Engenharia Química. 2. Óleo de algodão. 3. Etanol de manipueira. 4. Modelagem cinética. 5. Otimização. 6. Biodiesel. I. Silva, José Marcos Francisco da e Abreu, César Augusto Moraes de (Orientadores). II. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.)

BCTG/2017 - 385

JAMES CORREIA DE MELO

**MODELAGEM CINÉTICA, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ESCALA PILOTO USANDO
ETANOL PROVENIENTE DE MANIPUEIRA**

Linha de Pesquisa: Tecnologia do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 10 de Agosto de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva/DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu/DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. Luiz Antonio Pimentel Cavalcanti/BIOCOMBUSTÍVEIS-IFBA
(Examinador Externo)

Prof. Dr. Luiz Stragevitch/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Thibério Pinho Costa Souza/UAG-UFRPE
(Examinador Externo)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

Aos meus familiares.

Aos Professores José Marcos e Cesar Abreu pela orientação, participação direta e efetiva e pelas sugestões.

Aos Professores da banca de qualificação e leitura Luiz Stragevitch e Alexandre Schuler pelas sugestões.

Ao Professor da UFRPE Thibério Pinho e ao aluno Josivan Pedro pela contribuição.

Aos Professores da banca de defesa Luiz Stragevitch, Mohand Benachour, Nelson Medeiros, Thibério Souza e Luiz Cavalcanti pelas sugestões.

Aos Professores do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pelo apoio e sugestões.

Aos técnicos da usina experimental de biodiesel do CETENE Adriano Silva e Maksuel Ferreira.

Aos integrantes do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste.

Aos integrantes da usina piloto de Lajedo.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

RESUMO

Diversos trabalhos são desenvolvidos visando estruturar as fontes alternativas de energia renovável como os biocombustíveis. Existem diversas oleaginosas adaptadas ao clima da região nordeste, tais como o algodão, a oiticica, o licuri e pinhão manso, cujo potencial depende de mais pesquisas para aumentar a eficiência na produção de biodiesel. Por outro lado, o reagente alcoólico utilizado na reação é fator determinante para viabilidade da produção sendo o metanol amplamente utilizado pelas indústrias, mas existe alternativa promissora a ser empregada a exemplo do etanol proveniente da manipueira, uma água residuária da produção de farinha de mandioca com elevada carga poluente e tóxica. Este trabalho teve como objetivo a modelagem cinética, simulação e otimização operacional da produção de biodiesel, em planta piloto, usando óleo vegetal de algodão e álcool de manipueira. O biodiesel foi produzido na usina de Caetés-PE, gerenciada pelo Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, onde o etanol passou por um processo de purificação que contou com destilação até mistura azeotrópica e desidratação com uso do glicerol, subproduto do biodiesel, como absorvente, a fim de se obter álcool anidro. A transesterificação do óleo de algodão com o etanol de manipueira foi estudada em diferentes condições, variando-se parâmetros como a temperatura, razão molar etanol/óleo e quantidade de catalisador etóxido de potássio e o desempenho da reação foi analisada por cromatografia gasosa, pela conversão em éster, e os melhores resultados foram obtidos para a quantidade de catalisador de 1%, na razão etanol/óleo (7,5/1) e temperatura de 40 °C. Uma modelagem cinética da transesterificação do óleo de algodão pela rota etílica com álcool de manipueira foi elaborada, com energia de ativação de 23,42 kJ/mol e ordem da reação de 1,5. A caracterização do biodiesel mostrou resultados satisfatórios com teores de éster acima de 98%, mostrando-se ter qualidade exigida pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Palavras-chaves: Óleo de algodão. Etanol de manipueira. Modelagem cinética. Otimização. Biodiesel.

ABSTRACT

Several works are designed to structure alternative sources of renewable energy such as biofuels. There are several oilseeds adapted to the climate of the northeast region, such as cotton, oiticica, licuri and jatropha, whose potential depends on further research to increase the efficiency of biodiesel production. On the other hand, the alcoholic reagent used in the reaction is a determinant factor for the viability of the production being the methanol widely used by the industries, but there is a promising alternative to be used, for example, ethanol from manipueira, a wastewater from the production of cassava flour with high polluting and toxic load. The objective of this work was the kinetic modeling, simulation and operational optimization of biodiesel production, in a pilot plant, using cottonseed oil and manureira alcohol. The biodiesel was produced at the Caetés-PE plant, managed by the Center for Strategic Technologies of the Northeast, where ethanol underwent a purification process that included distillation until azeotrope mixing and dehydration using glycerol, a by-product of biodiesel, as absorbent in order to obtain anhydrous alcohol. The transesterification of the cotton oil with the manipueira ethanol was studied under different conditions, varying parameters such as temperature, ethanol/oil molar ratio and amount of potassium ethoxide catalyst and the performance of the reaction was analyzed by gas chromatography, by the conversion in ester, and the best results were obtained for the amount of catalyst of 1%, ethanol/oil ratio (7.5/1) and temperature of 40 °C. A kinetic modeling of the transesterification of the cotton oil by the ethanol route with manipueira alcohol was elaborated, with activation energy of 23.42 kJ/mol and reaction order of 1.5. The characterization of biodiesel showed satisfactory results with ester contents above 98%, showing to be quality required by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels.

Keywords: Cotton oil. Ethanol from manipueira. Kinetic modeling. Optimization. Biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Evolução do percentual de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo	33
Figura 2 - Comparação da produção mundial de biodiesel em 2015	34
Figura 3 - Processamento da mandioca com obtenção de farinha e manipueira	36
Figura 4 - Fluxograma da produção de álcool hidratado em planta industrial	45
Figura 5 - Equilíbrio líquido vapor da mistura etanol-água a pressão atmosférica	47
Figura 6 - Equilíbrio da mistura binária etanol-água com curva de operação	51
Figura 7 - Fluxograma de produção de etanol anidro.....	54
Figura 8 - Esquema de uma coluna de destilação extrativa	56
Figura 9 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel.....	57
Figura 10 - Mecanismo da catálise ácida na transesterificação de óleo vegetal	59
Figura 11 - Mecanismo da catálise básica na transesterificação de óleo vegetal.	60
Figura 12 - Equipamentos de fermentação (a) e destilação (b) da usina de Lajedo/PE.....	71
Figura 13 - Fluxograma do processo produtivo de etanol da usina de Lajedo/PE	72
Figura 14 - Usina Experimental de Biodiesel do CETENE em Caetés-PE	72
Figura 15 - Tanques de armazenamento da Usina de Biodiesel Caetés-PE	73
Figura 16 - Reatores de produção de biodiesel (a) e Colunas de destilação (b).....	73
Figura 17 - Fluxograma do processo de destilação de etanol até mistura azeotrópica	74
Figura 18 - Fluxograma do processo de desidratação do etanol com glicerol	75
Figura 19 - Fluxograma do proceso simulado no Aspen da produção de biodiesel com etanol de manipueira	75
Figura 20 - Fluxograma do processo de reação e decantação da produção de biodiesel	76
Figura 21 - Fluxograma do processo de purificação de biodiesel e recuperação de álcool da glicerina.....	77
Figura 22 - Simulação do perfil de concentração dos componentes ao longo da coluna.....	82
Figura 23 - Diagrama de Pareto da otimização do processo para conversão em éster	88
Figura 24 - Superfície de resposta da conversão em função da temperatura e razão etanol/óleo.....	89

Figura 25 - Superfície de resposta da conversão em função da temperatura e catalisador	89
Figura 26 - Superfície de resposta da conversão em função da razão etanol/óleo e catalisador	90
Figura 27 - Resíduos dos valores de conversão em éster para o modelo quadrático	91
Figura 28 - Conversão calculada versus conversão medida para o modelo quadrático	91
Figura 29 - Consumo de triglicerídeo para formação de éster em função do tempo.	93
Figura 30 - Comparação entre o modelo teórico de 1ª e 2ª ordem e experimental da reação de transesterificação a 40 °C.....	95
Figura 31 - Comparação entre o modelo teórico de 1ª e 2ª ordem e experimental da reação de transesterificação a 50 °C.....	96
Figura 32 - Comparação entre o modelo teórico de orden 1,5 e experimental da reação de transesterificação a 40 °C.....	97
Figura 33 - Comparação entre o modelo teórico de orden 1,5 e experimental da reação de transesterificação a 50 °C.....	98
Figura 34 - Comparação entre o modelo teórico e experimental da reação a 40 °C (considerando reações de primeira e segunda ordem e de ordem 1,5)	99
Figura 35 - Influência da temperatura na velocidade de conversão em éster.	100
Figura 36 - Influência da concentração de etanol na velocidade de conversão em éster	101
Figura 37 - Influência da concentração do catalisador na velocidade de conversão	101
Figura 38 - Efeito da temperatura sobre a constante de velocidade	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constantes cinéticas de reação em diferentes temperaturas.....	23
Tabela 2 - Constantes de velocidade na transesterificação do óleo de palma.....	24
Tabela 3 - Constantes cinética de reação para o girassol nas três temperaturas.....	24
Tabela 4 - Constantes da taxa de reação em diferentes temperaturas na esterificação do óleo de pinhão manso.....	24
Tabela 5 - Características de oleaginosas com potencial para o biodiesel.....	33
Tabela 6 - Indicadores de comparação entre metanol e etanol para biodiesel.....	62
Tabela 7 - ANOVA para o ajuste de um modelo linear.....	70
Tabela 8 - ANOVA para o ajuste de um modelo quadrático.....	70
Tabela 9 - Planejamento experimental 3^3 (*).....	78
Tabela 10 - Condições simuladas das correntes materiais do processo de desidratação.....	83
Tabela 11 - Planejamento do experimento com efeito da temperatura, razão molar etanol/óleo e massa de catalisador em termos da conversão.....	85
Tabela 12 - Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático.....	87
Tabela 13 - Propriedades do biodiesel produzido com álcool de manipueira.....	92
Tabela 14 - Comparação da concentração de triglicerídeos em função do tempo (Experimental / Calculado Integral / Runge-Kutta 4ª ordem).....	94
Tabela 15 - Constantes de velocidade obtidas em diferentes condições.....	100
Tabela 16 – Comparação de dados da cinética e da energia de ativação obtida por diversos autores.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ELV	Equilíbrio Líquido-vapor
MESH	Material Equilibrium Summ and Heat
MCTIC	Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações
NRTL	Non-random two-liquid model
UNIQUAC	UNIversal QUAsiChemical

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Álcool
C_{TG}	Concentração de triglicerídeo
C_A	Concentração de álcool
C	Catalisador
CG	Cromatografia Gasosa
DG	Diglicerídeo
E	Éster
ETOH	Etanol
E_a	Energia de ativação
$F_{i,j}$	Distribuição de Fisher
E/O	Razão molar etanol/óleo
g. l.	Graus de liberdade
GL	Glicerol
K_1	Constante cinética
k_0	Fator de frequência
KOH	Hidróxido de potássio
MG	Monoglicerídeo
MQ_{ep}	Média quadrática devido ao erro puro
MQ_{faj}	Média quadrática devido a falta de ajuste
MQ_R	Média quadrática devido a regressão
MQ_r	Média quadrática devido ao resíduo
NaOH	Hidróxido de sódio
R	Constante Universal dos Gases
R^2	Coeficiente de correlação
T	Tempo
T	Temperatura
TG	Triglicerídeo
THF	Tetrahidrofurano
t_i	Distribuição t, Student
X	Conversão
ϕ_i	Coeficiente de fugacidade
γ_i	Coeficiente de atividade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivo Geral	15
1.2	Objetivos Específicos	16
2	ESTADO DA ARTE	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
3.1	Termodinâmica	38
3.2	Processo de Destilação	41
3.2.1	Equilíbrio líquido-vapor (ELV)	46
3.2.2	Temperatura do ponto de orvalho de mistura binária.....	47
3.2.3	Razão de refluxo	48
3.2.4	Cálculo de estágios teóricos e curva de operação.....	49
3.3	Destilação Azeotrópica e Extrativa	52
3.3.1	Destilação azeotrópica	53
3.3.2	Destilação extrativa	55
3.4	Obtenção do Biodiesel e Modelagem Cinética	57
3.5	Avaliação Comparativa do Tipo de Álcool Empregado na Produção de Biodiesel	62
3.6	Simulador Aspen Plus User Interface®	64
3.7	Planejamento Experimental	66
4	METODOLOGIA	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
5.1	Simulação da desidratação do etanol proveniente da manipueira, através do uso de glicerina do biodiesel com absorção de água presente no álcool	81
5.2	Planejamento do experimento, para a planta piloto, em termos das variáveis temperatura, razão molar etanol/óleo e massa de catalisador, com foco na conversão em éster	85
5.3	Otimização da produção em planta piloto com modelo matemático de simulação da conversão em éster	87
5.4	Modelagem cinética nas condições planejadas para a reação de transesterificação do óleo de algodão via rota etílica em planta piloto ...	93

6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	106
6.1	Conclusões	106
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	108
	REFERÊNCIAS	109
	ANEXO A – ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL B100 CONSTANTE NA RESOLUÇÃO ANP Nº 45/2014	121

1 INTRODUÇÃO

Estudos sobre o emprego de fontes renováveis de energia têm sido intensificados nos últimos anos, motivados especialmente pela escassez e alta do preço do petróleo bem como pelas preocupações sobre as mudanças climáticas globais. Entre as fontes renováveis tem recebido grande atenção a biomassa, como no caso da produção de biodiesel que foi introduzido na matriz energética brasileira desde 2005 (MELO, 2007).

Quase 50% da energia interna brasileira são provenientes de recursos renováveis, com uso de biomassa ganhando cada vez mais espaço, principalmente pela produção de biocombustíveis (RUFFATO *et al.*, 2017).

O incentivo dos governos ao biodiesel se caracteriza por um forte cunho socioambiental, visando gerar renda para pequenos agricultores e reduzir o impacto da emissão de poluentes causadores do efeito estufa e apontados como uma das causas das mudanças climáticas provocada pelo uso abusivo dos derivados de petróleo (KOUZU AND HIDAKA, 2012, RODRIGUES *et al.*, 2017).

Diferentes caminhos têm sido considerados para reduzir a alta viscosidade dos óleos vegetais e vários processos vêm sendo propostos segundo o tipo de óleo a ser processado, de acordo com o reagente alcoólico (álcool de cadeia curta como metanol ou etanol) ou ainda através da via química (catalítica ou não). Porém, a reação por transesterificação é a mais utilizada (MARCHETTI *et al.*, 2007; BASKAR AND AISWARYA, 2016).

O rendimento e otimização no processo de produção de biodiesel depende de fatores operacionais como a razão molar álcool/óleo, a concentração e o tipo de catalisador, a temperatura e tempo de reação além da agitação do meio reacional e geometria dos equipamentos utilizados no processo (CETINKAYA AND KARAOSMANOGLU, 2004; DORADO *et al.*, 2004; MELO, 2007; ASHISH *et al.*, 2012; SOUZA, 2015). Em sua maioria os experimentos são conduzidos em escala de bancada, sendo então necessário o “*scale-up*” visando confirmar os modelos propostos pela comunidade científica além de oferecer subsídios às indústrias comerciais que operam em grandes equipamentos.

Por outro lado, a manipueira é uma água residuária da produção de farinha de mandioca com elevada carga poluente e tóxica, que pode contaminar cursos d'água e os solos. O estado de Pernambuco possui uma usina piloto destinado à produção de etanol oriundo do efluente hídrico das casas de farinha, e pode produzir anualmente 70.000 litros de bioetanol e com capacidade instalada para processar 4,8 milhões de litros de manipueira por ano, o que corresponde a 20% da produção de farinha do município de Lajedo.

A otimização do processo para a produção de biodiesel estudada nesse trabalho foi realizada na usina experimental do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - CETENE, na cidade de Caetés-PE. A Planta Piloto pode produzir diariamente mil litros de biodiesel e conseqüentemente aproximadamente 100 kg de glicerina como coproduto.

A produção de biodiesel fazendo uso da rota etílica, a partir do álcool de manipueira, proporciona um ciclo energético de forma ecologicamente correta e ainda com aproveitamento do coproduto glicerina utilizada para desidratação do etanol por processo de destilação extrativa com absorção de água presente na mistura binária hidroalcoólica. Esse modelo de logística reversa pode ter um grande diferencial nas indústrias produtoras de biodiesel pelo fato das usinas oferecerem um destino adequado a grande quantidade de glicerina gerada no processo produtivo e utilizar etanol de resíduos como da manipueira.

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve o objetivo geral de modelar, simular e otimizar o processo de produção de biodiesel em escala piloto a partir da reação de transesterificação do óleo vegetal de algodão com álcool proveniente de manipueira, visando estudar, do ponto de vista semi industrial, um processo produtivo integrado de duas plantas pilotos (etanol e biodiesel).

1.2 Objetivos Específicos

Simular a desidratação do etanol de manipueira através do uso de glicerina para absorção de água presente no álcool;

Realizar planejamento do experimento em termos das variáveis temperatura, razão molar etanol/óleo e massa de catalisador, com foco em conversão em ésteres;

Otimizar a produção em planta piloto e propor modelo que simule a conversão em ésteres;

Proceder avaliações cinéticas nas condições planejadas para reação de transesterificação do óleo de algodão via rota etílica em planta piloto.

2 ESTADO DA ARTE

O biodiesel é um substituto natural do óleo diesel que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção. Os óleos vegetais são triacilglicerídeos que contêm três ácidos graxos ligados. Os ácidos graxos variam em seu comprimento com número de carbonos e nos números de ligações duplas. Quimicamente, o biodiesel é definido como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis com etanol ou metanol na presença de um catalisador ácido ou básico (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A definição de acordo com a Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que considera a Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, define o biodiesel como “um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”.

A produção de biodiesel em economias mais fortes como Alemanha, Estados Unidos e França já é consolidada, contudo esta cadeia continua a se expandir em economias emergentes como o Brasil e Argentina, onde configura com amplo interesse da comunidade acadêmica, sob aspectos científico, tecnológico, político, econômico e ambiental (RAMOS *et al.*, 2017)

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais extraídos de oleaginosas. Os óleos são extraídos das sementes e frutos, no qual são constituídos basicamente por triglicerídeos líquidos. Outras substâncias também são encontradas em pequena quantidade como fosfolipídeos, corantes, flavorizantes e enzimas.

Vários métodos são utilizados para a conversão dos óleos vegetais em biodiesel, entre eles o óleo original (in natura ou misturado com o diesel) e o óleo modificado (craqueamento catalítico e transesterificação catalisada).

Devido à característica de elevada viscosidade, o emprego de óleo vegetal em motores de combustão interna não apresenta bons resultados na sua forma

original, tanto in natura quanto em mistura com o diesel mineral. Além disso, o problema de volatilidade baixa ocasiona a combustão incompleta e formam-se depósitos no bico injetor dos motores diesel (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Já o uso do óleo modificado pelo processo de craqueamento catalítico pode não ser viável devido a grande quantidade de energia consumida na conversão das cadeias alquílicas dos triglicerídeos em hidrocarbonetos lineares (LIMA *et al.*, 2004).

Atualmente, a melhor alternativa de conversão dos óleos vegetais em ésteres alquílicos (biodiesel) é o processo de transesterificação, tendo como vantagens o alto rendimento de conversão do óleo em ésteres, a redução drástica da viscosidade do óleo e a produção de glicerina como coproduto. Além disso, a adição destes ésteres no óleo diesel de petróleo contribui para o aumento do número de cetano, aumento da lubricidade em altas temperaturas e reduções expressivas de emissão de gases poluentes (KHALIL, 2004), e podem ser queimados diretamente nos motores diesel.

De acordo com Gerpen (2005), há pelo menos cinco razões que justificam o desenvolvimento do biodiesel.

- 1) Potencializa um mercado para a produção adicional dos óleos vegetais e das gorduras animais;
- 2) Diminui a dependência do país no petróleo importado;
- 3) O biodiesel é renovável e não contribui para o aquecimento global devido a seu ciclo fechado de carbono;
- 4) As emissões de monóxido de carbono, de hidrocarbonetos que não sofreram combustão, e de emissões de particulados do biodiesel são mais baixas do que com combustível diesel mineral.;
- 5) Quando adicionado ao combustível diesel derivado do petróleo, pode melhorar a lubricidade do combustível, além de obter um combustível aceitável devido a baixos teores de enxofre.

É fundamental a necessidade de se fazer estudos de otimização do processo, visando à redução do custo e viabilização econômica do programa brasileiro de biodiesel. A otimização passa pela busca de condições ótimas de operação da planta quanto a temperatura e tempo de reação, proporção de catalisador, razão

álcool/óleo, condições e número de etapas de lavagem e purificação das matérias-primas e produto final.

Um outro aspecto fundamental é que o processo de produção de biodiesel gera emissões gasosas, efluentes líquidos e resíduos. Estes devem ser eliminados ou minimizados na fonte do processo, seguindo o princípio das tecnologias limpas. A minimização da geração de resíduos na fonte é um fator determinante na redução do custo de um processo porque representa menor consumo de matéria-prima e menor custo de tratamento de disposição de resíduos. Portanto, o uso do conceito de tecnologia limpa deve ser considerado na otimização do processo.

Os custos com energia e reagentes alcoólicos e insumos como catalisadores, tem grande impacto sobre o custo da produção de biodiesel, chegando a aproximadamente 10% dos custos de produção em unidades de larga escala e de 25% a 40% em unidades de pequeno porte e plantas piloto (PAIVA *et al.*, 2016).

De acordo com Gerpen (2005), para ocorrer a reação de transesterificação, o álcool, o catalisador, e o óleo são combinados em um reator e agitados, com aquecimento e tempo para a reação. As plantas menores usam frequentemente reatores em batelada, mas a maioria das plantas maiores usam os processos contínuos de vazão que envolvem os reatores contínuos de tanques agitados (CSTR).

A reação é feita às vezes em duas etapas. Nesse sistema, aproximadamente 80% do álcool e o catalisador é adicionado ao óleo em um primeiro estágio. Então o produto reagido deste reator atravessa uma etapa de remoção do glicerol antes de incorporar em um segundo reator. Os 20% restantes do álcool e do catalisador são então adicionados. Este sistema fornece uma reação muito completa com o potencial de usar menos álcool do que sistemas de uma etapa.

Depois da reação, o glicerol é removido dos ésteres devido a solubilidade baixa do glicerol nos ésteres. Essa separação em geral ocorre de forma rápida e pode ser realizada em um decantador ou em uma centrífuga. O álcool adicional tende a agir como um solubilizador e pode retardar a separação.

O ácido é adicionado ao biodiesel para neutralizar todo o catalisador residual e para eliminar qualquer sabão formado durante a reação. Os sabões reagirão com o ácido formando sais solúveis em água. Os sais serão removidos durante a etapa de lavagem com água, e os ácidos graxos livres permanecerão no biodiesel.

A etapa de lavagem da água é realizada para remover todo o catalisador restante, sabão, sais, álcool, ou glicerol livre do biodiesel. A neutralização antes da lavagem reduz a quantidade de água necessária e minimiza a possibilidade da formação de emulsões quando a água de lavagem é adicionada ao biodiesel. Depois do processo de lavagem, toda a água restante é removida do biodiesel por um processo de destilação por flasheamento (MELO, 2007).

Para que ocorra uma boa reação, toda matéria-prima, incluindo o álcool e o catalisador, devem estar isentas de água e o óleo não pode ter elevada acidez, quando se utiliza um catalisador básico para produção de biodiesel. O controle da qualidade do produto deve ser rigoroso em relação à reação completa até a formação do éster mono-alkilado (biodiesel). Deve-se remover o catalisador residual e o álcool, e a glicerina livre (máximo de 200 ppm), e a ausência de ácidos graxos livres (DORADO *et al.*, 2004; CETINKAYA AND KARAOSMANOGLU, 2004).

A água e os ácidos graxos livres inibem a reação. Deve-se ter o máximo de cuidado para evitar a reação de saponificação do óleo. Cada tipo de óleo requer condições de operação específicas para se obter um produto de qualidade garantida.

Karmee and Chadha (2005) observaram um aumento significativo na conversão de 83% a 92% na transesterificação de óleo vegetal com uma razão molar de 1/10 (óleo/metanol), quando aumentou a temperatura da reação de 45 °C para 60 °C.

Para uma reação satisfatória de transesterificação usando um catalisador alcalino, o óleo deve conter um limite máximo de 1% de ácidos graxos livres, pois a conversão pode ser afetada significativamente se a quantidade for elevada, o que resultará na formação de sabão (GHADGE and RAHEMAN, 2005).

Processos especiais são necessários se o óleo ou a gordura contiverem quantidades significativas de ácidos graxos livres. Os óleos usados de cozinha contêm entre (2 e 7)% de ácidos graxos livres, e as gorduras animais contêm de 5% a 30% (GERPEN, 2005; YAHYAE *et al.*, 2013). Quando um catalisador alcalino é adicionado a estes óleos, os ácidos graxos livres reagem com o catalisador e formam sabão.

De acordo com Baumgardt *et al.* (2016) as microalgas também vem tendo destaque como fonte de lipídeos para a produção de biodiesel. Diversos autores têm publicado trabalhos com a utilização de sólidos fermentados produzidos com bactérias e fungos, contendo lipases naturalmente imobilizadas. O cultivo de microalgas é bastante, pois apresenta maior produtividade em óleo, exige menores extensões de terra para a sua produção associada a um ciclo de vida de poucos dias, permitindo colheitas contínuas. Uma grande vantagem é na absorção de dióxido de carbono para sua fotossíntese, contribuindo para uma eventual redução do aquecimento global (KARPAGAM *et al.*, 2015).

Por outro lado, as microalgas podem ser cultivadas empregando águas servidas e rejeitos agroindustriais como fonte de carbono, constituindo-se, portanto, em uma solução tanto energética quanto ambiental que não oferece qualquer competição com a produção de alimentos.

No entanto, o alto custo de produção dos reatores e a elevada demanda energética na colheita, secagem e extração da biomassa de microalgas, além da baixa estabilidade oxidativa e alta acidez do material lipídico, requer mais pesquisas visando diminuir os custos de processo para viabilidade das microalgas como matéria prima para o biodiesel.

Os catalisadores ácidos podem ser usados para a esterificação dos óleos aos ésteres mono-alquilados, mas a reação é muito mais lenta do que com catalisadores alcalinos. O uso de catalisadores ácidos pode ser útil no pré-tratamento de óleos com níveis elevados de ácidos graxos livres para converter aos ésteres graxos, mas as taxas de reação para converter triglicerídeos aos ésteres metílico ou etílico são demasiadamente lentas (GERPEN, 2005).

As enzimas mostraram uma tolerância boa para o nível de ácido graxo livre, mas seu custo é alto e não são capazes de fornecer o grau de conversão da reação requerido para ficar com a especificação do combustível segundo as especificações ANP.

Ghadge and Raheman (2005) desenvolveram uma técnica para produzir biodiesel do óleo da mahua (*Madhuca indica*) que possui elevado nível de ácidos graxos livres (19%). O nível elevado de ácidos graxos livres do óleo de mahua foi reduzido a menos de 1% por um processo de pré-tratamento em duas etapas usando um catalisador ácido (H_2SO_4 1% v/v). A reação de transesterificação foi conduzida com metanol/óleo na proporção de 6:1 e 0,7% de hidróxido de potássio m/v como catalisador (excesso de 0,2% para neutralizar o ácido) e com um rendimento de 98%.

O processo de duas etapas para conversão do óleo de borracha, com nível elevado de ácidos graxos, em seus ésteres foi desenvolvido por Ramadhas *et al.* (2005). A primeira etapa (esterificação catalisada com ácido) reduz o índice de ácido graxo livre do óleo a menos de 2%. O processo de transesterificação com catalisador alcalino converte os produtos da primeira etapa a seus monoésteres e glicerol.

Vários estudos foram feitos sobre as condições de reação. Cetinkaya and Karaosmanoglu (2004) observaram que as condições ótimas para a transesterificação de óleo usado foram razão molar álcool/óleo de 6:1, quantidade de catalisador NaOH igual a 1% em relação à massa de óleo, temperatura de 55°C, velocidade de agitação de 40 rpm e tempo de reação de 60 min. O aumento do teor de catalisador leva à diminuição do tempo de reação.

Dorado *et al.* (2004) estudaram a transesterificação de resíduo de óleo com metanol e KOH a 60°C, obtendo um processo mais econômico com reação em duas etapas, em bateladas de 30 minutos. O uso do óleo de mostarda pode representar uma alternativa para produção de biodiesel em regiões áridas menos favorecidas, de acordo com experimentos demonstrados por Dorado *et al.* (2004). Abreu *et al.* (2004) estudaram a transesterificação de diversos óleos brasileiros (andiroba,

babaçu, cumaru, dendê, pequi e soja) com uso de catalisadores complexos metálicos e diversos tipos de álcoois, obtendo rendimentos máximos de 37%.

A reação de transesterificação de triglicerídeos é uma reação de equilíbrio, em que o excesso de álcool direciona a conversão dos triglicerídeos a monoésteres (biodiesel) a quase 100%. Uma razão entre as concentrações de álcool e triglicerídeo de 6:1, leva a uma conversão de monoésteres a 95% a 98% (FREEDMAN *et al.*, 1984; BARNWAL AND SHARMA, 2005).

Diasakou *et al.* (1998) determinaram a cinética para a transesterificação do óleo de soja com metanol, na ausência de um catalisador, nas temperaturas de (220 e 235) °C. As constantes cinéticas da taxa de reação foram determinadas como mostra a Tabela 1

Tabela 1 - Constantes cinéticas de reação em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	k_1 (kg _{mistura} /mol _{meOH} /s)	k_2 (kg _{mistura} /mol _{meOH} /s)	k_3 (kg _{mistura} /mol _{meOH} /s)
220	$0,817 \times 10^{-5}$	$6,67 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$
235	$1,90 \times 10^{-5}$	$1,67 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$

Fonte: DIASAKOU *et al.*, 1998.

Os resultados para as constantes de velocidade da transesterificação do óleo de palma podem ser vistos na Tabela 2. Darnoko and Cheryan (2000) realizaram os experimentos com razão molar metanol/óleo de 6/1 e com 1% de catalisador KOH entre (50 e 65)°C.

Stamenković *et al.*, (2008) realizaram estudos sobre a cinética do girassol com temperaturas variando entre 10°C e 30°C. Foi considerado o regime pseudo-homogêneo. A constante de reação está apresentada na Tabela 3.

Mushtaq *et al.* (2016) avaliaram a cinética da esterificação ácida do óleo de pinhão manso com metanol utilizando 2% em massa de catalisador híbrido formado por ácido sulfúrico de sílica e trifluoreto de boro suportado em sílica. A Tabela 4 mostra as constantes de reação para diferentes temperaturas.

Tabela 2 - Constantes de velocidade na transesterificação do óleo de palma

Glicerídeo	Temperatura (°C)	k (min) ⁻¹
TG → DG	50	0,018
	55	0,024
	60	0,036
	65	0,048
DG → MG	50	0,036
	55	0,051
	60	0,070
	65	0,098
MG → GL	50	0,112
	55	0,158
	60	0,141
	65	0,191

Fonte: DARNOKO AND CHERYAN, 2000.

Tabela 3 - Constantes cinética de reação para o girassol nas três temperaturas

Temperatura da Reação (°C)	k (dm ³ /mol.min)	k _→ (dm ³ /mol.min)	k _← (dm ³ /mol.min)
10	0,188	0,036	0,016
20	0,359	0,065	0,028
30	0,854	0,092	0,043

Condições da reação: 600g de óleo de girassol, razão molar metanol/óleo de 6/1 e 1% de KOH.
Fonte: STAMENKOVIĆ *et al.*, 2008.

Tabela 4 - Constantes da taxa de reação em diferentes temperaturas na esterificação do óleo de pinhão manso

Temperatura (K)	Constante k (s ⁻¹)	Coefficiente de Correlação R ²
303	1.09×10 ⁻⁴	0.9876
313	1.74×10 ⁻⁴	0,9894
323	2.94×10 ⁻⁴	0,9969
333	4.95×10 ⁻⁴	0,9937
338	7.30×10 ⁻⁴	0,9965

Fonte: Mushtaq *et al.* (2016)

A reação de transesterificação pode ser conduzida com catalisador ácido, alcalino ou enzimático. A catálise homogênea em meio alcalino ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais porque a reação se dá num tempo muito curto a temperatura ambiente (RAMOS *et al.*, 2017), porém um mol de sabão é gerado para cada mol de álcali ativo adicionado no meio.

Na catálise homogênea utiliza-se álcali (hidróxidos de sódio e potássio e bases de Lewis) ou ácidos de Bronsted – ácidos minerais (ácido sulfúrico), enquanto na catálise heterogênea se utilizam enzimas lipolíticas (lipases), resinas de troca iônica, superácidos e superbases, hidróxidos duplos lamelares e zeólitas (SILVA *et al.*, 2014; SANTOS, 2016).

A transesterificação enzimática de óleo de soja foi feita por Wei *et al.* (2004), com adição de lipase, obtendo-se um rendimento de 94% em 120 horas de reação. HSU *et al.* (2003) estudaram a reação enzimática com lipase imobilizada a (40-70)°C, obtendo 97% de éster com 10% de biocatalisador em presença de peneira molecular. A desvantagem do processo enzimático está no elevado tempo de reação e na elevada quantidade de catalisador necessária, já que a conversão similar com catalisador básico homogêneo pode ser obtida com menos de uma hora de reação.

A introdução da rota enzimática como catalisador na produção de biodiesel leva a várias vantagens, tais como condições de temperatura baixa, reações sem necessidade de neutralização dos ácidos graxos livres nem de desumidificar o óleo ou gordura, obtenção de produtos mais puros e processos mais limpos que dispensam as etapas de lavagem dos produtos (XU *et al.*, 2005). Entretanto, existem muitos desafios na implantação dessa rota nos processos industriais necessário enzimas robustas, com alta atividade e estabilidade em condições agressivas da produção de biodiesel. Isto pode ser atingido pelo isolamento de novos micro-organismos produtores de lipases, por técnicas de melhoramento das já existentes ou ainda pela produção de lipases recombinantes com altas atividades e estabilidades nos meios de reação e com reutilização por vários ciclos de reação (CHRISTOPHER *et al.*, 2014; KOCHEPKA *et al.*, 2015).

Santos *et al.* (2017), obtiveram rendimentos de 95% só após 8h de reação, utilizando o catalisador ácido sulfúrico para reação de esterificação do óleo de pequi pela rota etílica.

Os óxidos vêm sendo utilizados para produção de biodiesel, tais como CaO, ZnO. Esses óxidos, quando utilizados na catalise do processo, são transformados *in situ* no respectivo glicerolatos lamelares, os quais são isolados após a reação de transesterificação (MELO, 2014; REYERO, *et al.*, 2015; KWONG AND YUNG, 2016).

Um rendimento elevado de ésteres metílico (biodiesel) foi observado em uma reação de transesterificação com óleo de soja e metanol supercrítico, na ausência de catalisador, e com propano como um co-solvente a fim de aumentar a solubilidade entre o metanol e o óleo sob condições supercríticas e diminuir a temperatura de operação, a pressão e a razão molar álcool/óleo vegetal. Porém, a reação de transesterificação tem uma energia de ativação elevada, sendo necessária uma alta temperatura de reação ou a presença de um catalisador para que a reação prossiga. Com uma temperatura da reação de 280°C, uma razão de propano/metanol de 0,05 e uma razão de metanol/óleo de 24, foi obtido um rendimento de 98% em 10 minutos de reação com uma pressão de 12,8 MPa (CAO *et al.*, 2005).

Han *et al.*, (2005) obtiveram biodiesel a partir de óleo de soja com metanol supercrítico e CO₂ como co-solvente, na ausência de catalisador. O rendimento obtido foi de 98%, na temperatura da reação de 280°C, uma razão de CO₂/metanol de 0,1 e uma razão de metanol/óleo de 24/1, em 10 minutos de reação e com uma pressão de 14,3 MPa.

A transesterificação do óleo de *Pongamia* foi aumentada de 92% para 95% à 60°C em 1,5 h em uma razão molar de 1/10 (óleo/metanol) com a adição de tetrahydrofurano (THF) como co-solvente (KARMEE AND CHADHA, 2005). Um co-solvente como THF produz um sistema que favorece a solubilidade do álcool no óleo. Na ausência de THF, a concentração baixa do óleo no metanol retarda a reação devido a dissolução lenta do óleo no metanol e esta é refletida também em uma fase de retardação inicial (FREEDMAN *et al.*, 1986).

Os catalisadores alcalinos podem ser o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio ou etóxido de sódio, sendo que o metóxido leva ao menor tempo de reação (VICENTE *et al.*, 2004). Para evitar a diminuição da quantidade de catalisador durante a reação, os teores de ácidos graxos livres e hidroperóxidos são determinados no óleo, a fim de se determinar o excesso de catalisador que deve ser usado (DORADO *et al.*, 2004).

O uso de matéria-prima de baixo custo como o resíduo oleoso é complicado porque estes óleos contêm grande quantidade de ácidos graxos livres que poderão formar sabões com uso de catalisador alcalino como o hidróxido de sódio. Os óleos vegetais também possuem cerca de (1 a 5)% de ácidos graxos livres. Os compostos saponificados dificultam a separação do biodiesel da fração do álcool subproduto como a glicerina. Como um processo alternativo, o uso de catalisadores ácidos para a reação de transesterificação de óleos com álcoois metanol, etanol ou propanol, obtendo-se altas conversões com tempos de residência maiores (CANAKCI AND GERPEN, 1999; FREEDMAN *et al.*, 1984; DORADO *et al.*, 2004). A transesterificação com catalisador alcalino é mais rápida do que com catalisador ácido como o ácido sulfúrico. Os catalisadores ácidos também requerem maiores temperaturas.

O desenvolvimento de catalisadores sólidos para produção de biodiesel simplifica a separação após a reação e elimina a necessidade de uso de hidróxidos e de produção de efluentes alcalinos. Catalisadores sólidos podem ser ácidos ou básicos. Dentre catalisadores ácidos para transesterificação, tem sido usadas zeólitas e catalisadores superácidos a base de zircônio com conversões de 90% (MADJE *et al.*, 2004).

Karmee and Chadha (2005) testaram o potencial de ácidos sólidos como o montmorillonite K-10, H β -Zeolita e ZnO para a transesterificação do óleo cru de Pongamia a 120 °C com razão molar de 1:10 de óleo:metanol. As reações foram realizadas em 24 h. Com o ZnO obteve-se uma conversão de 83%, enquanto que a transesterificação catalisada com o H β -Zeolite e o montmorillonite K-10 deram conversões baixas de 59% e de 47% respectivamente. Segundo Karmee and Chadha (2005), a melhor conversão se deu com o uso de um catalisador alcalino

(KOH 1% em peso) que resultou na conversão elevada 92% em 1,5 h a 60 °C com uma razão molar 1/10 (óleo/metanol).

Aziz *et al.* (2017) compararam a transesterificação do óleo de fritura com metanol utilizando zeólita e KOH como catalisador. O biodiesel produzido usando KOH ficou dentro da especificação requerida pela agência de fiscalização e controle da Indonésia, com densidade de 0,85 g / ml e uma viscosidade de 3,09 cSt. Enquanto o biodiesel utilizando o catalisador H-zeólito teve uma densidade de 0,78 g / mL e 0,35 cSt de viscosidade.

Leclercq *et al.* (2001) testaram vários catalisadores básicos para transesterificação com metanol, obtendo bons resultados com óxidos de magnésio ou bário. Kim *et al.* (2004) estudaram a metanólise (transesterificação com metanol) com catalisador sólido Na/NaOH/ γ -Al₂O₃, em comparação com a catálise homogênea. Enquanto os catalisadores ácidos podem facilmente ser removidos por filtração e reusados, a transesterificação de óleos com baixo teor de ácidos graxos livres é mais rápida com catalisadores básicos do que com ácidos.

Chumuang and Punsuvon (2017) estudaram a otimização de um processo heterogêneo de transesterificação do óleo de fritura com metóxido de cálcio como catalisador e tetrahidrofurano (THF) como co-solvente para a produção de biodiesel. O modelo quadrático com análise de variância foi sugerido para a predição da conversão em éster e revelou que 99,43% da variação observada é explicada pelo modelo. As condições ótimas obtidas foram de 2,83% em massa de concentração de catalisador, razão molar de metanol para óleo de 11,6/1, 100,14 minutos de tempo de reação e 8,65% v / v de THF na concentração de metanol. O THF como co-solvente diminuiu a concentração do catalisador, a razão metanol/óleo e o tempo de reação em comparação com a produção de biodiesel sem co-solvente.

Contudo, a obtenção de um catalisador básico sólido é um grande desafio e deve ser estudada, uma vez que bons resultados de conversão poderão levar a uma enorme redução de custo na produção de biodiesel em comparação com catalisador básico homogêneo.

Alternativas ao processo convencional de produção de biodiesel foram estudados por diversos autores, como a destilação reativa, sendo um sistema bastante promissor.

Processo envolvendo condições supercríticas sem uso de um catalisador foi avaliado por Fernando *et al.*, (2010). Este processo reduz etapas em relação ao convencional, entretanto a necessidade de elevada pressão acarreta maiores custos.

Fernando *et al.*, (2013) compararam sistemas alternativos para a produção de biodiesel baseados em destilação reativa com os correspondentes ao método catalítica convencional. O estudo demonstrou os benefícios da utilização de destilação reativa para o passo de esterificação e discute o impacto ambiental do processo de produção supercrítico.

Outros trabalhos foram desenvolvidos em colunas de destilação reativa comparando-se com processos convencionais (ENRIQUE *et al.*, 2012; KISS *et al.*, 2012; KULCHANAT *et al.*, 2013; MAURO *et al.*, 2014). Nívea *et al.*, 2010 estudaram o uso de etanol em coluna de destilação reativa para produção de biodiesel a partir de óleo de soja avaliando diferentes variáveis que afetariam o processo de produção de biodiesel convencional, tais como: a concentração do catalisador, temperatura de reação, nível de agitação, a razão molar de etanol/óleo de soja, tempo de reação, e do tipo de matéria-prima.

Madhu *et al.* (2012) avaliaram modelo matemático que foi desenvolvido para a produção de biodiesel em uma coluna de destilação reativa comparando efeitos dos parâmetros do processo como a razão molar metanol e óleo, a temperatura, e o tempo de reação mostrando que o rendimento do éster aumenta com relação a razão molar ao longo da coluna.

Souza (2015) avaliou o modelo cinético para a transesterificação de óleo de algodão com etanol, sendo o valor da constante de reação foi de $k_0 = 4.185 \text{ min}^{-1}$ com coeficiente de regressão (R^2) 0,9863, caracterizando um bom ajuste não linear. A constante cinética global de primeira ordem calculado foi de $k_r = 0,2745 \text{ min}^{-1}$ com a energia de ativação $E_a = 27,48 \text{ kJ/mol}$. Este valor está na mesma ordem de grandeza da cinética com metanol encontrada por Melo *et al.* (2007), com o valor da

constante de reação de $k_0 = 1.700 \text{ min}^{-1}$, constante cinética global de primeira ordem $k_r = 0,450 \text{ min}^{-1}$ e Energia de ativação $E_a = 29,30 \text{ kJ/mol}$. Sendo que a reação de transesterificação do óleo de algodão via rota metílica é mais rápida do que a reação de transesterificação via rota etílica.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O motor diesel foi desenvolvido em 1895 por Rudolf Diesel que levou sua invenção à mostra mundial em Paris em 1900 usando óleo de amendoim como combustível. Em 1911, teria afirmado “O motor Diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar” (MELO, 2007).

Os primeiros estudos brasileiros relacionados ao uso de óleos vegetais e seus derivados como combustíveis alternativos ao diesel de petróleo tiveram início logo após a Primeira Guerra Mundial, por motivos de segurança nacional (RICO AND SAUER, 2015).

Desde então vários testes foram realizados com o emprego de óleos vegetais em motores do ciclo diesel, mas nos anos 70, com os baixos preços dos derivados de petróleo, houve um desinteresse no seu uso. Nesta mesma década, devido aos dois grandes choques mundiais que elevaram o preço do petróleo (1973 – primeiro choque do petróleo – crise mundial provocada pelo embargo ao fornecimento de petróleo aos Estados Unidos e às potências europeias; 1979 – segundo choque do petróleo – causado pela revolução iraniana), houve uma retomada pelos testes com óleo vegetal inclusive com invenções brasileiras para transformação do óleo em ésteres (PARENTE, 2003), mas ele voltou a arrefecer-se na década seguinte, em consequência da trajetória de maior estabilidade da oferta e dos preços que passou então a se verificar. Entretanto, a partir dos anos 90, devido a pressões de ambientalistas e à introdução do conceito de desenvolvimento sustentável, foi retomado o interesse pelo uso do óleo vegetal.

A preocupação com o efeito estufa, as guerras no Oriente Médio, afetando diretamente alguns dos principais países produtores de petróleo, e as questões ligadas ao declínio da produção de petróleo, foram os principais fatores a imprimir avanços sem precedentes à produção e uso do biodiesel obtido de óleos vegetais e/ou gorduras de origem animal.

O uso de um combustível renovável a partir da transformação de biomassa pode ser muito vantajoso do ponto de vista ambiental, considerando seus créditos de carbono. A vantagem do combustível a partir de óleo vegetal é ser uma fonte

renovável que minimiza consideravelmente os impactos para o efeito estufa, na habilidade de reduzir emissões gasosas de hidrocarbonetos, CO e material particulado, além de ser isento de compostos sulfurados, não tóxico e biodegradável (PETERSON *et al.*, 2002).

O Brasil possui uma grande variedade de oleaginosas com possibilidade de extração de óleos vegetais para a produção de biodiesel em larga escala (NOGUEIRA AND PIKMAN, 2002). Algumas das oleaginosas são: soja, dendê (palma), mamona, babaçu, algodão, girassol, canola, pinhão manso e amendoim. Existem mais de 90 milhões de hectares de terras que podem ser incorporados ao processo produtivo de maneira sustentável e, de acordo com Peres e Beltrão (2006), nos próximos anos, apenas na região dos Cerrados, mais de 20 milhões de hectares podem ser disponibilizados para plantio de grãos, pela integração lavoura-pecuária. O potencial brasileiro para produção de biocombustíveis se expande para o Nordeste, onde, além da cana de açúcar, é possível cultivar mamona, amendoim, gergelim, babaçu, licuri, catolé, pinhão manso entre outras oleaginosas.

As oleaginosas com maior potencial são as seguintes: soja, algodão, girassol e canola para a Região Sul; soja, algodão e girassol para a Região Sudeste; soja, mamona e algodão para o Centro-Oeste; babaçu, mamona e dendê para o Nordeste e o dendê para a Região Norte (CRESTANA, 2005). Amendoim, pinhão manso e outros também têm sido considerados. Igualmente, as palmáceas tropicais são sempre mencionadas como viáveis e potenciais produtores de biodiesel.

A Tabela 5 mostra o potencial para produção de óleo, considerando valores de produtividade e teor de óleo de algumas espécies.

O uso de biodiesel em mistura ao diesel de petróleo foi regulamentado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio da Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que autorizou seu uso em misturas B2 com o intuito de torná-lo obrigatório a partir de janeiro de 2008. A meta para adição de 5% de biodiesel ao óleo diesel (B5) foi antecipada de 2013 para 2010, estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética e, de acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2017), atualmente é obrigatório adicionar 8% de biodiesel ao diesel de petróleo.

Tabela 5 - Características de oleaginosas com potencial para o biodiesel

Espécie	Origem do óleo	Conteúdo de óleo (%)	Meses de colheita	Rendimento em óleo (t/ha)
Dendê (<i>Elaeis guineensis</i> N.)	Amêndoa	26	12	3,0-6,0
Babaçu (<i>Attalea speciosa</i> M.)	Amêndoa	66	12	0,4-0,8
Girassol (<i>Helianthus annus</i>)	Grão	38-48	3	0,5-1,5
Colza (<i>Brassica campestris</i>)	Grão	40-48	3	0,5-0,9
Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	Grão	43-45	3	0,5-1,0
Amendoim (<i>Arachis hipogaea</i>)	Grão	40-50	3	0,6-0,8
Soja (<i>Glycine max</i>)	Grão	17	3	0,2-0,6
Algodão (<i>Gossypium hirsutum</i> L.)	Grão	15	3	0,1-0,2
Oiticica (<i>Licania rigida</i> Benth)	Amêndoa	54	3	
Pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i> Linn)	Amêndoa	42	3	0,7-1,4

Fonte: PERES e BELTRÃO, 2006; MELO *et al.*, 2006.

A evolução do aumento percentual de biodiesel na mistura com o diesel pode ser observada na Figura 1, cuja expansão foi definida pela Lei 13.263 de 23 de março de 2016, que estabeleceu novo marco regulatório para o uso de B8 e de misturas superiores.

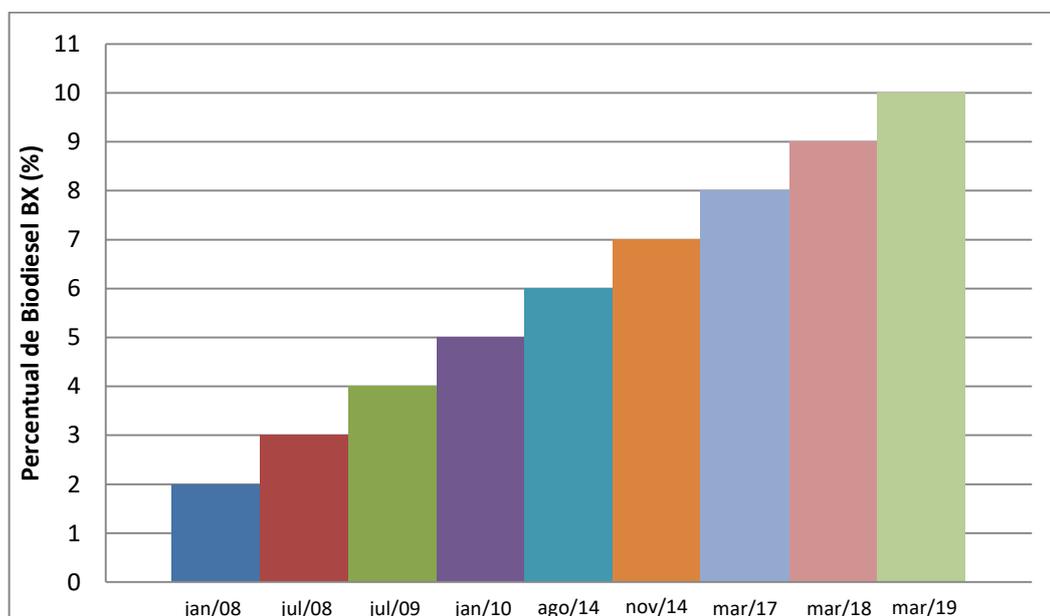


Figura 1 - Evolução do percentual de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo

Fonte: ANP (2017)

A Figura 2 faz um comparativo da produção mundial de biodiesel em 2015 e, de acordo com Ramos *et al.*, (2017), à uma tendência de o Brasil ser líder, caso o novo marco regulatório venha a se firmar conforme proposta.

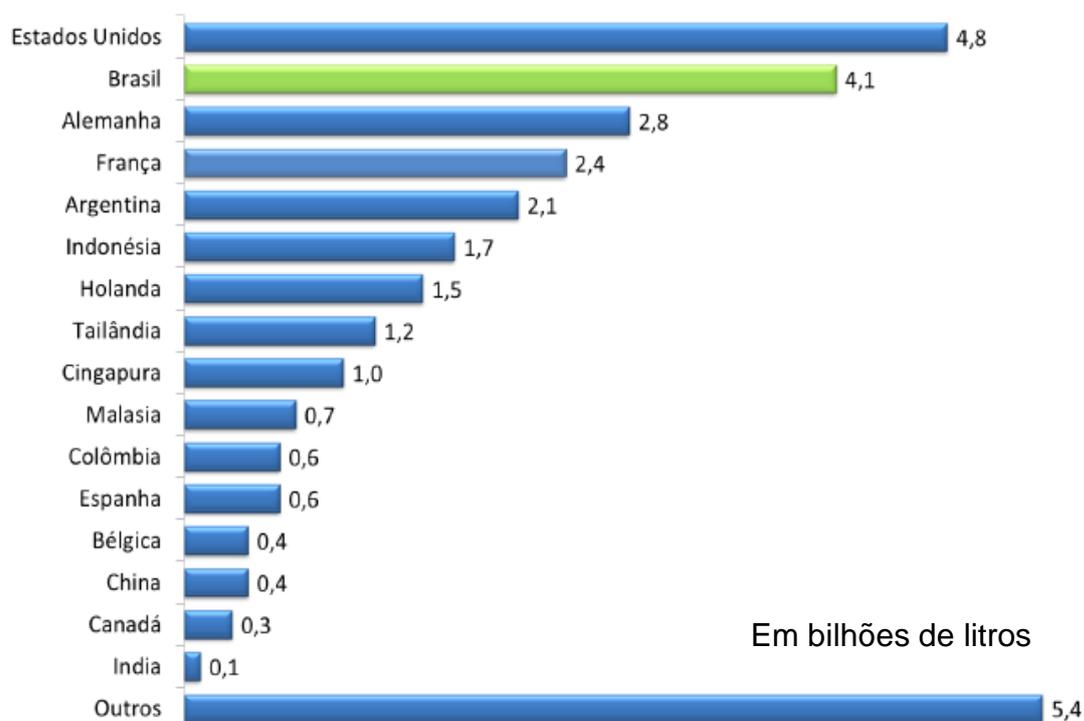


Figura 2 - Comparação da produção mundial de biodiesel em 2015

Fonte: Ramos *et al.* (2017)

A diversidade de matérias primas é uma grande vantagem, contudo, leva-nos à responsabilidade de analisar adequadamente os parâmetros que podem variar significativamente, dependendo da escolha feita, tais como: os custos totais envolvidos em sua produção, as emissões no ciclo de vida, as possibilidades de geração de emprego, as disponibilidades de área e mão-de-obra adequada (OLTRA AND PRIOLO, 2012).

Preocupações com o meio ambiente têm levado a necessidade de estudos para o uso de combustíveis ecologicamente corretos (DEMIRBAS, 2008) e devido ao aumento dos preços do óleo cru, dos recursos limitados de óleo fóssil e, principalmente, devido a razões ambientais, os óleos vegetais e gorduras de origem animal têm sido foco de interesse para a produção de biodiesel (MELO, 2007; ASHISH *et al.*, 2012; SOUZA, 2015). O biodiesel também é importante para reduzir

a importação de óleo diesel e pode representar uma importante oportunidade de desenvolvimento econômico para diversas regiões do País.

Nos motores a diesel, o biocombustível pode ser usado puro ou em mistura com o petrodiesel por ser miscível e com especificações semelhantes ao diesel mineral (FUKUDA *et al.*, 2001).

O Brasil possui uma posição de destaque no cenário mundial devido ao grande potencial de produção de etanol e a diversidade para a produção de oleaginosas para a produção de biodiesel. Entretanto, países como Argentina, Brasil, China, Estados Unidos e Índia utilizam a soja como principal matéria prima na produção de biodiesel, já países da comunidade europeia utilizam a colza, a palma é principal matéria prima para países da Ásia Central e da América Central (ROMANO AND SORICHETTI, 2011).

Fontes alternativas a cana de açúcar para a produção de etanol são alvos de estudos pela comunidade acadêmica, como álcool obtido de tubérculos ou os de segunda geração a partir de resíduos como o bagaço e efluentes com elevada carga de amido.

A manipueira pode ser utilizada para produzir etanol, pois se trata de uma água residuária, gerado durante o processamento da mandioca (Figura 3), de coloração amarelada, com elevada carga poluente e tóxica com baixos valores de pH (na faixa de 4,00 a 6,50), elevadas concentrações de carboidratos, de demanda química de oxigênio (DQO entre 27 g/L a 194 g/L) e demanda biológica de oxigênio (DBO entre 8 g/L a 76 g/L) e de cianeto (0 a 0,36 g/L) (AMORIM, 2015), que pode degradar cursos d'água e os solos, se não for corretamente descartada (FÁBIO *et al.*, 2004; APARECIDO *et al.*, 2013). Por outro lado, a produção de farinha é uma importante fonte de renda, sobretudo para pequenos agricultores familiares que, em geral, não têm recursos necessários para tratar esse efluente antes de descartá-lo (MACHADO *et al.*, 2009).



Figura 3 - Processamento da mandioca com obtenção de farinha e manipueira

O estado de Pernambuco possui uma usina piloto destinada a produção de etanol oriundo do efluente hídrico das casas de farinha e tem como objetivo o desenvolvimento tecnológico e a implantação de unidades de aproveitamento de resíduos para produção de energia renovável, especialmente em economias familiares.

A produção de bioetanol pode ser destinada a instituições de pesquisa no estado e a usina produz também biogás, o qual é utilizado para suprir suas próprias necessidades energéticas, e biofertilizante que é empregado na agroindústria da mandioca e no campo experimental da unidade.

A usina experimental de Lajedo é um sistema integrado formado por biodigestores, uma central de utilidades (cogeração) e uma microdestilaria de álcool de manipueira. A usina cria um sistema de alimentação recíproca no qual os rejeitos da microdestilaria (vinhaça) e a matéria prima excedente (manipueira) constituirão a massa biodegradável para os digestores, enquanto que o biogás produzido alimentará a central de utilidades que fornecerá energia térmica e elétrica para a microdestilaria.

Nesse trabalho o etanol proveniente da manipueira foi levado para a usina de biodiesel do CETENE localizada em Caetés a aproximadamente 50 km da destilaria de Lajedo.

A viabilidade econômica da produção do biodiesel também depende fortemente do aproveitamento do subproduto glicerina, cuja produção anual

brasileira está na faixa de 400 mil toneladas, acima da demanda de mercado, formada pelas indústrias químicas de cosméticos, perfumaria e limpeza (ZANIN, 2010) e que consomem apenas 30 mil a 40 mil toneladas do produto por ano. Portanto, o Brasil pode estar diante de um passivo ambiental sem uma Política definida em alternativas para absorção do volume excedente (BATISTA, 2007).

O glicerol, obtido da reação de biodiesel, pode ser destinado para indústria médico-farmacêutica, indústria de cosméticos (emoliente), indústria química (glicerolquímica), solventes para tintas e vernizes, lubrificantes em diversas aplicações práticas, compósitos (plásticos biodegradáveis), substrato para processos biotecnológicos. Também pode ser convertida em produtos de valor agregado a partir, por exemplo, de reações catalíticas de hidrogenólise para obtenção de dióis e álcoois de cadeia curta (MIYAZAWA *et al.*, 2007; WANG AND LIU, 2007; FURIKADO *et al.*, 2007; BALARAJU *et al.*, 2008; MARINOIU *et al.*, 2009; Nanda *et al.*, 2017).

Com este processo de purificação e transformação da glicerina em novos compostos, as indústrias produtoras de biodiesel teriam uma excelente alternativa para eliminar a possibilidade de descarte da glicerina devido a grande quantidade produzida. Esse processo geraria economia para as empresas fabricantes de biodiesel, já que o 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol é bastante utilizado na indústria petroquímica e o álcool de cadeia curta como o metanol poderia ser utilizado como reagente na transesterificação com o óleo vegetal para produzir biodiesel, sendo então realimentado no processo.

Mendonça *et al.*, (2017) avaliaram como alternativa promissora a produção de éteres de glicerol com aplicação para aditivos para combustível. Outra proposta de aproveitamento, utilizado nesse trabalho, é no uso para desidratação do etanol através de destilação extrativa com absorção de água presente na mistura binária etanol/água.

Os tópicos a seguir mostram os fundamentos necessários a realização dessa tese para a modelagem, simulação e otimização da produção de biodiesel em planta piloto e pela transesterificação do óleo de algodão com uso de etanol proveniente de manipueira.

3.1 Termodinâmica

Os pacotes termodinâmicos são fundamentais nos sistemas para modelagem e simulação de processos de engenharia, com um extenso aparato de propriedades físico-químicas a eles associados. Em sua maioria são utilizadas correlações, aplicável ao intervalo de validade do modelo, visando otimizar as condições operacionais e os equipamentos de plantas industriais para reduzir os custos de energia necessária para o funcionamento, quanto aos custo de fabricação, cuja simulação pode indicar se a planta é técnica e economicamente viável.

Para plantas industriais em operação, a simulação do processo auxilia na otimização das condições operacionais com aumento da eficiência energética do processo com produtos de melhor qualidade e minimização de perdas. Em processos de destilação, a velocidade com que uma substância química é transferida de uma fase para outra depende do grau de afastamento do sistema em relação ao equilíbrio. Por isto, o tratamento quantitativo desses processos de transferência exige o conhecimento dos estados de equilíbrio do sistema.

As condições termodinâmicas de equilíbrio líquido-vapor podem ser representadas por uma abordagem tipo γ - ϕ , empregando o coeficiente de fugacidade ϕ_i no caso da fase vapor e o coeficiente de atividade γ_i para a fase líquida, ou então com uma abordagem tipo ϕ - ϕ , na qual se emprega equações de estado para ambas as fases.

A termodinâmica do equilíbrio de fases fornece equações que relacionam aquelas propriedades físico-químicas às composições das fases, à temperatura e à pressão, como os modelos NRTL, UNIQUAC e VAN LAAR para o cálculo de coeficientes de atividade Reid *et al.* (1987).

Os modelos aconselhados, para sistemas altamente não-ideais, são os Modelos de Atividade. Dentre eles o Chien Null: Provê um modelo consistente para Modelos de Atividade binários. Permite selecionar o melhor Modelo de Atividade para cada par; Extended NRTL: Esta variação do modelo de NRTL lhe permite introduzir valores pelos parâmetros A_{ij} , $B_i j$, $C_i j$, $Alp1ij$ e $Alp2i$ de j , desta forma, definindo os coeficientes de atividade de componente; General NRTL: Esta variação do modelo de NRTL lhe permite selecionar o tipo de equação, modificando os

parâmetros da equação. Aplica-se este modelo a sistemas quando o ponto de ebulição dos componentes são matematicamente distantes. Também quando requer solução simultânea de VLE e LLE, e existe uma grande diferença de pontos de ebulição ou de concentração entre os componentes; Margules: Esta foi a primeira representação desenvolvida para a Energia Livre de Gibbs. A equação não tem nenhuma base teórica, mas é útil para estimativas rápidas e interpolação de dados; NRTL: Esta é uma extensão da equação de Wilson. Usa estatísticas mecânicas e a teoria de cela líquida para representar a estrutura líquida. É capaz de representar VLE, LLE e VLLE; UNIQUAC: Usa estatísticas mecânicas e a teoria de Guggenheim para representar a estrutura líquida. A equação é capaz de representar LLE, VLE e VLLE com precisão comparável para a equação de NRTL; Van Laar: Esta equação é ajusta para muitos sistemas e, particularmente, para LLE. Pode ser usado para sistemas que têm divergências positivas ou negativas da Lei de Raoult, porém, não pode prever máximos ou mínimos no coeficiente de atividade. Então, geralmente, é ruim para sistemas com hidrocarboneto halogenados e álcoois; Wilson: Usa o coeficiente de atividade para derivar a equação da Energia Livre de Gibbs. Oferece uma aproximação termodinamicamente consistente para prever o comportamento de sistemas multicomponentes, regredindo dados sobre o equilíbrio binário. Porém o modelo de Wilson não pode ser usado para sistemas com duas fases líquidas.

Um modelo matemático de uma torre de destilação é o resultado da combinação das equações de balanço de massa, balanço de energia, soma das frações molares e equilíbrio de fases. Estas equações, conhecidas como equações MESH (Mass Equilibria Sum Heat – Massa Equilíbrio Soma Calor), são usadas para descrever uma série de estágios de equilíbrio em contracorrente como ocorre nas colunas de destilação (SEADER *et al.*, 2010). As equações MESH foram referidas pela primeira vez em 1966 por Wang e Henke, e devem o seu nome aos parâmetros que consideram:

M – provém dos balanços mássicos; E – do equilíbrio líquido-vapor;
S – do somatório das frações molares; H – dos balanços de entalpias.

As Equações MESH são descritas de 1 a 4.

$$M: L_{j-1}x_{j-1,i} + V_{j+1}y_{j+1,i} + F_j x_{F,j,i} = (L_j + U_j)x_{j,i} - (V_j + W_j)y_j \quad (1)$$

$$E: y_{j,i} = k_{j,i}x_j \quad (2)$$

$$S: \sum_i y_{j,i} = 1 \text{ e } \sum_i x_{j,i} = 1 \quad (3)$$

$$H: L_{j-1}HL_{j-1} + V_{j+1}HV_{j+1} + F_j HF_{j,j} - Q_j = (L_j + U_j)HL_{j,j} - (V_j + W_j)HV \quad (4)$$

Onde o índice i se refere ao componente da mistura e varia de 1 até n_c (número total de componentes da mistura) e o índice j se refere ao estágio da coluna destilação e vai de 1 até N . Em geral, nas equações MESH os valores de k e da entalpia do vapor e do líquido são funções complexas que dependem da temperatura, da pressão e das frações molares de equilíbrio em cada estágio (Equações 5 a 7). As equações MESH podem ser aplicadas a todos os N estágios de uma coluna de destilação.

$$k_{i,j} = k_{i,j} \{T_j, P_j, x_j, y_j\} \quad (5)$$

$$HV_j = HV_j \{T_j, P_j, y_j\} \quad (6)$$

$$HL_j = HL_j \{T_j, P_j, x_j\} \quad (7)$$

A simulação e otimização do processo de destilação extrativa para produção de etanol anidro foi estudada por Melo *et al.* (2000) com observação do aumento da eficiência energética, testando possibilidades de integração térmica. A otimização do processo de produção de álcool em escala industrial foi avaliada por Marquini *et al.* (2007) sendo a equação NRTL a mais indicada dentre as equações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de atividade.

3.2 Processo de Destilação

A destilação é uma operação unitária para separação de misturas com dois ou vários componentes onde a composição depende da corrente de alimentação. É muito utilizada em processos industriais de diversos setores, como petróleo e biocombustíveis, para separação de produtos (MELO, 2005).

A operação unitária da destilação origina-se de uma característica geral do equilíbrio líquido-vapor. Para um equilíbrio líquido-vapor de dois componentes é comum uma diferença de composição entre fases, embora os azeótropos formem uma importante exceção a esta regra. Em geral, entretanto, o vapor é mais rico que o líquido quanto aos componentes mais voláteis, formalmente identificados a partir do fato de que a adição de uma pequena quantidade desse componente a uma amostra de um dado líquido aumentará a pressão de vapor total do líquido (BLACKADDER AND NEDDERMAN, 1982).

A separação por destilação depende fundamentalmente da volatilidade relativa dos compostos a serem separados. A substância mais volátil em uma mistura é aquela que no estado puro possui maior pressão de vapor. Se colocarmos em um recipiente sob vácuo uma determinada quantidade de uma mistura líquida, se mantivermos a temperatura constante, o líquido tenderá a vaporizar-se para preencher o vácuo. O equilíbrio líquido vapor é atingido quando o número de moléculas que abandonam a fase líquida é igual ao número de moléculas que passam da fase vapor ao líquido.

Os processos de destilação dependem quanto ao tipo de operação (batelada ou contínuo); quanto as características do equipamento (Flash, destilação fracionada); ou quanto aos agentes de separação (destilação simples, extrativa ou azeotrópica).

A destilação simples (batelada) é procedida de forma descontínua. Uma carga de líquido é introduzida em um vaso provido de aquecimento. A carga entra em ebulição e os vapores tão logo se formem são retirados para um condensador onde são liquefeitos e coletados. A primeira porção do destilado será a mais rica na substância mais volátil e à medida que a vaporização prossegue, o produto vaporizado torna-se cada vez menos volátil. Como o líquido residual também torna-

se cada vez menos volátil, a temperatura de ebulição aumenta continuamente. O processo em batelada é usado nas indústrias de cosméticos e fármacos, em alambiques etc.

A destilação em um único estágio (flash) é procedida de forma contínua na qual uma mistura líquida é parcialmente vaporizada, com o vapor em equilíbrio com o líquido residual. O flash é utilizado quando há grandes diferenças na temperatura de ebulição, a exemplo na desumidificação de biodiesel.

A destilação fracionada é o tipo de destilação mais utilizada em indústrias de grande porte como na indústria de petróleo e petroquímica, em destilarias de álcool e outros. Na destilação fracionada é possível separar as substâncias atingindo-se o grau de separação que se deseja. É uma operação de separação de misturas por intermédio de vaporizações e concentrações sucessivas que, aproveitando as diferentes volatilidades das substâncias, torna possível o enriquecimento da parte vaporizada, com as substâncias mais voláteis.

Os principais acessórios das colunas de destilação são: Condensador – equipamento destinado a promover refluxo através da condensação, total ou parcial, dos vapores que saem do último prato; Refervedor – equipamento destinado a promover a geração de vapor que deverá entrar no primeiro prato da coluna, pela vaporização de parte do líquido do fundo. A fonte de calor pode ser vapor de água, óleo térmico, fornos, resistência, etc; Dispositivos de contato – equipamentos destinados a aumentar a superfície de contato entre a fase líquida e a fase de vapor. Tem-se pratos ou bandejas, recheios e grades. A reunião de duas ou mais bandejas de destilação forma um gomo, que se liga a outros por meio de flanges.

Os tipos de bandejas mais comuns são com borbulhamento, com válvulas, perfuradas e de grade. Nos pratos com borbulhamento pode ocorrer formação de cone de vapor que ocorre quando a vazão do líquido é pequena ou pode ocorrer pulsação quando a vazão de vapor é insuficiente. Além disso, se a vazão de vapor é baixa e a vazão de líquido é excessivamente alta, ocorre a queda de líquido de um prato superior ao prato inferior através dos orifícios destinados a passagem de vapor. A coluna pode ainda sofrer inundação (flooding) quando o nível de líquidos nos dutos de queda chega até o prato superior. A inundação ocorre quando o líquido

é acumulado sobre uma bandeja com maior rapidez com que pode fluir para bandeja inferior e os motivos são arraste, espumas, etc.

Os pratos valvulados diferenciam-se dos borbulhadores por possuírem área de escapamento de vapor variável, isto é, quando a vazão de vapor aumenta eleva-se a válvula, aumentando-se a abertura, vice-versa. Este tipo de prato possui mais flexibilidade para baixas vazões evitando-se fenômenos de queda de líquido e pulsação. O prato também proporciona uma queda de pressão do vapor menor que no borbulhador, diminuindo, portanto o problema de inundação.

Os pratos perfurados são bandejas que apresentam na zona de passagem de vapor, somente orifícios (de 3 a 10 mm de diâmetro), afastado entre si de 2 a 3 diâmetros. Este tipo de prato é mais barato e tem menor perda de pressão, em compensação possui menor flexibilidade para baixas vazões de vapor e o líquido tende a passar pelos orifícios.

Coluna de destilação recheada também vem sendo empregada para destilação, geralmente com custos menores que as colunas de pratos, adotadas na maioria das destilarias, este tipo de coluna com recheio foi utilizada nesse trabalho, sendo uma para concentração do álcool hidratado até mistura azeotrópica e outra para desidratação do etanol por destilação extrativa com uso de glicerol na absorção da água da mistura.

O vapor da mistura, que se desprende de um prato ao atravessar o líquido do prato superior condensa seus componentes menos voláteis. O calor liberado pela condensação destes componentes vaporiza os compostos mais voláteis do líquido do prato superior. Portanto, o vapor que sai de um determinado prato é mais volátil que o vapor que penetra neste prato. O líquido que entra em um prato recebe os compostos menos voláteis do vapor e perde seus compostos mais voláteis por vaporização. Portanto, o líquido que sai de um prato é mais denso que o que nele penetra. Existe uma troca de calor e de massa entre líquido e vapor em uma coluna de destilação. Quanto maior o número de estágios, tanto maior será a separação dos componentes, o que leva a maior pureza dos produtos (MELO, 2005).

Evaporando-se uma parte de uma mistura de líquidos com diferentes pontos de ebulição, a sua temperatura será intermediária àquela dos componentes puros

isoladamente e, tanto mais baixa será, quanto mais rica for a mistura do líquido mais volátil, exceção feita as misturas azeotrópicas, onde as temperaturas de ebulição são menores do que aquelas de quaisquer de seus componentes. Assim, as misturas hidroalcoólicas terão, a pressão normal, uma temperatura de ebulição entre 78,35 °C e 100,0 °C, respectivamente as temperaturas de ebulição do álcool etílico e da água e quanto maior o teor alcoólico, mais se aproxima de 78,35 °C (MELO, 2005).

Numa coluna de destilação existem duas seções: a de enriquecimento e a de esgotamento. Na seção de enriquecimento é efetuada a concentração dos mais voláteis e compreende o prato de carga e o topo da torre. A parte da coluna compreendida entre o prato de carga e o fundo se dá na seção de esgotamento, onde é efetuada a concentração dos mais pesados.

A Figura 4 mostra o esquema de uma Planta industrial para a produção de álcool hidratado (MELO, 2005).

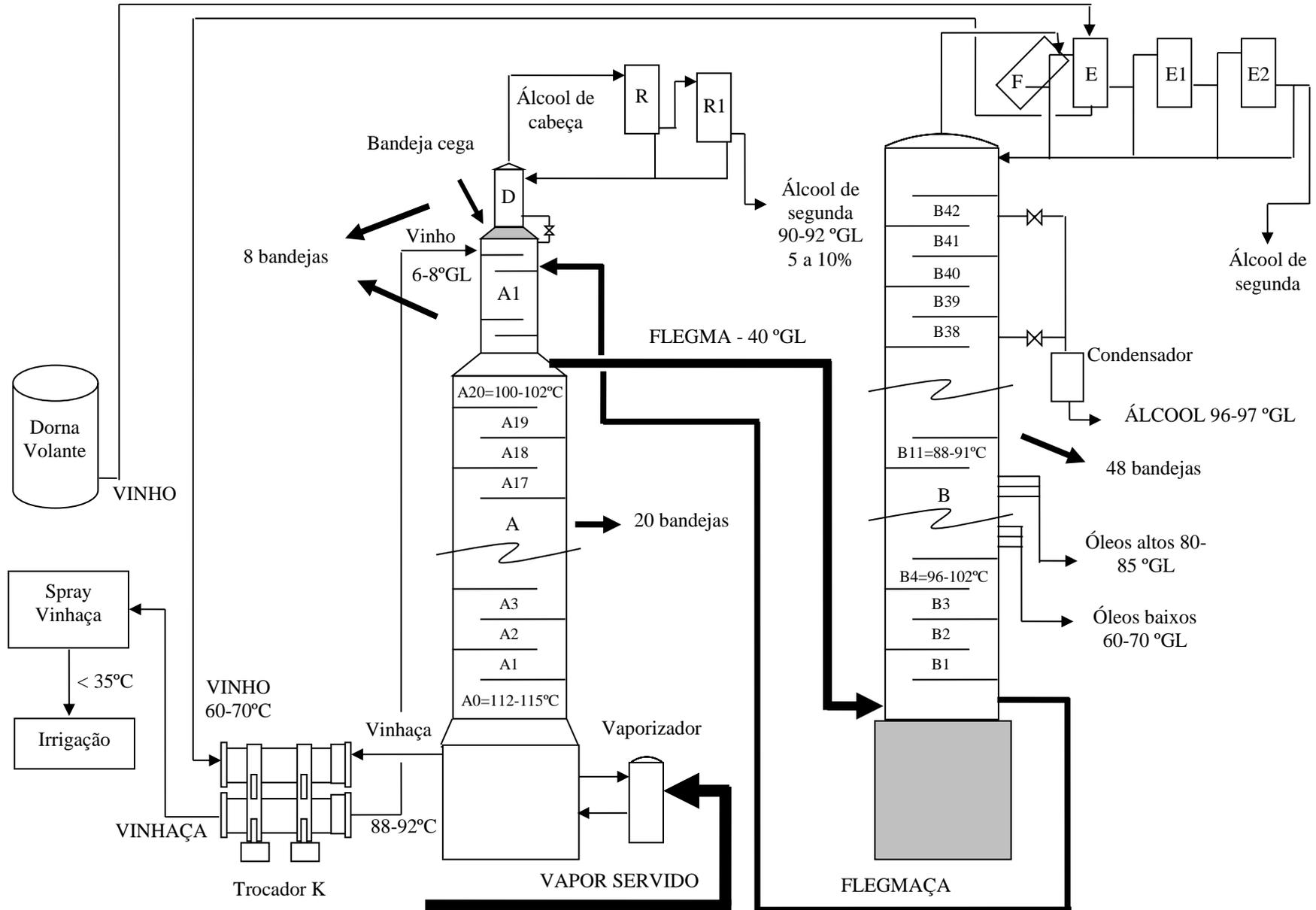


Figura 4 - Fluxograma da produção de álcool hidratado em planta industrial (MELO, 2005)

Algumas misturas apresentam características que dificultam a separação de seus componentes. São os casos dos sistemas, cujos pontos de ebulição são próximos ou possuem pontos de azeótropo, como a mistura água-etanol, por exemplo. Nestas misturas, quando a diferença de volatilidade é pequena, são utilizadas outras operações unitárias, a exemplo da destilação extrativa ou azeotrópica, para total separação dos componentes que requer a adição de uma terceira substância na coluna de destilação, capaz de alterar o comportamento do equilíbrio líquido-vapor da mistura.

3.2.1 Equilíbrio líquido-vapor (ELV)

A mistura etanol/água, na composição de 97,2 °GL (grau Gay Lussac ou porcentagem volumétrica) apresenta comportamento peculiar durante a sua vaporização. Nesta concentração, o ponto de ebulição permanece constante e a temperatura e a composição da fase vapor passa a se igualar a da fase líquida, comportando-se como se fosse uma substância pura, produzindo um destilado com a mesma composição da mistura original. Essa característica é denominada de azeotropia e não permite a separação dos componentes por destilação simples.

A Figura 5 mostra o equilíbrio líquido-vapor (ELV) para a mistura binária etanol/água na pressão atmosférica, onde o ponto de azeótropo pode ser constatado em concentrações molares de etanol, na fase líquida, próxima de 0,88 (TREYBAL, 1997).

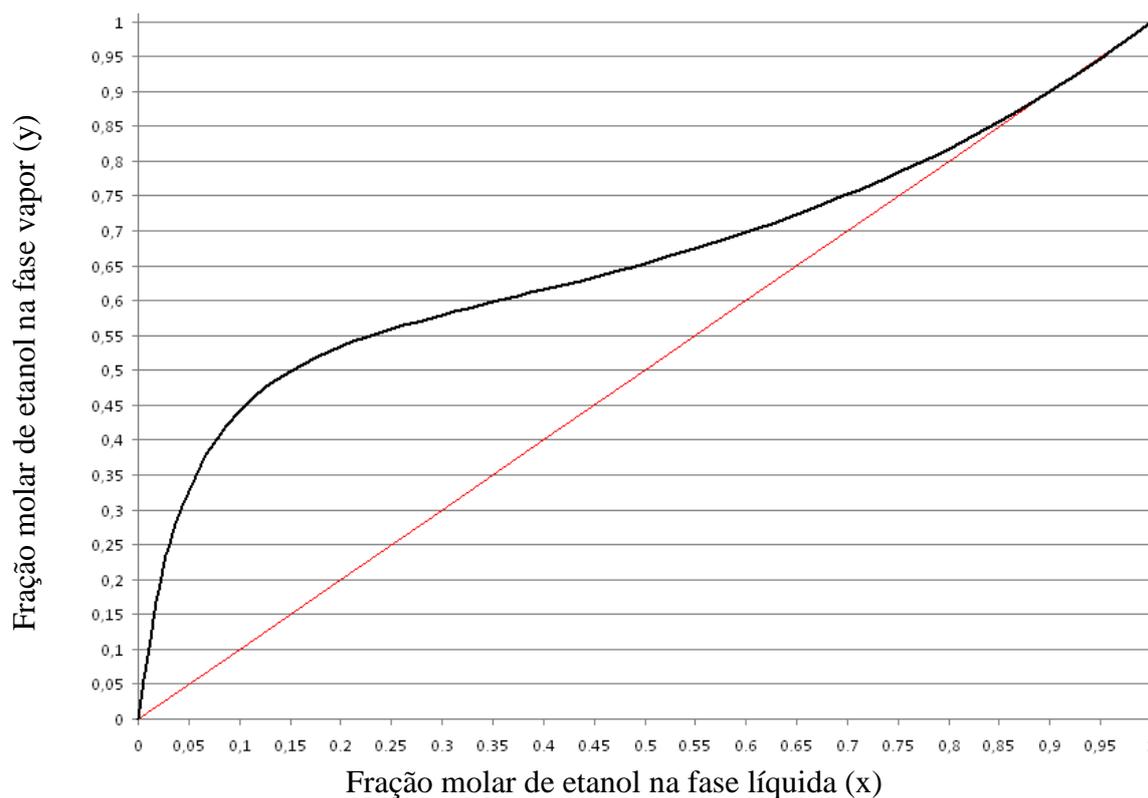


Figura 5 - Equilíbrio líquido vapor da mistura etanol-água a pressão atmosférica
Fonte: Treybal, 1997

3.2.2 Temperatura do ponto de orvalho de mistura binária

Uma sequência de cálculos pode determinar a temperatura do ponto de orvalho e construir os diagramas de equilíbrio de uma mistura binária (SMITH *et al.*, 2007).

A temperatura de saturação pode ser obtida através da Equação 8 de Antoine descrita para T_i^{sat} , a uma fração e pressão fixas.

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \quad (8)$$

A partir da Equação 8, é possível determinar as pressões de saturação nesta temperatura (Eq. 9) e uma pressão P_j^{sat} (Eq. 10).

$$\ln(P_i^{sat}) = A - \frac{B}{T+C} \quad (9)$$

$$P_j^{sat} = P \sum \frac{y_i \phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \right) \quad (10)$$

A partir de um valor de pressão, obtêm-se nova temperatura pela Equação 11.

$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{\text{sat}}} - C_j \quad (11)$$

Valor de pressão pode ser calculada com esta temperatura obtida da Equação 11 e um valor de ϕ calculado pelas equações do Virial. O algoritmo prossegue encontrando os valores frações parciais da fase vapor pela lei de Raoult modificada, descrita pela Equação 12 (SOUZA, 2013).

$$x_i = \frac{y_i \phi_i P}{\gamma_i P_i^{\text{sat}}} \quad (12)$$

Os coeficientes de atividade γ_i são encontrados por um dos métodos existentes, tais como NRTL, Modelo de Wilson, Margules, etc. Com o valor deste coeficiente, obtêm-se pela Equação 10 uma nova pressão de saturação, sendo utilizada na Equação 11 e em sequência, determina-se a pressão de saturação com a Equação 9. Com as equações formamos o algoritmo para encontrar os coeficientes de fugacidade ϕ_i , as frações parciais da fase vapor x_i e os coeficientes de atividade γ_i . Por fim, calcula-se a pressão P_j^{sat} pela Equação 10 e a temperatura final do ponto de orvalho da mistura binária pela Equação 8.

3.2.3 Razão de refluxo

A razão de refluxo mínima R_m na coluna de destilação requer um número infinito de pratos para atingir a separação desejada, corresponde ao mínimo calor adicionado no evaporador e na menor capacidade de resfriamento no condensador. O Método gráfico de McCabe-Thiele descrito em Treybal (1997) permite estimar o refluxo mínimo na operação (R). Geralmente o refluxo de operação fica entre 1,3 e 1,7 vezes o refluxo mínimo. Quanto maior o valor de R , o número de estágio diminui, ou seja, menor a altura da torre. Porém, a quantidade de líquido e vapor que circula na torre tende a aumentar.

3.2.4 Cálculo de estágios teóricos e curva de operação

Um método gráfico pode fornecer parâmetros para o desenvolvimento de um projeto de coluna de destilação. O método mais utilizado é o McCabe-Thiele para colunas de pratos.

A alimentação em coluna de destilação contém um componente mais volátil e entra na coluna no estágio de alimentação n . A alimentação pode ser líquido, vapor ou uma mistura de ambos, e a fração molar do componente mais volátil é representada por Z_F . A fração molar no destilado é x_D e no produto de fundo x_B (SEADER *et al.*, 2010).

A ideia é produzir um destilado rico no componente mais volátil e um produto de fundo rico no componente menos volátil. A separação destes dois componentes depende de $\alpha_{1,2}$, que é a volatilidade relativa entre os componentes. O valor de $\alpha_{1,2}$, se muito pequeno, torna a separação difícil, influenciando o gráfico de equilíbrio do sistema binário.

O método de McCabe-Thiele consiste na combinação do gráfico de equilíbrio do sistema com as linhas de operação do balanço molar, para uma mistura binária e pressão de operação selecionada, o número de estágios de equilíbrio e o refluxo necessário para uma separação dos componentes desejada (SEADER *et al.*, 2010).

Além da curva de equilíbrio, o método inclui uma linha de referência de 45°, as linhas de operação da seção acima da alimentação, ou retificação, a linha de operação da seção abaixo da alimentação, ou esgotamento, e a linha de q ou linha de alimentação que representa as condições de fase da alimentação (Figura 6).

A linha de operação da retificação pode ser obtida a partir do balanço molar do estágio do topo até o estágio de alimentação, incluindo no balanço também o condensador. A Equação 13 apresenta o balanço molar do componente menos volátil a partir do primeiro estágio até o estágio n , onde ocorre a alimentação. A fração molar do componente na fase vapor e líquida é representada por y e x , respectivamente.

$$V_{n+1}y_{n+1} = L_nx_n + Dx_D \quad (13)$$

Sendo,

V_{n+1} = vapor de entrada na zona de retificação;

L_n = líquido de saída da seção;

D = destilado.

Da Equação 13 obtemos a linha de operação de retificação (Equação 14).

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} x_n + \frac{D}{V_{n+1}} x_D \quad (14)$$

O refluxo R pode ser escrito como a razão L/D ($R=L/D$), e o balanço total da seção de retificação $V=L+D$, obtemos a Equação 15.

$$y = \left(\frac{R}{R+1}\right) x + \left(\frac{1}{R+1}\right) x_D \quad (15)$$

De forma análoga a seção de retificação, realiza-se o mesmo procedimento para a seção de esgotamento. O balanço inclui o refeedor e o número de estágios n até o estágio m+1, abaixo do estágio de alimentação. Assim obtemos a linha de operação do esgotamento.

$$y_{m+1} = \frac{L'_n}{V'_{m+1}} x_m - \frac{B}{V'_{m+1}} x_B \quad (16)$$

A linha de alimentação q depende da condição termodinâmica da corrente de alimentação. Resumidamente, o primeiro ponto da linha é (Z_F, Z_F) , após se a alimentação é de vapor saturado, $q=1$, e possui inclinação de 90° , se um líquido saturado, $q=0$ e inclinação 0, caso seja uma alimentação mista a inclinação pode ser obtida a partir da Equação 17.

$$y = \left(\frac{q}{q-1}\right) x - \left(\frac{Z_F}{q-1}\right) \quad (17)$$

Equação em que q é igual à mudança de entalpia para trazer a alimentação o ponto de orvalho, dividido pela entalpia necessária para vaporizar a alimentação do ponto de orvalho para o ponto de bolha.

A partir das linhas construídas, o número de estágios é obtido pela construção de uma “escada”. Começa-se a construção a partir do ponto (x_D, x_D) , sobre a linha de 45° , então, desenha-se uma reta paralela ao eixo x até atingir a curva de

equilíbrio, e depois, desenha-se uma reta paralela ao eixo y até atingir a linha de operação. Posteriormente, desenha-se uma linha paralela ao eixo x até a curva de equilíbrio e assim sucessivamente até atingir a última reta paralela ao eixo y, atingindo um ponto inferior ao ponto (x_B, x_B) na linha de 45°.

Os estágios são numerados a partir do último estágio desenhado e a alimentação é feita no estágio onde ocorre a intersecção entre as duas linhas de operação e a linha de alimentação.

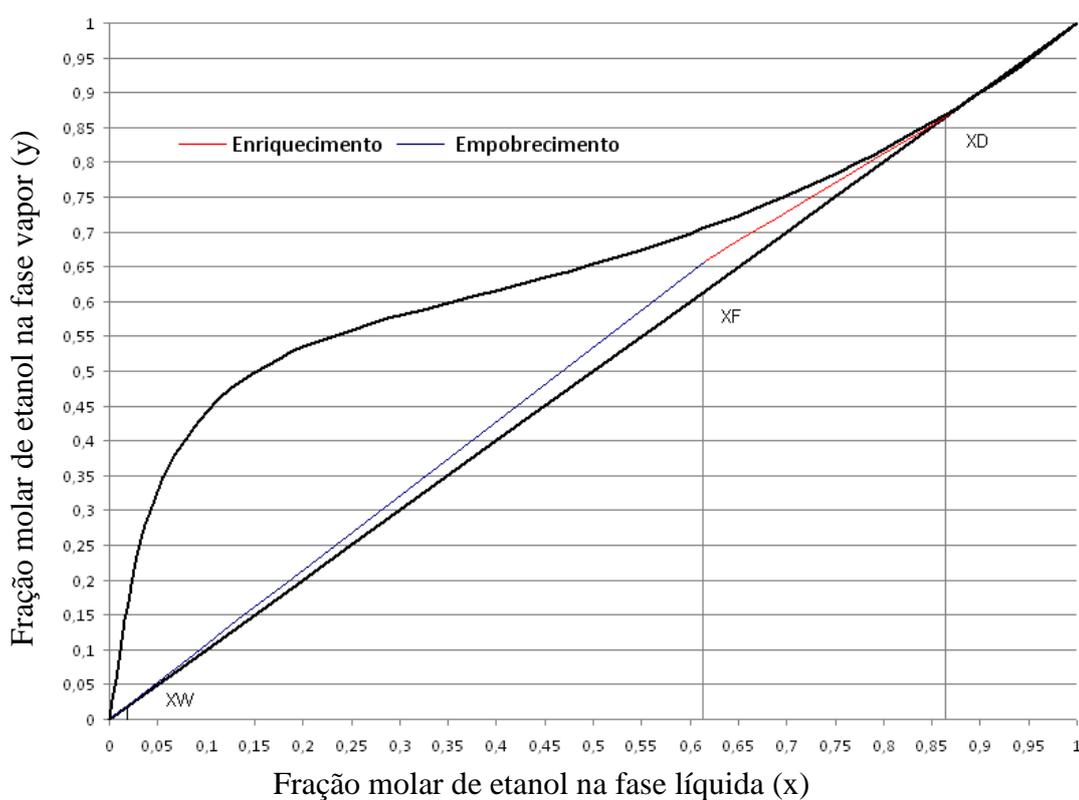


Figura 6 - Equilíbrio da mistura binária etanol-água com curva de operação

Fonte: Treybal, 1997.

3.3 Destilação Azeotrópica e Extrativa

A produção de etanol anidro se deu após a primeira guerra mundial na tentativa em utiliza-lo como carburante, misturando com derivados de petróleo, porém, observou-se a dificuldade da não miscibilidade. Então Charles Mariller e Patart foram os percussores do emprego do álcool absoluto em 1921 com aplicação de dois sistemas de desidratação do álcool, um por Lorientte, sob a orientação de Patart, utilizando cal viva, e o outro sistema de Mariller e Ruymbeck, utilizando-se uma solução de carbonato de potássio e glicerina anidro (NEVES, 1938).

O funcionamento do processo utilizando cal está baseado na absorção da água pela cal. No entanto, grande parte do álcool também era retida pelo agente sólido ao final da operação. Como se não bastasse a perda de etanol, o processo era feito de forma descontínua, com a necessidade de agitação mecânica, alto consumo de cal, impossibilidade de recuperação do agente separador e, ainda, requerimento de filtração, devido às substâncias sólidas da cal.

Na tentativa de eliminar os inconvenientes encontrados no processo descontínuo, o gesso foi usado como agente separador, visto que o gesso possui a capacidade de absorver a água rapidamente, principalmente quando na forma de vapores. Ainda assim, estes processos foram suprimidos com a introdução de agentes separadores líquidos.

Com o surgimento de novas pesquisas para elevar o rendimento do processo, foram testados diversos agentes separadores para se obter um processo satisfatório. Os mais usados foram: benzol, 2 partes de benzol e 1 parte de gasolina especial BSP (Bowling Shell Point), 2 partes de benzol e 1 parte de Special Boiling Point Spirit da ESSO, benzinas, tricloroetileno e destilline. Este último tinha uso restringido devido ao seu alto custo e elevado consumo de vapor e, por isso, só era usado em substituição ao benzol quando se desejava obter um álcool que não fosse usado como mistura carburante, visto que traços de benzol, presentes no álcool, restringiam seu uso. Além desses, ainda podem ser citados como agentes de desidratação do álcool, o clorofórmio, ciclohexano, éter etílico, tetracloreto de carbono, acetato de etileno, etc. (RASOVSKY, 1973).

Devido a diversos problemas relacionados ao uso destes agentes, órgãos ambientais restringiram o uso de diversos solventes. O benzol foi abolido e, na produção brasileira de etanol absoluto vigente, 70% das usinas fazem uso de ciclo-hexano (RIBEIRO, 2009).

3.3.1 Destilação azeotrópica

Com adição de ciclo-hexano na mistura hidroalcoólica etanol-água, forma-se um novo azeótropo. Uma mistura ternária com ponto de ebulição inferior a de qualquer um dos constituintes puros. O ternário possui ponto de ebulição de aproximadamente 65 °C, portanto abaixo da do álcool etílico (78,35 °C), do ciclo-hexano (80,74 °C) e da água (100,0 °C), na pressão atmosférica.

Este ternário possui composição ponderal da seguinte forma: álcool etílico (18,5%), água (7,4%) e ciclo-hexano (74,1%). Em razão da alteração da mistura azeotrópica, forma-se uma nova mistura binária, álcool etílico – ciclo-hexano, com ponto de ebulição de 68 °C e com 32,4% de álcool etílico e 67,6% de ciclo-hexano. Utiliza-se outra coluna para recuperar o ciclo-hexano.

Na coluna são formadas três zonas distintas no processo de desidratação: as zonas do ternário (topo), do binário (intermediária) e do álcool desidratado ou anidro (base). Na região superior é que se processa a destilação do ternário e que vai eliminar a água do álcool hidratado (Figura 7).

Embora o ciclo-hexano seja permitido nas indústrias, pode causar sérios danos à saúde humana, além de ser extremamente inflamável.

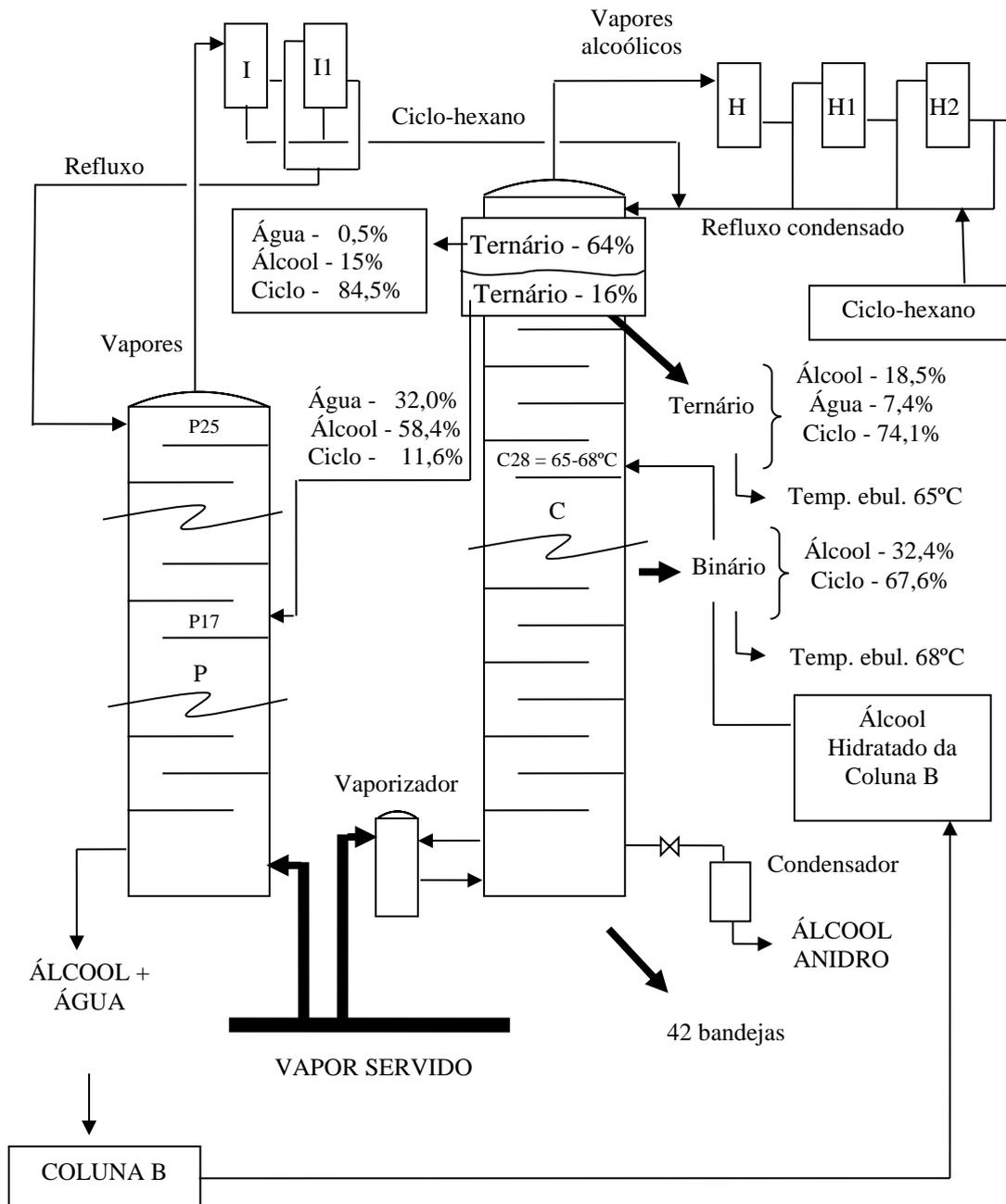


Figura 7 - Fluxograma de produção de etanol anidro (MELO, 2005)

3.3.2 Destilação extrativa

Na destilação extrativa é adicionado um agente de separação à mistura original. Este agente de separação, que pode ser um solvente ou um sal, altera a volatilidade relativa dos componentes da mistura sem a formação de uma segunda fase líquida.

Em uma coluna de destilação extrativa, o solvente é adicionado no topo da coluna extratora, pois possui ponto de ebulição maior que aquele da mistura original. Assim, o solvente é retirado no fundo da coluna, junto ao componente arrastado, enquanto outro componente é obtido puro no topo da coluna (Figura 8). Em uma coluna de destilação convencional é feita a recuperação do solvente.

Alguns sais também podem modificar o equilíbrio líquido-vapor de misturas (ISTIQOMAH *et al.*, 2017), pela formação de complexos com os elementos a serem separados. A destilação extrativa salina para desidratação do etanol pode diminuir o consumo de energia, pois os sais não são vaporizados no processo de destilação. Os mais utilizados são cloreto de sódio, cloreto de cálcio, acetato de sódio, acetato de potássio, nitrato de cálcio e misturas de acetatos de sódio e potássio.

Quando um sal é dissolvido em uma solução de componentes líquidos em ebulição, existem muitos efeitos que podem ocorrer. Nestes, podem-se incluir alterações no ponto de bolha, na solubilidade mútua dos componentes e na composição da fase vapor.

Em 2001 o monoetilenoglicol foi utilizado industrialmente no processo de destilação extrativa sendo responsável por aproximadamente 25% da produção nacional de álcool anidro. Enquanto que a destilação azeotrópica responde por aproximadamente 70% do total de álcool anidro produzido no Brasil (CORTEZ *et al.*, 2008). Uma vantagem da destilação extrativa em relação a destilação azeotrópica, é quanto ao diâmetro das colunas da destilação ser relativamente menor considerando capacidade equivalente, e as colunas de destilação extrativa costumam ser construídas com maior capacidade de produção.

A glicerina pura ou contendo sais dissolvidos também é capaz de absorver água, podendo ser posteriormente regenerada. O uso da glicerina pura no etanol

hidratado pode absorver água deixando o álcool com pureza de 99,2% em volume, enquanto que soluções glicerosas pode absorver mais água, obtendo-se álcool absoluto com até 99,9% de pureza (NEVES, 1938).

Nesse trabalho utilizamos tanto o glicerol como a solução glicerosa para desidratação do etanol proveniente de manipueira.

Um sal dissolvido em uma mistura de solventes é capaz, através de efeitos sobre a estrutura da fase líquida, de alterar a composição do equilíbrio líquido-vapor, fornecendo assim uma técnica potencial para a destilação extrativa. Neste tipo de operação, um agente separador pode modificar a relação de equilíbrio líquido-vapor dos componentes a serem separados, se o agente puder realizar uma associação molecular seletiva com um dos componentes da fase líquida. Quando isto ocorre, as moléculas ou íons do agente separador tendem a formar associações de complexos com as moléculas de um dos componentes alimentados preferencialmente. Isso pode alterar o valor de volatilidade relativa, deslocar ou eliminar azeótropos e, conseqüentemente, facilitar a separação do sistema a ser destilado.

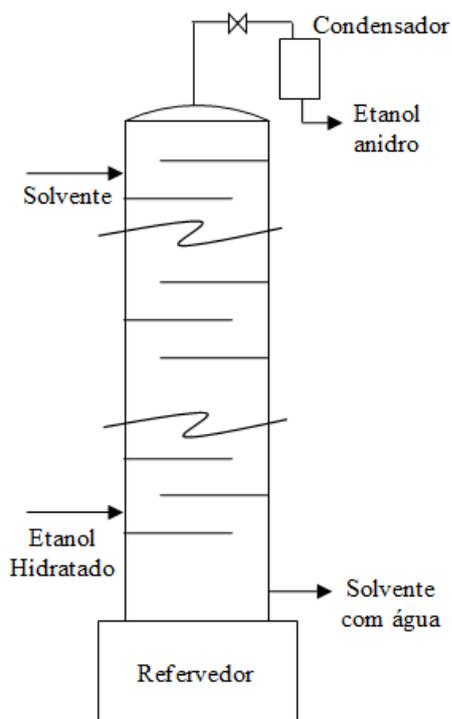


Figura 8 - Esquema de uma coluna de destilação extrativa

3.4 Obtenção do Biodiesel e Modelagem Cinética

A transformação de óleos e gorduras em biodiesel pode ser via transesterificação que ocorre por uma reação reversível entre um álcool e óleo vegetal ou gordura, em que a cadeia de triglicerídeo é transformada em ésteres pela mudança na porção alcóxi, cuja otimização depende de fatores como a razão molar álcool/óleo, a concentração e o tipo de catalisador, a acidez da matéria prima, a temperatura, pressão, tempo de reação, a agitação do meio reacional e da umidade presente no óleo. A reação de transesterificação é mostrada na Figura 9 (MELO *et al.*, 2007).

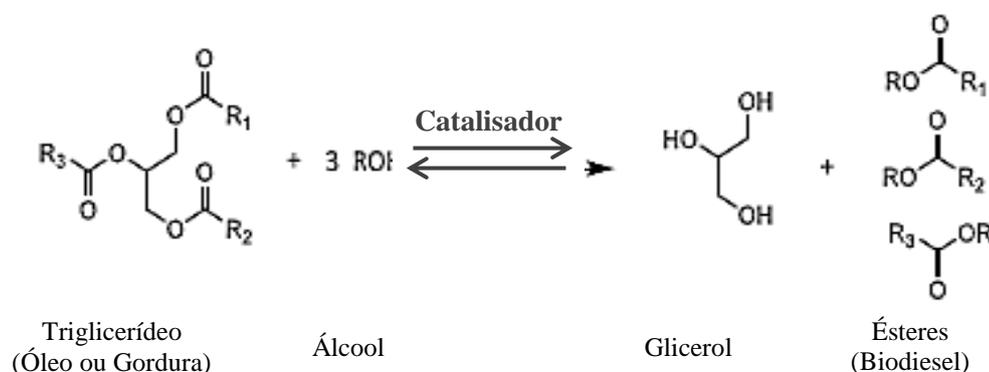


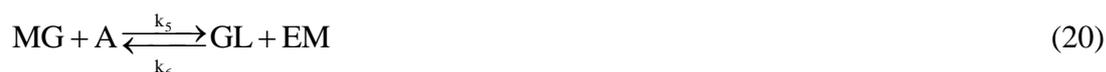
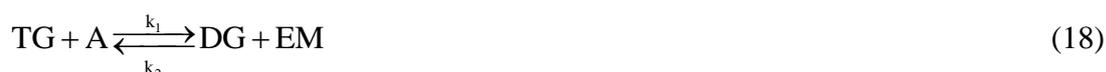
Figura 9 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel

Na Figura 9, R_1 , R_2 , e R_3 são cadeias longas de hidrocarboneto de ácido graxo, e R é uma cadeia de hidrocarboneto de um álcool simples como o metanol ou etanol.

A transesterificação é uma reação de equilíbrio e a transformação ocorre essencialmente misturando os reagentes. Entretanto, a presença de um catalisador (tipicamente um ácido ou uma base forte) acelera consideravelmente o ajuste do equilíbrio. A fim de conseguir um rendimento elevado do éster, o álcool tem que ser usado em excesso (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; MELO *et al.*, 2007; YEE *et al.* 2010; BARBOSA *et al.* 2010).

O processo de transesterificação ocorre com uma sequência de três reações consecutivas reversíveis, em que diglicerídeos e monoglicerídeos são formados de forma intermediária (FREEDMAN *et al.*, 1986). A sequência pode ser considerada da seguinte forma: o triglicerídeo (TG) reage com o álcool (A) formando diglicerídeo

(DG) como produto, que reage com o excesso de álcool e obtendo como produto o monoglicerídeo (MG). Finalmente, o monoglicerídeo reage com o álcool excedente até a formação do glicerol (GL) como produto final. Em cada etapa da reação, um mol do éster mono-alkilado (EM) é produzido para cada mol de álcool consumido (MELO, 2007). Esse mecanismo cinético pode ser representado pelas seguintes reações:



Supondo que cada etapa da reação é de primeira ordem com relação a cada componente e as reações são irreversíveis (devido ao excesso de álcool), pode-se descrever taxas de reação como segue abaixo:

$$\frac{dC_{\text{TG}}}{dt} = -k_1 C_{\text{TG}} C_{\text{A}} \quad (21)$$

$$\frac{dC_{\text{DG}}}{dt} = k_1 C_{\text{TG}} C_{\text{A}} - k_2 C_{\text{DG}} C_{\text{A}} \quad (22)$$

$$\frac{dC_{\text{MG}}}{dt} = k_2 C_{\text{DG}} C_{\text{A}} - k_3 C_{\text{MG}} C_{\text{A}} \quad (23)$$

Sendo k_1 , k_2 e k_3 as constantes cinéticas da taxa de cada reação.

As reações de transesterificação são reações de equilíbrio, porém, de acordo com Diasakou *et al.* (1998), as reações reversas não são tão importantes e influenciam pouco nas taxas de reação quando se trabalha com índice elevado do álcool (SOUTO *et al.*, 2016).

A Figura 10 mostra o mecanismo para a transesterificação com catalisador ácido, para um monoglicerídeo. O mesmo pode ser adotado para diglicerídeo e triglicerídeo. O próton do grupo de carbonila do éster conduz ao carbocátion (II) que, após um ataque nucleofílico do álcool, produz o intermediário tetraédrico (III), que elimina o glicerol para dar forma ao novo éster (IV), e para regenerar o catalisador H^+ (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

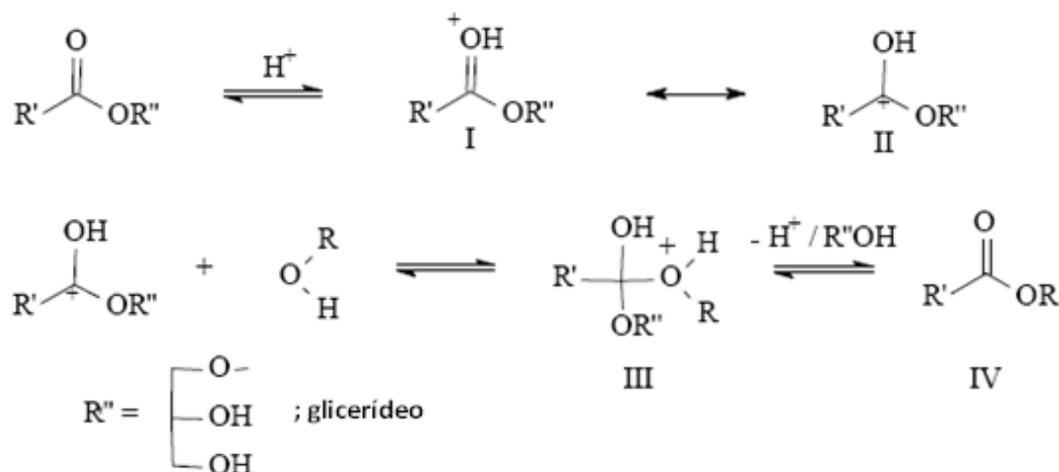


Figura 10 - Mecanismo da catálise ácida na transesterificação de óleo vegetal
Fonte: SCHUCHARDT *et al.*, 1998.

Sendo R' cadeias de hidrocarboneto do ácido graxo e R grupo carbonila do álcool.

De acordo com este mecanismo, os ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do carbocátion II na presença de água na mistura reacional, indicando que a matéria-prima deve estar seca para evitar a formação de um competidor, baixando o rendimento de conversão em éster.

O mecanismo para a catálise básica é mostrado na Figura 11, para a transesterificação de óleos vegetais. Inicialmente o álcool reage com a base para formar o catalisador alcóxido (I). Um ataque nucleofílico do alcóxido no grupo carbonila do triglicerídeo forma um intermediário tetraedro (II), para então formar o éster e o ânion correspondente do diglicerídeo (III). O catalisador é desprotonado, regenerando a espécie ativa (IV), reagindo posteriormente com uma segunda molécula de álcool para um novo ciclo catalítico (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). De

forma análoga, os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos em éster e glicerol.

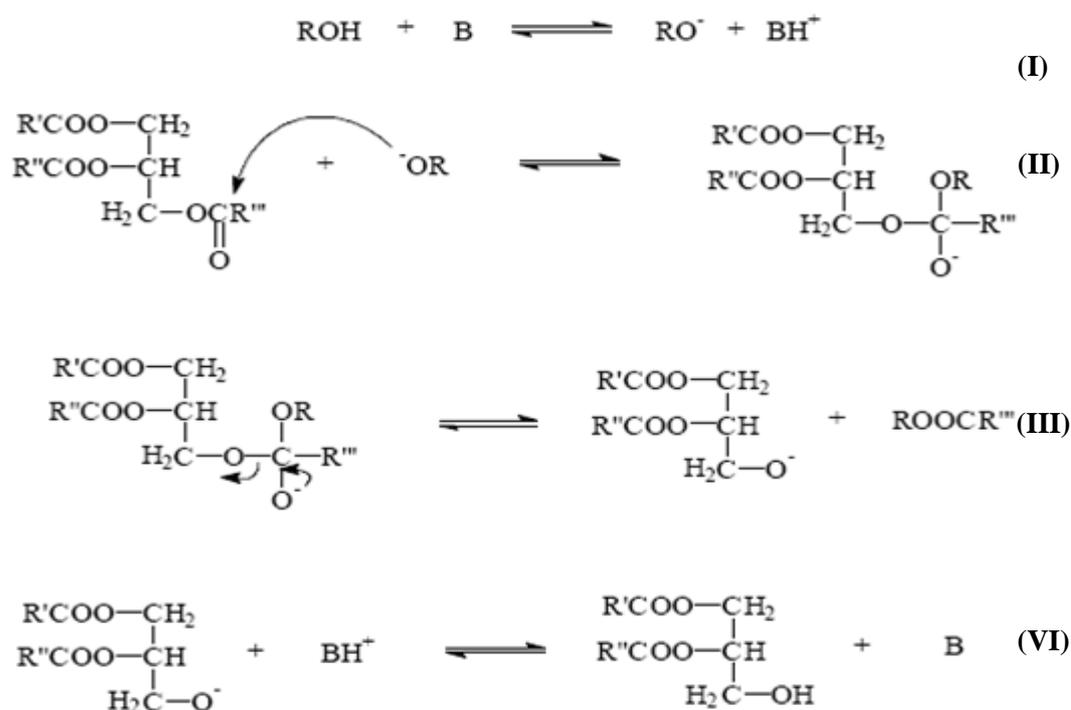


Figura 11 - Mecanismo da catálise básica na transesterificação de óleo vegetal.
Fonte: SCHUCHARDT *et al.*, 1998.

A literatura aponta que há a formação de duas fases distintas uma vez que a solubilidade do álcool no óleo é muito baixa. A mistura reativa necessita de agitação vigorosa para tentar minimizar a limitação da transferência dos triglicerídeos da fase oleosa para o álcool, mesmo sob regime de agitação intensa, os valores obtidos para a concentração do óleo no álcool, em distintas temperaturas, são inferiores às concentrações de saturação. O catalisador está localizado na fase que contém o reagente alcoólico, logo, a reação é limitada pela concentração de óleo na mistura reagente (BARNWAL AND SHARMA, 2005; BOOCOCK *et al.*, 1996).

Os efeitos da agitação sobre a taxa da reação de transesterificação de óleos são extremamente significantes. De acordo com Peterson *et al.* (1992), agitação mais vigorosa favorece a homogeneização dos reagentes, uma vez que há aumento da área interfacial disponível para a transferência de massa via diminuição do tamanho das gotas e da renovação de superfície. Conseqüentemente, à medida que a separação deixa de ocorrer, os efeitos da agitação tornam-se insignificantes. O efeito da agitação sobre a cinética do processo de transesterificação forma a base

para o projeto e "scale-up" do reator destinado a desenvolver o processo (BARNWAL AND SHARMA, 2005).

As etapas que envolvem a transferência de massa são (FOGLER, 2002; ASTARITA, 1967):

- a) difusão do óleo para a interface entre as fases;
- b) difusão do óleo para a fase que contém álcool;
- c) reação química entre os reagentes na fase que contém álcool;
- d) difusão dos reagentes e dos produtos na fase que contém álcool

devido a geração de gradientes de concentração devido ao consumo de reagentes pela reação química.

Geralmente, as etapas b, c, d ocorrem em série (ASTARITA, 1967). A etapa controladora do processo é aquela relacionada com a transferência do óleo para a interface. Tal limitação pode ser vencida pela imposição de turbulência no sistema através de aumento da agitação. O tamanho das gotas está diretamente relacionado com o nível de turbulência no sistema. Quanto menor a gota, maior a área interfacial para troca de massa. Este processo de diminuição do tamanho das gotas também é maximizado quando a fase reativa está sob a influência de uma substância tensoativa, no caso, sabões formados durante o processo através de reação secundária (STAVARACHE *et al.*, 2005) que ao diminuir a tensão superficial do álcool, também fornece outro equilíbrio entre as tensões que agem sobre as gotas, conseqüentemente, que rege o tamanho destas. Entretanto, a formação desta emulsão também afeta o rendimento dos processos posteriores de separação e purificação, logo, a conversão de triglicerídeos a sabão deve ser levada em consideração e também é um parâmetro chave na otimização do processo (THAIYASUIT *et al.*, 2012).

3.5 Avaliação Comparativa do Tipo de Álcool Empregado na Produção de Biodiesel

Geralmente se usa o metanol como álcool para transesterificação do óleo. Uma outra opção é o uso do etanol para produzir o biodiesel de éster etílico, cuja vantagem sobre o metanol é que o produto pode ser totalmente renovável se a origem do etanol for da cana-de-açúcar. Outra vantagem do éster etílico é a obtenção de um biodiesel com maior número de cetano e um ponto de névoa menor do que o éster metílico, melhorando a partida a frio (ENCINAR *et al.*, 2002).

A Tabela 6 mostra alguns indicadores na produção do biodiesel pela via metílica em comparação com a etílica.

Tabela 6 - Indicadores de comparação entre metanol e etanol para biodiesel

Indicadores	Álcool Utilizado	
	Metanol	Etanol
Disponibilidade	Menor (importada)	Maior (excedente no Brasil)
Toxidez e riscos à segurança	Altos	Baixos
Sustentabilidade Ambiental	Parcial	Total
Investimentos	Alto	Baixo
Tecnologia	Dominada	Em desenvolvimento
Reação	Rápida	Lenta
Separação da glicerina	Moderado	Difícil

Fonte: MELO (2007).

Apesar de o Brasil ser um grande produtor de álcool etílico e este ser menos agressivo ambientalmente, a transesterificação etílica é significativamente mais complexa que a metílica. O uso do metanol é vantajoso porque permite a separação simultânea do glicerol.

Para otimizar o processo pela rota etílica deve ser levado em consideração quantidades estequiométricas relativas entre catalisador, álcool e óleo não transesterificado, bem como com outras variáveis de processo como temperatura, agitação, tempo de reação. Apesar de que maiores quantidades de reagentes e

utilidades devam ser usadas e, portanto, com maiores quantidades de produtos a serem recuperados e efluentes a serem tratados.

Devido ao caráter azeotrópico do etanol, o processo de recuperação de álcool é também mais complexo e dispendioso, sendo necessário o uso de solvente para a destilação extrativa ou azeotrópica.

3.6 Simulador Aspen Plus User Interface®

A simulação e modelagem são fundamentais em processos de engenharia, no qual fazem uso de modelos oferecidos em pacotes comerciais de simulação como Aspen Plus, Aspen Dynamics ou Hysys visando gerar soluções próximas da realidade. A personalização dos modelos existentes é necessária e, em alguns casos, novos modelos devem ser desenvolvidos para ajuste do processo. Ferramentas como o Aspen Custom Modeler podem fornecer extensões para simuladores de fluxograma, deixando o usuário livre para criar seus modelos em linguagens como C ou Fortran e, inclusive, interligar aos modelos do Aspen®.

Ferramentas comerciais *flowsheeting* podem necessitar de ajustes para novos modelos baseados em uma compreensão fundamental dos assuntos correlacionados como a química e física do sistema. Alguns profissionais de modelagem de processos combinam diversas ferramentas e escrevem aplicações autônomas em C/C++, Fortran, Java ou fazem uso de outras ferramentas tais como MATLAB® *Simulink* para desenvolver aplicações de processo.

O software de uso comercial Aspen Plus® User Interface® da Aspen Tech® é uma ferramenta de modelagem de processo apropriada para o projeto conceitual, otimização e monitoramento do desempenho para a indústria química e petroquímica. As potencialidades deste simulador de processos permitem aos engenheiros prever o comportamento de um processo usando relações básicas de engenharia tais como balanços de massa e energia, equilíbrio de fase e químico e cinética das reações. O Aspen Plus® possui interface gráfica que permite ao usuário visualizar todas as etapas do processo que está sendo montado bem como todos os dados de entrada que estão sendo inseridos pelo usuário, o que permite uma melhor compreensão do processo que está sendo projetado.

Vários autores realizaram simulações e modelagem utilizando plataformas como o Aspen Plus User Interface®. Diehl *et al.* (2009) realizaram a simulação operacional de uma torre de destilação atmosférica via Aspen Plus. Gomez-Castro *et al.* (2010; 2013) estudaram a viabilidade de um processo de destilação reativa acoplado termicamente para a produção de biodiesel utilizando o mesmo software. Zumach and Guirardello (2016) avaliaram a modelagem, de uma coluna de

destilação convencional e extrativa para separação do sistema etanol-água, usando a plataforma EMSO em comparação com o simulador Aspen Plus.

Embora abordagens mais avançadas, como a combinação de várias ferramentas e modelos, sejam necessárias, o uso do simulador Aspen Plus[®] facilita a compreensão a partir da simulação e modelagem de processos de engenharia como na operação unitária de destilação e nas reações químicas.

3.7 Planejamento Experimental

A ferramenta estatística permite avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, os coeficientes do modelo e seus erros padrões utilizando técnica de ajuste por mínimos quadrados (BARROS NETO *et al.*, 2002; CUNICO *et al.*, 2008).

O fator indica a variável do processo em estudo, o nível seria a condição operacional dos fatores, o modelo estatístico representa o modelo matemático oriundo do método de ajuste por mínimos quadrados que correlaciona os fatores isoladamente ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$), ou entre si ($x_1x_2, x_1x_3, \dots, x_1x_n, \dots, x_2x_3, \dots, x_2x_n, \dots, x_3x_n$), em equações lineares, quadráticas, cúbicas, entre outras, o efeito seria qualquer mudança ocorrida na resposta (y) em função de uma mudança de nível.

O Modelo linear pode ser representado pela Equação 24.

$$y_i = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \dots + \beta_nx_n + \varepsilon_i \quad (24)$$

onde: $y_i \rightarrow$ variável dependente

$x_i \rightarrow$ variável independente

$\varepsilon_i \rightarrow$ erro aleatório associado a determinação experimental

$\beta_0, \dots, \beta_n \rightarrow$ parâmetros do modelo

O modelo proposto neste trabalho com melhor ajuste foi o quadrático representado na Equação 25:

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2 + b_6x_3^2 + b_7x_1x_2 + b_8x_1x_3 + b_9x_2x_3 \quad (25)$$

Sendo os coeficientes b_0 a b_9 determinados pelo método de ajuste dos mínimos quadrados com 95% de confiança e definem a localização da reta. O método dos mínimos quadrados consiste em diminuir ao máximo a diferença existente entre os valores experimentais obtidos (y_i) e os valores preditos pelo modelo matemático (\hat{y}_i), tornando mínimo o resíduo (e_i), ou seja, a diferença entre o valor observado e o valor predito ($e_i = y_i - \hat{y}_i$). Os resíduos, e_i , não dependem dos valores escolhidos para b_0 e b_1 .

Um estudo dos efeitos provocados pelos fatores na variável resposta pode ser realizado com o gráfico de Pareto indicando quantitativamente a influência de cada variável correlacionada isoladamente e a interação entre elas.

No ajuste por mínimos quadrados o $\sum_{i=1}^n e_i^2$ seja mínimo. Para que isso ocorra, é necessário que suas derivadas em relação a b_0 e b_1 se anulem (Equações 26 a 34), sendo n o número total de observações.

$$\frac{\partial(\sum e_i^2)}{\partial b_0} = 0 \quad (26)$$

$$\sum e_i^2 = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2 \quad (27)$$

$$\frac{\partial(\sum e_i^2)}{\partial b_0} = -2 \sum (y_i - b_0 - b_1 x_i) = 0 \quad (28)$$

$$\frac{\partial(\sum e_i^2)}{\partial b_0} = -2 \sum (y_i - b_0 - b_1 x_i) = 0$$

$$b_0 = \frac{\sum y_i - b_1 \sum x_i}{n} \quad (29)$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad (30)$$

$$\frac{\partial(\sum e_i^2)}{\partial b_1} = 0 \quad (31)$$

$$\frac{\partial(\sum e_i^2)}{\partial b_1} = -2 \sum x_i (y_i - b_0 - b_1 x_i) = 0 \quad (32)$$

$$b_1 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (33)$$

$$b_1 = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad (34)$$

Para determinar se o ajuste é satisfatório de um determinado modelo comparando aos resultados experimentais, analisamos a variância (ANOVA) determinando a soma quadrática devido à regressão (SQ_{Reg}), que relaciona os valores calculados pelo modelo (\hat{y}_i) e a média global de todos os resultados experimentais (\bar{y}); soma quadrática devido aos resíduos (SQ_r), que relaciona os valores experimentais (y_{ij}), no i éximo nível com a j ésima repetição, e os pelo modelo (\hat{y}_i); soma quadrática devido a falta de ajuste (SQ_{faj}), que relaciona os valores pelo modelo (\hat{y}_i) e a média experimental no i éximo nível (\bar{y}_i), ou seja, no ponto de estudo; e a soma quadrática devido a falta ao erro puro (SQ_{ep}), que relaciona os valores experimentais (y_{ij}), no i éximo nível com a j ésima repetição, e a média experimental no i éximo nível (\bar{y}_{ij}).

As médias quadráticas são o resultado do quociente entre as respectivas somas quadráticas e os números de graus de liberdade (NGL). O NGL para a SQ_{Reg} é uma unidade a menos que o número de parâmetros da equação do modelo (p), ou seja, é $p - 1$. Já o NGL para a SQ_r é o número de repetições totais no nível i (n) menos o número de parâmetros da equação do modelo (p), ou seja, $n - p$. Para a SQ_{faj} , o NGL é o número de variações da variável resposta (m') menos o número de parâmetros do modelo (p), ou seja, $m' - p$. Finalmente, Para a SQ_{ep} , o NGL é o número de repetições totais no nível i (n) menos o número de variações da variável resposta (m'), ou seja, $n - m'$. Desta forma, calcula-se a média quadrática devido à regressão (MQ_{Reg}), aos resíduos (MQ_r), à falta de ajuste (MQ_{faj}) e ao erro puro (MQ_{ep}), de acordo com as Equações (35 a 38).

$$MQ_{Reg} = \frac{SQ_{Reg}}{p-1} \quad (35)$$

$$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p} \quad (36)$$

$$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m'-p} \quad (37)$$

$$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-m'} \quad (38)$$

As somas quadráticas e as médias quadráticas são relacionadas para indicar se o ajuste do modelo comparado aos resultados experimentais é satisfatório. A Equação 39 mostra a soma quadrática em torno da média $SQ_T = SQ_{Reg} + SQ_r$, e o valor percentual do ajuste do modelo é dado pela Equação 40.

$$\sum (y_i - \hat{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (39)$$

SQ em torno da média SQ devido à regressão SQ residual

$$R^2 = \frac{SQ_{Reg}}{SQ_T} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (40)$$

Também se calcula o percentual de máxima variação explicável, que é o valor percentual máximo que poderia ter sido obtido, sendo este representado pelo quociente mostrado na Equação 41.

$$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} \quad (41)$$

Para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa, realiza-se o teste F. Se este modelo é estatisticamente significativo, é porque a razão entre a média quadrática devido à regressão e a média quadrática devido aos resíduos é muito superior ao $F_{p-1, n-p}$ (tabelado), conforme Equação 42.

$$\frac{MQ_{Reg}}{MQ_r} > F_{p-1, n-p} \quad (42)$$

Para confirmar se o ajuste do modelo é satisfatório, é realizado outro teste. Se o modelo está bem ajustado, é porque a razão entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro é inferior ao $F_{m'-p, n-m'}$ (tabelado), conforme Equação 43.

$$\frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} < F_{m'-p, n-m'} \quad (43)$$

A Tabela 7 mostra como calcular a análise de variância (ANOVA) tendo como exemplo o ajuste de um modelo linear com dois parâmetros e a Tabela 8 ANOVA de um modelo quadrático.

Tabela 7 - ANOVA para o ajuste de um modelo linear.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº G.L.	Média quadrática
Regressão	$\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	1	$MQ_R = SQ_R$
Resíduos	$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2$	n-2	$MQ_r = \frac{SQ_r}{(n-2)} = S^2$
Total	$\sum (y_i - \bar{y})^2$	n-1	

Tabela 8 - ANOVA para o ajuste de um modelo quadrático.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº G.L.	Média quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p-1	$MQ_R = \frac{SQ_R}{(p-1)}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y}_i)^2$	n-p	$MQ_r = \frac{SQ_r}{(n-p)}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	m-p	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{(m-p)}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-m	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{(n-m)}$
Total	$\sum QT = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	n-1	

4 METODOLOGIA

O efluente usado no processo para obtenção do reagente alcoólico é oriundo das casas de farinha da região de Lajedo/PE. A mandioca é processada pelos agricultores que descartam o resíduo no qual é levado para a usina piloto instalada na cidade. O efluente passa por um processo de hidrólise onde o amido contido na água residuária é convertido em açúcares redutores.

O processo consiste em uma etapa ácida e uma etapa enzimática para a conversão do amido. Na hidrólise enzimática é utilizado um complexo de enzimas alfa-amilase que fazem a maior parte da transformação. Em seguida, o produto é direcionado para a etapa fermentativa, onde é inserido o fermento (levedura) a fim de se converter os açúcares em álcool. Por fim, o líquido fermentado é enviado para a etapa de destilação onde é separado o etanol.

A Figura 12 mostra os processos fermentativo e de destilação da usina de Lajedo. As informações do processo são usadas como dados para a simulação no Aspen® com o objetivo de se otimizar ao máximo a produção de etanol reduzindo assim o gasto de processo secundário (usina de Caetés/PE).



Figura 12 - Equipamentos de fermentação (a) e destilação (b) da usina de Lajedo/PE.

Com teor alcoólico em torno de 85% em volume, o álcool da usina de Lajedo foi direcionado para a usina de Caetés/PE para a produção de biodiesel. A Figura 13 mostra o fluxograma do processo de produção de álcool etílico simulado no Aspen®.

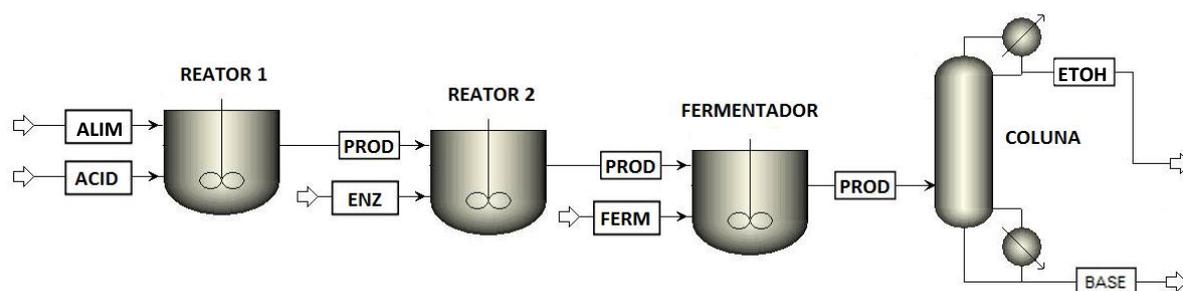


Figura 13 - Fluxograma do processo produtivo de etanol da usina de Lajedo/PE

Em seguida, foi utilizado os dados do processo das instalações industriais da usina de biodiesel de Caetés/PE (Figuras 14 a 16) para a produção do biocombustível a partir do etanol gerado em Lajedo/PE. As informações coletadas no processo serviram de dados para as simulações no Aspen®.



Figura 14 - Usina Experimental de Biodiesel do CETENE em Caetés-PE



Figura 15 - Tanques de armazenamento da Usina de Biodiesel Caetés-PE



Figura 16 - Reatores de produção de biodiesel (a) e Colunas de destilação (b) da usina de Caetés/PE.

O etanol hidratado com percentual alcoólico de 85%, oriundo da usina de Lajedo/PE, foi submetido a destilação simples em coluna de recheios com 6 metros de altura para obtenção de uma mistura azeotrópica conforme apresentado no fluxograma da Figura 17.

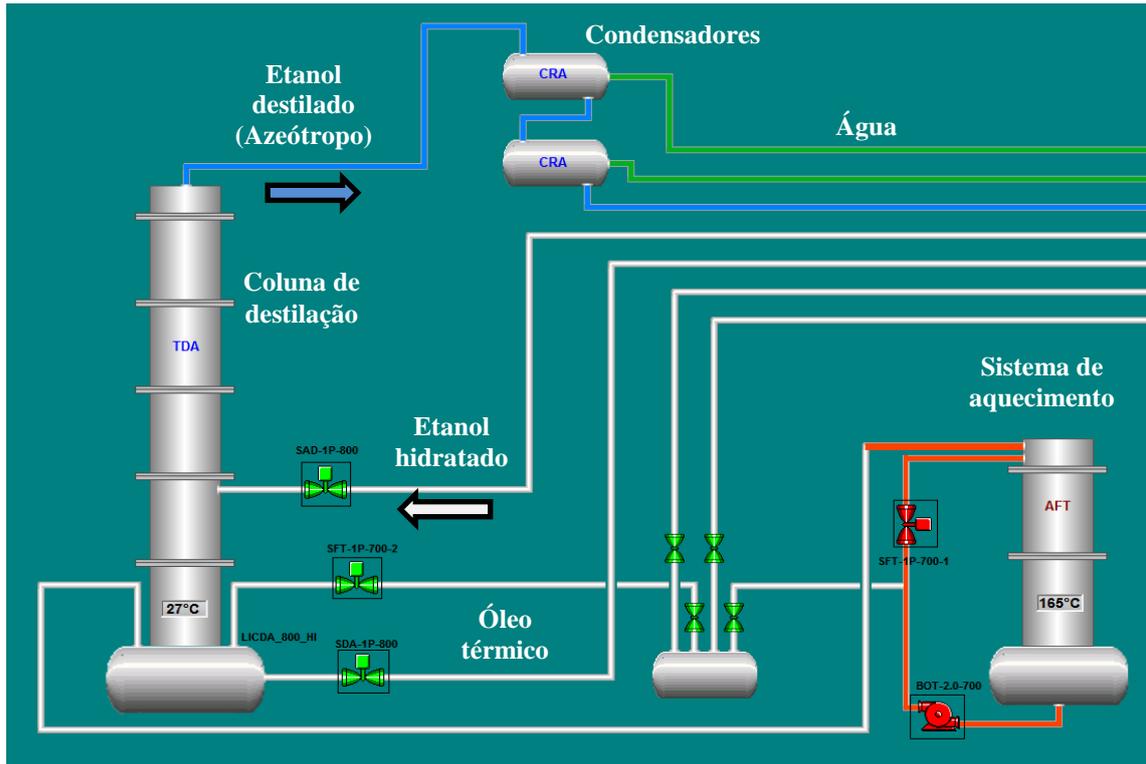


Figura 17 - Fluxograma do processo de destilação de etanol até mistura azeotrópica

A mistura binária etanol-água foi então submetida a destilação extrativa, com glicerol para absorção da água, em coluna com altura de 4 metros dividida em 30 estágios com recheios de anéis de “raschig” (Figura 16 b - lado esquerdo da figura) e antes de ser direcionado para a etapa de produção de biodiesel, a fim de se remover a água contida evitando problemas de reações paralelas como a saponificação.

A coluna de destilação extrativa opera de forma a aproveitar o próprio glicerol gerado na usina de biodiesel de Caetés. O glicerol possui uma afinidade pela água, absorvendo-a pela coluna. O etanol, mais leve no processo, é retirado no topo da coluna em concentração elevada. O fluxograma do processo é mostrado na Figura 18.

Em seguida, o etanol desidratado foi direcionado para o preparo do catalisador etóxido de potássio, obtido na reação do etanol com hidróxido de potássio. O catalisador com o etanol foi levado para os reatores (Figura 16 a) onde recebe o óleo de algodão e o catalisador para o início da reação de transesterificação. Após um ciclo de uma batelada (1 hora), o produto reacional foi direcionado para um sistema de decantação onde são separados os ésteres

(biodiesel) e a glicerina a serem purificados. A Figura 19 mostra o fluxograma do processo simulado no Aspen®.

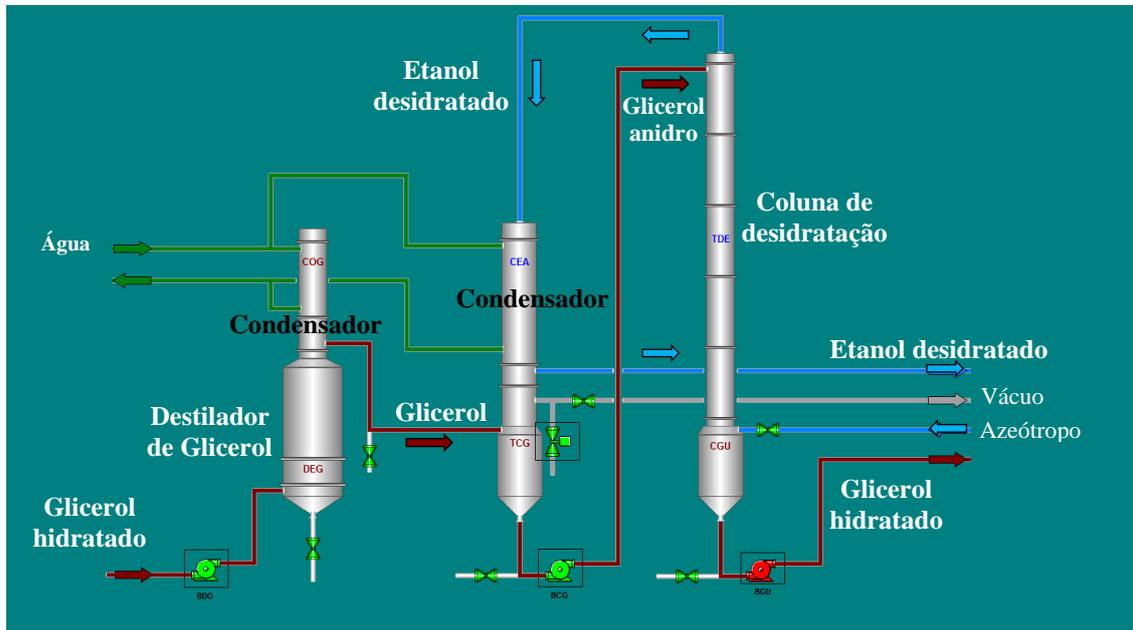


Figura 18 - Fluxograma do processo de desidratação do etanol com glicerol

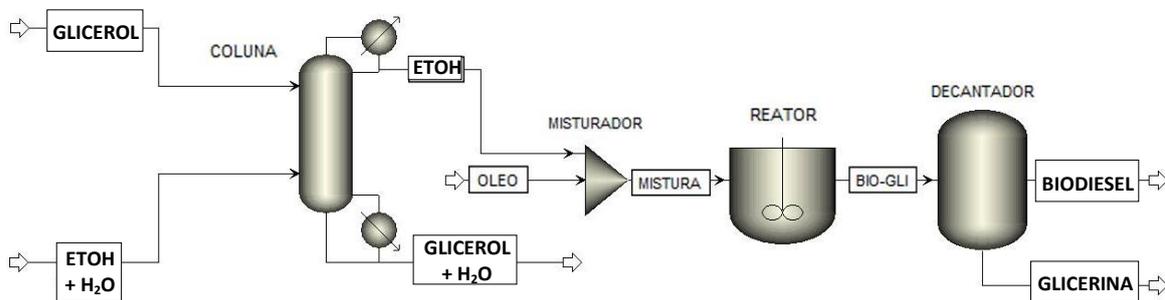


Figura 19 – Fluxograma do proceso simulado no Aspen da produção de biodiesel com etanol de manipueira

Separada as fases, o biodiesel foi submetido ao processo de neutralização com solução de ácido cítrico, sob agitação a 200 rpm por 10 minutos e em seguida a água e sal citrato de potássio foram separados do biodiesel por centrifugação.

Após o processo de purificação, o biodiesel foi submetido à secagem em desumidificador por sistema de destilação flash em uma temperatura de 90°C sob pressão reduzida de aproximadamente 85 kPa. Os fluxogramas dos processos de produção e purificação de biodiesel são mostrados nas Figuras 20 e 21.

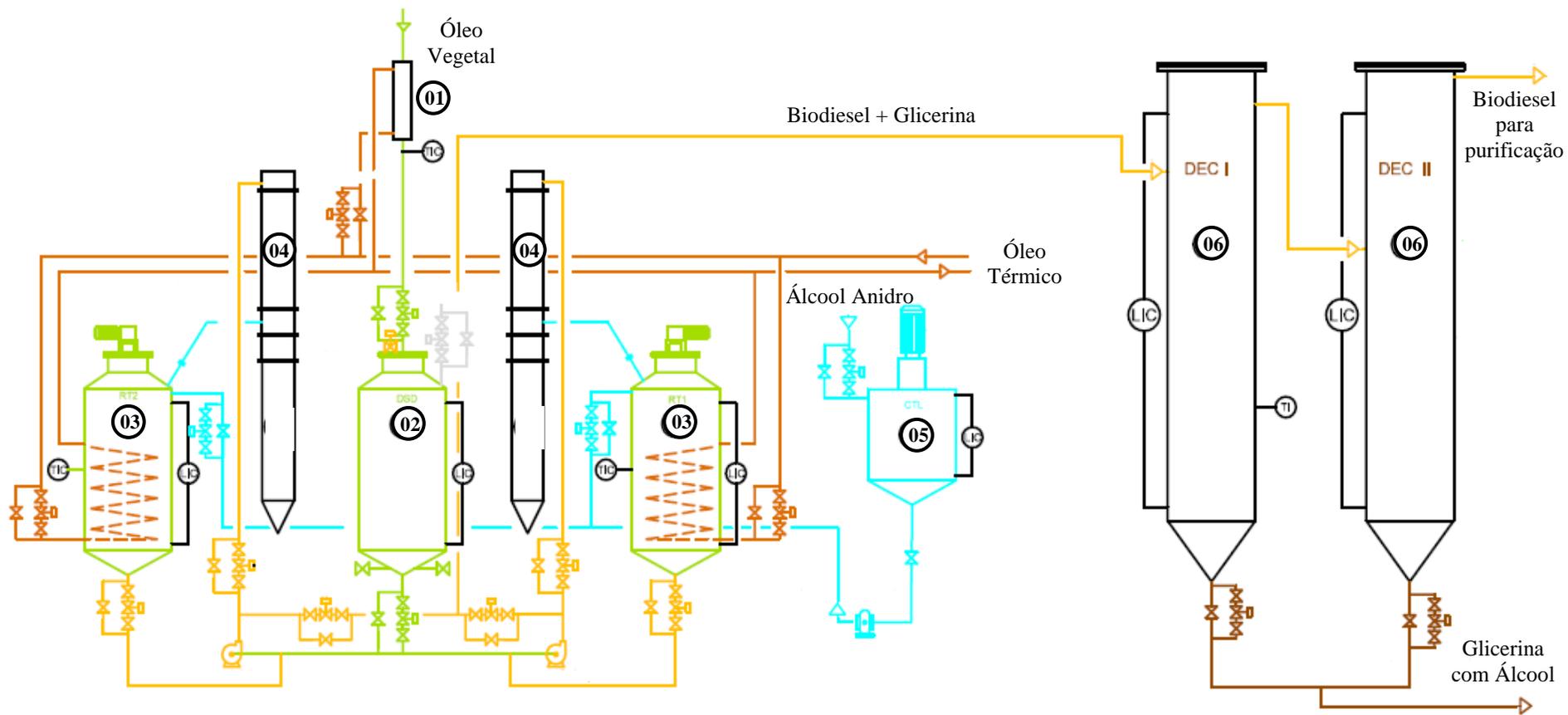


Figura 20 - Fluxograma do processo de reação e decantação da produção de biodiesel

01 – Trocador de calor (Pré-aquecimento de óleo)
 02 – Desumidificador de óleo vegetal
 03 – Reatores

04 – Condensadores de refluxo
 05 – Tanque de preparo de catalisador
 06 – Decantadores

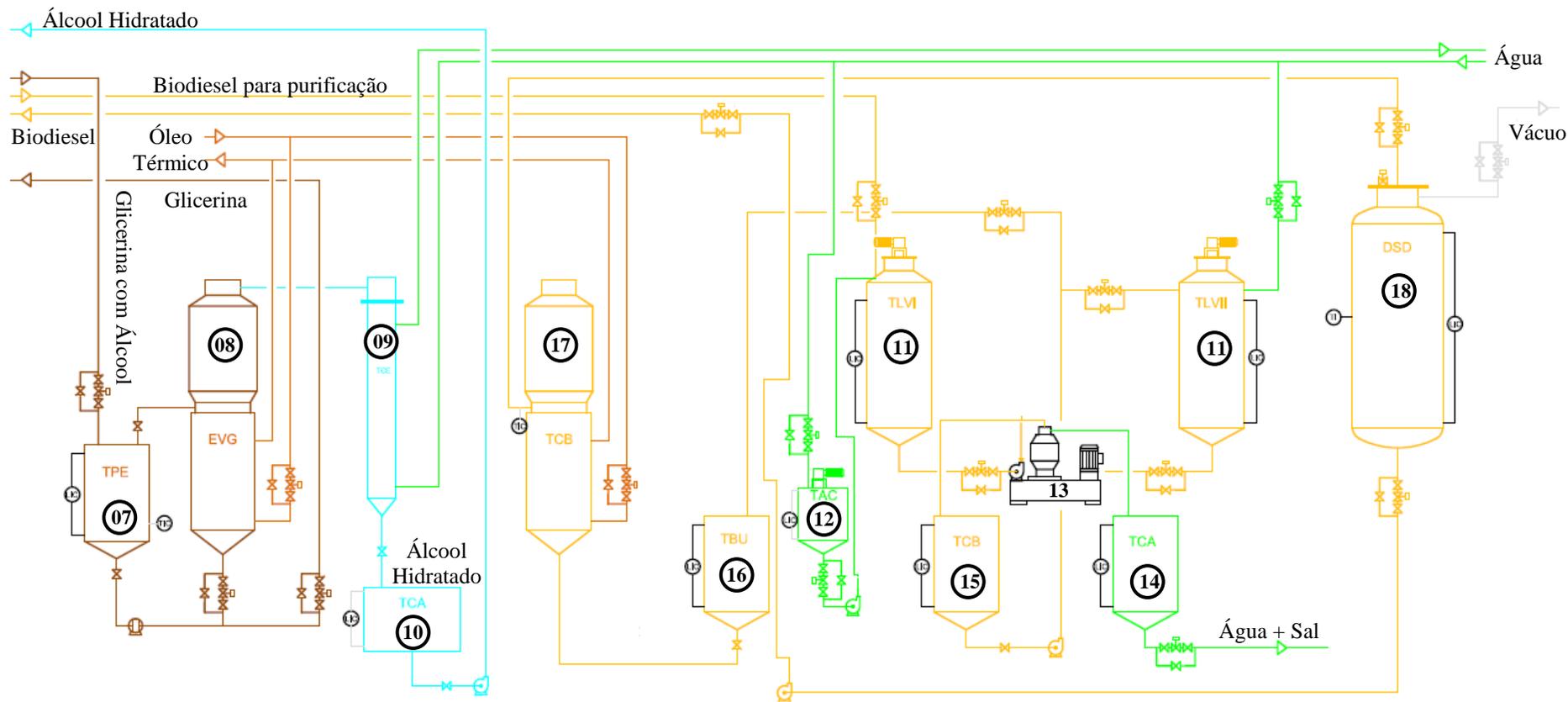


Figura 21 - Fluxograma do processo de purificação de biodiesel e recuperação de álcool da glicerina

<p>07 – Tanque pulmão de glicerina com álcool 08 – Evaporador de álcool 09 – Condensador de álcool 10 – Tanque de condensado de álcool 11 – Tanques de neutralização e purificação de biodiesel 12 – Tanque de solução de ácido cítrico</p>	<p>13 – Centrífuga separadora de biodiesel e água 14 – Tanque pulmão de água com sal 15 – Tanque pulmão de biodiesel centrifugado 16 – Tanque pulmão de biodiesel centrifugado para desumidificar 17 – Trocador de calor (Pré-aquecimento de biodiesel) 18 – Desumidificador de biodiesel</p>
--	--

Os resultados das simulações foram comparados com os resultados obtidos nos processos experimentais onde os ésteres etílicos de ácidos graxos foram obtidos em reação de transesterificação com catálise básica.

Um planejamento de experimentos foi realizado considerando três fatores, com o objetivo de otimizar o processo obtendo o máximo de informação útil com relação às melhores conversões. As seguintes variáveis de operação foram analisadas: razão molar etanol/óleo (6/1; 7,5/1; 9/1); quantidade de base KOH (0,5%; 0,75%; 1%), em razão a massa de óleo de algodão, para formação do catalisador etóxido de potássio e temperatura de reação (40°C; 50°C; 60°C), conforme Tabela 9. Os experimentos foram realizados em sequência definida por sorteio e o desempenho da reação foi medido avaliando-se a conversão em éster por cromatografia gasosa, seguindo o método EN 14103.

Tabela 9 - Planejamento experimental 3^3 (*)

Nível	-1	0	+1
Temperatura (°C)	40	50	60
Razão molar etanol/óleo	6/1	7,5/1	9/1
KOH (%)	0,5	0,75	1

* Variáveis mantidas fixas: Tempo de reação de uma hora e velocidade de agitação de 300 rpm

Na otimização do processo foi considerado modelo quadrático para prever a conversão em éster com análise da variância para o ajuste dos valores e a partir dos dados experimentais foram estimadas as constantes de velocidade e a partir da Lei de Arrhenius foi calculada a energia de ativação.

Neste trabalho foi considerado na modelagem cinética que cada etapa da reação é de primeira ordem com relação a cada componente (segunda ordem global) e as reações são estimadas como irreversíveis devido ao excesso de álcool. Foi considerado ainda que o diglicerídeo e o monoglicerídeo foram formados e consumidos rapidamente, e que a primeira reação foi a etapa limitante do processo ficando com a Equação 44 .

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 \cdot C_{TG} \cdot C_A \quad (44)$$

Sendo a reação considerada pseudo-homogênea de primeira ordem em relação à concentração de triglicerídeo e de primeira ordem em relação à concentração de etanol. Na Equação 44, k_1 é a constante cinética da reação de transesterificação do óleo de algodão, C_{TG} a concentração do triglicerídeo e C_A a concentração do álcool etílico.

Pela estequiometria da reação obtém-se que

$$C_A = C_{A0} - 3.(C_{TG0} - C_{TG}) \quad (45)$$

Substituindo esta expressão na Equação 44 e integrando a equação diferencial obtém-se a Equação 46.

$$C_{TG} = \frac{C_{TG0} \cdot [(-k_1 \cdot C_{A0} + 3k_1 \cdot C_{TG0}) / 3k_1]}{C_{TG0} + \left[\frac{(-k_1 \cdot C_{A0} + 3k_1 \cdot C_{TG0})}{3k_1} - C_{TG0} \right] e^{-(-k_1 \cdot C_{A0} + 3k_1 \cdot C_{TG0}) \cdot t}} \quad (46)$$

O método iterativo implícito Runge–Kutta de 4ª ordem para a resolução numérica por aproximação de soluções de equações diferenciais ordinárias foi utilizado. O algoritmo do método de Runge-Kutta de 4ª ordem está descrito nas Equações (47 a 49):

$$y' = f(t,y), \quad y(t_0) = y_0 \quad (47)$$

$$y_{n+1} = y_n + (h/6) \cdot (k_{n1} + 2 \cdot k_{n2} + 2 \cdot k_{n3} + k_{n4}) \quad (48)$$

Sendo,

$$k_{n1} = f(t_n, y_n); \quad k_{n2} = f(t_n + 0,5 \cdot h, y_n + 0,5 \cdot h \cdot k_{n1})$$

$$k_{n3} = f(t_n + 0,5 \cdot h, y_n + 0,5 \cdot h \cdot k_{n2}); \quad k_{n4} = f(t_n + h, y_n + h \cdot k_{n3})$$

Valor do passo:

$$\lambda_{0,1} = \frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 C_{A0} = -0,1615 \quad (49)$$

Um modelo cinético pseudo-homogêneo foi proposto para a reação de transesterificação do óleo de algodão com etanol de manipueira, com ajustes no Matlab® considerando reações de primeira e segunda ordem e de ordem 1,5.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho mostrou a otimização de processos integrados entre duas unidades de produção de biocombustíveis de bioetanol e de biodiesel.

Com auxílio do Aspen Plus[®] foi possível estabelecer parâmetros para a desidratação do etanol obtido da unidade de produção de bioetanol de Lajedo, a partir da manipueira obtida como rejeito da farinha de mandioca. O glicerol obtido como subproduto da produção de biodiesel foi utilizado para absorção da água presente no álcool, mostrando assim a interação das duas plantas piloto de biodiesel e bioetanol.

A outra vertente foi na otimização da produção de biodiesel a partir do óleo de algodão com o álcool de manipueira. O planejamento do experimento foi em termos das variáveis temperatura, razão molar etanol/óleo e percentual mássico de catalisador etóxido de potássio, com foco na conversão em ésteres dos ácidos graxos correspondentes do óleo de algodão.

A otimização foi demonstrada através de uma análise de variância (ANOVA) pelo modelo quadrático verificando a influência dos fatores temperatura, razão etanol/óleo e catalisador sobre a conversão dos triglicerídeos do óleo de algodão em ésteres (biodiesel). Além disso, com o programa Statistica[®], foi possível observar os efeitos pelo diagrama de Pareto e dos gráficos de superfície de resposta, evidenciando a equação de previsão da conversão dos triglicerídeos em ésteres para o intervalo estudado.

Por último foi avaliada a cinética da reação com determinação da constante de velocidade e da energia de ativação necessária para ocorrer a reação de transesterificação do óleo de algodão via rota etílica na planta piloto do CETENE.

5.1 Simulação da desidratação do etanol proveniente da manipueira, através do uso de glicerina do biodiesel com absorção de água presente no álcool

O software de uso comercial Aspen Plus® User Interface® da Aspen Tech® é uma ferramenta de modelagem de processo apropriada para o projeto conceitual, otimização e monitoramento do desempenho para a indústria química. Neste trabalho este simulador foi de fundamental importância, pois com o desenvolvimento dos fluxogramas das Figuras 13 e 19 foi possível obter diversas informações importantes sobre a desidratação do etanol e produção de biodiesel utilizando álcool proveniente da manipueira.

O trabalho partiu do álcool obtido na usina de Lajedo/PE. O teor de etanol conseguido experimentalmente na usina foi de 85% e a simulação do processo mostrou um resultado de 86,3% para o mesmo álcool.

O álcool obtido na usina de Lajedo foi enviado para a usina experimental de biodiesel do CETENE, em Caetés/PE a fim de realizar a purificação através de destilação simples até mistura azeotrópica e posteriormente a desidratação do etanol, com uso de glicerina, a ponto de ser usado na produção de biodiesel.

A coluna de destilação na usina de Lajedo é responsável pela purificação do álcool produzido pela fermentação do efluente da manipueira. A coluna simulada tem 31 estágios de equilíbrio, onde a glicerina (solvente) foi alimentada no 2º estágio da coluna (Top/Down), contando de cima para baixo na coluna, e a manipueira fermentada foi alimentada no 19º estágio.

Os resultados do perfil de concentração na coluna obtido pela simulação podem ser vistos na Figura 22. É possível observar como a concentração de cada componente da mistura varia ao longo da coluna.

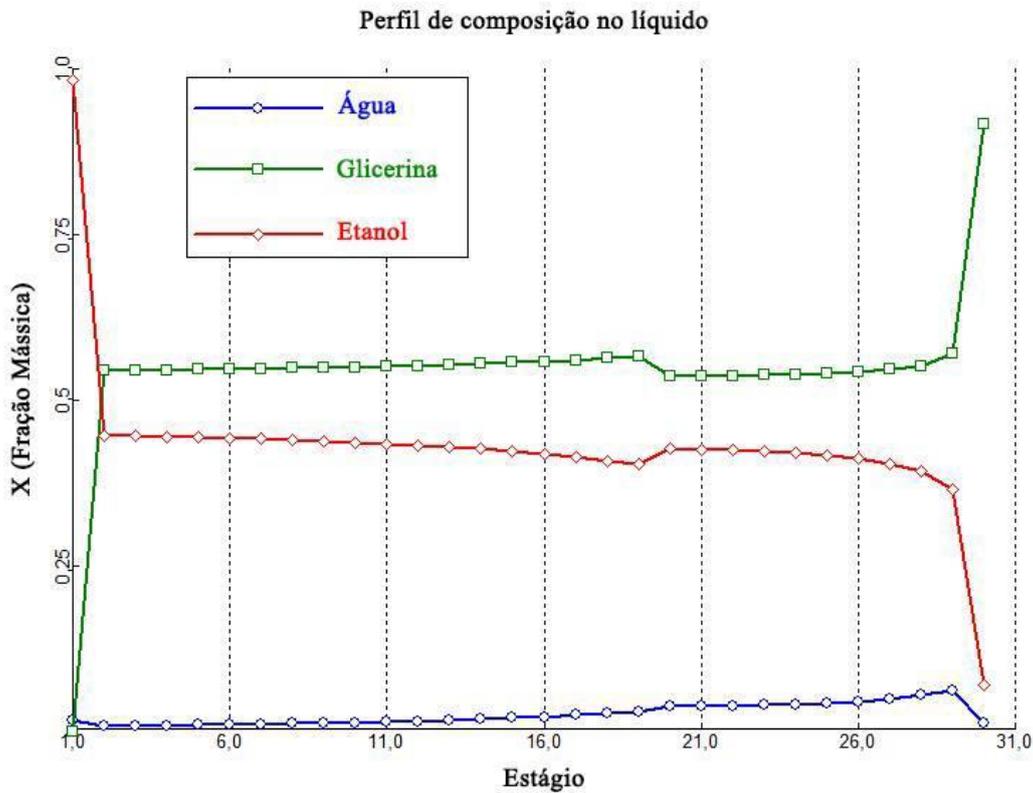


Figura 22 - Simulação do perfil de concentração dos componentes ao longo da coluna

No estágio 1 (condensador do tipo total) é possível observar que a concentração de etanol chega a 98,3% mássico (vide Tabela 10). A simulação foi considerada com uma razão entre glicerol e etanol de 10/1.

A extração de etanol na coluna chegou a ser de 13,3% uma vez que o álcool de manipueira possuía um teor de 85%. Ao longo da coluna, pode-se observar o aumento da concentração de glicerina e da água, quando estes se aproximam da corrente de fundo. Isto se dá devido ao arraste da água pela glicerina. No estágio 19, existe uma variação discreta na vazão interna da coluna em função da corrente de alimentação do etanol de manipueira. No fundo da coluna, pode-se observar a queda brusca na concentração de álcool no refeedor (tipo parcial) devido ao aumento de temperatura do composto mais volátil (etanol).

A Tabela 10 mostra as informações referentes as correntes de entrada e saída do processo de destilação extrativa. Como condição de trabalho, foi escolhida

uma vazão de glicerol (obtida como subproduto do biodiesel) e de álcool de manipueira na coluna de 1.000 kg/h e 100 kg/h respectivamente.

A temperatura na base da coluna foi de 119,10 °C e a temperatura no condensador de 78,20 °C para se obter um melhor nível de operação. Além destas condições foi necessária uma razão de reciclo alta para melhorar a pureza do etanol.

Tabela 10 - Condições simuladas das correntes materiais do processo de desidratação

	Base (refervedor)	Manipueira	Glicerol	Topo (condensador)
Temperatura (°C)	119,0968	70,0000	90,0000	78,1993
Pressão (kPa)	101,3250	101,3250	101,3250	101,3250
Vazão mássica (kg/h)	1092,0000	100,0000	1000,0000	8,0000
Vazão volumétrica (m ³ /h)	947,7537	129,7576	819,5302	10,8605
Entalpia (kJ)	-7709,6400	-736,2800	-7111,6600	-48,3000
Vazão mássica (kg/h)				
Água	14,8648	15,0000	0	0,1352
Glicerol	999,9993	0	1000,00	0,0007
Etanol	77,1360	85,0000	0	7,8640
Fração mássica				
Água	0,01361	0,15000	0	0,01691
Glicerol	0,91575	0	1,00000	0,00009
Etanol	0,07064	0,85000	0	0,98300
Vazão volumétrica (m³/h)				
Água	14,8934	15,0289	0	0,1355
Glicerol	794,8626	0	794,8632	0,0006
Etanol	97,4018	107,3319	0	9,9301
Fração volumétrica				
Água	0,01642	0,12282	0	0,01346
Glicerol	0,87621	0	1,00000	0,00006
Etanol	0,10737	0,87718	0	0,98648

Na planta piloto do CETENE a base da coluna de desidratação foi mantida a 120 °C enquanto o topo foi registrado temperatura de 78,5°C. Em condições reais de destilação extrativa em coluna com altura de 4 metros dividida em 30 estágios com recheios de anéis de “*raschig*”, foi obtido etanol em concentração mássica de 98,9%, com uso do glicerol, que foi purificado na usina piloto de biodiesel de Caetés, como

solvente absorvente por possuir uma afinidade pela água, extraindo-a por arraste através da coluna, enquanto o etanol, mais leve no processo, foi retirado no topo da coluna.

Para melhorar a concentração do etanol de manipueira a fim de produzir um biodiesel de qualidade, foi realizada nova destilação extrativa com utilização de glicerol com sal carbonato de cálcio na proporção de 5% em massa em relação ao glicerol. Com as mesmas condições de processo, foi obtido etanol na concentração de 99,1%, mostrando a viabilidade da destilação extrativa salina.

5.2 Planejamento do experimento, para a planta piloto, em termos das variáveis temperatura, razão molar etanol/óleo e massa de catalisador, com foco na conversão em éster

No processo de transesterificação do óleo de algodão com o álcool obtido da manipueira e desidratado com glicerol como absorvente de água, foi realizado um estudo variando-se 3 fatores em 3 níveis para cada, conforme Tabela 9. Para cada ensaio foi registrado o teor de éster obtido em termos da conversão mostrado na Tabela 11.

Tabela 11 - Planejamento do experimento com efeito da temperatura, razão molar etanol/óleo e massa de catalisador em termos da conversão.

Experimento	Temperatura	Razão EtOH/Óleo	KOH	Conversão em Éster %
1	-1	-1	-1	89,4
2	-1	-1	0	94,1
3	-1	-1	+1	97,0
4	-1	0	-1	95,2
5	-1	0	0	97,3
6	-1	0	+1	98,7
7	-1	+1	-1	92,0
8	-1	+1	0	98,9
9	-1	+1	+1	98,2
10	0	-1	-1	92,0
11	0	-1	0	96,0
12	0	-1	+1	98,1
13	0	0	-1	96,2
14	0	0	0	97,3
15	0	0	+1	98,6
16	0	+1	-1	98,4
17	0	+1	0	98,6
18	0	+1	+1	99,0
19	+1	-1	-1	93,9
20	+1	-1	0	96,0
21	+1	-1	+1	97,1
22	+1	0	-1	97,5
23	+1	0	0	98,1
24	+1	0	+1	94,0
25	+1	+1	-1	99,1
26	+1	+1	0	97,0
27	+1	+1	+1	96,0

A Tabela 11 mostra o resultado dos 27 experimentos em relação ao percentual de biodiesel na amostra analisada dando subsídio a otimização do processo quanto ao modelo matemático estudado com a obtenção da equação quadrática do intervalo estabelecido e avaliação dos efeitos dos parâmetros:

temperatura, razão molar etanol/óleo de algodão e percentual de catalisador etóxido de potássio, na conversão em ésteres etílicos.

5.3 Otimização da produção em planta piloto com modelo matemático de simulação da conversão em éster

Para a realização dos experimentos foi efetuado um sorteio de modo que a ordem de realização foi aleatória. Um total de oito medidas foram repetidas para a obtenção de uma estimativa do erro aleatório, com o intuito de estabelecer um critério quantitativo para avaliação se o modelo escolhido foi uma boa representação das observações. Os experimentos em duplicata foram realizados após sorteio. Os coeficientes do modelo e seus erros padrões foram calculados utilizando a técnica de ajuste por mínimos quadrados.

A análise de variância para o ajuste é mostrada na Tabela 12. O valor da razão entre a média quadrática devido a regressão e aos resíduos MQ_R/MQ_r foi superior ao valor da distribuição de Fisher de $F_{9,25}$, indicando que a regressão foi satisfatória.

Tabela 12 - Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de g. l.	Média quadrática
Regressão	130,69	9	14,52
Resíduos	28,59	25	1,14
F. ajuste	25,07	17	1,47
Erro puro	3,52	8	0,44
Total	159,28	34	
% de variação explicada:		0,82	
% máxima de variação explicável:		0,98	
$MQ_R / MQ_r = 12,70$		$F_{9,25} = 2,28$ (no nível de 95%)	

A Figura 23 mostra o Diagrama de Pareto confirmando a avaliação da influência dos parâmetros em função das respostas a partir da análise de quais parâmetros apresentam influência estatística significativa ao nível de 95 %.

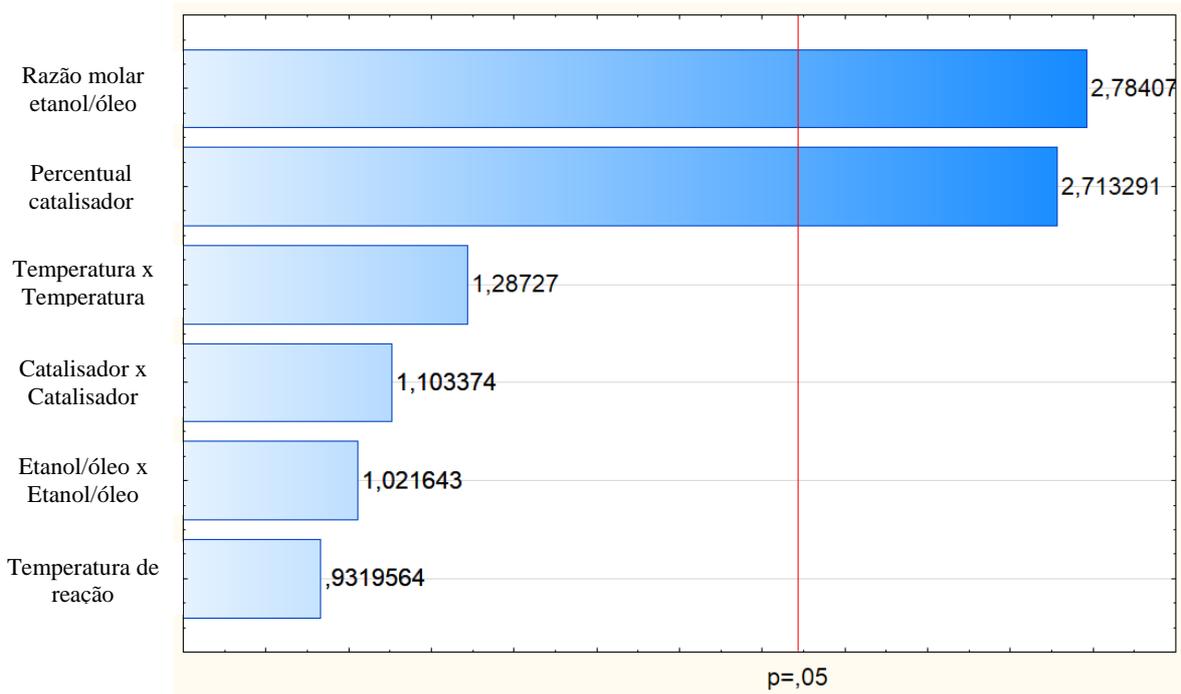


Figura 23 - Diagrama de Pareto da otimização do processo para conversão em éster

Pode-se verificar que as variáveis razão molar etanol/óleo e percentual de catalisador se mostraram significativas no grau estatística adotada de 95% de confiança.

Para a conversão, o emprego do modelo quadrático resultou na Equação 50.

$$X = 98,29 + 0,44.T + 1,31.(EO) + 1,28.C - 1,05.T^2 - 0,83.(EO)^2 - 0,90.C^2 - 0,29.T.(EO) - 1,73.T.C - 1,10.(EO).C \quad (50)$$

±0,34 ±0,16 ±0,16 ±0,16 ±0,27 ±0,27 ±0,27 ±0,19 ±0,19 ±0,19

Utilizando o programa Statistica[®] foi possível plotar gráficos de superfície da otimização do processo de transesterificação do óleo de algodão com etanol proveniente da manipueira (Figuras 24 a 26), considerando os 27 experimentos com três níveis e três fatores das tabelas 9 e 11.

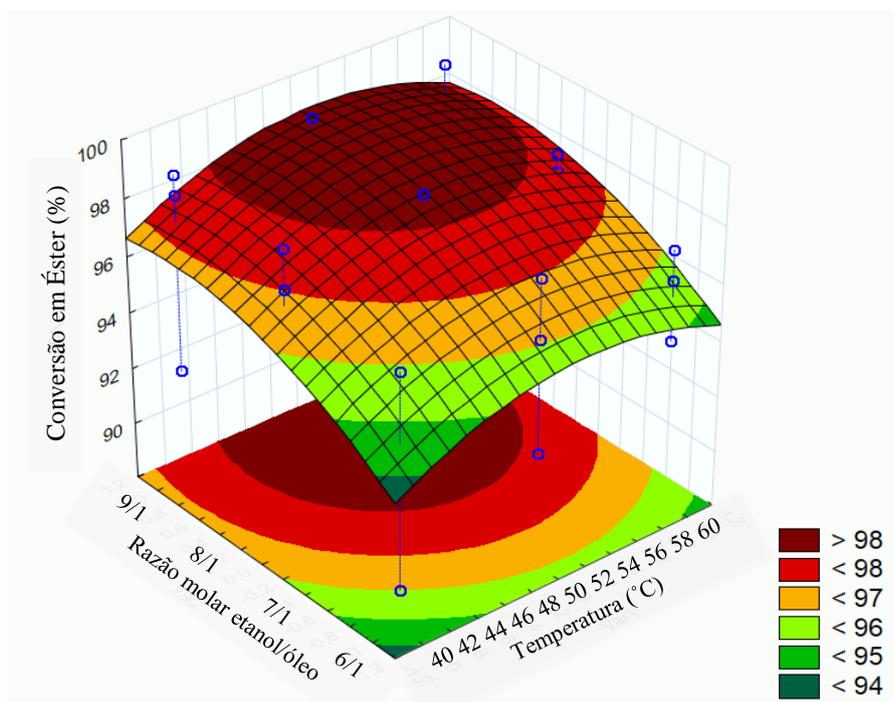


Figura 24 - Superfície de resposta da conversão em função da temperatura e razão etanol/óleo

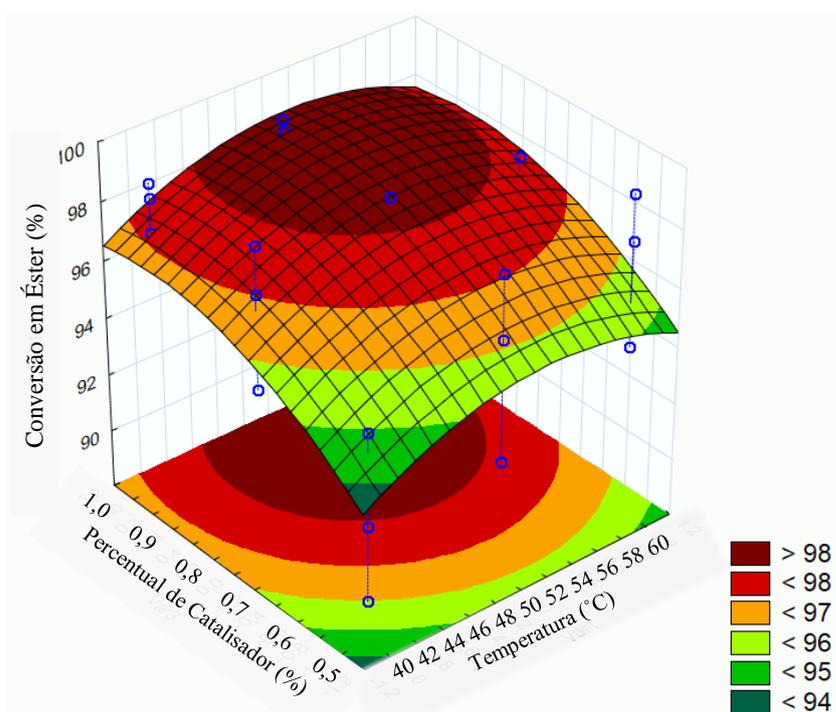


Figura 25 - Superfície de resposta da conversão em função da temperatura e do catalisador

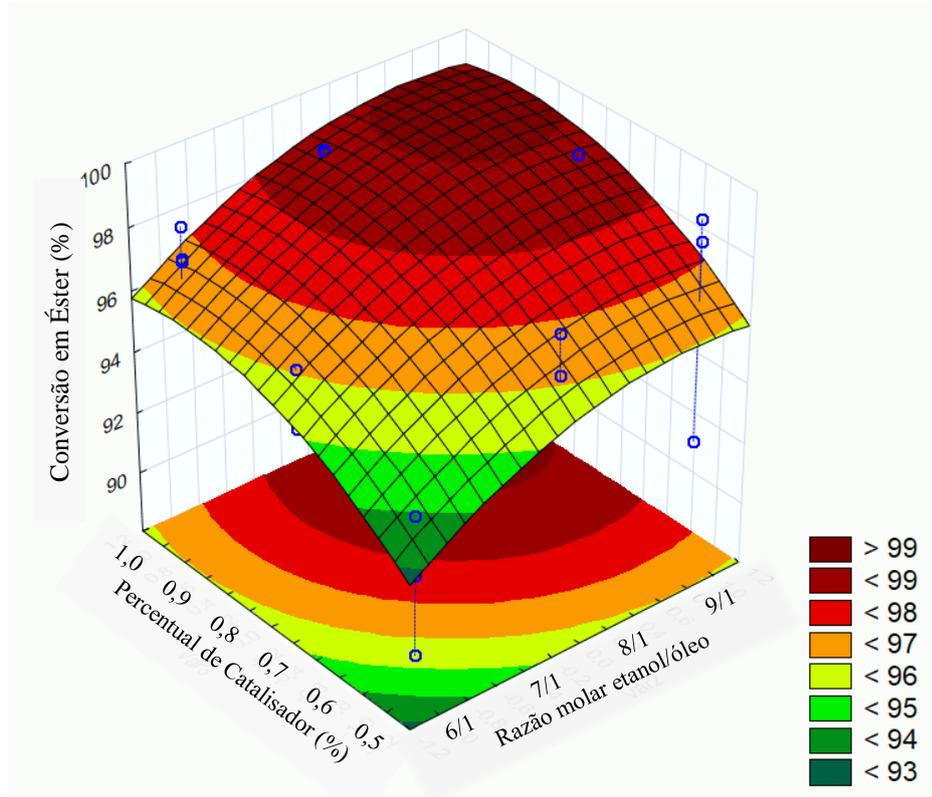


Figura 26 - Superfície de resposta da conversão em função da razão etanol/óleo e catalisador

O gráfico da Figura 24 mostra que a conversão em éster depende mais do incremento da concentração de etanol do que da temperatura. Na Figura 25 o gráfico mostra que a conversão diminui ao elevar a temperatura juntamente com o percentual de catalisador, porém, mantendo a temperatura mais baixa é possível obter conversões acima de 97%. Já o gráfico mostrado na Figura 26, da conversão em éster em função da razão etanol/óleo e de percentual de catalisador, relata que elevando-se as concentrações tanto de etanol quanto de catalisador, obtém-se conversões elevadas chegando até em 99% de éster.

Os melhores resultados foram obtidos com o aumento da quantidade de catalisador e de etanol com teor de éster acima de 98%, indicando que o etanol obtido da manipueira pode ser utilizado na produção de biodiesel.

Observa-se na Figura 27 que a distribuição dos resíduos é aleatória no intervalo estudado e em torno do valor zero.

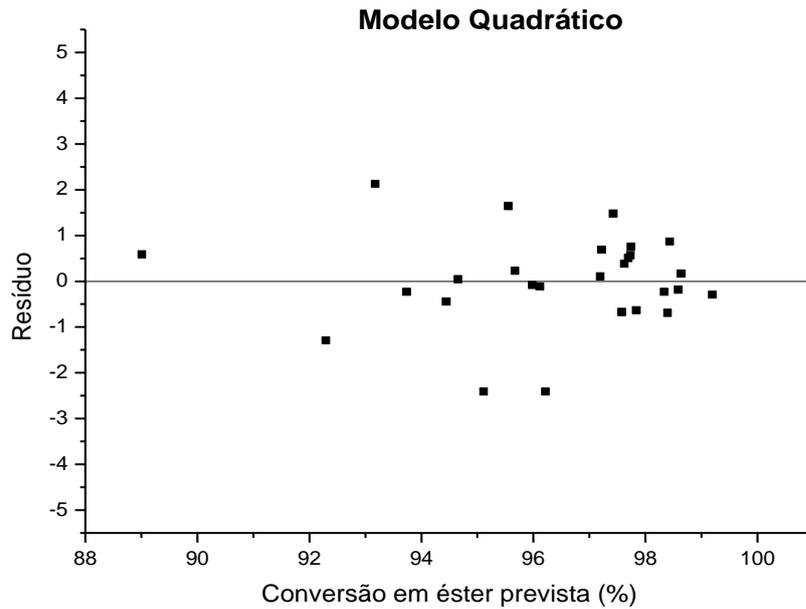


Figura 27 - Resíduos dos valores de conversão em éster para o modelo quadrático

A Figura 28 mostra o gráfico de paridade da conversão calculada pelo modelo versus a conversão medida experimentalmente. Pode-se observar que a dispersão dos pontos em torno da reta de 45 graus é pequena no modelo quadrático estudado, confirmando que este é adequado.

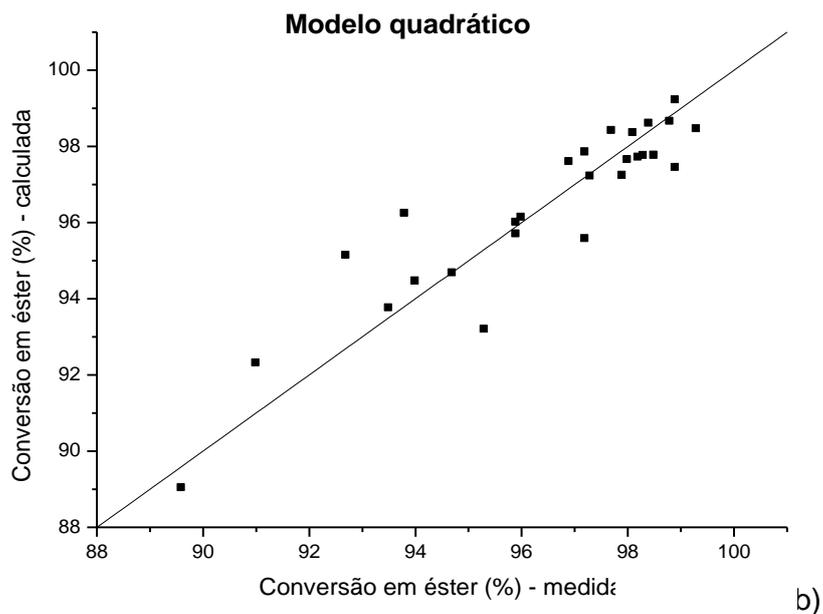


Figura 28 - Conversão calculada versus conversão medida para o modelo quadrático

No intervalo estudado, uma condição de reação viável para processos industriais seria obtida com temperatura próxima de 40°C (com economia de energia já que a temperatura teve pouca influência na conversão), razão etanol/óleo próxima 7,5/1 (quantidade limite para boas conversões agregada a minimização do custo de produção devido a posterior recuperação do excedente reagente alcoólico), e com 1% de concentração de catalisador (com a temperatura baixa, evita-se possível formação de sais e o aumento do percentual de catalisador otimiza a reação de transesterificação).

Lucarini *et al.* (2017) obtiveram resultados semelhantes com melhor rendimento de conversão em éster, a partir do óleo de palmiste, na razão molar etanol/óleo de 7/1, percentual de KOH em relação a massa de óleo de 0,75%. Observaram ainda que a reação de transesterificação etílica se torna viável para as razões molares etanol/óleo acima de 6/1.

Outros parâmetros foram avaliados e o biodiesel ficou dentro da especificação exigida pela ANP (Anexo A), conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 - Propriedades do biodiesel produzido com álcool de manipueira.

Característica	Método	Unidade	Valor	Resolução ANP nº 45/2014
Massa específica a 20°C	ASTM D 4052	kg/m ³	880,1	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D 445	mm ² /s	4,3	3,0 a 6,0
Teor de água	ASTM D 6304	mg/kg	190	≤ 200
Ponto de fulgor	ASTM D 93	°C	158	≥ 100
Teor de éster	EN 14103	% massa	98,6	≥ 96,5
Índice de acidez	ASTM D 664	mg KOH/g	0,45	≤ 0,50

Temperatura de 40°C; razão etanol/óleo de algodão 7,5/1; concentração de base KOH para o catalisador de 0,75%; velocidade de agitação de 300 rpm e tempo de reação de 1h

5.4 Modelagem cinética nas condições planejadas para a reação de transesterificação do óleo de algodão via rota etílica em planta piloto

O consumo de triglicerídeo (TG) para a formação dos ésteres (E) em função do tempo é mostrado na Figura 29. Para efeito de comparação, além do cálculo pelo método da integral, o modelo foi ajustado através do método iterativo implícito Runge–Kutta de 4ª ordem para a resolução numérica por aproximação de soluções de equações diferenciais ordinárias.

A Tabela 14 mostra que a solução numérica pelo método de Runge–Kutta de 4ª ordem foi igual a solução exata em até 5 casas decimais.

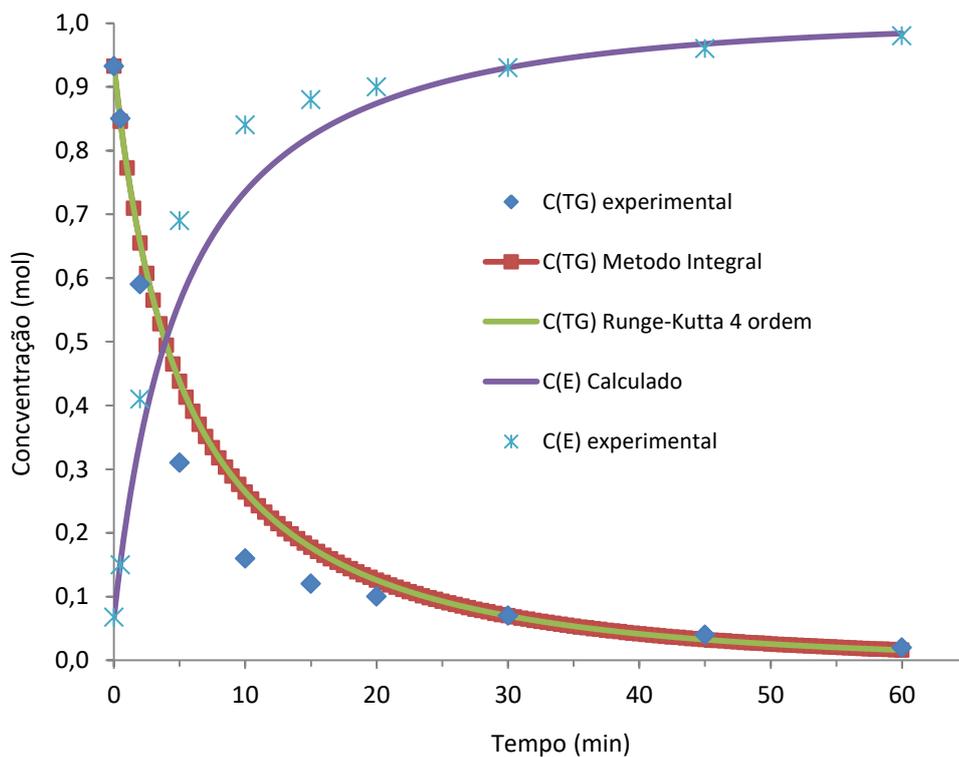


Figura 29 - Consumo de triglicerídeo para formação de éster em função do tempo
Temperatura: 40°C; Razão etanol/óleo: 7,5/1; Percentual de KOH: 0,75%.

Tabela 14 - Comparação da concentração de triglicerídeos em função do tempo (Experimental / Calculado Integral / Runge-Kutta 4ª ordem).

Tempo (min)	C _{TG} (mol) Experimental	C _{TG} (mol) Calculado Integral Solução exata	C _{TG} (mol) Solução Numérica Runge-Kutta 4ª ordem	k _{n1}	k _{n2}	k _{n3}	k _{n4}	Para incremento h = 5 Erro (%)
0	0,932500	0,932500	0,932500	-0,1892	-0,1724	-0,1739	-0,1589	
0,5	0,850000	0,845769	0,845769	-0,159	-0,146	-0,1471	-0,1354	
1,0		0,772383	0,772383	-0,1355	-0,1252	-0,126	-0,1167	
1,5		0,709495	0,709496	-0,1168	-0,1086	-0,1091	-0,1016	
2,0	0,590000	0,655015	0,655015	-0,1017	-0,095	-0,0954	-0,0893	
2,5		0,607372	0,607372	-0,0893	-0,0838	-0,0841	-0,079	
3,0		0,565364	0,565364	-0,079	-0,0744	-0,0747	-0,0704	
3,5		0,528055	0,528056	-0,0704	-0,0665	-0,0668	-0,0631	
4,0		0,494706	0,494707	-0,0632	-0,0598	-0,06	-0,0569	
4,5		0,464725	0,464725	-0,0569	-0,0541	-0,0542	-0,0516	
5,0	0,310000	0,437631	0,437631	-0,0516	-0,0491	-0,0492	-0,0469	0,27
5,5		0,413032	0,413032	-0,0469	-0,0448	-0,0449	-0,0429	
6,0		0,390604	0,390604	-0,0429	-0,041	-0,0411	-0,0393	
6,5		0,370075	0,370075	-0,0393	-0,0377	-0,0377	-0,0362	
7,0		0,351219	0,351219	-0,0362	-0,0347	-0,0348	-0,0334	
7,5		0,333843	0,333843	-0,0334	-0,0321	-0,0321	-0,0309	
8,0		0,317782	0,317782	-0,0309	-0,0297	-0,0298	-0,0287	
8,5		0,302896	0,302896	-0,0287	-0,0276	-0,0277	-0,0267	
9,0		0,289064	0,289064	-0,0267	-0,0257	-0,0258	-0,0249	
9,5		0,276180	0,276180	-0,0249	-0,024	-0,0241	-0,0233	
10,0	0,160000	0,264153	0,264153	-0,0233	-0,0225	-0,0225	-0,0218	0,19
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
15,0	0,120000	0,177218	0,177218	-0,013	-0,0126	-0,0126	-0,0123	0,15
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
20,0	0,100000	0,125930	0,125930	-0,0081	-0,0079	-0,0079	-0,0078	0,12
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
30,0	0,070000	0,069909	0,069909	-0,0038	-0,0038	-0,0038	-0,0037	0,10
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
45,0	0,040000	0,032553	0,032553	-0,0016	-0,0015	-0,0015	-0,0015	0,09
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
60,0	0,020000	0,016174	0,016174	-0,0007	-0,0007	-0,0007	-0,0007	0,08

Sendo a constante cinética $k_1 = 0,0573 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, na temperatura de 40°C , concentração no tempo inicial ($t=0$) de álcool etílico $C_{A0} = 3,5413 \text{ mol}$ e de triglicerídeo $C_{TG0} = 0,9325 \text{ mol}$.

Com o auxílio do Matlab[®] modelos cinéticos de primeira e segunda ordem para a transesterificação do óleo de algodão com etanol de manipueira foram ajustados, utilizando-se a regressão não linear múltipla na função FIT foi possível plotar os gráficos da Figura 30 (temperatura de 40°C) e da Figura 31 (temperatura de 50°C), comparando os resultados obtidos de forma experimental do simulado teoricamente.

Os demais parâmetros foram razão molar entre etanol e óleo de 7,5/1; percentual de base KOH para o catalisador e 0,75%, tempo de reação de 1 h e velocidade de agitação de 300 rpm.

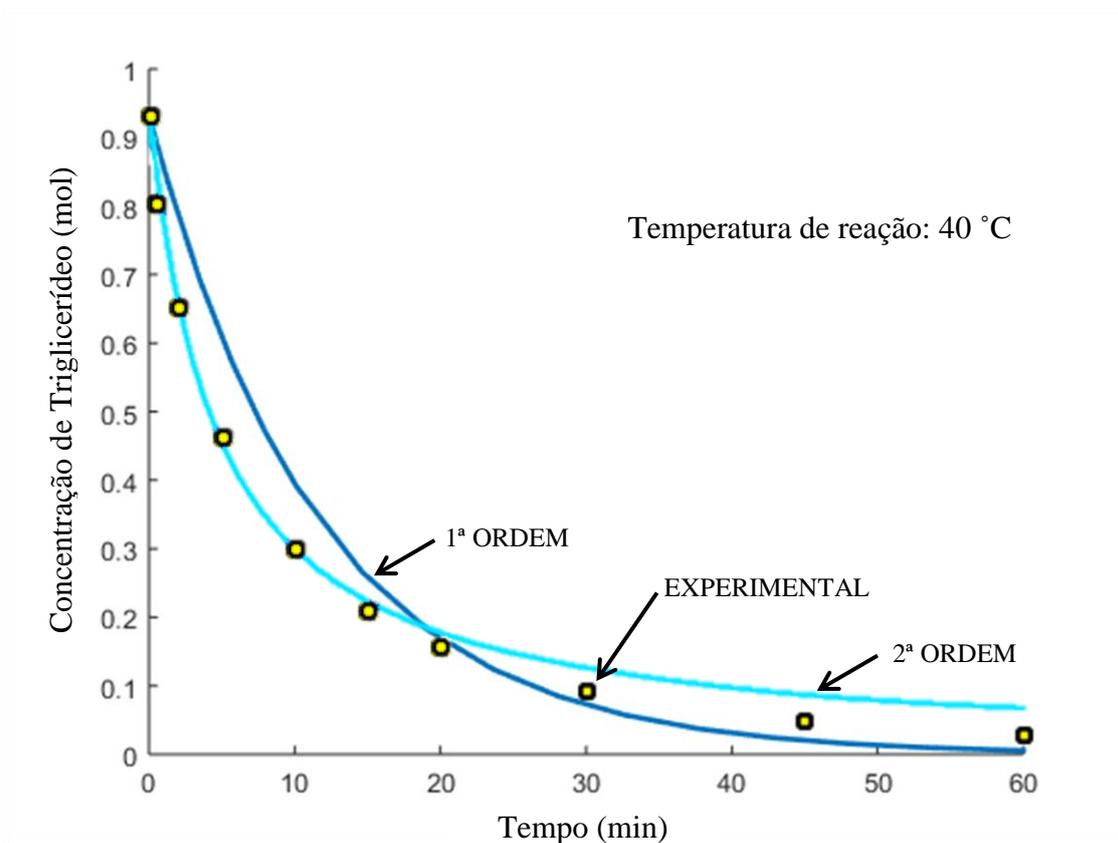


Figura 30 - Comparação entre o modelo teórico de 1ª e 2ª ordem e experimental da reação de transesterificação a 40°C

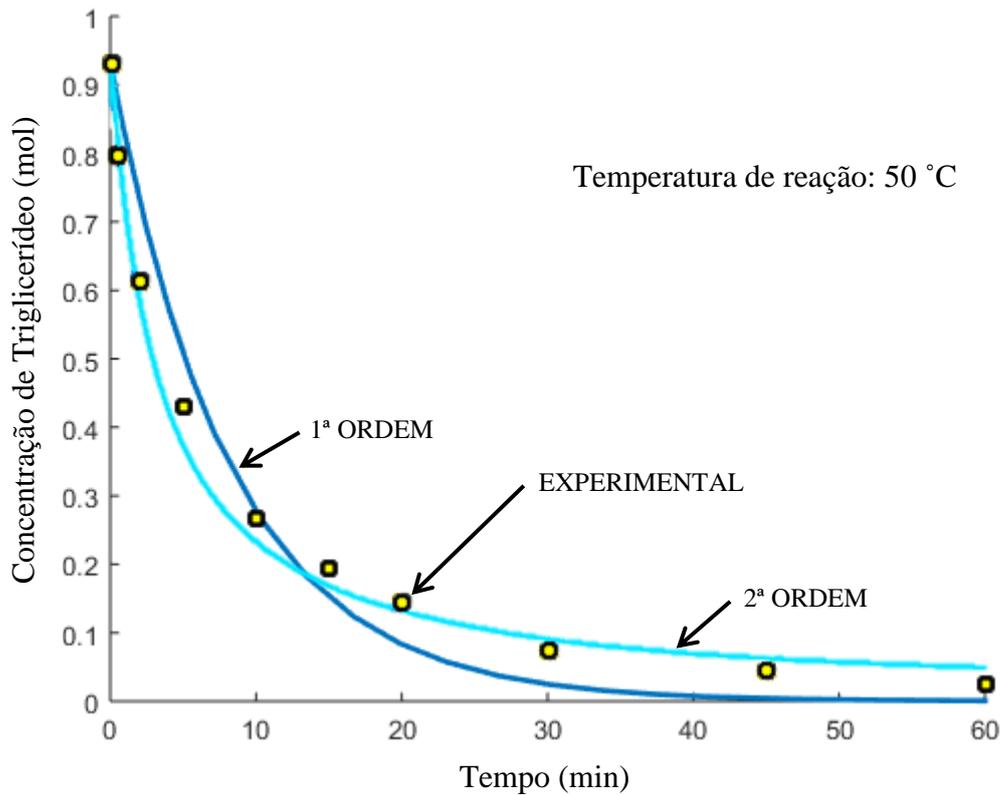


Figura 31 - Comparação entre o modelo teórico de 1ª e 2ª ordem e experimental da reação de transesterificação a 50 °C

Observando as Figuras 30 e 31, o ajuste foi melhor quando a reação foi de segunda ordem. Entretanto, visando um melhor resultado, e utilizando-se a função FIT no Software Matlab[®], foi possível plotar os gráficos da Figura 32 (temperatura de 40 °C) e da Figura 33 (Temperatura de 50 °C) considerando agora reação de ordem 1,5, no qual apresentou excelente ajuste na curva de simulação versus experimental.

Também foi possível observar que o melhor ajuste foi na temperatura de 40 °C com a curva da cinética de simulação teórica coincidente com os dados obtidos nos experimentos.

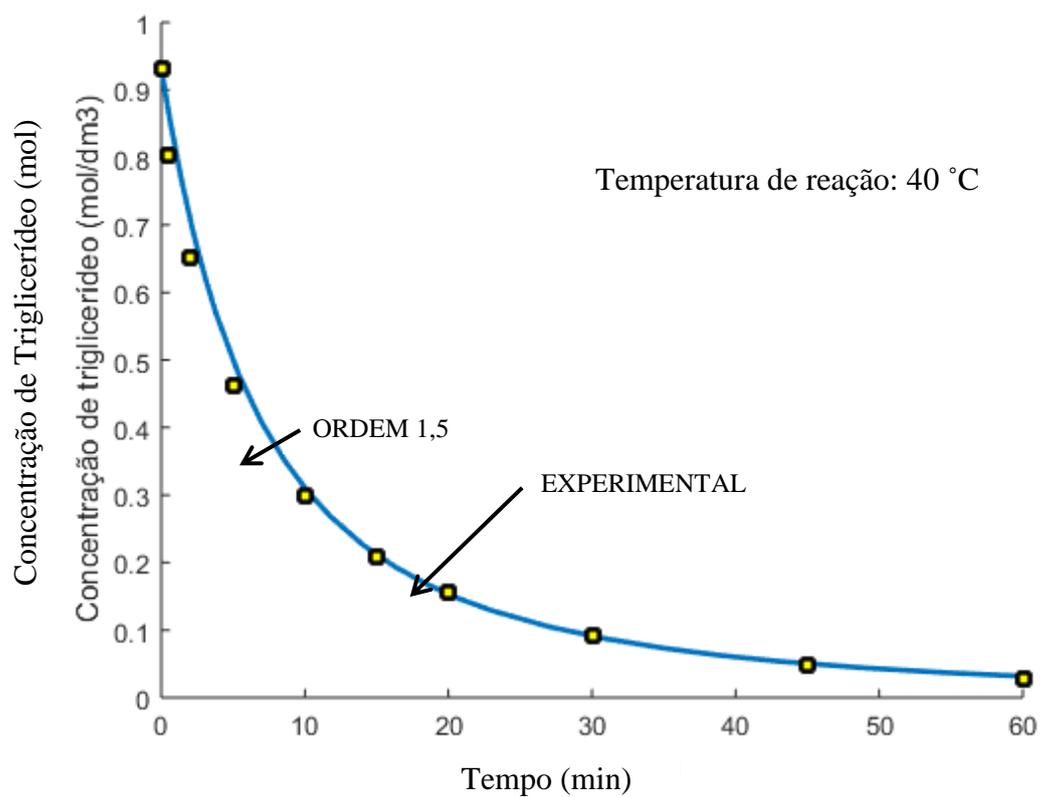


Figura 32 - Comparação entre o modelo teórico de ordem 1,5 e experimental da reação de transesterificação a 40 °C

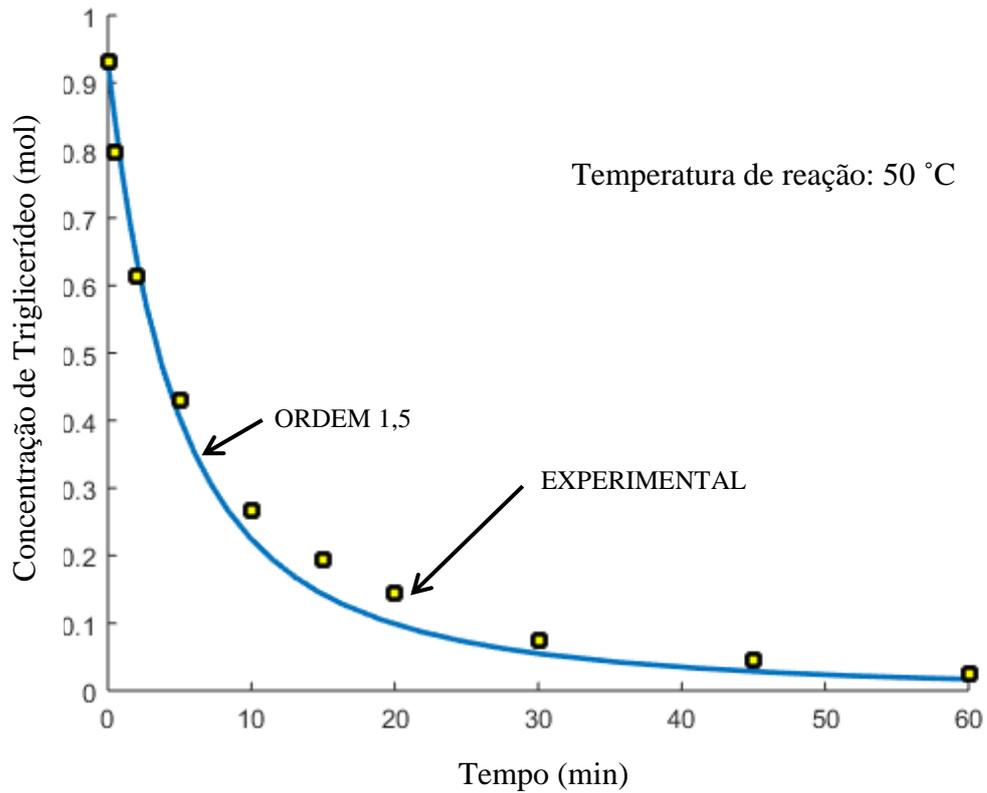


Figura 33 - Comparação entre o modelo teórico de ordem 1,5 e experimental da reação de transesterificação a 50 °C

A Figura 34 apresenta uma comparação dos modelos cinéticos propostos a 40 °C e com reações de primeira ordem, segunda ordem e reação de ordem 1,5, com os dados obtidos nos experimentos para a transesterificação do óleo de algodão utilizando como reagente alcoólico etanol proveniente da manipueira.

Fica evidente que o melhor ajuste foi considerando reação de ordem 1,5 com a curva teórica passando em todos os pontos dos dados obtidos no experimento.

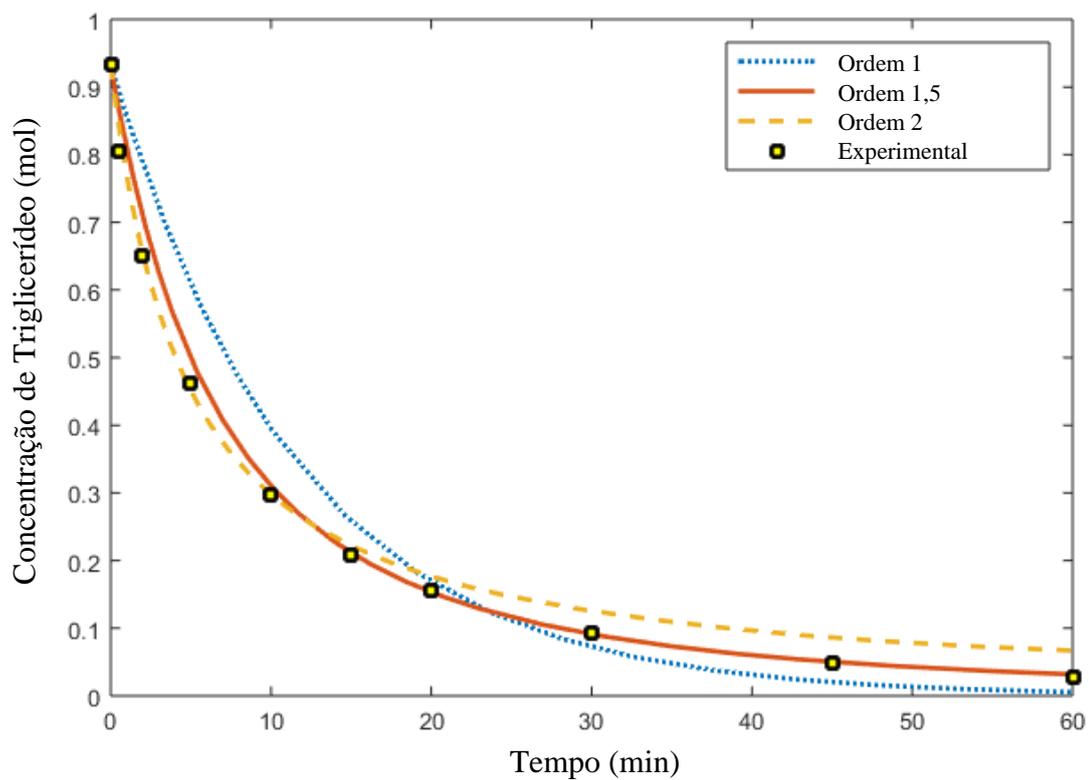


Figura 34 - Comparação entre o modelo teórico e experimental da reação a 40°C (considerando reações de primeira e segunda ordem e de ordem 1,5)

A Figura 35 mostra a influência da temperatura sobre a velocidade da cinética de conversão da transformação dos triglicerídeos em ésteres. Observa-se que o aumento da temperatura acelerou a taxa de conversão.

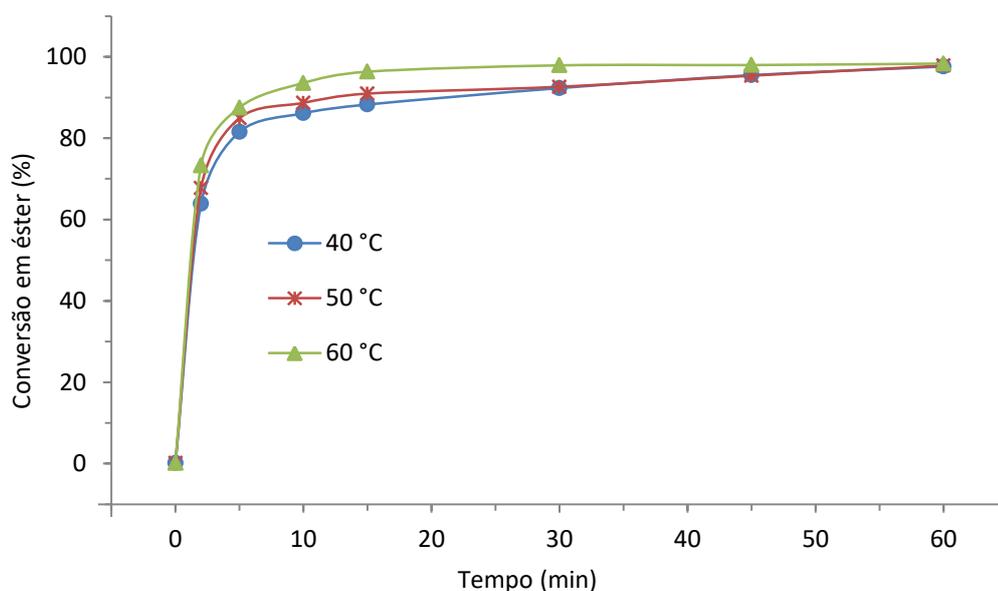


Figura 35 - Influência da temperatura na velocidade de conversão em éster. Temperatura 40 °C / 50 °C / 60 °C; Razão etanol/óleo: 7,5/1; KOH: 0,75%.

A constante cinética foi estimada a partir das Equações 44 a 46 e com os dados obtidos nos experimentos. A Tabela 15 mostra as constantes para diferentes condições de processo.

Tabela 15 - Constantes de velocidade obtidas em diferentes condições.

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA			
Temperatura da Reação (°C)	Razão Etanol/óleo	% KOH	k_1 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
40	7,5/1	0,75	0,0573
50	7,5/1	0,75	0,0728
60	7,5/1	0,75	0,0984
INFLUÊNCIA DA RAZÃO ETANOL/ÓLEO			
Temperatura da Reação (°C)	Razão Etanol/óleo	% KOH	k_1 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
60	6/1	0,75	0,0850
60	7,5/1	0,75	0,0984
INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA BASE DO CATALISADOR			
Temperatura da Reação (°C)	Razão Etanol/óleo	% KOH	k_1 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
40	7,5/1	0,75	0,0573
40	7,5/1	1	0,0782

Os valores da Tabela 15 mostram que outros parâmetros também influenciam na taxa de conversão como pode ser observado nas Figuras 36 e 37. Neste caso, a velocidade da taxa de conversão aumentou com o aumento da concentração de etanol e do percentual de catalisador, evidenciando os gráficos de superfície mostrados nas Figuras 24 a 26.

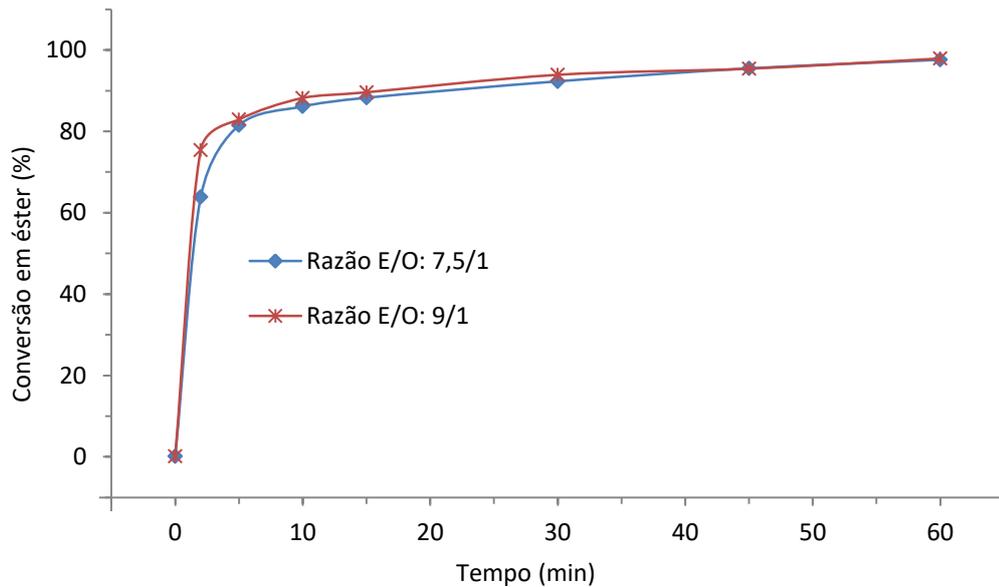


Figura 36 - Influência da concentração de etanol na velocidade de conversão em éster
Temperatura 60 °C; Razão etanol/óleo: 6/1 e 7,5/1; KOH: 0,75%.

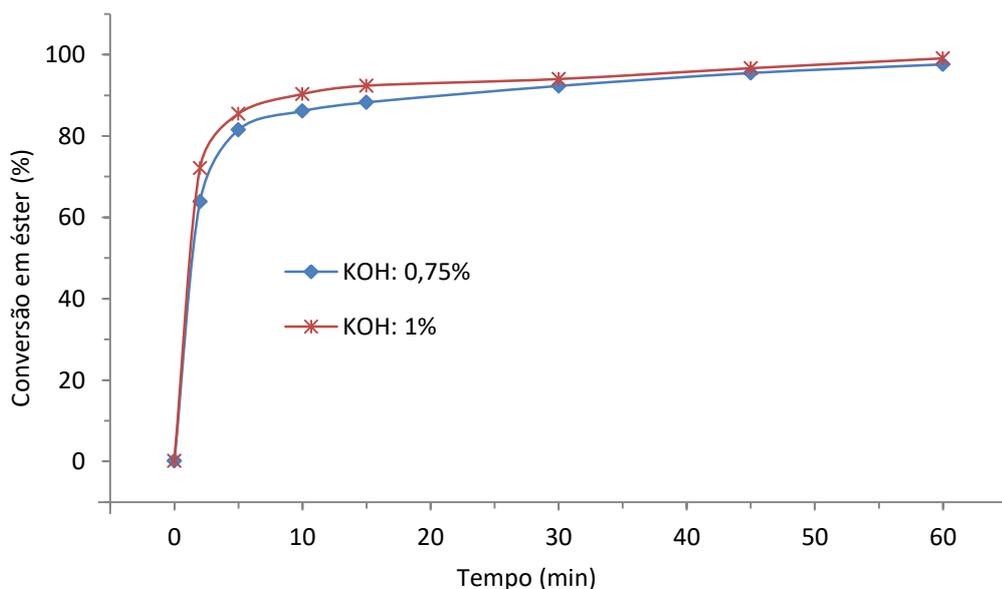


Figura 37 - Influência da concentração do catalisador na velocidade de conversão
Temperatura 40 °C; Razão etanol/óleo: 7,5/1; KOH: 0,75% e 1%

A dependência da constante de velocidade de reação, k_1 , com a temperatura pode ser correlacionada pela equação de Arrhenius (MELO, 2007; SOUZA, 2015; SOUTO *et al.*, 2016),

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (51)$$

sendo k a constante de velocidade ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) k_0 o fator de frequência, E_a a energia de ativação (kJ/mol) R a constante universal dos gases, e T a temperatura absoluta.

A energia de ativação foi determinada pela linearização do modelo de Arrhenius, com dados experimentais da constante cinética k_1 (Tabela 15) em função da temperatura, conforme mostrado na Figura 38.

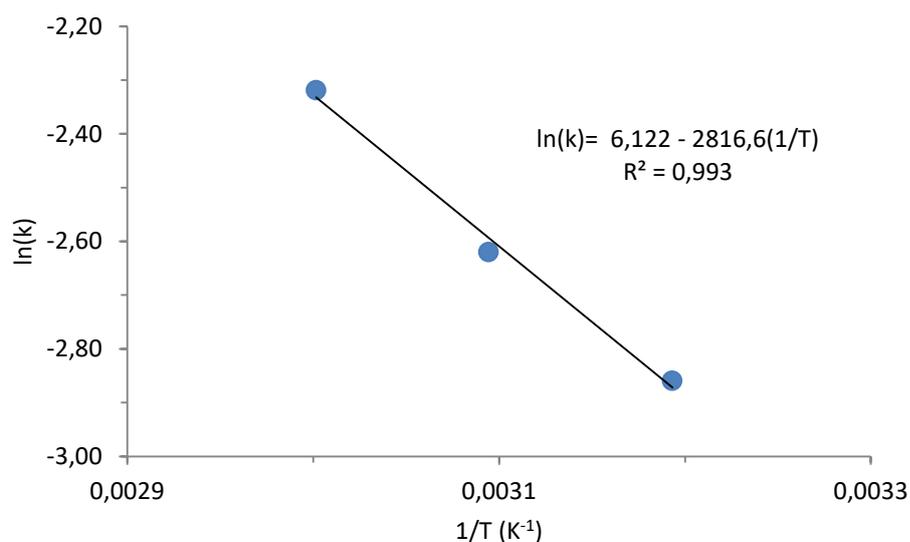


Figura 38 - Efeito da temperatura sobre a constante de velocidade

A partir de um ajuste por regressão linear foi calculado o fator de frequência, k_0 , a partir do coeficiente linear, e a energia de ativação, E_a , através da inclinação com $R^2 = 0,993$. A energia de ativação foi de $E_a = 23,42$ kJ/mol e o fator de frequência $k_0 = 455,78$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Valores de energia de ativação foram obtidos por Stamenković *et al.* (2008) que realizaram estudos sobre a cinética do girassol com temperaturas variando

entre 10°C e 30°C. O valor para a energia de ativação considerando a reação irreversível de segunda ordem foi $E_a = 53,50$ kJ/mol.

Souza (2015) avaliou o modelo cinético para a transesterificação de óleo de algodão com etanol, sendo o fator de frequência foi de $k_0 = 4.185$ mol⁻¹.min⁻¹ com coeficiente de regressão $R^2 = 0,9863$, caracterizando um bom ajuste não linear. A constante cinética global calculado foi de $k_1 = 0,2745$ mol⁻¹.min⁻¹ com a energia de ativação $E_a = 27,48$ kJ/mol.

Este valor está próximo da cinética do óleo de algodão com metanol encontrada por Melo *et al.* (2007), com o valor da constante cinética $k_1 = 0,0456$ mol⁻¹.min⁻¹ e Energia de ativação $E_a = 29,30$ kJ/mol, sendo que a reação de transesterificação do óleo de algodão via rota metílica mostra ser mais rápida do que a reação de transesterificação via rota etílica, quando comparado com as mesmas condições de temperatura, razão molar álcool/óleo e percentual de catalisador.

Noureddini and Zhu (1997) realizaram estudos sobre a cinética a partir do óleo de soja com NaOH a 0,2 % e razão metanol/óleo de 6/1 nas temperaturas de (30 a 70)°C encontrando valor para a energia de ativação $E_a=13,60$ kJ/mol. Darnoko and Cheryan (2000) que estudaram a cinética do óleo de palma com temperaturas de (50 a 65)°C utilizando KOH a 1% e razão metanol/óleo de 6/1 obtiveram valor $E_a=61,50$ kJ/mol. Jansri *et al.* (2011) avaliaram a produção de biodiesel a partir do óleo de palma obtendo constante de velocidade de $1,3400$ mol⁻¹.min⁻¹, com razão molar metanol/óleo de 6/1, quantidade de hidróxido de sódio em relação a massa de óleo de 0,6% m/m, na temperatura de 60 °C como condições ótimas de processo.

A técnica não catalítica foi demonstrada em laboratório como um processo mais simples e adequado para matérias-primas de baixa qualidade com alto teor de ácidos graxos livres e água. He *et al.* (2007) realizaram experimentos de transesterificação do óleo de soja com metanol em condição supercrítica e não catalítica obtendo energia de ativação $E_a = 11,20$ kJ/mol. Joelianingsih *et al.* (2008) também fizeram reações não catalítica para produção de biodiesel a partir de óleo de palma em um reator de coluna de bolha à pressão atmosférica encontrando valor de energia de ativação de 30,80 kJ/mol em temperaturas de 250 °C a 290 °C. Cheng

et al. (2008) obtiveram valor de energia de ativação $E_a = 28,90$ kJ/mol na reação entre o óleo de amendoim e metanol em condição supercrítica.

A energia de ativação calculada por Mushtaq *et al.* (2016) foi de $E_a = 45,42$ kJ/mol com utilização de 2% em massa de catalisador híbrido formado por ácido sulfúrico de sílica e trifluoreto de boro suportado em sílica, com uma eficiência de conversão acima de 98% na esterificação do óleo de *Jatropha* (pinhão manso).

Os dados cinéticos obtidos por Permsuwan *et al.* (2011), na transesterificação entre óleo de palma e metanol sob condições subcríticas, foram constante cinética $k_1 = 0,0414$ mol⁻¹.min⁻¹ na temperatura de 160 °C e $k_1 = 0.1107$ mol⁻¹.min⁻¹ com 190 °C. A energia de ativação foi determinada com valor $E_a = 105$ kJ/mol.

Na cinética da transesterificação etílica do óleo de algodão herbáceo realizada por Silva *et al.* (2015), a variável de maior influencia sobre a conversão em éster foi a razão molar etanol/óleo seguida do percentual de catalisador. A temperatura teve pouca influência na conversão do óleo em biodiesel. A ordem global foi de 2,6 e com energia de ativação estimada em 16,1 kJ/mol.

A Tabela 16 mostra uma comparação da energia de ativação obtida por alguns autores, desde a década de 90 até o ano atual, que produziram biodiesel pela reação de transesterificação.

Comparando os valores da Tabela 16, observamos valores similares de energia de ativação quando comparado ao nosso trabalho. Entretanto, os valores obtidos por Permsuwan *et al.* (2011) e Darnoko and Cheryan (2000) de energia de ativação foram superiores aos demais resultados podendo ser atribuído ao efeito da limitação de transferência de massa que pode ser minimizado com aumento de temperatura e também da agitação, favorecendo a completa homogeneização entre o óleo vegetal e o álcool na reação de transesterificação.

Tabela 16 – Comparação de dados da cinética e da energia de ativação obtida por diversos autores.

Matéria prima	Reagente alcoólico (Razão molar álcool/óleo)	Catalisador	Ordem da reação	Constante cinética k_1 (min) ⁻¹	Temperatura (°C)	Energia de Ativação E_a (kJ/mol)	Referência
Óleo de soja	Metanol (6/1)	NaOH	2	0,0490	30 a 70	13,60	Noureddini and Zhu (1997)
Óleo de palma	Metanol (6/1)	KOH	1	0,0180	50 a 65	61,50	Darnoko and Cheryan (2000)
Óleo de algodão	Metanol (6/1)	NaOH	2	0,0456	40 a 60	29,30	Melo (2007)
Óleo de soja	Metanol - condição supercrítica	Não catalítico	1	0,0071	210 a 230	11,20	He <i>et al.</i> (2007)
Óleo de palma	Metanol	Não catalítico	1	0,2040	250 a 290	30,80	Joelianingsih <i>et al.</i> (2008)
Girassol	Metanol (6/1)	KOH	2	0,8540	10 a 30	53,50	Stamenković <i>et al.</i> (2008)
Óleo de amendoim	Metanol - condição supercrítica	Não catalítico	1,5	0,8244	250 a 310	28,90	Cheng <i>et al.</i> (2008)
Óleo de palma	Metanol - condições subcríticas (46/1)	Não catalítico	1	2,4840	160 a 190	105,00	Permsuwan <i>et al.</i> (2011)
Óleo de algodão	Etanol (12/1)	NaOH	2,6	0,4500	30 a 70	16,10	Silva <i>et al.</i> (2015)
Óleo de algodão	Etanol (14/1)	KOH	2	0,2745	50 a 70	27,48	Souza (2015)
Pinhão manso	Metanol (15/1)	catalisador híbrido	1	0,0422	30 a 65	45,42	Mushtaq <i>et al.</i> (2016)
Óleo de algodão	Etanol (7,5/1)	KOH	2	0,0573	40 a 60	23,42	Este trabalho

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 Conclusões

O presente trabalho propõe alternativas para uso de rejeitos, como o resíduo manipueira, e o subproduto glicerina proveniente do biodiesel, substâncias que podem ser reutilizados no processo de produção de biodiesel, levando em consideração logística reversa com produtos de maior valor agregado que os rejeitos e coprodutos.

As simulações obtidas mostram que a manipueira pode ser utilizada para a produção de etanol, partindo de um processo de hidrólise e posteriormente uma fermentação, obtendo-se como produto uma solução com 85% em massa de etanol, e o álcool produzido pode sofrer o processo de destilação extrativa junto com a glicerina, que também é um coproduto na produção de biodiesel, e com este processo é possível produzir etanol com 99,1% de pureza em massa, este etanol produzido tem características que permitem a sua utilização no processo de produção de biodiesel, com este etanol é possível obter um biodiesel com teor de éster de 98%, o que atende as especificações estipuladas pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

A simulação representa bem o processo real, pois foi comparado a produção de biodiesel em escala piloto na usina de biodiesel de Caetés.

A avaliação da otimização na produção de biodiesel, considerando a integração de duas plantas piloto no estado de Pernambuco, teve resultados bastante satisfatórios mostrando a viabilidade da utilização do álcool obtido de manipueira, resíduo de casas de farinha de mandioca. O etanol obtido com concentração de 85% foi destilado até obtenção da mistura azeotrópica em coluna de destilação antecedendo a desidratação por extração e absorção. O glicerol mostrou ser eficiente nesse tipo de desidratação do etanol. Este processo requer um melhor planejamento visando a otimização para obter um álcool com maior grau de pureza acima dos 99,1% obtido na planta piloto.

Em relação a otimização da produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo vegetal de algodão com etanol proveniente de manipueira,

o modelo quadrático analisado mostrou ser satisfatório para estimar a conversão em termos da temperatura, razão etanol/óleo e concentração de catalisador, no intervalo estudado.

Condição apropriada técnica e econômica pode ser obtida na temperatura de 40 °C, reduzindo custos com energia, na razão etanol/óleo 7,5/1, razão suficiente para boas conversões e com percentual de catalisador de 1%. O biodiesel obtido apresentou teor de éster acima da exigência da ANP além de ficar adequado em relação a outros parâmetros de qualidade.

A modelagem cinética mostrou resultados pertinentes com ajuste de reação de ordem 1,5, e com mesma ordem de grandeza de energia de ativação e constante cinética obtidas por outros autores, caracterizando um bom ajuste.

De forma geral, no processo produtivo integrado das duas plantas pilotos de etanol e biodiesel, é possível concluir que a otimização foi satisfatória com conversões em éster acima de 98% validando a simulação e os modelos cinéticos a partir da transesterificação do óleo de algodão e etanol obtido da manipueira, resíduo da fabricação de mandioca, com um combustível 100% verde e renovável.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

A transesterificação do óleo de algodão, utilizando reagente alcoólico proveniente de manipueira, foi bastante promissor visando integrar processos e aproveitar resíduos, além do coproduto da produção de biodiesel, glicerol, que foi utilizado na desidratação do etanol. Este modelo fecha um ciclo com logística reversa já apresentada em escala semi industrial, porém, é factível levar em consideração viabilidade econômica de todo o processo, previamente a aplicação em nível industrial e comercial.

REFERÊNCIAS

ABREU F. R., LIMA D. G., HAMU E. H., WOLF C., SUAREZ P. A. Z., Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, *Journal Of Molecular Catalysis AChemical* 209 (1-2): 29-33 FEB 16 2004.

AMORIM, M. C. C.; Estudos de Caracterização, Biodegradabilidade e Tratamento de Manipueira Proveniente de Casas de Farinha. Tese Doutorado. 220 folhas. Universidade Federal de Pernambuco, Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2015.

ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), Boletim mensal do biodiesel, Brasília, DF, acesso em maio de 2017.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), Resolução N° 45, Brasília, DF, 2014.

APARECIDO ALMEIDA CONCEIÇÃO, ANGRA PAULA BONFIM RÊGO, HUGO SANTANA, INGRID TEIXEIRA, AMANDA GILVANI CORDEIRO MATIAS, Tratamento de efluentes resultantes do processamento da mandioca e seus principais usos, *Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade* | vol.4 n.2 | jul/dez 2013.

ASHISH, B.; BHASKAR, S.; UPADHYAY, S.N.; SHARMA, Y.C. Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. *Bioresource Technology*, V. 106, P. 95-100, 2012.

ASTARITA, G., "Mass transfer with chemical reaction", Elsevier Publishing Company, London, 1967.

Aziz, I.; Nurbayti, S.; Hakim, A. R. Uji Karakteristik Biodiesel yang dihasilkan dari Minyak Goreng Bekas Menggunakan Katalis Zeolit Alam (H-Zeolit) dan KOH. *Jurnal Kimia Valensi*. 2(5). ISSN: 2460-6065 (Print); 2548-3013 (Online). 2017.

BALARAJU, M.; REKHA, V.; SAI PRASAD, P. S.; PRASAD, R. B. N. e LINGAIAH, N. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2 propanediol over Cu-ZnO catalysts, *Catal. Lett.*, v. 126, p. 119-124, 2008.

BARBOSA, D. C.; SERRA, T. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. *Fuel*, V. 89, pp. 3791-3794, 2010.

BARNWAL, B. K. and SHARMA, M. P., "Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 363, 2005.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 201-296, 2002.

Baskar, G.; Aiswarya, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016, 57, 496. 2016.

BATISTA, F. Brasil não tem destino certo para a glicerina gerada por biodiesel. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/brasil-destino-certo-glicerina-gerada-biodiesel-05-06-07.htm>. Acesso em abril de 2013.

Baumgardt, F. J. L; Zandoná Filho, A.; Brandalize, M. V.; Costa, D. C.; Antoniosi Filho, N. R.; Abreu, P. C. O. V.; Corazza, M. L.; Ramos, L. P. Lipid content and fatty acid profile of *Nannochloropsis oculata* before and after extraction with conventional solvents and/or compressed fluids. *The Journal of Supercritical Fluids* 2016, 108, 89. 2016.

BLACKADDER, D. A.; NEDDERMAN, R. M. Manual de Operações Unitárias. Editora hemus. Departamento de Engenharia Química. Cambridge-Inglaterra, 1982.

BOOCOCK, D. G. B., KONAR, S. K., MAO, V. and SIDI, H., " Fast one-phase oil rich processes for preparation of vegetable oil methyl esters", *Biomass and Bioenergy*, 11 (1), 43, 1996.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, Biodiesel production via acid catalysis, *Transactions of the ASAE*,42(5) 1203-1210, 1999.

CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent, *Fuel*, v 84, p 347–351, 2005.

CETINKAYA M., KARAOSMANOGLU F., Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil, *Energy & Fuels*, 18 (6): 1888-1895, 2004.

Cheng, J., Li, Y., He, S., Shen, W., Liu, Y., & Song, Y. Reaction Kinetics of Transesterification Between Vegetable Oil and Methanol under Supercritical Conditions. *Energy Sources Part A*, 30, 681-688. 2008.

Christopher, L. P.; Kumar, H.; Zambare, V. P. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. *Applied Energy* 2014, 119, 497. 2014.

Chumuang, N.; Punsuvon, V. Response Surface Methodology for Biodiesel Production Using Calcium Methoxide Catalyst Assisted with Tetrahydrofuran as Cosolvent. *Journal of Chemistry*. ISSN: 2090-9063 (Print); 2090-9071 (Online). 2017.

Cortez, L. A. B.; Lora, E. E. S.; Gómez, E. O. Biomassa para energia – Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.

CRESTANA, S. *Matérias-Primas para Produção do Biodiesel: Priorizando Alternativas*. Palestra EMBRAPA, São Paulo, 2005.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N.; *Planejamento Fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica*. *Visão Acadêmica*, v. 9, p. 23-32, 2008.

DARNOKO, D., CHERYAN, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (12), 1263–1267, 2000.

DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*, v. 49, 125p. 2008.

DIASAKOU, M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil, *Fuel*, v 77, N. 12, p. 1297-1302, 1998.

Diehl, F. C.; Secchi, A. R.; Lusa, L. P.; Muniz, L. A. R.; Longhi, L. G. S. Simulação operacional de uma torre de destilação atmosférica via Aspen Plus e avaliação de modelos de analisadores virtuais. *Sba: Controle & Automação Sociedade Brasileira de Automatica*. Print version ISSN 0103-1759. *Sba Controle & Automação* vol.20 no.3 Natal July/Sept. 2009.

DORADO M.P., BALLESTEROS E., MITTELBAACH M., LOPEZ F.J., Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil, *Energy & Fuels* 18 (5): 1457-1462, 2004.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; De ALMEIDA, J. A.; SCHELLERT, C.; LOHRLEIN, H. P.; KRAUSE, R. *Trans. ASAE*, 45, 525-529, 2002.

DORADO, M. PILAR; EVARISTO BALLESTEROS, FRANCISCO J. LÓPEZ, and MARTIN MITTELBAACH, Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production, *Energy & Fuels*, 18: 77-83, 2004.

ENCINAR, J.M.; GONZALEZ, J.F.; RODRIGUEZ, J.J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with ethanol, *Energy and Fuels*, 16, 443-450, 2002

ENRIQUE COSSIO-VARGAS, FABRICIO OMAR BARROSO-MUÑOZ, SALVADOR HERNANDEZ, JUAN GABRIEL SEGOVIA-HERNANDEZ, M. IRENE CANO-RODRIGUEZ, Thermally Coupled Distillation Sequences: Steady State Simulation Of The Esterification Of Fatty Organic Acids, *Chemical Engineering and Processing* 62, 176–182, 2012.

FÁBIO MARQUES APRILE, ANTÔNIO HELDER PARENTE, MARC BOUVY, Análise dos resíduos industriais do processamento da farinha de mandioca na bacia do rio tapacurá (pernambuco – brasil), *bioikos, puc-campinas*, 18 (1): 63-69, 2004.

FOGLER, H. S.; "Elementos de Engenharia das Reações Químicas". Rio de Janeiro, RJ: Terceira edição, editora LTC 2002.

FREEDMAN, B., PRYDE E. H., MOUNTS, T. L., "Variable affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oil", *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (10), 1638, 1984.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. *J. Am. Óleo Chem. Soc.* 1986, 63, 1375. 1986.

FUKUDA, H.; AKIHKO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, 92, 405-416. 2001.

FURIKADO, I.; MIYAZAWA, T.; KOSO, S.; SHIMAO, A.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen. *Green Chem.*, v. 9, n. 6, p. 582-588, 2007.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology*, v 86, p 1097– 1107, 2005.

GHADGE, S. V.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids, *Biomass and Bioenergy*, v 28, p 601–605, 2005.

GOMEZ-CASTRO, F. I.; RICO-RAMIREZ, V.; SEGOVIA-HERNANDEZ, J. G.; HERNANDEZ-CASTRO, S. Feasibility Study Of A Thermally Coupled Reactive Distillation Process For Biodiesel Production, *Chemical Engineering And Processing*, elsevier b.v. all rights reserved. doi:10.1016/j.cep.2010.02.002, 49, 2010.

GOMEZ-CASTRO, F. I.; RICO-RAMIREZ, V.; SEGOVIA-HERNANDEZ, J. G.; HERNANDEZ-CASTRO, S.; ELHALWAGI, M. M. Simulation study on biodiesel production by reactive distillation with methanol at high pressure and temperature: Impact on costs and pollutant emissions, *Computers and Chemical Engineering* 52 204–215. 2013

HAN, H.; CAO, W.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent, *Process Biochemistry*, v 40, p 3148–3151, 2005.

He, H., Sun, S., Wang, T., & Zhu, S. Transesterification Kinetics of Soybean Oil for Production of Biodiesel in Supercritical Methanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84, 399-404. 2007.

ISTIQOMAH, A. U.; RAHMAWATI, F.; NUGRAHANINGTYAS, K. D. REPLACING SODA ASH (NaOH) WITH KALIUM HYDROXYDE (KOH) IN DESTILATION OF

BINARY ETHANOL-WATER MIXTURE. *Alchemy: Jurnal Penelitian Kimia*.12(2):179-189. 2017.

JANSRI S., RATANAWILAI S. B., ALLEN M. L., PRATEEPCHAIKUL G. Kinetics of methyl ester production from mixed crude palm oil by using acid-alkali catalyst. *Fuel Proces. Technol.* 2011, 92, 1543-1548. 2011.

Joelianingsih, J., Meada, H., Hagiwara, S., Nabetani, H., Sagara, Y., Soerawidjaya, T. H., Tambunan, A. H., & Abdullah, K.. Biodiesel Fuels from Palm Oil via the Non-catalytic Transesterification in a Bubble Column Reactor at Atmospheric Pressure: a Kinetic Study. *Renewable Energy*, 33, 1629-1636. 2008.

KARMEE, S. K.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*, *Bioresource Technology*, v 96, p 1425–1429, 2005.

Karpagam, R.; Raj, K. J.; Ashokkumar, B.; Varalakshmi, P. Characterization and fatty acid profiling in two fresh water microalgae for biodiesel production: Lipid enhancement methods and media optimization using response surface methodology. *Bioresource Technology* 2015, 188, 177. 2015.

KHALIL, C. N., “Processo de Produção de Biodiesel a partir de Semente de Mamona”, I Congresso Brasileiro de Mamona, Campina Grande, 2004.

KIM, HAK-JOO; KANG, Bo-Seung; Kim, Min-Ju; Park, Young Moo; Kim, DEOG-KEUN; LEE, JIN-SUK; LEE, KWAN-YOUNG, Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, *Catalysis Today*, v 93-95, p 315-320, 2004.

KISS, ANTON A., BILDEA, COSTIN SORIN, A Review Of Biodiesel Production By Integrated Reactive Separation Technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, July 2012, Vol.87(7), pp.861-879, 2012.

Kochepka, D. M.; Dill, L. P.; Couto, G. H.; Krieger, N.; Ramos, L. P. Production of fatty acid ethyl esters from waste cooking oil using Novozym 435 in a solvent-free system. *Energy Fuels* 2015, 29, 8074. 2015.

KOUZU, M. HIDAKA, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel* 2012, 93, 1-12. 2012.

KULCHANAT PRASERTSIT, CHOKCHAI MUEANMAS, CHAKRIT TONGURAI, Transesterification Of Palm Oil With Methanol In A Reactive Distillation Column, *Chemical Engineering And Processing* 70, 21–26, 2013.

Kwong, T.; Yung, K. One-step production of biodiesel through simultaneous esterification and transesterification from highly acidic unrefined feedstock over

efficient and recyclable ZnO nanostar catalyst. *Renewable Energy*, 2016, 90, 450. 2016.

LECLERCQ, ELISABETH; FINIELS, ANNIE; MOREAU, CLAUDE, Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts, *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, p 1161-1165, 2001.

LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v 71, p 987–996, 2004.

LUCARINI, A. C.; FERREIRA, N. L.; NATSUMEDA, A. M.; AGUIAR, C. B.; SOUZA, C. C.; COELHO, C. M.; LARELIO, F. PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE PALMISTE. *The Journal of Engineering and Exact Sciences - JCEC* ISSN: 2446-9416 Vol. 03 N. 02, 158–173, 2017.

MACHADO, ANA MERCEDES CORRÊA, PEDROTTI, ALCEU. PERSPECTIVA, Energética para Pequenas Unidades Fabris: Casas de Farinha do Município de Campo do Brito – Sergipe, Resumos do VI CBA e II CLAA, *Rev. Bras. De Agroecologia/nov.* Vol. 4 No. 2, 2009.

MADHU AGARWAL, KAILASH SINGH, S.P. CHAURASIA, Simulation and sensitivity analysis for biodiesel production in a reactive distillation column, *Polish Journal of Chemical Technology*, 14, 3, 59 — 65, 10.2478/v10026-012-0085-2, *Chem. Tech.*, Vol. 14, No. 3, 2012.

MADJE, B.R.; PATIL, P.T.; SHINDALKAR, S.S.; BENJAMIN, S.B.; SHINGARE, M.S.; DONGARE, M.K. , FACILE transesterification of β -ketoesters under solvent-free condition using borate zirconia solid acid catalyst , *Catalysis Communications*, 5, p 353-357, 2004.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU; A.F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable & Sust. Energy Rev.*, 11, 1300-1311, 2007.

MARINOIU, A.; IONITA, G.; GÁSPAR, C-L.; COBZARU, C.; OPREA, S. Hidrogenólise do Glycerol a Propilenoglicol, *Journal Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 97, n. 2, Agosto de 2009.

Marquini, M. F.; Mariani, D. C.; Meirelles, A. J. A.; Santos, O. A. A.; Jorge, M. M. Simulação e análise de um sistema industrial de colunas de destilação de etanol destilação de etanol. *Acta Sci. Technol. Maringá*, v. 29, n. 1, p. 23-28, 2007

MAURO BANCHERO, RATNA DEWI KUSUMANINGTYAS, GIUSEPPE GOZZELINO, Reactive Distillation In The Intensification Of Oleic Acid Esterification

With Methanol – A Simulation Case-Study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 4242–4249, 2014.

MELO, A. J. O. De. Transesterificação de ácidos graxos do óleo de algodão a partir de catalisadores mássicos à base de cálcio de origem biológica. Dissertação, Universidade Federal de Pernambuco, Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2014.

MELO, D. N. C. Simulação e otimização da destilação extrativa para produção de etanol anidro: integração energética como alternativa de economia de energia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 13., 2000, Águas de São Pedro. Anais... Águas de São Pedro: FEQ-Unicamp e DEQ-UFScar, 1 CD-Rom, 2000.

MELO, J. C. De. Otimização da Produção de Biodiesel. Dissertação, Universidade Federal de Pernambuco, Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2007.

Melo, J. C. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁLCOOL E GERAÇÃO DE VAPOR. Universidade Federal de Pernambuco. TCC. 166 f. 2005.

Melo, J. C.; Cavalcanti, J. V. F. L.; Silva, F. A. P.; Silva, J. P.; Souza, T. P. C. Otimização Operacional em Planta Piloto para a Produção de Biodiesel Usando Álcool Proveniente de Manipueira. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

MELO, J. C.; PACHECO, J. G. A.; STRAGEVITCH, L.; BARBOSA, F. L. P.; JUCÁ, J. F. T.; NEVES, A. M. Cinética da reação de transesterificação do óleo de algodão para produção de biodiesel. Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2, Brasília, DF. Anais. Brasília, DF MCT/ABIPTI. 2007.

MELO, J. C.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO FILHO, J. G. A.; BRANDER JR, W.; CAMPOS, R. J. A. ; SCHULER, A. R. P. “Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel”. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, v. 2. p. 198-203. 2006.

Mendonça, S. J. R.; Santos, A. M. C. M.; Maciel, A. P.; Mendonça, C. J. S.; Nunes, J. S.; Silva, F. C. ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL: UMA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA. *Revista GEINTEC*. V.7, n2, 3812-3823, 2017.

MIYAZAWA, T.; KOSO, S.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. *Applied Catalysis A: General*, v. 318, p. 244-251, 20 February 2007.

Mushtaq, M.; Tan, I. M.; Sagir, M.; Tahir, M. S.; Pervaiz, M. A novel hybrid catalyst for the esterification of high FFA in *Jatropha* oil for biodiesel production. *Grasas y Aceites*, Vol 67, N 3. 2016.

Nakagaki, S.; Krieger, N.; Wypych, F.; Cordeiro, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis Rev. Virtual Quim., 9 (1), 317-369, 2017.

Nanda, M. R.; Yuan, Z.; Shui, H.; Xu, C. Selective Hydrogenolysis of Glycerol and Crude Glycerol (a By-Product or Waste Stream from the Biodiesel Industry) to 1,2-Propanediol over B₂O₃ Promoted Cu/Al₂O₃ Catalysts. Catalysts, 7(7), 196. 2017.

NEVES, L. M. B. Tecnologia da Fabricação do Álcool. Revista Brasileira de Química. São Paulo, 1938.

NÍVEA DE LIMA DA SILVA & CARLOS MARIO GARCIA SANTANDER & CÉSAR BENEDITO BATISTELLA & RUBENS MACIEL FILHO & MARIA REGINA WOLF MACIEL, Biodiesel Production from Integration Between Reaction and Separation System: Reactive Distillation Process, Appl Biochem Biotechnol (2010) 161:245–254 DOI 10.1007/s12010-009-8882-7, 2010.

NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. Biodiesel: Novas Perspectivas de Sustentabilidade. Agência Nacional do Petróleo, Conjuntura & Informação, N° 19, 1-4, 2002.

NOUREDDINI, H., ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 74 (11), 1457–1463, 1997.

Oliveira, D. M.; Ongaratto, D. P.; Fontoura, L. A. M.; Naciuk, F. F.; Santos, V. O. B.; Kunz, J. D.; Marques, M. V.; Souza, A. O.; Pereira, C. M.; Samios, D. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratórios de química orgânica. Quim. Nova, Vol. 36, No. 5, 734-737, 2013.

OLTRA C., PRIOLO V. Un análisis exploratorio de la percepción pública de los biocombustibles. An exploratory analysis of public perceptions of biofuel. Revista CTS, 7 (20), 2012.

Paiva, E. J. M.; Kothe, V., Corazza, M. L., Silva A.; Nakagaki, S.; Wypych, F.; Ramos, L. P. Em Green Fuels Technology; Soccol, C. R.; Brar, S. K.; Faulds, C.; Ramos, L. P.; eds; Springer: Suíça, cap. 12, 2016.

PARENTE, E. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Tecbio, 2003.

PERES, J. R. R.; BELTRÃO, N. E. M. "Oleaginosas para biodiesel: situação atual e potencial". O Futuro da Indústria: Biodiesel. Coletânea de Artigos. Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior – 14. Brasília, DF, 2006.

PERMSUWAN, A.; TIPPAYAWONG, N.; KIATSIRIROAT, T.; THARARUX, C.; WANGKARN, S. Reaction Kinetics of Transesterification Between Palm Oil and Methanol under Subcritical Conditions. *Energy Science and Technology*, v. 2, n.1, pp.35-42. 2011.

PETERSON, C.L., HAMMOND, B., THOMPSON, J., BECK, S., Performance and Durability Testing of Diesel Engines Using Ethyl and Methyl Ester Fuels, National Biodiesel Board, Idaho, September 2002.

PETERSON, C.L., REECE, D. L., CRUZ, R. TOMPSON, J., "A comparison of ethyl and methyl esters of vegetable oil as diesel fuel substitute. Liquid Fuels from Renewable Resources. In: Proceeding of an Alternative Energy Conference of ASAE, 99, 1992.

PETERSON, CHARLES L.; COOK, JAROD L.; THOMPSON, JOSEPH C.; TABERSKI, JEFFREY S., Continuous flow biodiesel production, *Applied Engineering in Agriculture*, v 18, n 1, p 5-11, 2002.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel*, v 84, p 335–340, 2005.

Ramos, L. P.; Kothe, V.; César-Oliveira, M. A. F.; Muniz-Wypych, A. S.; Nakagaki, S.; Krieger, N.; Wypych, F.; Cordeiro, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Rev. Virtual Quim.*, 9 (1), 317-369, 2017.

RASOVSKY, E. M. Álcool, destilarias. IAA: Coleção Canavieira, v. 12. Rio de Janeiro, 1973.

REID, R.C. The properties of gases and liquids. New York: McGraw-Hill Book Company, 1987.

Reyero, I.; Arzamendi, G.; Gandía, L. M. Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. *Chemical Engineering Research and Design* 2014, 92, 1519. 2014.

RIBEIRO, E. J. Tecnologia da produção de etanol. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Iniciação Científica. Uberlândia, 2009.

Rico, J. A. P.; Sauer, I. L. A review of Brazilian biodiesel experiences. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 513. 2015.

Rodrigues, G. O.; Schneider J. R; Pereira A.; Simonetto, E. O.; Lobler, M.; Marcelo T. PROPOSTA DE UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL EM TRATORES DE UMA INSTITUIÇÃO DE ENSINO SUPERIOR: UMA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL. *Revista do CEPE*. Santa Cruz do Sul, n. 45, p. 74-91. 2017.

Romano, S.D. and Sorichetti, P. A., Green Energy and Technology, Springer-Verlag London Limited, NewYok. pp. 71-82. 2011

Ruffato-Ferreira, V.; Barreto, R. C.; Oscar Júnior, A.; Silva, W. L.; Viana, D. B.; Nascimento, J. A. S.; Freitas, M. A. V. A foundation for the strategic long-term planning of the renewable energy sector in Brazil: Hydroelectricity and wind energy in the face of climate change scenarios. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 72, P. 1124-1137, 2017.

Santos, K. N. Obtenção de biodiesel via catálises homogênea e heterogênea a partir do óleo do maracujá amarelo (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Degener*). 2016.

Santos, R. C. M.; Gurgel, P. C.; Lopes, R. V. V.; Sales, M. J. Sales. AVALIAÇÃO CINÉTICA DO BODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE PEQUI. ACTA MECHANICA ET MOBILITATEM Vol. 2. 2017-05-160, 2017.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. "Transesterification dos óleos vegetais: uma revisão" J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998.

SEADER, J.D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. Separation Process Principles: Chemicals and Biochemicals Operations, 3. ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2010.

SILVA, J. G. da; ANDRADE LIMA, L. R. P. de ; TORRES, E. A.; "CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE ALGODÃO HERBÁCEO", p. 10229-10236 . In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2015.

Silva, T. A.; Assunção, R. M. N.; Vieira, A. T.; Oliveira, F. O.; Batista, A. C. F. Methylic and ethylic biodiesels from pequi oil (*Caryocar brasiliense Camb.*): Production and thermogravimetric studies. Fuel, v. 136, p. 10-18, 2014.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. - Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7a Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2007.

SOUTO, M. E. M. M.; LEITÃO N. P. P. A.; TSCHOEKE I. C. P.; CAVALCANTI, J. V. F. L.; SILVA, F. A. P. S.; SOUZA, T. P. C. Modelagem Cinética da Transesterificação do Óleo de Algodão. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Fortaleza – CE. 25 a 29 de setembro de 2016. COBEQ 2016.

Souza, B.D. Projeto de uma coluna de destilação didática. Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, TCC. 42 f., 2013.

Souza, T. P. C. Produção de Biodiesel Via Rota Etílica por Destilação Reativa, Extrativa e Absortiva: Uma Comparação Experimental e Computacional. Tese

Doutorado. 159 folhas. Universidade Federal de Pernambuco, Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2015.

Stamenković, O. S.; Todorović, Z. B.; Lazić, M. L.; Veljković, V. B.; Skala, D. U. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures, *Bioresource Technology*. Volume 99, Issue 5, Pages 1131-1140. 2008.

STAVARACHE, C., VINATORU, M. NISHIMURA, R. and MAEDA, Y., "Fatty acids esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy", *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 365, 2005.

THAIYASUIT P., PIANTHONG K., WORAPUN I. Acid Esterification-Alkaline Transesterification Process for Methyl Ester Production from Crude Rubber Seed Oil. *J. Oleo Sci.*, 61, 81-88, 2012.

TREYBAL, Robert E. Operaciones de Transferencia de masa. Mc Graw-Hill. 2ª ed. México. 1997.

Veličković, A. V., Avramović, J. M., Stamenković, O. S., Veljković, V. B. Kinetics of the sunflower oil ethanolysis using CaO as catalyst. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*.22(4):409-418. 2016.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology*, v 92, p 297–305, 2004.

WANG, S.; LIU, H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts. *Catalysis Letters*, v. 117, n. 1-2, p. 62-67, agosto de 2007.

WEI D, XU YY, JING Z, LIU DH, Novozyrn 435-catalysed transesterification of crude soya bean oils for biodiesel production in a solvent-free medium, *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 40: 187-190 Part 2, 2004.

XU, Y.; DU, W.; LIU, D. Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v 32, p 241–245, 2005.

Yahyaee, R. , Ghobadian B., Najafi, G. Waste fish oil biodiesel as a source of renewable fuel in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 17, 312–319, 2013.

YEE, K. F.; KANSEDO, J.; LEE, K. T. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification: Optimization study. *Chemical engineering communications*, V. 197, pp. 1597-1611, 2010.

Zanin, C. I. C. B. "Hidrogenólise do glicerol a dióis catalisada por metais de transição suportados em argilas pilarizadas" Campinas, SP: [s.n.], 2010.

ZUMACH, F.C, GUIRARDELLO, R. SIMULAÇÃO ROBUSTA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO NA PLATAFORMA EMSO. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Fortaleza – CE. 25 a 29 de setembro de 2016. COBEQ 2016.

ANEXO A – ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL B100 CONSTANTE NA RESOLUÇÃO ANP Nº 45/2014

As características constantes da Tabela I de Especificação do Biodiesel deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio, com exceção ao método proposto pela norma EN 12662, para o qual deve ser utilizada a versão de 1998 ou 2008:"

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e ^o API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa

15764	
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico
NBR 15867	Biodiesel - Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15908	Biodiesel - Determinação da glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina total por cromatografia gasosa
NBR 15995	Biodiesel - Determinação da contaminação total

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash point by Pensky-Martens closed cup tester
ASTM D130	Corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test
ASTM D445	Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)
ASTM D613	Cetane number of Diesel fuel oil
ASTM D664	Acid number of petroleum products by potentiometric titration
ASTM D874	Sulfated ash from lubricating oils and additives
ASTM D1298	Density, relative density (specific gravity) or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer
ASTM D4052	Density and relative density of liquids by digital density meter
ASTM D4951	Determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
ASTM D5453	Determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence
ASTM D6304	Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration
ASTM D6371	Cold filter plugging point of Diesel and heating fuels
ASTM D6584	Determination of total monoglyceride, total diglyceride, total triglyceride, and free and total glycerin in b-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography
ASTM D6890	Determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of Diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber

D2.3. Métodos EN/ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of cold filter plugging point

EN 2160	ISO	Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN 3104	ISO	Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN 3675	ISO	Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method
EN 3679	ISO	Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
EN 3987	ISO	Petroleum products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN 5165	ISO	Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN 12185	ISO	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube method
EN 12662		Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
EN 12937	ISO	Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method
EN 14103		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14107		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN 15751		Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method
EN 16294		Petroleum Products And Fat And Oil Derivatives - Determination of Phosphorus Content In Fatty Acid Methyl Esters (Fame) - Optical Emission Spectral Analysis With Inductively Coupled Plasma (ICP OES)
EN	ISO	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet

20846		fluorescence method
EN 20884	ISO	Petroleum Products -Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength-dispersive X -ray fluorescence spectrometry

Tabela I - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 900 a	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 6,0 a	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
(Redação dada pela Resolução ANP Nº 51 DE 25/11/2015):					
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342	6584 (5)	EN 14105 (5)

			(5) 15344 15908 (5)		
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.
- (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.
- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material

graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110°C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

(13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008) **(Nota acrescentada pela Resolução ANP Nº 51 DE 25/11/2015).**

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDADES FEDERAÇÃO	DA	LIMITE MÁXIMO,°C											
		Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG - MS		14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ		14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS		14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14