



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

FELIPE DE OLIVEIRA BRITO

**DESENVOLVIMENTO DE USINA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE
ÓLEO DE FRITURA USANDO SIMULADORES DE PROCESSO: ASPECTOS
OPERACIONAIS E AMBIENTAIS**

**FORTALEZA
2013**

FELIPE DE OLIVEIRA BRITO

**DESENVOLVIMENTO DE USINA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE
ÓLEO DE FRITURA USANDO SIMULADORES DE PROCESSO: ASPECTOS
OPERACIONAIS E AMBIENTAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, do Centro de
Tecnologia da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Civil. Área de
concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Francisco
Suetônio Bastos Mota.

Coorientador: Prof. Dr. Fabiano André
Narciso Fernandes.

FORTALEZA

2013

FELIPE DE OLIVEIRA BRITO

**DESENVOLVIMENTO DE USINA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE
ÓLEO DE FRITURA USANDO SIMULADORES DE PROCESSO: ASPECTOS
OPERACIONAIS E AMBIENTAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, do Centro de
Tecnologia da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Civil. Área de
concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em ____/____/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

A todos que sempre estão ao meu lado, não importando as circunstâncias.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, pela saúde, força, coragem e fé que me fazem diariamente buscar um caminho cheio de honestidade e amor.

Agradeço à minha família por todo o apoio pessoal que me foi dado ao longo dessa caminhada, não me deixando desistir do sonho de ser um profissional feliz e realizado.

Gostaria de agradecer aos professores Marco Aurélio Holanda de Castro, Francisco Suetônio Bastos Mota e Fabiano André Narciso Fernandes, que em sua grande sabedoria e paciência, nos tornam profissionais mais conscientes, mais positivos e mais fortes para enfrentar as dificuldades da vida no trabalho.

Agradeço à Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pelo apoio material que muito ajudou na elaboração do trabalho.

Agradeço também aos grandes amigos engenheiros pela amizade dedicada nos últimos anos e pelo companheirismo mostrado nas horas mais difíceis.

Quero agradecer também a todos os colegas que de uma forma direta ou indireta contribuíram para a realização desse trabalho.

Por fim, quero agradecer à minha esposa Ana Carolina, pelo carinho e por todo o incentivo para que eu dê continuidade ao meu trabalho. Essa vitória é de todo o nosso time da casa.

RESUMO

O óleo de fritura é um resíduo amplamente produzido em todo o mundo. No entanto, somente alguns países mais desenvolvidos possuem políticas de descarte ambiental correto desse resíduo, o que o torna um poluente em potencial em nações menos esclarecidas em relação à questão ambiental. Portanto, este trabalho tem como objetivo principal apresentar uma tecnologia de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura como forma de aproveitamento energético, aliado a uma forma ambientalmente correta de destinação final para esse resíduo. O trabalho se inicia com uma revisão bibliográfica básica do estado da arte da produção de biodiesel. Em seguida, apresenta-se a proposição de um processo químico para a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura e por fim, tem-se uma discussão da tecnologia, na forma como ela foi inserida no ambiente computacional utilizado para sua elaboração. Além da apresentação da tecnologia propriamente dita, uma avaliação ambiental do processo é feita para mensurar a capacidade do processo de produção de biodiesel proposto de diminuir o impacto causado pelo óleo de fritura no ambiente.

Palavras Chave: Biodiesel, Óleo de Fritura, Recuperação Energética, Meio Ambiente.

ABSTRACT

Waste cooking oil is a residue widely produced around the world. However, only a few developed countries have policies of environmental correct disposal of this waste, which makes it a potential pollutant in less enlightened nations about the environmental issues. Therefore, this work aims to present a technology for producing biodiesel from waste cooking oil as a form of energy recovery, combined with an environmentally correct disposal for this waste. The work begins with a basic review of the state of the art in biodiesel production. Then, it presents a proposition of a chemical process to produce biodiesel from waste cooking oil and finally has a discussion of the technology the way it was inserted in the computing environment used for its elaboration. Besides the presentation of the technology itself, an environmental assessment of the process is performed to measure the ability of the proposed biodiesel production process to reduce the impact caused by the waste cooking oil in the environment.

Keywords: Biodiesel, Waste Cooking Oil, Energy Recovery, Environment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Reação de Transesterificação com a Utilização de Metanol	26
Figura 2 –	Mecanismo da Reação de Transesterificação de um Triglicerídeo	27
Figura 3 –	Estrutura Molecular do Glicerol.....	31
Figura 4 –	Estrutura de um Triglicerídeo; os radicais R_1 , R_2 e R_3 representam os ácidos graxos que originaram o Triglicerídeo	38
Figura 5 –	Diagrama de Blocos do Processo de Produção de Biodiesel Desenvolvido neste Trabalho	61
Figura 6 –	Conversão de Ácido Oleico x Temperatura de Esterificação.....	67
Figura 7 –	Conversão da Trilinoleína x Temperatura de Transesterificação	70
Figura 8 –	Efeito da Temperatura do Separador Bifásico na Vazão e na Pureza da Corrente de Biodiesel	72
Figura 9 –	Efeito da Quantidade de Água de Lavagem na Vazão e Composição da Corrente de Biodiesel	73
Figura 10 –	Efeito da Quantidade de Água de Lavagem na Vazão e Composição da Corrente de Biodiesel	74
Figura 11 –	Efeito da Temperatura e da Pressão de <i>flash</i> na Corrente de Biodiesel	75
Figura 12 –	Fração de Ésteres na Corrente de Biodiesel para $T = 80^{\circ}\text{C}$ e $P = 20 \text{ mmHg}$	76
Figura 13 –	Efeito da Temperatura de Alimentação nas Condições Mínimas de Operação da Coluna de Destilação.....	77
Figura 14 –	Efeito da Temperatura de Alimentação no Número Real de Estágios Teóricos de Separação	78
Figura 15 –	Efeito da Temperatura de Alimentação nas Energias Gastas no Condensador e no Refervedor da Coluna de Destilação	79
Figura 16 –	Efeito da Pressão de Destilação na Composição da Corrente de Metanol	80
Figura 17 –	Efeito da Pressão de Destilação na Temperatura da Corrente de Metanol.....	81
Figura 18 –	Efeito da Pressão de Destilação na Energia Gasta no Condensador e no Refervedor da Coluna de Destilação	82
Figura 19 –	Efeito da Razão de Refluxo da Coluna de Destilação na Composição da Corrente de Metanol	83
Figura 20 –	Efeito do Número de Estágios da Coluna de Destilação na Composição da Corrente de Metanol	83

Figura 21 – Efeito da Posição do Estágio de Alimentação na Composição da Corrente de Metanol	84
Figura 22 – Efeito da Razão de Refluxo na Quantidade de Energia Gasta no Condensador e no Refervedor	85
Figura 23 – Efeito da Pressão de Separação na Composição da Corrente de Glicerol.....	86
Figura 24 – Efeito da Pressão de Operação do Separador <i>flash</i> na Composição da Corrente de Glicerol	88
Figura 25 – Efeito da Pressão de Destilação na Vazão de Glicerol Obtida.....	89
Figura 26 – Efeito da Pressão e Temperatura do <i>flash</i> na Recuperação do Glicerol para o Sistema 1	90
Figura 27 – Efeito da Pressão e Temperatura do <i>flash</i> na Recuperação do Glicerol para o Sistema 2	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Métodos de Produção de Biodiesel e suas Características	28
Tabela 2 –	Descrição dos Principais Usos do Glicerol	32
Tabela 3 –	Ácidos Graxos em forma de Triglicerídeos mais presentes nos Óleos Vegetais	39
Tabela 4 –	Composição dos Óleos Vegetais mais comuns em termos de Ácidos Graxos na forma de Triglicerídeos	39
Tabela 5 –	Produção Mundial de Óleos Vegetais	40
Tabela 6 –	Constantes de Taxa, Energias de Ativação e Fatores de Frequência para as Reações de Esterificação	62
Tabela 7 –	Constantes de Taxa, Energias de Ativação e Fatores de Frequência para as Reações de Transesterificação	64
Tabela 8 –	Correntes do Processo de Esterificação em Vazões Mássicas	68
Tabela 9 –	Correntes do Processo de Esterificação em Vazões Molares	68
Tabela 10 –	Resultados para o Sistema de Esterificação	91
Tabela 11 –	Resultados para o Sistema de Esterificação	91
Tabela 12 –	Resultados para o Sistema de Purificação do Biodiesel	92
Tabela 13 –	Resultados para o Sistema de Recuperação de Metanol	92
Tabela 14 –	Resultados para o Sistema de Purificação de Glicerina	92

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor.</i> (Reator Continuamente Agitado)
DG	Diglicerídeo
EC	Energia do condensador
EM	Éster metílico
ER	Energia do refervedor
FFA	<i>Free Fatty Acids</i> (Ácidos Graxos Livres)
MG	Monoglicerídeo
mmHg	Milímetros de mercúrio
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i> (Reator de Fluxo Pistonado)
RR	Razão de Refluxo
TG	Triglicerídeo

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivo Geral	18
2.2. Objetivos Específicos.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Biodiesel.....	19
3.1.1. Origem.....	19
3.1.2. Caracterização Química.....	20
3.1.3. Matérias Primas	21
3.1.4. Rotas de Produção	22
3.1.4.1. Mistura com o diesel de petróleo.....	23
3.1.4.2. Microemulsão	24
3.1.4.3. Pirólise.....	24
3.1.4.4. Esterificação.....	25
3.1.4.5. Transesterificação	26
3.1.4.6. Resumo comparativo entre as rotas de produção	28
3.1.4.7. Novas tecnologias.....	29

3.1.5.	Glicerol – Um Subproduto do Biodiesel	31
3.1.6.	Parâmetros de Qualidade do Biodiesel.....	33
3.1.6.1.	<i>Aspecto</i>	34
3.1.6.2.	<i>Glicerina Livre e Total</i>	34
3.1.6.3.	<i>Resíduo de Carbono</i>	35
3.1.6.4.	<i>Teor de Ésteres</i>	35
3.1.6.5.	<i>Viscosidade Cinemática a 40°C</i>	35
3.1.6.6.	<i>Teor de Água</i>	36
3.2.	Óleos Vegetais.....	37
3.2.1.	Definição	37
3.2.2.	Caracterização Química.....	37
3.2.3.	Óleos Vegetais no Brasil e no Mundo.....	40
3.2.4.	Degradação Térmica.....	41
3.2.5.	Parâmetros de Qualidade dos Óleos e Gorduras	43
3.2.5.1.	<i>Índice de Acidez</i>	43
3.2.5.2	<i>Índice de Iodo</i>	44
3.2.5.3.	<i>Índice de Saponificação</i>	44
3.2.5.4.	<i>Índice de Refração</i>	44
3.2.5.5.	<i>Teor de Água</i>	45
3.3.	Produção de Biodiesel	46
3.3.1.	Pré-tratamento da Matéria Prima.....	46
3.3.2.	Transesterificação dos Triglicerídeos.....	48
3.3.3.	Separação dos Produtos e Recuperação de Metanol	49
3.3.3.1.	<i>Purificação do Biodiesel</i>	49
3.3.3.2.	<i>Recuperação do Metanol</i>	50

3.3.3.3. <i>Produção e Purificação de Glicerina</i>	51
3.3.4. Sistema de Utilidades	52
3.3.5. Armazenamento dos Produtos	53
3.3.5.1. <i>Armazenamento do Biodiesel</i>	53
3.3.5.2. <i>Armazenamento da Glicerina</i>	54
3.3.6. Produção de Biodiesel a Partir de Óleo de Fritura	55
3.4. Ferramentas Usadas no Desenvolvimento de Processos Industriais	56
3.4.1. Simuladores de Processo	56
3.4.2. Processo de Montagem do Processo no Ambiente do Simulador	57
3.4.3. Estimação de Propriedades de Compostos Puros	58
3.4.4. Métodos de Contribuição de Grupos	59
3.5. Desenvolvimento do Processo Através da Técnica de Simulação	60
4. METODOLOGIA.....	61
4.1. Esterificação.....	62
4.2. Transesterificação	63
4.3. Separação dos Produtos e Recuperação dos Reagentes.....	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1. Esterificação.....	67
5.2. Transesterificação	70
5.3. Separação de Produtos e Recuperação de Metanol	72
5.3.1. Purificação do Biodiesel.....	72
5.3.2. Recuperação de Metanol	76
5.3.3. Purificação de Glicerina	86
5.4. Resumo dos Resultados Obtidos	91
6. AVALIAÇÃO AMBIENTAL.....	93

6.1. Impactos Causados Pelos Materiais	93
6.1.1. Óleo de Fritura.....	93
6.1.2. Acidez e Umidade	94
6.1.3. Metanol.....	95
6.2. Impactos Causados Pelo Processo	96
6.2.1. Preparação e Armazenamento das Matérias Primas.....	96
6.2.2. Etapa de Esterificação	97
6.2.3. Etapa de Transesterificação	97
6.2.4. Separação dos Produtos e Recuperação de Metanol	98
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
ANEXOS	104

1. INTRODUÇÃO

A presente conjuntura do mercado internacional de energia aponta para a necessidade da busca de novas formas de energia que possam vir a complementar a utilização dos combustíveis derivados de petróleo, no intuito de diminuir a dependência mundial dos combustíveis fósseis, bem como reduzir o impacto ambiental causado pela utilização dos mesmos.

A origem dessa preocupação está principalmente relacionada com o impacto ambiental causado pelos gases de combustão emitidos através da queima dos combustíveis derivados do petróleo. Como esses gases são bastante poluentes, diversas pesquisas com o objetivo de encontrar novas formas de energia têm forte motivação ambiental.

Nesse contexto, o biodiesel se apresenta como uma substância promissora, pois apresenta características físico-químicas e energéticas próximas às do diesel comum e uma carga poluidora bem inferior a dos combustíveis derivados do petróleo.

Inicialmente, as pesquisas para a produção de biodiesel surgiram a partir da utilização de óleos e gorduras vegetais e animais, os quais eram submetidos a uma reação conhecida por transesterificação, na qual, os triacilglicerídeos presentes na matéria prima reagem com um álcool de cadeia curta, em geral, metanol e etanol, produzindo moléculas de éster e de glicerina.

No entanto, tais pesquisas evoluíram com o propósito de buscar matérias-primas mais baratas, e, desta forma, as pesquisas com óleos e gorduras residuais ganharam espaço. Atualmente, tais pesquisas já apresentam ótimos resultados com relação à qualidade do biodiesel obtido, bem como do impacto ambiental positivo que essas pesquisas trouxeram para a sociedade.

A utilização de resíduos animais e vegetais para a produção de biodiesel alcança um novo patamar de sustentabilidade, pois apresenta a possibilidade de geração de energia a partir de resíduos que são poluentes em potencial, pois, geralmente, não são dispostos de maneira adequada no ambiente. Outras pesquisas que envolvem a geração de biocombustíveis a partir de resíduos englobam a geração de biogás em aterros sanitários e a geração de biocombustíveis a partir da fração orgânica do esgoto doméstico.

Essas pesquisas apresentam estágios distintos de avanço tecnológico. A produção de biodiesel a partir de óleo de fritura, em particular, já apresenta resultados concretos, inclusive com a existência de processos de produção em larga escala em nível nacional.

A importância do presente trabalho é justificada pelo fato de que a utilização do óleo de fritura como matéria prima para a produção de biodiesel ainda é incipiente no nosso país. Isso ocorre apesar do conhecido potencial energético que o biodiesel apresenta, pois as principais tecnologias de produção de combustíveis ainda são direcionadas para a produção de petróleo e de seus derivados.

Acima desse fator, tem-se que o óleo de fritura é um dos resíduos domésticos e da indústria de alimentos mais produzidos, e mesmo assim ainda não se tem em vista a criação de uma política de conscientização social quanto ao uso desse resíduo como matéria-prima para a produção de biodiesel.

Atualmente, tem-se que o biodiesel já está efetivamente inserido na nossa matriz energética há quase uma década. No entanto, existe a necessidade de reforçar os investimentos nas pesquisas realizadas nessa área, pois, as pesquisas na área de exploração e produção de petróleo ainda são dominantes em relação aos combustíveis alternativos.

Dessa forma, é preciso apresentar novas formas de produção de energia a partir de novas matérias-primas para que as próximas gerações possam ter melhores alternativas no que diz respeito à utilização dos recursos naturais para a geração de energia. Portanto, este trabalho apresenta o processo de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura como uma alternativa de recuperação energética a partir de resíduos, aliada a uma forma ambientalmente correta de disposição de resíduos sólidos.

Inicia-se este trabalho com uma breve introdução sobre os óleos vegetais e o biodiesel no capítulo 3, a qual verterá sobre os aspectos históricos, científicos, políticos e ambientais do uso dessas substâncias como combustíveis. O capítulo 4 lida com a metodologia utilizada na elaboração do trabalho, tratando das características principais das etapas envolvidas na produção de biodiesel e de como a metodologia de simulação de processos químicos foi utilizada no desenvolvimento do presente trabalho. O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos nas simulações e como esses resultados são reflexo das operações utilizadas no processo e das condições operacionais do mesmo. Por fim, o capítulo 6 traz uma análise ambiental do processo e dos compostos químicos envolvidos e de como o processo e essas substâncias afetam o meio ambiente e a saúde humana.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Desenvolver um processo de produção de biodiesel a partir do óleo de fritura, apresentando-o como uma alternativa viável de recuperação energética aliada a um processo de destinação final de resíduos adequada.

2.2. Objetivos Específicos

- Descrever as principais rotas de obtenção de biodiesel e indicar as etapas alternativas de pré-tratamento e processamento que se façam necessárias.
- Escolher uma rota de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura e obter suas condições operacionais ótimas por meio do uso de simuladores de processo.
- Dimensionar os equipamentos de uma usina de produção de biodiesel para operar com óleo de fritura.
- Efetuar uma análise dos principais impactos que podem resultar da produção de biodiesel a partir de óleo de fritura e propor soluções para minimizá-las.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível renovável, biodegradável e é principalmente obtido através da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com a utilização de um álcool de cadeira curta (em geral, metanol ou etanol), na presença de um catalisador, que pode ser ácido, básico e até mesmo enzimático. (RODRIGUES, 2010).

De acordo com Parente (2003), o biodiesel é composto por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, podendo este ser metanol ou etanol.

A existência de tantas possibilidades de obtenção de biodiesel remonta a diversas pesquisas, as quais desencadearam as mais variadas rotas de produção. Hoje, sabe-se, por exemplo, que em geral, a utilização do metanol na presença de um catalisador básico resulta em ótimos resultados. Entretanto, a produção de biodiesel a partir de óleos com altos índices de acidez e umidade requer a utilização de um catalisador ácido associado a um processo de remoção de água, pois a catálise básica aplicada a esse tipo de matéria prima pode promover a formação de altos índices de sabão, podendo até mesmo inviabilizar a obtenção do biodiesel por tornar muito difícil sua separação dos subprodutos do processo. (RODRIGUES, 2010).

3.1.1. Origem

A origem do biodiesel remonta ao final do século XIX quando Rudolf Diesel criou uma máquina, a qual foi por ele patenteada e batizada com o seu nome. A máquina criada por Rudolf Diesel foi apresentada ao mundo na Feira Mundial de Paris em 1900, operando a partir da queima de óleo de amendoim. Essa máquina, construída pela Companhia Francesa Otto, representou grande avanço para a comunidade científica da época, pois já apresentava melhor desempenho energético que os motores a vapor utilizados.

Na verdade, existem discordâncias acerca desses fatos. De acordo com o livro publicado pelo próprio Rudolf Diesel, intitulado *Die Entstehung des Dieselmotors*, a máquina

apresentada na Feira Mundial de Paris em 1900 era semelhante à máquina de sua criação. No entanto, de acordo com sua biografia, escrita por W.R. Nitske e C.M. Wilson, intitulada *Rudolf Diesel, Pioneer of the Age of Power*, o motor Diesel apresentado em 1900 havia sido fabricado especificamente para operar com óleo de amendoim. (GERPEN *et. al.*, 2006).

Controvérsias a parte, as pesquisas realizadas por Diesel não cessaram e por volta de 1912, ele declarou publicamente que, no futuro, os óleos vegetais poderiam ser utilizados como combustíveis, assim como o óleo diesel proveniente do petróleo, e que o desenvolvimento dessa tecnologia ajudaria no desenvolvimento agrário dos países que dela se utilizassem. (RODRIGUES, 2010).

Ainda de acordo com a biografia de Diesel, a ideia de operar sua máquina com óleo de amendoim não foi de sua autoria. Em vez disso, ela teria partido do governo francês, que já em 1900, acreditava na ideia do uso de óleos vegetais como combustíveis. No entanto, alguns anos depois, Diesel realizou testes semelhantes com a sua máquina e, de acordo com a literatura, passou a ser defensor dessa ideia. (GERPEN *et. al.*, 2006).

3.1.2. Caracterização Química

O Biodiesel é geralmente definido como uma mistura de ésteres alquilaicos, obtidos a partir da reação de triglicerídeos (ou triacilglicerídeos) contendo ácidos graxos de cadeia longa com álcoois de cadeia curta, tais como metanol e etanol. A essa reação, dá-se o nome de transesterificação.

Esses ésteres alquilaicos (sendo metílicos ou etílicos na maioria dos casos) são utilizados como combustível em vez dos óleos vegetais virgens, pois possuem características físico-químicas e termodinâmicas mais próximas a do diesel oriundo do petróleo. Propriedades como a densidade e a viscosidade dos óleos são bruscamente alteradas pela reação de transesterificação, o que confere aos ésteres produzidos uma qualidade muito maior no que diz respeito à sua utilização como combustível em comparação aos óleos crus.

A utilização do biodiesel em motores de combustão traz diversos benefícios à máquina e ao ambiente. Rodrigues (2010) lista algumas vantagens técnicas da utilização do biodiesel como combustível:

- ✓ O biodiesel possui melhor capacidade lubrificante que o diesel oriundo do petróleo. Isso faz com que a utilização de biodiesel aumente a vida útil do motor e diminua a necessidade de manutenção do mesmo.
- ✓ O biodiesel é uma substância biodegradável, o que torna o seu manuseio mais seguro que o do diesel do petróleo.
- ✓ O biodiesel possui menor quantidade de compostos sulfurados e aromáticos que o diesel comum.
- ✓ O biodiesel é eficiente e representa uma forma de energia alternativa renovável, natural e baseada em sustentabilidade.

3.1.3. Matérias Primas

Atualmente, as principais matérias primas utilizadas na produção de biodiesel são os óleos vegetais, as gorduras animais e os óleos e gorduras residuais. (ROGRIGUES, 2010). Dentre os principais óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel, podem-se citar o óleo de soja, de girassol, amendoim, canola, etc. Já entre as gorduras animais, tem-se que o sebo bovino, o óleo de mocotó e a banha de porco são os principais representantes. Na categoria de óleos e gorduras residuais, podem-se citar os óleos de vísceras de peixes e o óleo de fritura como as principais fontes.

A escolha das matérias primas tem como principal motivação aspectos geográficos, climáticos e econômicos. Como consequência dessa influência, tem-se que nos Estados Unidos, a matéria prima mais utilizada na produção do biodiesel é o óleo de soja enquanto na união europeia é o óleo de canola e nos países tropicais é o óleo de palma. (GERPEN *et. al.*, 2006).

Tem-se que entre janeiro de 2007 e fevereiro de 2008, 70% da produção brasileira de biodiesel foi realizada a partir de óleo de soja. (ROGRIGUES, 2010). No entanto, a importância das matérias primas menos nobres tais como o óleo de fritura na produção de biodiesel tem aumentado por causa da sua abundância, do seu menor preço de mercado e da importância de seu processamento como uma alternativa ambientalmente correta de sua disposição como resíduo.

Esses óleos e gorduras residuais são resultantes de processamentos domésticos, industriais e comerciais. (PARENTE, 2003). Portanto, suas potenciais fontes de produção são variadas, por exemplo:

- ✓ Indústrias que processam frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, salgadinhos, etc.
- ✓ Lanchonetes e cozinhas industriais, comerciais e domésticas, onde os alimentos são preparados pelo processo de fritura.
- ✓ Os esgotos municipais, pois a nata sobrenadante dos esgotos é rica em matéria graxa, da qual é possível extrair óleos e gorduras.
- ✓ Águas residuais de processos de algumas indústrias alimentícias tais como as indústrias de pescados, de couro, etc.

Uma pesquisa superficial da oferta de óleos residuais de frituras, susceptíveis de ser coletados, revela que a oferta brasileira dessa matéria prima está na casa de 30 mil toneladas por ano. Além dos óleos de fritura, outra matéria prima residual com alto valor de oferta é o sebo bovino. O sebo bovino é ofertado em elevadas quantidades pelos curtumes e abatedouros de animais de médio e grande porte. (PARENTE, 2003).

3.1.4. Rotas de Produção

Nas últimas décadas, as pesquisas no campo dos biocombustíveis passaram a ter enorme destaque no mundo acadêmico e industrial, sendo assim, vários pesquisadores vêm desenvolvendo novas rotas de produção de biodiesel e buscando aplicar tais rotas a novas matérias-primas, com o principal objetivo de tornar a tecnologia de produção de biodiesel mais economicamente atrativa.

Ao longo dos anos, tem-se que as pesquisas no campo da produção de combustíveis a partir de óleos vegetais e gorduras animais estiveram focadas em quatro principais métodos de produção. Esses métodos têm como objetivo central a redução da alta viscosidade dessas matérias primas, para que seu uso em motores diesel seja facilitado, sem que ocorram problemas operacionais como a formação de depósitos de carbono. (GERPEN *et. al.*, 2006). Esses métodos se resumem em: mistura em diversas proporções com o diesel proveniente do petróleo, pirólise, microemulsão e transesterificação.

Entretanto, apesar de haver várias formas de processamento dos óleos e gorduras para a produção de biocombustíveis, a transesterificação é o método mais utilizado na produção de biocombustíveis. Além disso, somente a reação de transesterificação é capaz de fornecer os produtos que são efetivamente conhecidos como biodiesel, ou seja, os ésteres alquilaicos oriundos dos óleos e gorduras. (GERPEN *et. al.*, 2006).

A seguir, são apresentadas brevemente, essas e outras tecnologias, discutindo-se como sua utilização está ligada aos processos de produção de biocombustíveis.

3.1.4.1. Mistura com o diesel de petróleo

A primeira forma estudada para melhorar as características dos óleos vegetais e gorduras animais em relação à sua utilização como combustíveis foi a mistura em diversas proporções com o diesel oriundo do petróleo, uma vez que os dois são miscíveis em todas as proporções. No entanto, os resultados não foram muito positivos.

De fato, os estudos realizados a partir da mistura de óleos vegetais puros com diesel oriundo do petróleo mostraram que a utilização dessa mistura como combustível causava os mesmos problemas previamente observados quando da utilização do óleo vegetal puro. A maioria dos estudos concluiu que essas misturas de óleo vegetal com diesel de petróleo não são adequadas para a alimentação de motores de injeção direta a longo prazo, uma vez que, na maioria dos óleos vegetais, as porcentagens de triglicerídeos são muito altas, o que confere à mistura um alto valor de viscosidade, não adequada a esses tipos de motores. (GERPEN *et. al.*, 2006).

No entanto, estudos feitos com misturas de óleos vegetais e diesel de petróleo em proporções idênticas, apresentaram resultados controversos. De acordo com Gerpen *et. al.*, (2006), isso se deve principalmente ao nível de insaturação dos triglicerídeos presentes nas matérias primas, pois quanto maior a presença de triglicerídeos insaturados num óleo, maior é a sua predisposição à oxidação e polimerização do combustível não queimado quando este se deposita nas partes quentes do motor.

3.1.4.2. Microemulsão

Uma microemulsão é uma dispersão em equilíbrio de microestruturas fluidas opticamente isotrópicas com um diâmetro médio menor que um quarto do comprimento de onda da luz visível que espontaneamente se forma através da adição de anfifílicos a uma mistura de líquidos que, caso contrário, é praticamente imiscível. Ao contrário das emulsões comuns, as microemulsões são termodinamicamente estáveis e não precisam de agitação para se conservar na forma de uma solução translúcida e monofásica à temperatura e pressão constantes. (GERPEN *et. al.*, 2006).

De acordo com Rodrigues (2010), o processo de microemulsão tem sido aplicado à produção de biodiesel com o objetivo de reduzir a viscosidade dos óleos vegetais através da sua mistura com solventes de baixo peso molecular como o metanol e o etanol.

Nesse processo, a emulsão formada entre o óleo e os álcoois supracitados se deve à utilização de uma substância que diminui a tensão superficial entre os componentes, possibilitando sua solubilização, chamada substância anfifílica (ou surfactante), uma vez que a solubilidade do metanol e do etanol nos óleos e gorduras é bastante limitada. (GERPEN *et. al.*, 2006).

Apesar da boa qualidade das emulsões criadas a partir dessas substâncias, tem-se que sua utilização como combustível acarreta em problemas operacionais como combustão incompleta e deposição de carbono no motor. (RODRIGUES, 2010).

3.1.4.3. Pirólise

O craqueamento térmico ou pirólise é uma reação química catalisada por energia na forma de calor. Na produção de biodiesel, o craqueamento térmico pode ser aplicado a diversas formas de matérias primas tais como óleos vegetais, gorduras animais, etc. Quando utilizada, a pirólise transforma essas substâncias em hidrocarbonetos similares aos encontrados no petróleo. Entretanto, o processo baseado em pirólise precisa ser realizado a altas temperaturas e pressões o que acarreta num custo muito elevado com relação às instalações. (RODRIGUES, 2010).

3.1.4.4. Esterificação

Existem basicamente três formas de se obter ésteres a partir de ácidos carboxílicos. A primeira forma é através da reação de um ácido carboxílico com um álcool, catalisada por ácido. Essas reações são conhecidas como esterificações de Fischer. Neste caso, o catalisador é geralmente um ácido forte, pois do contrário, a reação ocorre muito lentamente. Por ser uma reação de equilíbrio, geralmente utiliza-se um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos, promovendo o aumento da produção de ésteres. (SOLOMONS, 2006).

A segunda forma de se produzir ésteres é a partir da reação de cloretos de acila com álcoois. Neste caso, os cloretos de acila são muito mais reativos que os ácidos carboxílicos comuns, portanto, a reação não demanda a utilização de um catalisador ácido. Além dessa forma, tem-se também a esterificação a partir da reação de um anidrido de ácido carboxílico e um álcool. Essa forma de esterificação também não demanda a utilização de um ácido como catalisador. (SOLOMONS, 2006).

Tem-se que essas formas de esterificação são formas melhores de se conduzir a produção de ésteres que a esterificação catalisada por ácido. Isso se deve ao fato de que os ácidos fortes utilizados nas esterificações de Fischer podem causar reações laterais dependendo dos outros grupos funcionais presentes no meio reacional. (SOLOMONS, 2006). Apesar disso, a forma de esterificação utilizada na produção de biodiesel é a esterificação catalisada por ácido, uma vez que a matéria-prima é basicamente composta por ácidos carboxílicos e não por cloretos de acila, nem por anidridos de ácidos.

A principal importância da esterificação na produção de biodiesel se deve ao fato de que os óleos residuais são ricos em ácidos graxos livres e, portanto, podem ser prontamente convertidos em biodiesel através da reação de esterificação. Além disso, a esterificação é requerida no processamento de óleos residuais, porque, quando a transesterificação via catálise básica é aplicada a esse tipo de matéria-prima, ocorre a formação em larga escala de sabão.

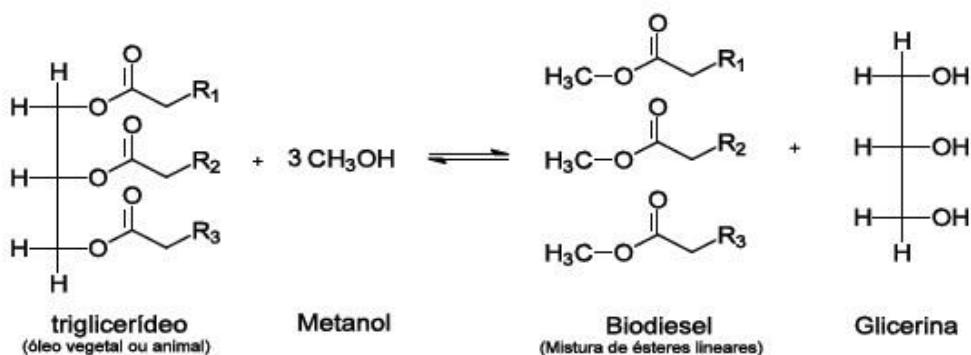
Esses óleos residuais são de vital importância para a indústria de biodiesel porque tem baixo valor agregado, sendo muitas vezes tidos como resíduos. Desta forma, tem-se que o processo de produção de biodiesel através da esterificação de óleos residuais possui um caráter ambiental extremamente positivo, pois promove a geração de um biocombustível a partir de resíduos domésticos e industriais, evitando que os mesmos sejam dispostos no meio

ambiente de maneira incorreta, além de ser economicamente bastante atrativo, pois, uma vez que a matéria prima é obtida por um valor bem inferior ao das matérias primas mais comuns, o biodiesel produzido por esterificação é mais competitivo economicamente em vista do seu preço de produção mais baixo.

3.1.4.5. Transesterificação

A transesterificação (ou alcoólise) é uma reação na qual uma molécula de triglicerídeo reage com três moléculas de um álcool de cadeia curta (em geral, metanol ou etanol) e produz três moléculas de ésteres alquila e uma molécula de glicerina. A transesterificação via catálise básica consiste no método mais comum utilizado na produção comercial de biodiesel, pois é a rota catalítica que oferece a maior conversão e a maior taxa de reação. (RODRIGUES, 2010). A reação supracitada pode ser visualizada na Figura 1.

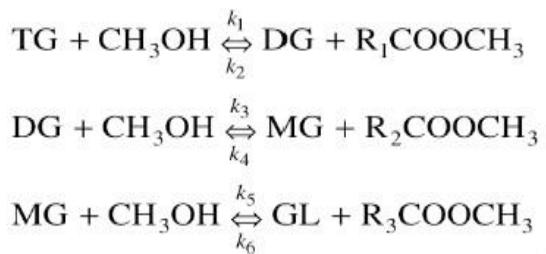
Figura 1 – Reação de Transesterificação com a Utilização de Metanol



Fonte: Rodrigues, 2010.

A reação de transesterificação segue um mecanismo de três etapas em equilíbrio. Inicialmente, a molécula de triglicerídeo reage com o álcool formando uma molécula de diglicerídeo e uma molécula de éster. Em seguida, a molécula de diglicerídeo reage com o álcool formando uma molécula de monoglycerídeo e uma segunda molécula de éster e, por fim, a molécula de monoglycerídeo reage com o álcool formando a terceira molécula de éster e uma molécula de glicerol. O mecanismo de reação de transesterificação descrito acima pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Mecanismo da Reação de Transesterificação de um Triglicerídeo.



Fonte: Rodrigues, 2010.

Em geral, os mecanismos de transesterificação de oleínas propostos não levam em conta uma reação adicional global. No entanto, em certos casos, considera-se que as moléculas de triglicerídeo reagem com três moléculas de álcool, formando três moléculas de éster e uma de glicerol. Um mecanismo incluindo essa reação global foi estudado por Noureddini e Zhu (1997). Apesar disso, para fins de pesquisa, não há grande diferença entre a utilização do mecanismo simples (sem reação global) e do mecanismo com reação global.

Algumas variáveis no processo de transesterificação são de grande importância. A escolha do catalisador adequado, por exemplo, é de suma importância, pois de acordo com a qualidade da matéria prima, seja óleo vegetal ou gordura animal, a presença de certas substâncias, como ácidos graxos livres e água, pode retardar a reação ou até mesmo inviabilizá-la devido à formação de subprodutos de difícil separação. Portanto, para matérias primas com baixos índices de ácidos graxos livres e água, a transesterificação básica é recomendada, pois determina uma conversão mais rápida dos triglicerídeos em ésteres. No entanto, para o caso dos óleos e gorduras residuais, a transesterificação ácida é mais adequada, pois evita que os ácidos graxos livres e água presentes na matéria prima promovam a formação de sabão. No entanto, a utilização de um catalisador ácido diminui enormemente a velocidade de reação e, portanto, é economicamente indesejável. (RODRIGUES, 2010).

Além do catalisador, o álcool utilizado na transesterificação interfere no processo produtivo de várias maneiras. Apesar de ser possível realizar a transesterificação com metanol, etanol, propanol, butanol e amil-álcool, o metanol e o etanol são os mais utilizados nos processos industriais.

A preponderância no uso de metanol e etanol não é aleatória. Em geral, o metanol é o álcool preferido para a transesterificação devido o seu baixo custo e suas vantagens físicas e químicas. De acordo com Ma e Hanna (1999), o metanol reage rapidamente com os triglicerídeos e dissolve facilmente o catalisador básico. No entanto, por causa do seu baixo ponto de bolha, existe um alto risco de explosão associado à utilização de metanol, uma vez

que seus vapores são incolores e inodoros. Além disso, tanto o metanol quanto o metóxido utilizado como catalisador são materiais perigosos, portanto, é preciso ressaltar que qualquer contato com esses materiais deve ser evitado durante a produção de biodiesel.

O etanol, no entanto, é uma substância renovável, oriunda da biomassa e produzida por todo o país devido a sua utilização na composição da gasolina comercializada. Além de ser uma substância produzida por todo o país, o que facilita sua comercialização, é uma substância de mais fácil manuseio que o metanol por ser consideravelmente menos tóxica. Sua utilização na produção de biodiesel fornece um biodiesel com maior número de cetano e maior lubricidade. (LÔBO *et. al.*, 2009).

No entanto, a utilização do etanol no processo de produção de biodiesel dificulta sua separação posterior, pois o etanol forma um azeótrópico com a água, o que dificulta sua recuperação por destilação.

3.1.4.6. Resumo comparativo entre as rotas de produção

Essas cinco rotas de produção de biocombustível oferecem diferentes maneiras de alterar as propriedades físico-químicas dos óleos e gorduras com o intuito de tornar possível o seu uso como combustível. A Tabela 1 apresenta as principais características dos biocombustíveis obtidos a partir de cada método de produção.

Tabela 1 – Métodos de Produção de Biodiesel e suas Características.

Método	Vantagem	Desvantagem	Problemas de uso em motores
Uso direto e mistura com diesel	Portabilidade da natureza líquida. Conteúdo calórico (~80% diesel). Disponibilidade imediata. Capacidade de renovação.	Viscosidade mais alta Menor volatilidade. Reatividade das cadeias de carbono.	Formação de coque. Depósitos de carbono. Colagem do anel de óleo. Espessamento e gelificação do óleo lubrificante.
Microemulsões	Melhores padrões de dispersão durante a combustão. Menores viscosidades	Menor número de cetano. Menor conteúdo energético.	Combustão incompleta. Depósitos de carbono pesados. Aumento da viscosidade do óleo lubrificante.

Continuação da Tabela 1.

Pirólise	Quimicamente similar à gasolina e ao diesel derivados do petróleo.	Elevado gasto energético e, portanto, elevado custo de produção.	-
Esterificação	Capacidade de aproveitamento de matérias primas mais baratas.	Inserção de uma etapa de neutralização do catalisador ácido em casos de catálise homogênea ou de um sistema reacional heterogêneo mais complexo.	-
Transesterificação	Capacidade de renovação, maior número de cetano, menor quantidade de emissões, maior eficiência de combustão.	Disposição de subprodutos (glicerol e água de lavagem).	-

Fonte: LEUNG *et. al.*, 2010. Modificada.

3.1.4.7. Novas tecnologias

Como consequência das dificuldades encontradas nas principais rotas de produção de biodiesel, novas rotas vêm sendo estudadas com dois principais objetivos. O primeiro deles, abordado por Dos Santos *et. al.* (2009), é reduzir o tempo de reação através do uso de rotas alternativas de produção de biodiesel. O segundo objetivo é encontrar uma rota de produção mais limpa e que necessite de etapas de purificação menos severas para a obtenção do biodiesel dentro das especificações técnicas requeridas.

Dos Santos *et. al.* (2009) estudaram a possibilidade de substituir a tradicional reação de transesterificação na presença de um catalisador básico, por um processo de saponificação alcoólica total da matéria-prima, seguido de uma etapa de hidrólise ácida e, por fim, de uma esterificação simples dos ácidos graxos livres obtidos na hidrólise.

Para casos de óleos e gorduras com altos índices de acidez, como é o caso do óleo de fritura em estudo, essa rota alternativa apresenta diversas vantagens. A primeira delas remete ao fato de que a reação de transesterificação aplicada diretamente à matéria-prima geraria duas fases de difícil separação, e que para evitar esse inconveniente seria necessário introduzir uma etapa de esterificação preliminar para transformar os ácidos graxos livres em biodiesel. Enquanto isso, a rota de produção via saponificação eliminaria a geração de duas fases de difícil separação, pois tal reação transforma os ácidos graxos, livres e combinados,

em sabão. Em seguida, a reação de hidrólise recuperaria os ácidos graxos, deixando-os na forma livre e a reação de esterificação transformaria os ácidos graxos livres em biodiesel.

Outra vantagem da rota via saponificação está no fato de que nesta rota têm-se duas reações diretas e rápidas (saponificação e hidrólise), e somente uma reação em equilíbrio (esterificação), a qual pode ser acelerada com a adição de um excesso de reagente ou com a adição de energia por ultrassom, enquanto a rota via transesterificação necessita de duas reações seguidas que ocorrem em equilíbrio, o que torna a etapa reacional muito mais longa. De acordo com Dos Santos *et. al.* (2009), a utilização de radiação ultrassônica reduz em 70% o tempo do processo de saponificação.

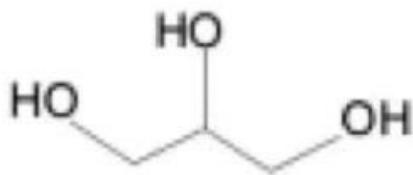
Outro processo, estudado por Lucena *et. al.* (2008), teve como objetivo aumentar a taxa da reação de esterificação de ácidos graxos com o uso de um aparato de remoção de umidade durante a etapa reacional. De acordo com esse trabalho, o sistema deve ser operado numa temperatura de 100°C para que a água produzida durante a reação possa ser evaporada. A partir daí, uma coluna de adsorção é posicionada na saída superior do reator, estando acoplada na outra extremidade a um condensador. Os vapores de água e metanol que deixam o reator passam pela coluna de adsorção, chegando até o condensador. Após sua condensação, eles descem pela coluna de adsorção onde a água é adsorvida. Dessa forma, metanol livre de umidade retorna ao reator para dar continuidade à reação.

Assim, uma menor quantidade de metanol pode ser utilizada no processo, pois o mesmo sofre reciclo na própria etapa reacional, não prosseguindo adiante no processo sem tomar parte na reação de esterificação. Além disso, o aumento da eficiência do uso de metanol acarreta numa diminuição da necessidade de recuperá-lo ao final do processo. Portanto, Lucena *et. al.* (2008) apresenta uma solução interessante para a diminuição da contaminação dos efluentes do processo com metanol, uma substância que representa um grande risco ambiental no processo de produção de biodiesel.

3.1.5. Glicerol – Um Subproduto do Biodiesel

No processo de produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras, o glicerol é o principal subproduto produzido. O glicerol ou propano-1,2,3-triol é um tri-álcool líquido à temperatura ambiente (25°C), higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. O nome tem origem na palavra grega *glykos*, que significa doce. O termo glicerina é utilizado para se referir ao produto na sua forma comercial, com pureza acima de 95%. (www.wikipedia.org.br²). A estrutura molecular do glicerol está apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura Molecular do Glicerol.



Fonte: Rodrigues, 2010.

O glicerol está presente em todos os óleos e gorduras de origem vegetal e animal ligado a ácidos graxos como o ácido esteárico, oleico, linoleico, palmítico, etc, formando os triglicerídeos. Além dos óleos vegetais e gorduras animais, o glicerol combinado está presente na membrana celular das células animais e vegetais, na forma de fosfolipídeos. (www.wikipedia.org.br²).

Até 1949, praticamente todo o glicerol produzido no mundo tinha origem na indústria de sabão. No entanto, o desenvolvimento de novos processos de produção de glicerol alterou esse quadro e atualmente, 70% do glicerol produzido no mundo tem origem nos glicerídeos e os outros 30% na produção de glicerol sintético, da produção de ácidos graxos e de biodiesel. (www.wikipedia.org.br²). Segundo Brito (2010), em 2006 o preço do glicerol girava em torno de US\$ 1.000,00 por tonelada. Portanto, para que o glicerol continue sendo absorvido pelos seus mercados consumidores, apesar do crescimento da sua produção que acompanha o crescimento da produção de biodiesel, é preciso que sua quantidade e pureza sejam adequadas.

O mercado consumidor de glicerol puro é bastante amplo, especialmente na indústria química e isso está refletido nas quantidades consumidas pelos seus principais mercados consumidores. Atualmente, as principais aplicações do glicerol são na síntese de resinas e ésteres (7%), na indústria farmacêutica (18%), na fabricação de cosméticos (40%),

na indústria de alimentos e bebidas (24%) e outros usos englobam os 11% finais. (www.biodesielbr.com²). A Tabela 2 apresenta a descrição dos principais usos do glicerol nos ramos industriais supracitados.

Tabela 2 – Descrição dos Principais Usos do Glicerol.

Aplicação	Descrição
Fármacos	Composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes, emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e antissépticos.
Cosméticos	Emoliente e umectante em pastas de dente, cremes para a pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens.
Tabaco	Empregado no processamento do tabaco para tornar as fibras do fumo mais resistentes e evitar quebras. É empregado nos filtros de cigarros e como veículo de aromas.
Têxteis	Amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras têxteis.
Alimentos e bebidas	Utilizado como umectante e conservante de bebidas e alimentos. Por ser um componente estrutural de lipídeos, tem sido utilizado na preparação de molhos para salada, coberturas de doces e sobremesas geladas.
Outras	Empregado como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, fabricação de tintas, resinas, dinamite, etc.

Fonte: Rodrigues, 2010.

As soluções diluídas de glicerol estão sujeitas à fermentação bacteriana, portanto, para evitar os efeitos desse tipo de degradação, recomenda-se que as soluções com menos de 50% de glicerol sejam mantidas a temperaturas acima de 65°C. Em altas concentrações, o risco de degradação bacteriana é muito pequeno, porém, devida a sua alta densidade, é

recomendado que o seu armazenamento seja feito numa temperatura entre 35 a 60°C para seu manuseio e bombeamento. (www.wikipedia.org.br²).

3.1.6. Parâmetros de Qualidade do Biodiesel

O biodiesel possui parâmetros de qualidade que devem ser atendidos para que o mesmo possa ser comercializado. Esses parâmetros possuem seus padrões máximos e/ou mínimos determinados pela ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, pela Resolução ANP Nº14 de 11 de maio de 2012.

Esses parâmetros de qualidade possuem padrões determinados com o intuito de garantir a qualidade do biodiesel no que diz respeito à qualidade das emissões da sua queima, do seu desempenho, a integridade do motor e à segurança de manuseio e transporte do mesmo. Além disso, é preciso monitorar possíveis contaminações e degradações do produto durante o processo de estocagem. (LÔBO *et. al.*, 2009).

Lôbo *et. al.* (2009) dividiram os parâmetros de qualidade do biodiesel em três categorias, sendo elas: parâmetros de avaliação do processo produtivo, os quais compreendem aspecto, contaminação total, glicerina livre e total, resíduo de carbono, teor de éster, ponto de fulgor, metanol e etanol, cinzas sulfatadas e sódio e potássio; parâmetros inerentes às estruturas moleculares, os quais são representados pela massa específica, viscosidade cinemática a 40°C, índice de iodo, destilação – 90% recuperados, número de cetanos, ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio e ponto de fluidez; e parâmetros de qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem, sendo eles a estabilidade à oxidação a 110°C, água e sedimentos, e índice de acidez.

A seguir, apresentam-se alguns parâmetros de qualidade do biodiesel com seus respectivos padrões. Todos os parâmetros de qualidade do biodiesel, bem como seus padrões e métodos analíticos podem ser encontrados no ANEXO A.

3.1.6.1. Aspecto

O aspecto do biodiesel é um parâmetro considerado apenas para uma análise preliminar. Nesse ponto, procura-se verificar a existência de impurezas que possam ser identificadas visualmente tais como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turbidez, a qual pode ser decorrente da presença de água na amostra de biodiesel. Além disso, o aspecto do biodiesel pode ter relação com as características moleculares do mesmo, bem como com alguma degradação posterior ao processo produtivo, ocasionada por falha no processo de estocagem. Uma vez que estes contaminantes não estão presentes, o biodiesel é dito ser límpido e isento de impurezas. (LÔBO *et. al.*, 2009).

3.1.6.2. Glicerina Livre e Total

A glicerina é um subproduto da reação de transesterificação responsável pela produção de biodiesel e sua determinação serve como guia de avaliação da eficiência do processo de purificação do biodiesel. De acordo com Lôbo *et. al.* (2009), altas concentrações de glicerina no biodiesel podem causar problemas de armazenamento, formação de depósitos, entupimento de bicos injetores do motor e emissão de aldeídos.

Apesar de possuir uma baixíssima solubilidade no biodiesel, a glicerina livre residual acaba sendo eventualmente encontrada no biodiesel de maneira dispersa, na forma de gotículas. Essas concentrações de glicerina podem aumentar quando da presença de sabões residuais, pois neste caso, pode haver a formação de emulsões. Desta forma, o processo de lavagem deve ser projetado de maneira bastante cuidadosa para realizar a separação adequada dos resíduos de glicerina do biodiesel. (LÔBO *et. al.*, 2009).

Com relação à glicerina combinada, a qual engloba os mono-, di-, e triglicerídeos não reagidos, provenientes da reação incompleta dessas substâncias, tem-se que é um parâmetro importante na avaliação da qualidade de conversão dos triglicerídeos em ésteres alquílicos. Dependendo de sua concentração no biodiesel, esses resquícios de glicerídeos não reagidos podem aumentar a viscosidade do combustível e, por consequência, reduzir a eficiência da combustão, causar o entupimento de filtros de combustíveis e formar depósitos em diversas partes do motor. (LÔBO *et. al.*, 2009).

A soma da concentração de glicerina livre com a glicerina combinada é definida como glicerina total. As normas brasileira e europeia definem o seu limite máximo em 0,25% enquanto a norma nos EUA define esse limite em 0,24%. (LÔBO *et. al.*, 2009).

3.1.6.3. Resíduo de Carbono

O parâmetro resíduo de carbono representa a tendência que o biodiesel possui em formar depósitos nas câmaras de combustão. As principais substâncias que contribuem para o aumento deste índice no biodiesel são os sabões e triglicerídeos residuais, a água livre, os ácidos graxos livres, os resíduos de catalisadores, as substâncias que não sofrem saponificação oriundas da matéria prima. De acordo com o método ASTM D4530, adotado pelas normas brasileira e americana, o limite máximo para este parâmetro é de 0,050%. (LÔBO *et. al.*, 2009).

3.1.6.4. Teor de Ésteres

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro essencial na sua caracterização, pois representa a quantidade efetiva de substâncias adequadas à combustão presentes no biodiesel. De acordo com as normas EN 14214 e RANP 07/08, seu valor mínimo previsto é de 96,5%, a ser determinado pelo método cromatográfico EN ISO 14103. (LÔBO *et. al.*, 2009).

3.1.6.5. Viscosidade Cinemática a 40°C

A viscosidade do biodiesel é um parâmetro de qualidade importante na análise do biodiesel, pois tem influência no processo de queima na câmera de combustão do motor. Altas viscosidades dificultam a atomização do combustível na câmara de combustão, causando

heterogeneidade no processo de combustão e a deposição de resíduos nas partes internas do motor. (LÔBO *et. al.*, 2009).

A viscosidade do biodiesel aumenta quando da existência de sabões residuais, assim como de mono-, di- e triglicerídeos e produtos da sua degradação oxidativa, portanto, a presença desses contaminantes pode ser indiretamente monitorada por meio da determinação da viscosidade cinemática a 40°C. A faixa de valores permitidos pela Resolução ANP 14/2012 varia de 3,0 a 6,0.

3.1.6.6. Teor de Água

O teor de água é um parâmetro de grande importância na análise de qualidade do biodiesel, pois a presença da água pode causar a hidrólise do biodiesel, produzindo ácidos graxos livres, além de estar associada à proliferação de microrganismos e à corrosão de tanques de estocagem com deposição de sedimentos. O biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade (aproximadamente 20% a mais que o diesel), portanto, é preciso monitorar o teor de água presente na sua composição durante o seu armazenamento, para evitar deterioração de seus componentes. De acordo com o método ASTM D6304, recomendado pela norma brasileira de análise de biodiesel, a concentração máxima aceitável de água no biodiesel é de 500 mg/kg. (LÔBO *et. al.*, 2009).

3.2. Óleos Vegetais

3.2.1. Definição

Os óleos vegetais são substâncias extraídas, na maioria dos casos, das sementes de plantas e são compostos majoritariamente por triglicerídeos e ácidos graxos.

Dentre os principais usos dos óleos vegetais, tem-se a sua utilização na fritura de alimentos e na produção de pinturas, lubrificantes, cosméticos, produtos farmacêuticos, combustíveis, etc.

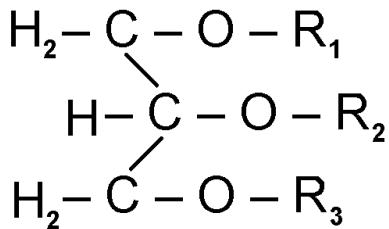
O seu método de produção mais moderno se baseia na extração química, o qual possibilita uma produção rápida, barata e eficiente a partir da utilização de extratos de solventes. O solvente mais comumente utilizado nesse processo é o hexano, um composto derivado do petróleo. Outra rota de produção de óleos vegetais é baseada na extração física das matérias primas. Essa forma de extração não se utiliza de solventes, mas sim de procedimentos mecânicos. Esse procedimento mecânico é muito utilizado na Europa para a produção de óleos de cozinha, pois os consumidores europeus assim os preferem.

3.2.2. Caracterização Química

Os óleos vegetais e as gorduras animais são substâncias insolúveis em água, e majoritariamente compostos por substâncias conhecidas como triglicerídeos. Os triglicerídeos, também conhecidos como triacilgliceróis ou triacilglicerídeos, são compostos formados da ligação entre três ácidos graxos de cadeia longa e uma molécula de glicerol pela reação de esterificação.

Quando os triglicerídeos se apresentam no estado sólido à temperatura ambiente, são chamados de gorduras e geralmente compostos por ácidos graxos saturados e quando se apresentam no estado líquido são chamados de óleos e geralmente compostos por ácidos graxos insaturados. Os triglicerídeos podem ser simples, quando os três grupos acila ligados à molécula de glicerol são iguais ou misturado, quando os grupos acila são diferentes. (RODRIGUES, 2010). A Figura 4 mostra a estrutura de um triglicerídeo.

Figura 4 – Estrutura de um Triglicerídeo; os radicais R_1 , R_2 e R_3 representam os ácidos graxos que originaram o Triglicerídeo.



Fonte: Rodrigues, 2010.

Além dos triglicerídeos, os óleos e gorduras também são compostos por ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis. Como será visto adiante, esses ácidos graxos livres são responsáveis por diversos entraves no processo de produção de biodiesel. Nesse contexto, eles determinam um importante parâmetro na caracterização dos óleos e gorduras, o índice de acidez. Este parâmetro é de suma importância na análise de matéria-prima para produção de biodiesel, pois, dependendo do seu valor, pode até mesmo inviabilizar uma determinada rota de produção.

Nos óleos, tem-se que os ácidos graxos com cadeias contendo 12, 14, 16 e 18 átomos de carbonos são predominantes. Apesar da estreita faixa no que tange à quantidade de átomos de carbono, esses ácidos graxos se conformam de diversas maneiras quanto à presença de duplas ligações e funções externas, portanto, os triglicerídeos que compõem os óleos e gorduras podem assumir inúmeras formas quanto à sua composição em termos de ácidos graxos.

Segundo Rodrigues (2010), os óleos vegetais apresentam vantagens e desvantagens no que diz respeito à sua utilização como combustível. Dentre as vantagens, tem-se que os óleos possuem um elevado poder calorífico, capacidade de renovação e ausência de compostos sulfurosos. Já as desvantagens começam com o fato de que a combustão dos óleos vegetais puros em motores pode acarretar problemas de combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da capacidade de lubrificação, obstrução dos filtros, etc. Esses problemas são atribuídos a algumas propriedades físico-químicas dos óleos tais como as altas viscosidade e densidade, presença de ácidos graxos livres e baixa volatilidade. Além disso, a queima dos óleos acarreta na formação da acroleína, uma substância tóxica e carcinogênica formada a partir da decomposição térmica do glicerol. (RODRIGUES, 2010).

As Tabelas 3 e 4 apresentam os principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais e a composição de alguns óleos vegetais em termos dos triglicerídeos simples compostos por esses ácidos graxos.

Tabela 3 – Ácidos Graxos em forma de Triglicerídeos mais presentes nos Óleos Vegetais.

Nome	Fórmula	Número de Átomos de Carbono	Representação Usual	Número de Ligações Duplas
Láurico	C ₁₁ H ₂₂ COOH	12	C 12:0	0
Mirístico	C ₁₃ H ₂₇ COOH	14	C 14:0	0
Palmítico	C ₁₅ H ₃₁ COOH	16	C 16:0	0
Esteárico	C ₁₇ H ₃₅ COOH	18	C 18:0	0
Araquídico	C ₁₉ H ₃₉ COOH	20	C 20:0	0
Oleico	C ₁₇ H ₃₃ COOH	18	C 18:1	1 (C9)
Linoleico	C ₁₇ H ₃₁ COOH	18	C 18:2	2 (C9, C12)
Linolênico	C ₁₇ H ₂₉ COOH	18	C 18:3	3 (C9, C12, C15)
Ricinoleico	C ₁₁ H ₃₃ OCOOH	18	C 18:1 (OH)	1 (C9), OH (C12)
Eicosanoico	C ₁₉ H ₃₇ COOH	20	C 20:1	1 (C11)
Araquidônico	C ₁₉ H ₃₁ COOH	20	C 20:4	4 (C5, C8, C11, C14)
Erúcico	C ₂₁ H ₄₁ COOH	22	C 22:1	1 (C13)

Fonte: Parente, 2003; Rodrigues, 2010. Adaptado.

Tabela 4 – Composição dos Óleos Vegetais mais comuns em termos de Ácidos Graxos na forma de Triglicerídeos.

Óleo Vegetal	Composição em ácidos graxos na forma de triglicerídeos (% em massa)						
	C 16:0	C 18:0	C 20:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 18:1 (OH)
Milho	11,67	1,85	0,24	25,16	60,60	0,48	-
Algodão	28,33	0,89	-	13,27	57,51	-	-
Colza	3,49	0,85	-	65,13	22,30	8,23	-
Soja	11,75	3,15	-	23,26	55,53	6,31	-
Girassol	6,08	3,26	-	16,93	73,73	-	-
Mamona	0,7	0,9	-	2,8	4,4	0,2	91,0

Fonte: Ma e Hanna, 1999; Rodrigues, 2010. Adaptado.

3.2.3. Óleos Vegetais no Brasil e no Mundo

Os óleos vegetais são usados na produção de biodiesel por todo mundo. Nos Estados Unidos, no Brasil e na Argentina, o óleo predominantemente usado é o óleo de soja; na Europa, utilizam-se principalmente os óleos de girassol e colza; no sudeste da Ásia, o óleo mais comumente usado é o óleo de palma e nas Filipinas é o óleo de coco. (GONZALEZ *et. al.*, 2008). A Tabela 5 apresenta a produção mundial de óleos vegetais.

Tabela 5 – Produção Mundial de Óleos Vegetais

Óleos Vegetais	1960	1970	1980	1990	2000	2007	% Share
Palma	1,284	1,742	4,543	11,014	21,874	38,163	30,6
Soja	3,300	6,477	13,382	16,097	25,541	37,481	30,0
Colza	1,099	1,833	3,478	8,160	14,466	18,521	14,8
Girassol	1,788	3,491	5,024	7,889	9,700	10,997	8,8
Algodão	2,325	2,503	2,992	3,782	3,884	5,119	4,1
Palmiste	4,210	3,800	5,470	1,450	2,691	4,397	3,5
Coco	1,949	2,020	2,717	3,387	3,281	3,033	2,5
Oliva	1,339	1,442	1,701	1,855	2,540	2,993	2,4
Total	16,072	22,932	37,248	57,511	88,517	124,860	100,0

Fonte: GONZALEZ *et. al.*, 2008. Adaptado das fontes APCC, FAO e Oil World.

Na Tabela 5, destacam-se os óleos de palma e soja que possuem uma produção em torno de 30%, seguidos da produção de colza (15%) e girassol (8,8%). De acordo com a publicação alemã *Oil World*, em 2006/07 a produção global de óleo de soja foi de 236,53 milhões de toneladas. (GONZALEZ *et. al.*, 2008).

Com relação ao Brasil, tem-se que o nosso país tem potencial para se tornar líder na produção mundial de biocombustíveis, graças a uma conjugação de fatores climáticos e naturais. Além das condições climáticas favoráveis à produção das principais oleaginosas, o Brasil apresenta um vasto território cultivável que pode ser explorado, caso a produção de oleaginosas se torne economicamente atrativa. No entanto, é preciso levar em conta outros fatores, como a produtividade, zoneamento econômico e ambiental, além do estudo da tecnologia para cada oleaginosa aplicada. (GONZALEZ *et. al.*, 2008).

Devido a sua capacidade produtiva, o Brasil tem pouco a pouco assumido um papel importante no panorama mundial na produção de óleos, em especial o óleo de soja. Apesar de a soja possuir uma baixa produtividade por hectare (em torno de 500 ton/hectare) a sua cultura possui a maior área plantada devido à tecnologia instalada. A soja é responsável por 98% da produção brasileira de óleos vegetais. (GONZALEZ *et. al.*, 2008).

3.2.4. Degradação Térmica

Os óleos e gorduras usados no dia-a-dia do cidadão comum sofrem algumas alterações térmicas e físico-químicas quando submetidos ao processo de fritura. Quando tal processo é realizado, pode-se observar um processo simultâneo de transferência de calor e de massa. Nesse ponto, o óleo transfere calor para o alimento, promovendo seu cozimento e o alimento libera sua umidade, a qual é absorvida pelo óleo. Portanto, os fatores que afetam a troca de calor e massa no processo de fritura, também afetam as propriedades térmicas e físico-químicas dos óleos e gorduras e dos alimentos. (REDA E CARNEIRO, 2007).

O procedimento de fritura é realizado a altas temperaturas (180 – 200°C) e geralmente em recipientes abertos à atmosfera, o que provoca alterações físico-químicas nos óleos, tais como termo oxidação, rancificação, etc. Algumas dessas alterações se tornam visíveis, sendo o escurecimento e a formação de espuma e fumaça as mais óbvias. Essas mudanças afetam as características sensoriais do óleo em uso e, portanto, influenciam fortemente a aceitabilidade dos produtos fritos dessa maneira. Além disso, as características dos óleos usados repetidamente produzem efeitos tóxicos ao corpo humano tais como irritação gastrintestinal, inibição de enzimas, destruição de vitaminas e carcinogênese, quando alimentos rancificados são ingeridos de forma contínua e prolongada. (REDA E CARNEIRO, 2007).

Alimentos contendo óleos e gorduras sofrem deterioração natural quando expostos à atmosfera, por um processo conhecido como auto-oxidação. No entanto, quando os mesmos são aquecidos a altas temperaturas, como as temperaturas observadas nos processos de fritura, o processo de oxidação é acelerado pela ocorrência das reações de oxipolimerização e decomposição termo oxidativa. (REDA E CARNEIRO, 2007). Segundo Reda e Carneiro (2007), as modificações e alterações dos óleos e gorduras podem ser classificadas como:

- ✓ Auto Oxidação: oxidação que ocorre a temperaturas abaixo de 100°C.
- ✓ Polimerização Térmica: oxidação que ocorre a temperaturas que variam entre 200 e 300°C, na ausência de oxigênio.
- ✓ Oxidação Térmica: oxidação que ocorre na presença de oxigênio a altas temperaturas (oxipolimerização).
- ✓ Modificações Físicas: modificações que ocorrem nas propriedades físicas dos óleos e gorduras.
- ✓ Modificações Nutricionais: modificações nos aspectos fisiológicos e nutricionais dos óleos e gorduras.
- ✓ Modificações Químicas: essas modificações podem ser de três tipos.
 - Hidrólise de triacilgliceróis – resulta na liberação de ácidos graxos, glicerina, mono e diglicerídeos.
 - Oxidação – ocorre nos ácidos graxos com ligações duplas.
 - Polimerização – extensa condensação de monômeros de ácidos graxos poli insaturados a altas temperaturas por períodos prolongados.

A estabilidade térmica dos óleos está fortemente ligada à sua composição química. Óleos ricos em ácidos graxos saturados são mais estáveis do que óleos com altas concentrações de ácidos graxos insaturados. Como esses óleos são grandemente utilizados na culinária e nos processos industriais de produção de alimentos, os pesquisadores e técnicos especializados na área têm sido pressionados para criar novos métodos de análise das condições de processamento e estocagem dos óleos e gorduras, o que faz com que o conhecimento sobre a estabilidade térmica dos óleos vegetais seja essencial para que haja um controle de qualidade rigoroso nos processos supracitados. (REDA E CARNEIRO, 2007).

A estabilidade térmica dos óleos vegetais está diretamente ligada à presença de duplas ligações nos ácidos graxos que os compõem. Isso ocorre, pois as insaturações presentes nas cadeias carbônicas são alvo de ataque importante de diversos agentes oxidantes como os radicais livres, enzimas e alguns metais que atuam como catalisadores dos processos oxidativo e da foto-oxidação. Os radicais livres são formados a partir da quebra de peróxidos e superóxidos durante o processo de oxidação dos óleos vegetais e dão origem a alguns compostos de oxidação secundários como aldeídos e cetonas, os quais são responsáveis pela geração de odor desagradável nos óleos de fritura. (REDA E CARNEIRO, 2007).

A reação de oxidação pode ser definida como a adição de oxigênio ou a remoção de hidrogênio ou elétrons, portanto, pode ser acelerada pela ação do calor, da luz (foto-oxidação), de íons, traços de metais (Cu e Fe), metaloproteínas e pela enzima lipoxigenase.

Dentre esses mecanismos oxidantes, a foto-oxidação é o mais importante, pois é independente da formação de radicais livres e da pressão de oxigênio e depende da ação da clorofila e da mioglobina. Com relação às alterações causadas nos óleos, o principal efeito da foto-oxidação é a transformação da configuração das insaturações de *cis* para *trans*.

Concluindo, tem-se que os óleos e gorduras poli-insaturados são bastante benéficos para o corpo humano. No entanto, quando esses óleos passam pelos processos de degradação térmica (foto-oxidação e termo oxidação), suas ligações duplas são prontamente atacadas, causando a decomposição desses óleos em produtos secundários prejudiciais ao organismo humano. Portanto, é preciso ter muito cuidado com a reutilização de óleos vegetais para a realização do processo de fritura, pois o reúso repetitivo desses óleos pode causar diversos problemas à saúde de quem consome os alimentos preparados dessa forma.

3.2.5. Parâmetros de Qualidade dos Óleos e Gorduras

Quando utilizados como matéria prima na produção de biodiesel, os óleos e gorduras são avaliados em relação a diversos parâmetros para que a melhor tecnologia de produção seja empregada. Nesta seção, serão discutidos os parâmetros que caracterizam os óleos e gorduras e qual a importância da sua avaliação no que tange à produção de biodiesel.

3.2.5.1. Índice de Acidez

O índice de acidez reflete a concentração de ácidos graxos livres na amostra de óleo ou gordura em análise. Esse parâmetro é definido como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama da amostra dos óleos e gorduras. (TANAMATI, 2008). É um parâmetro de extrema importância na escolha da rota produtiva uma vez que para matérias primas com altos índices de acidez, a transesterificação básica mais usada acarreta na formação em larga escala de sabão. Para casos em que a matéria prima em estudo apresente índice de acidez acima de 2 mg KOH/g, o processo de produção de biodiesel necessita de uma etapa de pré-tratamento da matéria prima, sendo a esterificação ácida a mais usada. (RODRIGUES, 2010).

3.2.5.2 Índice de Iodo

O índice de iodo se relaciona com a medida de insaturação dos triglicerídeos presentes nos óleos e gorduras. Esse parâmetro se baseia no fato de que sob certas condições, o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos e dos triglicerídeos insaturados. Sendo assim, o índice de iodo é expresso em número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra. (MENDONÇA *et. al.*, 2008).

3.2.5.3. Índice de Saponificação

O índice de saponificação determina a quantidade de hidróxido necessária para saponificar em sua totalidade a amostra de óleo ou gordura. Esse parâmetro indica o potencial que o óleo ou gordura possui de produzir sabão e é expresso em miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama da amostra. Sua unidade é mg KOH/g. (RODRIGUES, 2010).

3.2.5.4. Índice de Refração

O índice de refração é baseado no fenômeno óptico da refração. De acordo com esse fenômeno, quando um feixe de luz muda de um meio de propagação para outro, a sua direção é também alterada. Em relação aos óleos e gorduras, o índice de refração está relacionado com o grau de saturação dos seus ácidos graxos e triglicerídeos, mas também está relacionado com outros fatores, tais como o teor de ácidos graxos livres, a oxidação dos óleos e gorduras, bem como sua degradação térmica. Os óleos e gorduras têm a tendência de desviar os raios de luz com maior ou menor intensidade de acordo com sua origem e características físico-químicas. Desta forma, o índice de refração é um parâmetro simples de determinação da pureza das substâncias em análise. (RODRIGUES, 2010).

3.2.5.5. Teor de Água

O teor de água de uma amostra é definido como a quantidade de água em miligramas presente em um quilograma da amostra. Esse parâmetro é um importante indicativo do potencial de deterioração da amostra de óleo ou gordura através da formação de ácidos graxos livres pela reação de hidrólise dos triglicerídeos presentes nessas substâncias ou através do crescimento bacteriológico possibilitado pela água. (RODRIGUES, 2010).

3.3. Produção de Biodiesel

Atualmente, o processo de produção de biodiesel mais comum é baseado na reação de transesterificação catalítica básica dos óleos e gorduras. Nesse processo, o óleo reage com um álcool de cadeia curta, em geral o metanol ou o etanol, e a reação é catalisada por uma solução alcoólica de hidróxido de sódio ou de potássio.

Apesar de ser o processo mais comum de produção de biodiesel, a transesterificação via catálise básica é fortemente influenciada por diversas características da matéria prima tais como o índice de acidez, representado pelos ácidos graxos livres, e a umidade.

Como dito anteriormente, tem-se que as matérias primas com altos índices de ácidos graxos livres, como o óleo de fritura, tendem a reagir com o catalisador básico usado nessa rota de produção, formando sabão. Desta forma, um valor de 2,5% em massa de ácidos graxos livres é geralmente usado como o valor limite para o processamento de óleos e gorduras pela rota catalítica básica. Sendo assim, as matérias primas que excedam esse limite devem passar por um pré-tratamento para remoção de acidez.

3.3.1. Pré-tratamento da Matéria Prima

As matérias primas usadas na produção de biodiesel, sejam óleos vegetais, gorduras animais ou óleos e gorduras residuais são basicamente compostas por triglicerídeos, ácidos graxos livres, água e outros contaminantes. Dentre esses contaminantes, estão, por exemplo, os fosfolipídeos. Os fosfolipídeos são substâncias que durante a produção de biodiesel podem acarretar na formação de lecitina, um conhecido emulsificante comercial. Além disso, o pré-tratamento deve prever a remoção de odores causados por ácidos graxos livres, aldeídos, cetonas e hidrocarbonetos insaturados. (LEUNG *et. al.*, 2010).

Com relação aos altos índices de ácidos graxos livres, vários tratamentos foram estudados para a redução da concentração dessas substâncias nas matérias primas usadas na produção de biodiesel. Os principais processos estudados incluem a destilação com uso de vapor, a extração com álcool e a esterificação catalítica ácida. Apesar disso, os dois primeiros processos apresentam diversas dificuldades operacionais. A destilação com uso de vapor

necessita de uma alta temperatura de operação e ainda assim apresenta uma baixa eficiência do processo. No caso da extração alcoólica, a solubilidade dos ácidos graxos livres nos álcoois é bastante limitada, portanto, a quantidade de álcool utilizada no processo é muito grande, o que torna o processo complicado e oneroso. (LEUNG *et. al.*, 2010).

No entanto, a esterificação ácida representa uma boa solução para reduzir a concentração dos ácidos graxos livres nos óleos, pois além de reduzir o índice de acidez nesses materiais, atua na transformação dos próprios ácidos graxos livres em biodiesel. A esterificação dos FFA (sigla para ácidos graxos livres) é geralmente realizada com metanol e na presença de um catalisador homogêneo ácido (geralmente ácido sulfúrico). Entretanto, esse processo também pode ser realizado na presença de um catalisador sólido, impregnado com uma substância ácida. (LEUNG *et. al.*, 2010).

Em relação à catálise homogênea, a utilização de um catalisador heterogêneo possui diversas vantagens como a eliminação dos problemas de separação, corrosão, toxicidade, além de problemas ambientais que possam existir por causa da disposição incorreta dos efluentes do processo no ambiente. Porém, pelo fato da catálise heterogênea possuir diversas etapas extras nos seus mecanismos de reação (etapas de adsorção e dessorção podem ser limitantes num procedimento reacional), a velocidade de reação com o uso de catalisadores sólidos é menor do que com o uso de catalisadores ácidos homogêneos. (LEUNG *et. al.*, 2010).

No entanto, nos casos em que a porcentagem de FFA nos óleos é muito alta, o processo de esterificação pode não remover eficientemente a acidez da matéria prima devido à alta formação de água durante a reação de esterificação. Nesses casos, o processo de pré-tratamento deve incluir uma etapa para remoção de água enquanto o óleo é esterificado. Lucena *et. al.* (2008) estudaram um processo de esterificação de ácido oleico através de um sistema que consiste de um reator acoplado a uma coluna de adsorção. Esse sistema é operado a uma temperatura de aproximadamente 100°C para que a água produzida durante a reação seja evaporada juntamente com o metanol presente. Esses vapores ascendem por uma coluna de adsorção e ao chegar ao topo da coluna são condensados. Neste ponto, o metanol, isento de umidade, retorna ao reator enquanto a água é adsorvida pela coluna. Os rendimentos obtidos de biodiesel chegaram a 99,7% enquanto os rendimentos obtidos para sistemas simples de reatores batelada agitados só alcançam um patamar de 88,2%.

3.3.2. Transesterificação dos Triglicerídeos

A etapa de transesterificação é responsável pela conversão dos triglicerídeos presentes nos óleos em ésteres e glicerol. Em geral, a transesterificação é realizada a baixas temperaturas (~60°C), com a utilização de metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido ou básico, os quais podem ser utilizados na forma de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. (LEUNG *et. al.*, 2010).

O catalisador usado nesta etapa do processo é geralmente composto por uma base forte como o hidróxido de sódio ou de potássio (NaOH ou KOH) dissolvido em metanol. Entretanto, os hidróxidos são sólidos e, portanto, não podem ser diretamente utilizados como catalisadores, pois não se dissolvem prontamente em metanol. Sendo assim, para a formação da solução catalítica, é preciso agitar lentamente uma porção de metanol e adicionar pouco a pouco a base ao sistema. Quando a base estiver totalmente dissolvida no metanol, tem-se que a solução formada por metóxido estará pronta para ser usada como solução catalítica. (LEUNG *et. al.*, 2010).

Além disso, tem-se que uma vez que o catalisador é adicionado ao óleo, uma reação de neutralização ocorre instantaneamente. Isso ocorre devido à presença de resquícios de ácidos graxos livres no óleo mesmo após o pré-tratamento. Por essa razão, é preciso adicionar uma maior quantidade de catalisador para garantir a conversão desejada do óleo em biodiesel. (LEUNG *et. al.*, 2010).

No processo mais comum de produção de biodiesel, óleo, álcool e catalisador são alimentados ao reator (ou conjunto de reatores) e agitados por uma hora a uma temperatura de 60°C. Esse processo é geralmente realizado em reatores batelada em pequenas usinas, mas no caso de usinas de produção em larga escala (>4 milhões de litros/ano), o processo é realizado em reatores contínuos, sendo eles CSTRs ou PFRs. (RODRIGUES, 2010).

Por razões de eficiência de conversão, nesse processo, o sistema reacional é dividido em duas seções. Na primeira seção, são alimentados o óleo, o catalisador e 80% do álcool utilizado no processo. Em seguida, o produto da primeira seção de reatores é submetido a uma separação, na qual a glicerina é removida e a fase éster é enviada à segunda seção de reatores. Nessa segunda seção, os 20% finais de álcool são adicionados aos reatores juntamente com o catalisador e a reação chega à sua fase final. Esse sistema de reação dividido em duas seções proporciona uma maior conversão que os sistemas reacionais de seção única. (RODRIGUES, 2010).

3.3.3. Separação dos Produtos e Recuperação de Metanol

As operações que constituem a seção de separação dos produtos e recuperação do metanol são essenciais na produção de biodiesel, uma vez que a corrente de matéria que sai da seção de transesterificação possui diversos componentes não reagidos (especialmente o metanol), além dos subprodutos do processo, sendo a glicerina o principal deles, os quais são componentes indesejáveis da corrente final de biodiesel.

Essa fase do processo se inicia com uma separação por decantação simples ou por centrifugação da corrente que deixa o sistema reacional. Essa separação é geralmente bem rápida, pois as duas fases formadas (a fase éster e a fase glicerinosa) são ricas em componentes com densidades bastante diferentes. Sabe-se que o excesso de metanol utilizado na reação aumenta a solubilidade da glicerina na fase éster, o que por consequência pode dificultar a separação. No entanto, o excesso de glicerina presente na fase éster pode ser posteriormente removido na fase de lavagem do biodiesel. Além disso, é importante que o excesso de álcool seja mantido durante essa etapa da fase de separação, pois a sua remoção pode causar a inversão da reação de transesterificação, o que levaria à produção inversa dos glicerídeos. (RODRIGUES, 2010).

Em seguida, tem-se que as correntes que saem do separador seguem caminhos diferentes. A fase éster obtida será purificada para a obtenção dos ésteres que compõem o biodiesel e a fase de glicerina será processada para que seja realizada a recuperação do metanol e para a obtenção da glicerina bruta. Sendo assim, a discussão das etapas de separação posteriores à decantação inicial será dividida em três partes, a saber: Purificação do Biodiesel, Recuperação do Metanol e Produção e Purificação de Glicerina.

3.3.3.1. Purificação do Biodiesel

Após a decantação, a fase leve composta pelos ésteres é direcionada a uma etapa posterior de purificação, na qual o objetivo é remover o sabão formado, neutralizar as substâncias básicas presentes na mistura e remover a glicerina e o metanol do biodiesel para sua futura recuperação.

Essa purificação pode ser realizada de diversas formas. Uma delas consiste numa adição inicial de ácido para que os resquícios de catalisador sejam neutralizados. Além da neutralização dos resquícios de catalisador, o ácido é responsável pela hidrólise do sabão formado na etapa de transesterificação e pela consequente produção de ácidos graxos livres e sais. Após a neutralização dos resíduos de catalisador e quebra dos sabões, a purificação continua com a remoção de metanol através de um evaporador ou de um *flash* operado a vácuo. Em seguida, a corrente passa por uma lavagem que se baseia na adição de água para a remoção dos sais produzidos pela hidrólise ácida, além dos resíduos de catalisador, sabão, metanol e glicerol. Por fim, a corrente passa por uma desumidificação para a remoção do excesso de água da fase éster. (RODRIGUES, 2010).

No entanto, a remoção do metanol nessa etapa do processo pode acarretar numa diminuição do rendimento da reação, como dito anteriormente, portanto, uma forma alternativa de purificação da fase éster foi desenvolvida. Neste processo, a purificação é iniciada com a lavagem para a remoção de sabão, de resíduos de catalisador, de metanol e de glicerina. Em seguida, a corrente passa por uma fase de neutralização na qual o sabão e os resíduos de catalisador são removidos. No entanto, essa fase de neutralização só ocorre quando a fase de lavagem não é totalmente eficiente na remoção dos contaminantes. Por fim, a água e o metanol são removidos através de um evaporador ou um *flash* operado a vácuo. Apesar de esses dois processos parecerem bastante similares, tem-se que a remoção final do metanol é de um ponto de vista de rendimento mais interessante que a remoção no meio do processo, pois evita que os ésteres sofram hidrólise básica ou até mesmo sejam transformados novamente em glicerídeos. Neste ponto, o biodiesel deve ser encaminhado ao seu ponto de armazenamento.

3.3.3.2. Recuperação do Metanol

Além da corrente de glicerina bruta, tem-se que a corrente que deixa a etapa de lavagem pode conter uma quantidade significativa de metanol, portanto, é preciso que as duas sejam enviadas à etapa de recuperação de metanol. Nessa etapa do processo, a corrente passa por uma coluna de destilação, na qual o metanol é recuperado na corrente de topo e a corrente de fundo é direcionada à produção de glicerina.

Como o metanol é um material importante no processo de produção de biodiesel, a corrente de metanol recuperado é, em geral, refluxada ao início do processo, dando nova entrada no processo produtivo. Esse reaproveitamento de metanol diminui os gastos com a sua compra, bem como apresenta uma forma ambientalmente aceitável de disposição do mesmo, uma vez que desta forma o metanol chega aos efluentes do processo em concentrações mínimas.

Como o objetivo principal em recuperar o metanol não reagido é enviá-lo de volta ao processo produtivo nas etapas reacionais, ele precisa possuir uma pureza elevada para ser considerado como purificado. Como as etapas reacionais operam com metanol de alta pureza, o qual possui pelo menos 99% em massa de metanol, a corrente de metanol recuperada também deve ter pelo menos 99% em massa de metanol.

3.3.3.3. Produção e Purificação de Glicerina

Em condições de operação normais, a corrente rica em glicerol é mais pesada que a corrente de ésteres e, portanto deixa o decantador como a corrente de líquido pesado. Essa corrente possui, em geral, aproximadamente 50% de glicerol e 50% de metanol e resíduos de reação (glicerídeos, catalisador, água, sabão). No entanto, em casos onde o excesso de metanol é muito grande, é possível que na etapa de separação primária da fase éster, ocorra uma inversão de fases, e a fase rica em glicerol deixa o separador bifásico como a corrente de líquido leve.

Por possuir um baixo teor de glicerol, esta corrente conhecida como glicerina bruta possui um baixo valor comercial, o que torna inviável sua comercialização. Além disso, a presença de contaminantes como o metanol inviabiliza sua disposição como resíduo, o que a torna uma corrente delicada no que diz respeito à sua destinação. No entanto, a corrente de glicerina bruta pode passar por um tratamento químico que possibilita sua concentração e aumenta seu valor comercial.

Esse tratamento se inicia com a adição de um ácido para a neutralização dos resíduos de catalisador e hidrólise do sabão presentes na corrente de glicerina bruta. A hidrólise dos sabões presentes resulta na produção de ácidos graxos livres e sais. Neste ponto é preciso salientar que os ácidos graxos são imiscíveis no glicerol, o que possibilita sua separação por decantação ou centrifugação. Após a remoção dos ácidos graxos livres, a

corrente de glicerina passa por um sistema de destilação para sua concentração. Esse sistema é composto por separadores flash e por uma coluna de destilação operada a vácuo. Quando corretamente dimensionado, esse sistema de destilação concentra a corrente de glicerina a um valor superior a 99% em massa. Após a sua purificação, a glicerina produzida deve ser bombeada até o seu sistema de armazenamento.

3.3.4. Sistema de Utilidades

Os processos industriais necessitam de substâncias conhecidas como utilidades industriais. Essas substâncias participam ativamente dos processos produtivos, mas não como matérias primas, e sim como facilitadores do processo. Exemplos de utilidades industriais incluem a água, geralmente utilizada como água de resfriamento, o nitrogênio, o vapor d'água, o óleo térmico utilizado para aquecimento de correntes, etc.

No processo de produção de biodiesel, as utilidades mais importantes são a água de resfriamento e o óleo térmico. A água de resfriamento é utilizada para arrefecimento de correntes através de trocadores de calor e de equipamentos por meio de sistemas de encamisamento. Exemplos de sua utilização são a condensação de vapores produzidos nos reatores e o arrefecimento do reator de produção de catalisador. De forma contrária, o óleo térmico é utilizado para fornecer calor para correntes e equipamentos a partir dos mesmos mecanismos de troca térmica. Exemplos do seu uso incluem o aquecimento das correntes de processo através de trocadores de calor e fornecimento de calor para a coluna de recuperação de metanol através do refervedor.

Portanto, o processo de produção de biodiesel precisa de um sistema de produzir essas utilidades de maneira contínua. Para a produção da água de resfriamento, é preciso que o sistema de utilidades possua uma torre de refrigeração para que a água de resfriamento utilizada possa ter sua temperatura reduzida à temperatura de operação. Em relação ao óleo térmico, é necessária a utilização de uma caldeira ou um forno operado com resistência elétrica que forneça calor ao óleo para que o mesmo alcance sua temperatura de operação.

3.3.5. Armazenamento dos Produtos

Tanto o biodiesel quanto o glicerol precisam de um sistema de armazenamento adequado e bem monitorado para evitar sua degradação com o passar do tempo. Neste tópico apresentam-se os principais problemas enfrentados no armazenamento dessas substâncias e medidas apropriadas para evitar que as mesmas sofram desgaste com o passar do tempo.

3.3.5.1. Armazenamento do Biodiesel

Diversos fatores chave devem ser considerados quando se trata do transporte e armazenamento de biodiesel. Dentre eles, destacam-se a temperatura de exposição, a estabilidade oxidativa, a solvência do combustível e a compatibilidade de materiais. (GERPEN *et. al.*, 2004).

A temperatura de exposição se refere à temperatura na qual o biodiesel é transportado ou estocado; a estabilidade oxidativa se refere à capacidade do biodiesel ser estocado por longos períodos de tempo sem sofrer degradação; a solvência do combustível está ligada às propriedades de solvente do combustível e a compatibilidade de materiais tem relação com a interação entre o biodiesel e os materiais de construção dos tanques de armazenamento, das vedações e das juntas. (GERPEN *et. al.*, 2004).

No armazenamento do biodiesel, a temperatura de exposição deve ser monitorada com cuidado para evitar a formação de cristais. Esses cristais são formados pela solidificação do combustível e são completamente indesejáveis, pois podem causar o entupimento de linhas e filtros de combustível. Para evitar a formação de cristais, o biodiesel deve ser armazenado pelo menos 9°C acima do seu ponto de fluidez. Para a maioria dos casos, temperaturas entre 7 e 10°C são adequadas ao armazenamento de biodiesel. Sendo assim, mesmo em locais onde a temperatura ambiente é muito baixa, o armazenamento subterrâneo fornece a temperatura mínima necessária para evitar a formação de cristais. (GERPEN *et. al.*, 2004).

Misturas de biodiesel com diesel de petróleo podem, geralmente, ser armazenados em temperaturas mais baixas que o biodiesel puro. No entanto, é preciso que a temperatura de armazenamento das misturas também seja mantida pelo menos 9°C acima do ponto de fluidez da mistura. De qualquer forma, os cristais de biodiesel formados podem ser eliminados pela

adição de calor, bem como podem ser removidos do combustível por filtração. (GERPEN *et. al.*, 2004).

A estabilidade oxidativa do biodiesel também é um parâmetro que precisa de bastante controle durante o período de armazenamento do biodiesel, principalmente se o combustível permanecer armazenado por longos períodos de tempo. Uma baixa estabilidade oxidativa pode aumentar a concentração de ácidos graxos livres no combustível, bem como aumentar a viscosidade e causar a formação de goma e depósitos. Dessa forma, a estabilidade do biodiesel pode ser monitorada através do seu índice de ácidos graxos livres e do seu valor de viscosidade. De qualquer forma, não é recomendado armazenar o biodiesel ou misturas de biodiesel por um período maior que seis meses. (GERPEN *et. al.*, 2004).

Atualmente, a estabilidade do biodiesel pode ser melhorada com o uso de agentes antioxidantes, como o TBHQ, Tenox 21 e tocoferol. Além disso, a contaminação do combustível estocado por água deve ser minimizada, pois pode causar crescimento microbiano no combustível. Caso a contaminação por água ocorra, o problema pode ser atenuado com o uso de biocidas. (GERPEN *et. al.*, 2004).

Com relação aos materiais para a construção dos tanques de armazenamento, diversos fatores devem ser considerados. Os principais materiais usados para esse fim são alumínio, aço, teflon, polietileno e polipropileno fluorados. Além disso, se o tanque usado para o armazenamento de biodiesel tiver sido usado para armazenar diesel de petróleo, é preciso realizar uma limpeza profunda do tanque, antes da sua utilização no armazenamento de biodiesel. (GERPEN *et. al.*, 2004).

3.3.5.2. Armazenamento da Glicerina

O glicerol puro apresenta baixa corrosividade, portanto, os tanques usados para seu transporte podem ser de aço comum não revestido, desde que estejam bem limpos e livres de ferrugem. Alguns produtores de glicerol oferecem o produto em tambores não retornáveis de 250 a 259 kg. Esses tambores geralmente apresentam um revestimento de resina fenólica. (GERPEN *et. al.*, 2006).

No entanto, para o armazenamento de glicerol, devem-se usar preferencialmente tanques de aço inoxidável (304 ou 316), de aço de níquel revestido ou de alumínio. Além disso, alguns revestimentos de resina, como o *Lithcote*, também têm sido utilizados. O

glicerol não causa corrosão em tanques de aço inoxidável à temperatura ambiente, no entanto, a absorção gradual de umidade pode mudar esse quadro. Portanto, os tanques de glicerol devem ser selados adequadamente. (GERPEN *et. al.*, 2006).

O glicerol também apresenta necessidade da manutenção de uma determinada temperatura de armazenamento. Nesse caso, essa necessidade é justificada pelas mudanças nas propriedades físicas da substância se a sua temperatura de armazenamento for muito baixa. A temperatura ótima de bombeamento de glicerol está compreendida na faixa de 38 a 45°C. Além disso, as tubulações devem ser de aço inoxidável, alumínio ou ferro galvanizado e as bombas e válvulas devem ser de bronze, de ferro fundido com acabamento de bronze ou de aço inoxidável. Uma bomba de 3,15 litros por segundo descarrega uma carga equivalente a um carro tanque de glicerol quente em aproximadamente quatro horas. (GERPEN *et. al.*, 2006).

3.3.6. Produção de Biodiesel a Partir de Óleo de Fritura

A produção de biodiesel a partir de óleo de fritura requer um processo mais complexo que a produção de biodiesel a partir de óleo refinado, pois o óleo de fritura apresenta níveis elevados de umidade e ácidos graxos livres, o que pode prejudicar a produtividade do processo, caso essas substâncias não sejam adequadamente removidas da matéria prima.

Como discutido anteriormente, existem diversas formas de promover a remoção dos ácidos graxos livres presentes no óleo de fritura, no entanto, a forma que fornece os melhores resultados é a esterificação ácida. A esterificação ácida transforma os ácidos graxos livres em ésteres alquilaicos, os mesmos que compõem o biodiesel, portanto, essa forma de processamento não só elimina os efeitos negativos causados pelos ácidos graxos livres, como promove um aumento da produtividade de biodiesel.

Com relação à remoção de umidade, tem-se que o trabalho de Lucena *et. al.*, (2008) forneceu resultados muito promissores quando o sistema de esterificação é operado numa temperatura próxima de 100°C e utiliza um sistema de refluxo de metanol e adsorção de umidade acoplado ao sistema reacional.

No que diz respeito às outras etapas do processo, a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura é semelhante à produção de biodiesel a partir de óleo vegetal refinado. A

etapa de transesterificação fornece melhores resultados quando realizada com metanol e na presença de um catalisador básico.

A etapa de lavagem também fornece os melhores resultados quando operada com uma vazão mássica de 30% a vazão de matéria prima (no caso, óleo de fritura). Em resumo, o processo de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura é idêntico ao processo de produção de biodiesel comum, com exceção da etapa de pré-tratamento baseada numa esterificação ácida para a remoção dos ácidos graxos livres presentes na matéria prima aliada a um sistema de remoção de umidade.

3.4. Ferramentas Usadas no Desenvolvimento de Processos Industriais

O desenvolvimento de processos industriais requer a utilização de diversas ferramentas, incluindo planejamentos experimentais, revisões de literatura, simulações computacionais, etc.

Atualmente, devido ao grande desenvolvimento dos softwares voltados ao mercado da engenharia de processos, a ferramenta de simulação computacional ganhou bastante espaço na área de desenvolvimento de novos processos, em especial, por possibilitar análises mais rápidas e precisas de processos industriais em desenvolvimento.

A seguir, apresentam-se os procedimentos e ferramentas comumente utilizadas no desenvolvimento de processos por meio da metodologia de simulação computacional.

3.4.1. Simuladores de Processo

Simuladores de processos são softwares contendo rotinas computacionais as quais estão relacionadas a operações industriais e a pacotes de informações físico-químicas, sendo utilizados para modelar, simular e controlar processos industriais.

Esses softwares oferecem uma interface de trabalho bastante intuitiva e, em geral, abrangem uma faixa bastante diversificada de compostos químicos, operações industriais e ferramentas lógicas, as quais podem ser utilizadas para a montagem de processos químicos no seu ambiente virtual.

Entretanto, para realizar a montagem correta de um processo no ambiente de um simulador, é preciso que o profissional responsável por essa atividade tenha experiência na utilização do programa e bastante conhecimento teórico a respeito do processo a ser desenvolvido, pois inúmeras variáveis de entrada são requeridas quando da utilização desses softwares e o menor erro cometido na inserção desses valores pode acarretar em graves erros de projeto, os quais podem comprometer totalmente a viabilidade e a segurança do mesmo.

No entanto, mesmo os simuladores de processo químicos mais modernos ainda contêm uma grande lacuna no que diz respeito à quantidade de compostos químicos disponíveis em seus bancos de dados. Sendo assim, técnicas de estimação de propriedades químicas e termodinâmicas precisam ser empregadas para que os compostos que não constam desses bancos de dados possam ser inseridos. Das técnicas mais comumente utilizadas para esse fim, os métodos de contribuição de grupos têm apresentado ótimos resultados de precisão e aplicabilidade.

Apesar desses esforços, os métodos de contribuição de grupos ainda têm muito a evoluir, pois os mesmos ainda não tem aplicabilidade a compostos inorgânicos e por isso não podem ser utilizados para predizer propriedades dessas substâncias, o que cria uma barreira no desenvolvimento de processos que precisam de compostos dessa categoria que não estão previamente inseridos nos bancos de dados dos simuladores.

Além dos compostos utilizados nos simuladores para o desenvolvimento de processos, tem-se que o pacote computacional escolhido para realizar as simulações tem grande importância na confiabilidade dos resultados obtidos. A função dos pacotes termodinâmicos é avaliar as relações de equilíbrio entre os componentes e por consequência como os mesmos funcionam quando misturados. As rotinas computacionais dos pacotes termodinâmicos avaliam dados de equilíbrio líquido-vapor, dados de entalpia, etc.

3.4.2. Processo de Montagem do Processo no Ambiente do Simulador

Para iniciar a montagem do processo no ambiente do simulador é preciso definir as correntes de entrada através de sua vazão, sua temperatura, pressão e sua composição, seja ela mássica, molar ou volumétrica.

Após determinar todas as correntes de entrada do processo, é preciso inserir as operações pertinentes ao processo e montar o *layout* do mesmo. Cada operação possui um

conjunto particular de dados de entrada a serem inseridos, porém, todas tem algo em comum. Todas as operações possuem correntes materiais de entrada e saída, portanto, a inserção de qualquer operação se inicia com a definição de suas correntes de entrada e saída.

Após a definição das correntes ligadas a uma operação, é preciso definir suas informações de design, bem como informações de equilíbrio, cinéticas, etc. A partir daí, as operações devem ser inseridas na sequência que se deseja que elas ocorram e a montagem é finalizada com a inserção das correntes materiais de saída do processo.

3.4.3. Estimação de Propriedades de Compostos Puros

As pesquisas na área de engenharia de processos necessitam de dados precisos de compostos químicos, os quais nem sempre estão disponíveis na literatura. A maneira mais confiável de se obter esses dados é com a realização de experimentos, pois os experimentos podem ser controlados de tal maneira que os resultados possuam erros mínimos.

No entanto, o ritmo das pesquisas nem sempre é adequado para que se realize uma etapa de coleta de dados experimentais e existem casos em que esses dados são extremamente difíceis de ser obtidos, pois os compostos apresentam dificuldades operacionais nos seus processos de separação.

Desta forma, na elaboração desse trabalho, utilizam-se as técnicas de contribuição de grupos para a estimação de propriedades físicas e químicas dos compostos envolvidos no processo de produção de biodiesel e para posterior inserção dos compostos não pertencentes ao banco de dados do simulador no ambiente computacional.

Esse procedimento foi realizado com a utilização de planilhas contendo os métodos de contribuição de grupos e os procedimentos de cálculo para cada propriedade em cada método. O Anexo B apresenta a descrição do procedimento realizado para a inserção dessas informações no simulador.

A seguir, apresenta-se um breve resumo do que são os métodos de contribuição de grupos, introduzindo suas bases teóricas, a forma como são desenvolvidos, dando exemplos do seu uso e apresentando exemplos de como esses métodos podem ser mais bem utilizados.

3.4.4. Métodos de Contribuição de Grupos

Os métodos de contribuição de grupos, juntamente com os métodos de química computacional, a teoria dos estados correspondentes, a simulação molecular, dentre outros, compõem os métodos de estimativa de propriedades químicas e termodinâmicas. A técnica de contribuição de grupos está baseada no fato de que as propriedades dos compostos têm uma boa correlação com a sua estrutura molecular.

Esses métodos assumem que as principais propriedades moleculares podem ser calculadas por um procedimento aditivo das contribuições de suas partes individuais. De acordo com essa abordagem, as propriedades do etanol ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$), por exemplo, podem ser obtidas a partir da soma das contribuições dos grupos CH_3 , CH_2 e OH .

Nesses métodos, a contribuição de cada grupo é definida a partir da regressão de dados experimentais de vários compostos químicos que o contém. Como regra geral para a definição dos grupos, tem-se que os mesmos devem ser escolhidos para que diferentes classes de compostos químicos possam ser descritas sem ambiguidade, ou seja, deve-se dar preferência a grupos mais específicos.

Para exemplificar esse ponto, observe-se que na descrição de ésteres, pode-se utilizar um grupo da forma $-\text{COOCH}_3$. Como a utilização desse grupo pode ser ambígua para o caso de ésteres metílicos, a utilização do grupo $-\text{COO}-$ é preferível.

Além dessa regra, tem-se que os grupos devem ser escolhidos para ter tamanhos adequados, evitando-se a utilização de grupos muito grandes ou demasiadamente pequenos. Voltando ao exemplo supracitado, tem-se que o grupo $-\text{COO}-$ é preferível em relação a uma combinação dos seus componentes menores $-(\text{C}=\text{O})-$ e $-\text{O}-$, os quais foram, provavelmente, obtidos pela regressão de dados apenas de cetonas e éteres, respectivamente.

Por fim, tem-se que os métodos de contribuição de grupos podem apresentar excelente precisão se a regressão for feita a partir de um grande número de dados experimentais. Entretanto, se a razão entre o número de grupos e o número de dados usados na regressão for grande, podem-se obter erros significativos na predição de propriedades de novos compostos, ou seja, a capacidade de extração dos dados pode ser comprometida em caso de uma alta especificação dos grupos, mesmo que o ajuste dos dados regredidos seja bom.

3.5. Desenvolvimento do Processo Através da Técnica de Simulação

No desenvolvimento de processos químicos através da técnica de simulação, é comum que o engenheiro responsável siga duas linhas principais. Na primeira, o processo é montado no ambiente do simulador e o engenheiro desenvolve um conjunto de objetivos a serem alcançados e a partir desse conjunto de premissas, desenvolve um projeto, seja ele com minimização de gastos ou com maximização da produtividade.

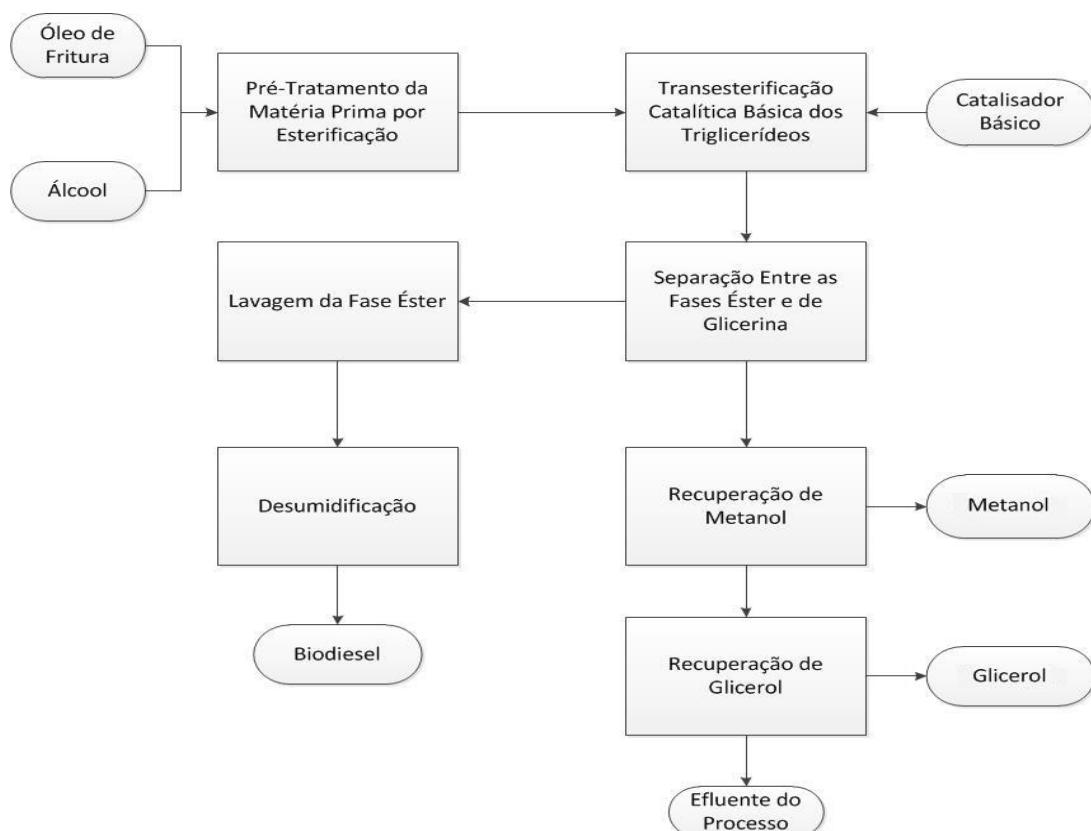
Na segunda, o engenheiro se depara com um conjunto de variáveis conhecidas e através da combinação dessas variáveis, procura a melhor forma de combinar esses valores para uma determinada finalidade. Apesar de parecer mais simples desenvolver um processo a partir da segunda forma, é preciso muito conhecimento sobre o comportamento do sistema a ser simulado, caso contrário, o engenheiro pode até mesmo não obter o resultado desejado, mesmo partindo de um projeto já dimensionado.

De qualquer forma, a técnica de simulação tem como premissa a utilização de modelos matemáticos em conjunto para a obtenção de um resultado final. A partir daí, os modelos são resolvidos em conjunto, obedecendo à sequência dos cálculos, e os resultados obtidos apontam as tendências do sistema em relação às suas variáveis. Essas tendências são utilizadas para predizer o comportamento do sistema em outras situações e por fim o processo é definido com base nessas tendências e em resultados adicionais obtidos por simulações pontuais. As simulações pontuais geralmente buscam um ponto ótimo de operação, apontado pelas tendências supramencionadas.

4. METODOLOGIA

A metodologia do presente trabalho foi baseada na utilização de simuladores de processos químicos para a concepção de um processo de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura. O processo de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura desenvolvido neste trabalho foi dividido em três etapas: pré-tratamento baseado na esterificação de ácidos graxos livres, transesterificação dos glicerídeos presentes na matéria prima e separação dos produtos e recuperação de reagentes. A Figura 5 apresenta um diagrama de blocos do processo desenvolvido neste trabalho.

Figura 5 – Diagrama de Blocos do Processo de Produção de Biodiesel Desenvolvido neste Trabalho.



Fonte: Autor (2013).

O trabalho foi desenvolvido por meio de simulações computacionais para a obtenção das melhores condições operacionais para o processo e a partir disso, para que fosse possível dimensionar as operações necessárias ao processo em questão.

A seguir, as três etapas do processo de produção de biodiesel em questão serão apresentadas e a forma como as mesmas foram simuladas será discutida, bem como as alterações que se fazem necessárias para a construção dos equipamentos do processo.

4.1. Esterificação

A etapa de pré-tratamento por esterificação foi simulada a partir de um reator CSTR, alimentado com uma corrente de óleo de fritura e uma segunda corrente de metanol. Para realizar a simulação da reação química em questão, o modelo computacional do reator CSTR foi alimentado com dados cinéticos referentes à reação de esterificação para que seja possível calcular a sua conversão em termos de temperatura e tempo de reação.

Os dados cinéticos utilizados para a simulação da reação de esterificação foram obtidos a partir de pesquisa bibliográfica. Mengyu *et. al.* (2009) estudou a reação de esterificação de ácido oleico com metanol e, a partir das condições ótimas de operação por ele encontradas, foram obtidos os parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius necessários à simulação da reação de esterificação. De acordo com Mengyu *et. al.* (2009), a reação de esterificação de ácido oleico com metanol apresenta um rendimento máximo quando ocorre numa temperatura de aproximadamente 95°C, com uma razão metanol/ácidos graxos livres de 18:1 e com uma massa de catalisador de 3,5% em relação à massa de óleo de fritura.

A Tabela 6 apresenta as constantes de taxa de reação, as energias de ativação e os fatores de frequência para a esterificação de ácido oleico com metanol utilizados na simulação da reação de esterificação.

Tabela 6 – Constantes de Taxa, Energias de Ativação e Fatores de Frequência para as Reações de Esterificação.

Reação	Constante de Taxa	Energia de Ativação (kJ/mol)	Fatores de Frequência (L/mol.h)
FFA → EM	183,0	18,59	7847×10^4
EM ← FFA	32,49	4,239	128,8

Fonte: Mengyu *et. al.* (2009). Modificado.

Após o reator responsável pela esterificação dos ácidos graxos livres, a simulação foi realizada com um tanque responsável pelo armazenamento do produto de esterificação. Esse tanque não possui influência nos resultados da simulação, porém, sua inserção no processo real de produção de biodiesel é essencial para garantir a continuidade das outras etapas do processo, uma vez que a etapa de esterificação é realizada em batelada.

As simulações da etapa de esterificação tiveram como objetivo uma análise de como a temperatura de reação afeta a conversão dos ácidos graxos livres em ésteres metílicos. Portanto, a condição ótima de operação foi definida como a condição na qual a conversão dos ácidos graxos livres apresentou o maior valor.

4.2. Transesterificação

A etapa de transesterificação dos glicerídeos foi simulada com o uso de três reatores CSTR em série, sendo alimentados pelo produto de esterificação e paralelamente alimentados por correntes de metanol.

Assim como a etapa de esterificação, a reação de transesterificação também foi simulada a partir de dados cinéticos obtidos na literatura. A cinética utilizada na simulação da reação de transesterificação foi obtida no trabalho publicado por Noureddini e Zhu (1997). De acordo com Noureddini e Zhu (1997), a reação de transesterificação dos triglicerídeos acontece com base em três reações de equilíbrio seguidas.

De acordo com o modelo proposto por Noureddini e Zhu (1997), as reações em sequência transformam os triglicerídeos em diglicerídeos, os diglicerídeos em monoglicerídeos e, por fim, os monoglicerídeos em moléculas de glicerol. Cada uma dessas reações em sequência libera uma molécula de éster para cada molécula de glicerídeo presente, portanto, considerando que cada molécula de triglicerídeo reage completamente, são produzidas três moléculas de éster e uma de glicerol.

Entretanto, para a simulação das reações em questão, os valores dos fatores pré-exponenciais das reações são necessários, portanto, esses valores foram estimados a partir da equação de Arrhenius com os valores das constantes de taxa e das energias de ativação. A equação de Arrhenius define que:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.1)$$

Desta forma, utilizando logaritmos naturais em ambos os membros da equação de Arrhenius, obtemos:

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

Por fim, se isolarmos a fator pré-exponencial, obtemos:

$$A = e^{(\ln k(T) + \frac{E_a}{RT})} \quad (4.3)$$

Onde,

$k(T)$ = constante de taxa da reação;

A = fator pré-exponencial ou fator de frequência;

E_a = energia de ativação da reação;

R = constante universal dos gases ideais;

T = temperatura absoluta em Kelvin.

Os estudos realizados por Noureddini e Zhu (1997) determinaram que a transesterificação dos glicerídeos presentes no óleo de fritura alcança um rendimento ótimo quando o sistema é operado numa temperatura de 50°C, sob um número de Reynolds de agitação de 6200, para uma razão molar metanol/óleo de 6:1 e para um catalisador com uma razão de 0,20% em massa de hidróxido de sódio em relação à massa de óleo processada. Os dados cinéticos determinados por Noureddini e Zhu (1997) estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Constantes de Taxa, Energias de Ativação e Fatores de Frequência para as Reações de Transesterificação.

Reação	Constante de Taxa	Energia de Ativação (cal/mol)	Fatores de Frequência (A)
TG → DG	0,050	13145	$3,8888 \times 10^7$
TG ← DG	0,110	9932	$5,7421 \times 10^5$
DG → MG	0,215	19860	$5,8221 \times 10^{12}$
DG ← MG	1,228	14639	$9,7844 \times 10^9$
MG → GL	0,242	6421	$5,3305 \times 10^3$
MG ← GL	0,007	9588	$2,1384 \times 10^4$

Fonte: Noureddini e Zhu (1997). Modificado.

De maneira semelhante à etapa de esterificação, as simulações da etapa de transesterificação também estiveram focadas na influência da temperatura sobre a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos.

4.3. Separação dos Produtos e Recuperação dos Reagentes

A simulação da etapa de separação dos produtos foi iniciada com uma separação trifásica para que houvesse a separação entre a fase rica em ésteres e a fase rica em glicerol. Neste ponto, as correntes líquidas que deixam o separador passam por processos diferentes para que, a partir da corrente rica em ésteres, haja a produção de biodiesel, e para que da corrente rica em glicerol, o metanol não reagido e o glicerol sejam recuperados com alta pureza.

Com relação ao processamento da corrente de éster, a simulação foi realizada com base na utilização de dois processos de separação. O primeiro processo foi baseado na lavagem da corrente de ésteres para a remoção dos traços de sabão e outros contaminantes ainda presentes. A simulação da etapa de lavagem teve como variável de estudo a vazão de

água utilizada no processo e a sua influência na pureza da corrente de biodiesel obtida ao final do processo.

O segundo processo foi baseado na evaporação do excesso de umidade bem como dos traços de metanol presentes na corrente de éster. Neste caso, a simulação foi realizada com a utilização de um separador *flash*, o qual teve valores de temperatura e pressão variados para a obtenção da condição de operação ótima. O objetivo do processamento da corrente de ésteres é produzir uma corrente de biodiesel que atendesse as especificações determinadas pela Resolução ANP N° 14 de 2012.

Por outro lado, a corrente rica em metanol e glicerol foi enviada a um sistema de destilação fracionada para ser inicialmente processada com o objetivo de recuperar o metanol presente. Nessa coluna de destilação inicial, o objetivo é recuperar metanol com pureza acima de 99% na corrente de destilado. Para atingir esse objetivo, foram variados diversos parâmetros de projeto e de operação durante as simulações com o objetivo de encontrar as condições ótimas da coluna de destilação. Após a destilação inicial, a corrente de fundo da coluna, se apresenta rica em água e com uma concentração de glicerol de aproximadamente 22% em massa, o qual pode ser recuperado com pureza elevada através de processos complementares de separação.

Para a recuperação do glicerol, foi desenvolvido um processo suplementar de separação. Esse processo é iniciado com uma separação trifásica para a remoção da água em excesso e concentração da corrente de glicerol. Neste ponto, o separador bifásico foi simulado na mesma temperatura da corrente que sai do fundo da torre de recuperação de metanol. A operação do sistema nessa condição apresentou os melhores resultados de separação. A corrente de glicerol que deixa esse separador bifásico possui uma concentração de aproximadamente 85% em massa de glicerol e, portanto, pode ser utilizada em diversos processos industriais que não requerem glicerol de alta pureza. No entanto, com o objetivo de elevar o valor comercial do glicerol produzido, foi desenvolvido um sistema de destilação do glicerol para elevar sua pureza a um patamar acima de 99%.

Esse sistema de destilação de glicerol foi construído a partir da utilização de dois separadores *flash*, intercalados por uma coluna de destilação fracionada. As simulações realizadas para a otimização desse sistema incluíram a variação da temperatura e da pressão de operação dos separadores *flash*, bem como da temperatura de alimentação, pressão, dentre outros parâmetros da coluna de destilação fracionada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nas simulações realizadas, o capítulo dos resultados está dividido em três seções. A primeira parte refere-se aos resultados obtidos na reação de esterificação, a qual será avaliada em termos de conversão e recuperação mássica e energética em diversos valores de temperatura.

A segunda seção apresenta os resultados da reação de transesterificação também em termos de conversão para várias temperaturas de reação e a terceira os resultados da seção de purificação de produtos e recuperação de reagentes não processados. Para os resultados da terceira seção, fatores como temperatura, massa de água utilizada na lavagem, vácuo aplicado no evaporador, pressão, temperatura e número de estágios da coluna de recuperação de metanol, dentre outros são avaliados em relação à sua influência na pureza do biodiesel obtido, na pureza do metanol recuperado e na composição do glicerol efluente do processo.

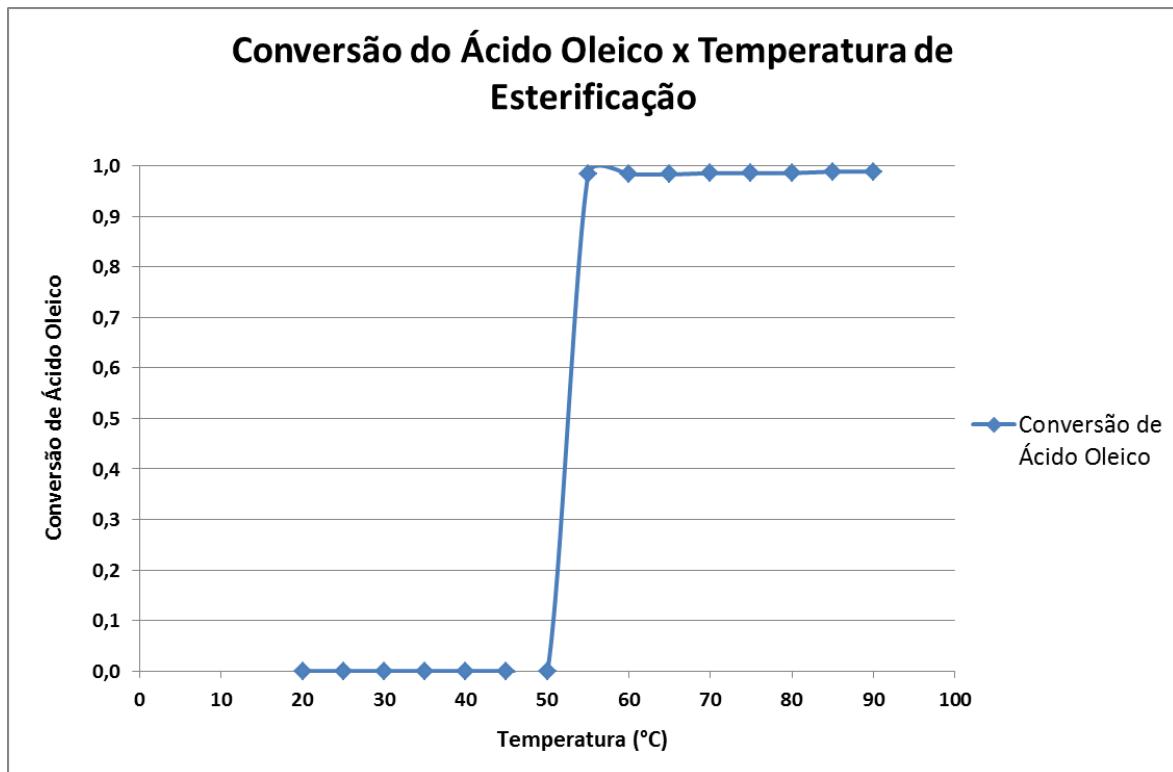
5.1. Esterificação

Com relação ao sistema de esterificação, os resultados obtidos no processamento do ácido oleico para sua eliminação da matéria prima foram bem satisfatórios. Uma análise da resposta do sistema reacional à temperatura foi feita e observou-se que a conversão de ácido oleico em metil oleato é praticamente constante entre as temperaturas de 55 e 90°C. Sendo assim, para garantir que os resultados obtidos na simulação serão mantidos no processo real, uma temperatura intermediária de 60°C foi escolhida como a temperatura ótima de esterificação para o sistema fornecido.

Além da questão da manutenção da qualidade do produto, a conversão de ácido oleico a 60° C é de 98,31%, enquanto a 90° C é de 98,87%, uma diferença mínima que não justifica um aumento de 30° C na temperatura reacional, pois os custos com energia para um processo em escala industrial aumentam consideravelmente para cada grau de temperatura que aumenta nos seus sistemas. Um aumento de 5°C na etapa de esterificação apresentada nesta seção acarreta, por exemplo, num aumento de quase 40% no consumo de energia da etapa.

A Figura 6 apresenta um gráfico com a relação entre a conversão de ácido oleico, obtida em função da temperatura.

Figura 6 – Conversão de Ácido Oleico x Temperatura de Esterificação.



Fonte: Autor (2013).

A partir da condição operacional escolhida para o sistema de esterificação (60°C, 760 mmHg), as correntes de saída foram computadas para reatores com volumes variando entre 0,1 e 1 m³. Os dados coletados estão apresentados nas Tabelas 8 e 9 para o tamanho de reator ideal ($V = 500$ litros) juntamente com as correntes de entrada. Esse valor para o volume do reator foi encontrado a partir do tempo de reação necessário para a conversão de ácido oleico em metil oleato (3 horas, segundo a literatura). Essas tabelas apresentam as correntes de entrada e saída do reator de esterificação em termos de suas vazões mássicas e molares.

No entanto, para aumentar a capacidade do sistema de esterificação de converter os ácidos graxos livres em biodiesel, na construção do processo industrial, uma torre de adsorção de umidade e um condensador devem ser acoplados à saída de vapores do reator de esterificação. De acordo com Lucena *et. al.* (2008), a utilização desse sistema de remoção de umidade aliado à operação do sistema reacional a 100°C promove a desumidificação do produto de esterificação, ao mesmo tempo em que evita o desperdício de metanol por causa da alta temperatura operacional e aumenta a conversão dos ácidos graxos livres em ésteres alquílicos.

Os equipamentos adicionados à unidade de esterificação não alteram a temperatura ótima de operação encontrada no presente trabalho, somente apresentam uma alternativa operacional para os casos em que a umidade presente na matéria prima seja suficiente para atrapalhar o andamento das reações envolvidas no processo.

Tabela 8 – Correntes do Processo de Esterificação em Vazões Mássicas.

	Óleo de Fritura	Metanol	Corrente de Produto Vapor	Corrente de Produto Líquido
Trilinoleína	90 kg/h	-	-	90 kg/h
Ácido Oleico	10 kg/h	-	-	0,168 kg/h
Metil-Oleato	-	-	-	10,32 kg/h
Metanol	-	20 kg/h	-	18,888 kg/h
H2O	-	-	-	0,624 kg/h

Fonte: Autor (2013).

Tabela 9 – Correntes do Processo de Esterificação em Vazões Molares.

	Óleo de Fritura	Metanol	Corrente de Produto Vapor	Corrente de Produto Líquido
Trilinoleína	0,1023 kmol/h	-	-	0,1023 kmol/h
Ácido Oleico	0,0354 kmol/h	-	-	0,0006 kmol/h
Metil-Oleato	-	-	-	0,0348 kmol/h
Metanol	-	0,6242 kmol/h	-	0,5894 kmol/h
H2O	-	-	-	0,0348 kmol/h

Fonte: Autor (2013).

De acordo com as vazões molares, tem-se que a conversão do ácido oleico em metil oleato foi de:

$$X (\%) = \frac{0,0354 - 0,0006}{0,0354} = 98,31\%$$

Nestas condições, a matéria prima passou a ter uma porcentagem mássica de ácido oleico livre de apenas:

$$\text{Concentração mássica de ácido oleico (\%)} = \frac{0,168}{120} = 0,14\%$$

De acordo com a bibliografia usada como referência, a qual determina que o valor máximo de acidez para o óleo utilizado na reação de transesterificação deve ser de aproximadamente 0,5% em massa, esse valor de acidez presente no produto de esterificação é aceitável para o processo de transesterificação, portanto, tem-se que a reação de esterificação teve êxito no que diz respeito à redução da quantidade de ácidos graxos livres presentes na matéria prima.

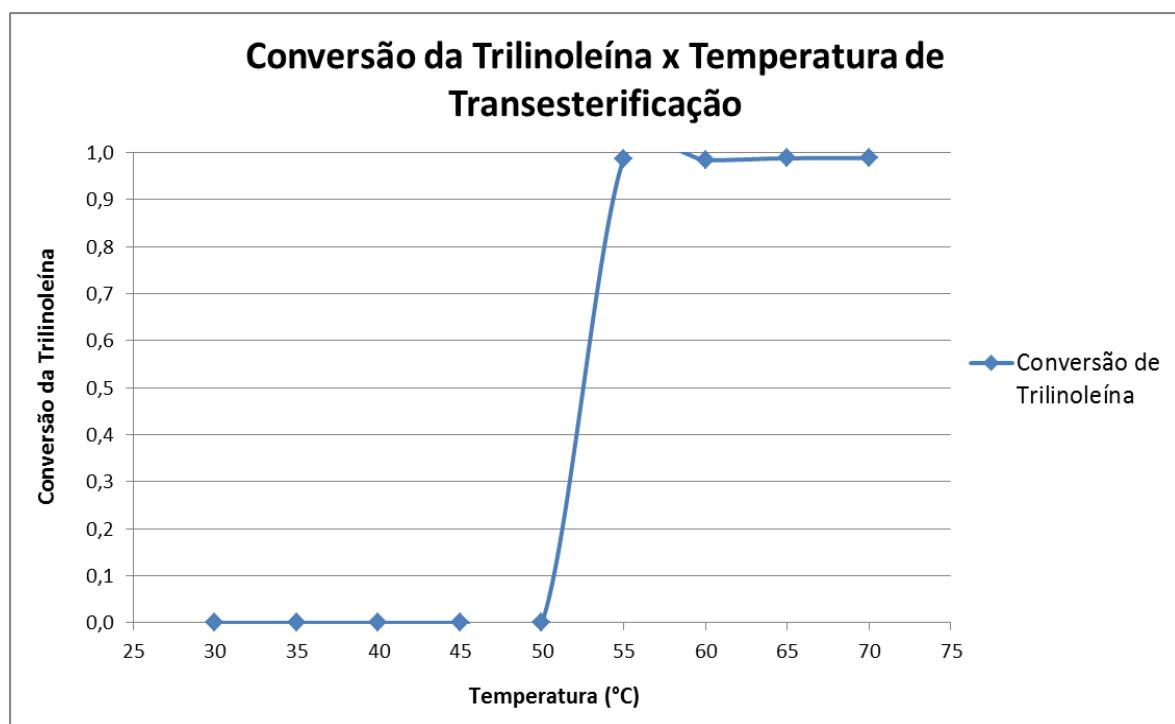
O teor de água apresentado pelo produto de esterificação também se enquadra numa faixa adequada ao seu processamento por transesterificação. No presente processo, o valor apresentado pela corrente de produto de esterificação foi de 0,624% em massa, logo, a corrente que sai da etapa de esterificação é adequada ao processamento posterior pela etapa de transesterificação.

5.2. Transesterificação

A etapa de transesterificação tem como objetivo converter os glicerídeos presentes no óleo em ésteres metílicos, portanto, a base da análise do processo de transesterificação será a conversão da trilinoleína (principal glicerídeo presente no óleo de fritura) em metil linoleato.

Os dados obtidos com as simulações mostram a influência da temperatura na conversão da trilinoleína em metil linoleato. Esses resultados foram tabelados e a partir daí foi calculada a conversão da trilinoleína em metil linoleato. Os resultados estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Conversão da Trilinoleína x Temperatura de Transesterificação.



Fonte: Autor (2013).

Como se pode observar na Figura 7, a reação de transesterificação ocorre num intervalo bem restrito de temperaturas (55-70°C). Isso ocorre porque a partir da temperatura de 70°C, as perdas de metanol por evaporação inviabilizam a ocorrência da reação. No entanto, o valor da conversão de trilinoleína não mostra variações consideráveis nesse intervalo, portanto, a temperatura de operação ótima para o sistema de transesterificação é de 55°C, pois o aumento da temperatura não acarreta em melhorias consideráveis na conversão da trilinoleína.

Apesar disso, o processo em desenvolvimento deve possuir flexibilidade quanto à temperatura de operação dos reatores, pois, como se pode constatar a partir da Figura 7, uma mínima diminuição da temperatura dos reatores pode causar uma paralisação na conversão da trilinoleína em biodiesel, portanto, a capacidade de troca térmica do processo deve prever essa situação e fornecer um meio de operar o sistema de transesterificação numa temperatura mais alta se necessário (por exemplo, 60°C).

A conversão da trilinoleína em metil linoleato pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$X (\%) = \frac{\left(V_{f,m-oleato} / 3 \right)}{V_{i,trilinoleína}} \times (100\%) = \frac{\left(0,3029 / 3 \right)}{0,1023} \times (100\%) = 98,7\%$$

O fator de um terço (1/3) inserido nesta equação representa o fato de que para cada mol de trilinoleína reagido, devem-se formar três mols de metil linoleato. Essa equação foi escolhida em vez da sua forma com base nas quantidades iniciais e finais de trilinoleína, pois a corrente de saída do sistema de transesterificação apresentava traços dos compostos intermediários da reação de transesterificação (dilinoleína e monolinoleína), ou seja, nem toda a trilinoleína reagida, havia sido convertida em metil linoleato.

5.3. Separação de Produtos e Recuperação de Metanol

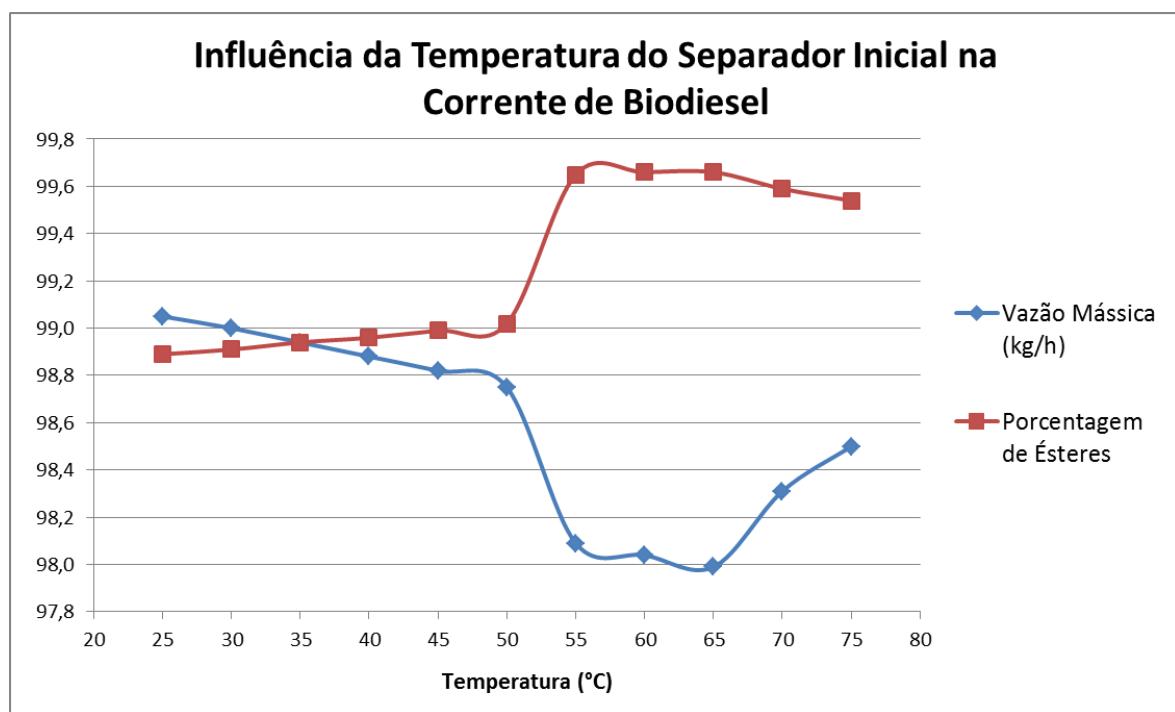
Os resultados dessa seção foram divididos em três subseções, a saber: Purificação do Biodiesel, Recuperação de Metanol e Purificação de Glicerina. Essa divisão se deve ao fato de que as simulações realizadas tiveram três objetivos principais, os quais estão retratados nas subdivisões supracitadas.

5.3.1. Purificação do Biodiesel

Nesta subseção, avaliou-se a influência de diversas variáveis, tais como a temperatura, a pressão e a quantidade de água usada na etapa de lavagem na separação da fase éster, denominada biodiesel.

Inicialmente, avaliou-se a influência da temperatura da corrente que entra no primeiro separador bifásico na separação entre a fase éster e a fase de glicerol e posterior composição da corrente final de biodiesel. As simulações realizadas variaram a temperatura na faixa entre 25 e 80°C. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Efeito da Temperatura do Separador Bifásico na Vazão e na Pureza da Corrente de Biodiesel.

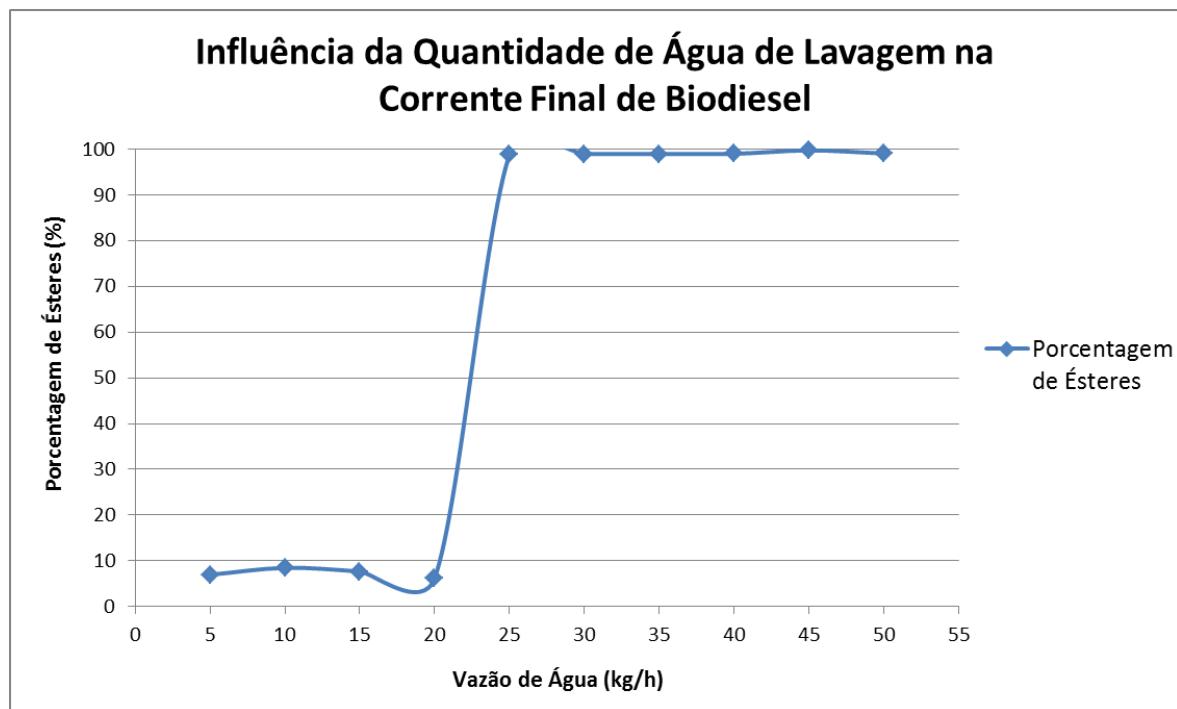


Fonte: Autor (2013).

A Figura 8 mostra que tanto a vazão mássica quanto a porcentagem em ésteres da corrente final de biodiesel têm pouca sensibilidade em relação à temperatura da corrente que sai do sistema de transesterificação. Desta forma, conclui-se que não há justificativa para uma mudança de temperatura da corrente de entrada do sistema de separação. Portanto, a temperatura de entrada do sistema de separação será mantida em 55°C. O fato da temperatura ótima de entrada do sistema de separação ser a mesma de saída do sistema reacional acarreta numa grande economia em energia e equipamentos.

Outra variável estudada no processo de purificação do biodiesel foi a quantidade de água usada na etapa de lavagem. O efeito dessa variável na vazão mássica e na composição da corrente final de biodiesel foi estudado e os resultados das simulações foram tabelados e estão apresentados na Figura 9.

Figura 9 – Efeito da Quantidade de Água de Lavagem na Vazão e Composição da Corrente de Biodiesel.



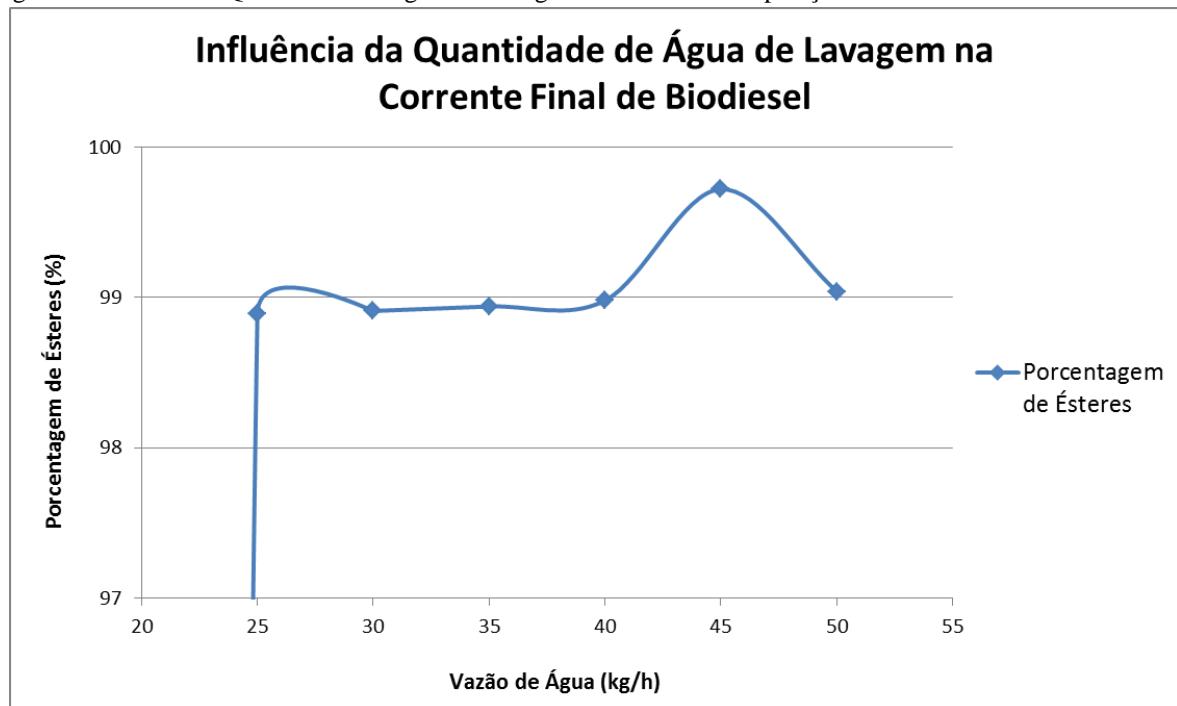
Fonte: Autor (2013).

De acordo com a Figura 9, tem-se que a composição da corrente final de biodiesel possui pequena sensibilidade à mudança na quantidade de água de lavagem dentro do intervalo de vazões de 25 a 50 kg/h de água. Portanto, conclui-se que o sistema de lavagem deve ser operado com a mínima vazão de água possível.

No entanto, dando um zoom na Figura 9, observa-se que apesar da pequena sensibilidade do sistema às variações na corrente de água de lavagem, a corrente de biodiesel

apresenta um máximo de pureza quando a etapa de lavagem é realizada com uma vazão de 45 kg/h de água. Esse comportamento pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 – Efeito da Quantidade de Água de Lavagem na Vazão e Composição da Corrente de Biodiesel.



Fonte: Autor (2013).

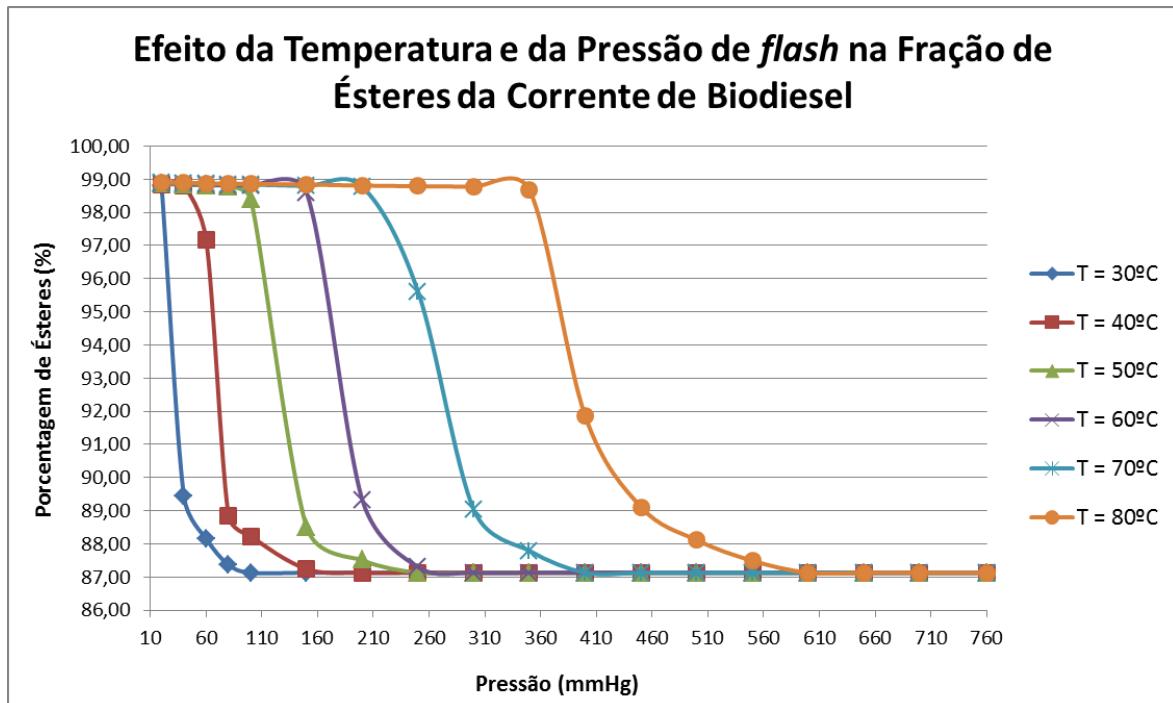
De acordo com a Figura 10, esse máximo de pureza obtido é de fato observado, porém, não justifica o aumento da quantidade de água de lavagem utilizada de 30 para 45 kg/h. Além disso, tem-se que quando a vazão de água usada na lavagem é de 45 kg/h, a corrente final de biodiesel passa a apresentar traços de metanol, o que não ocorre quando a vazão de água é de 30 kg/h. Portanto, a vazão de água ótima utilizada na etapa de lavagem é de 30 kg/h.

Para finalizar, foi realizada uma avaliação da influência da temperatura e pressão de operação do separador *flash* na vazão e composição da corrente de biodiesel. Esta análise é importante, pois determina o ponto de operação do separador que produz a corrente final de biodiesel, ou seja, o separador responsável por produzir a corrente de biodiesel dentro das especificações definidas pela ANP.

Para cada temperatura operacional definida, uma ampla faixa de valores de pressão foi varrida para a avaliação de sua influência sobre a vazão e a composição da corrente final de biodiesel. Nessas simulações, foram usadas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70 e 80°C. Para cada um desses valores de temperatura, foram simuladas as condições da corrente de biodiesel para os seguintes valores de pressão: 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250,

300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 760. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Efeito da Temperatura e da Pressão de *flash* na Corrente de Biodiesel.



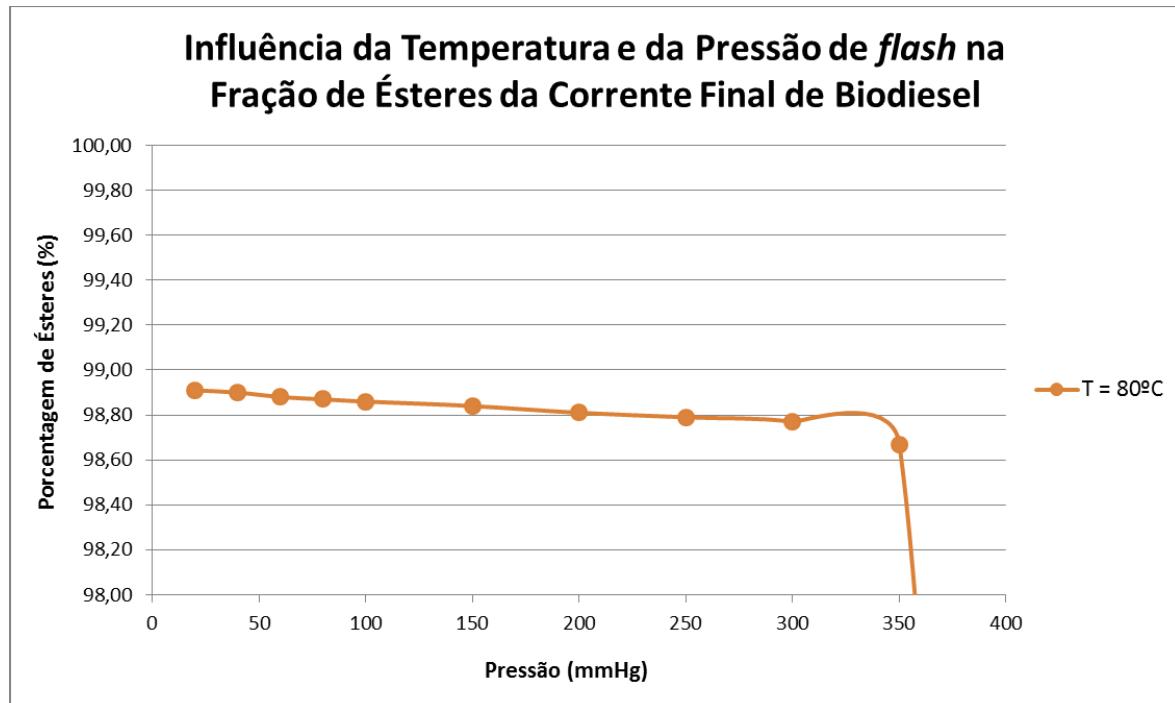
Fonte: Autor (2013).

De acordo com a Figura 11, a corrente final de biodiesel possui um perfil de fração mássica de ésteres muito semelhante para cada temperatura aplicada em relação à pressão. Pode-se observar que, em todas as temperaturas, o perfil concentração de ésteres da corrente de biodiesel é muito semelhante quando altos níveis de vácuo são aplicados ao sistema *flash*. Além disso, vê-se que quanto maior a pressão, maior deve ser a temperatura para que a fração mássica de ésteres na corrente de biodiesel se mantenha a mesma.

Desta forma, determinou-se que na separação *flash* em questão, baixas pressões devem ser aplicadas com o uso de uma bomba de vácuo com o intuito de reduzir os custos com aquecimento da corrente a ser separada. No entanto, uma temperatura de 80°C foi definida como a temperatura de operação do sistema *flash*, pois os resultados obtidos também mostram que, em temperaturas menores que 80°C, a corrente final de biodiesel apresenta traços de água e metanol. Além disso, tem-se que para um vácuo de 740 mmHg, ou seja, para uma pressão de separação de 20 mmHg, a corrente de biodiesel se apresenta totalmente livre de água e com uma fração mássica de metanol de apenas 0,04%, além de atender os outros parâmetros de pureza determinados pela Resolução ANP N° 14 de maio de 2012. Portanto, tomou-se a pressão de separação de 20 mmHg como pressão de operação ótima.

No entanto, o sistema de separação produz a corrente de biodiesel dentro das especificações determinadas pela Resolução supracitada, mesmo sendo operado a uma pressão de 100 mmHg, portanto, uma pressão de operação menos severa pode ser utilizada desde que esteja dentro desse intervalo de valores. A Figura 12 apresenta os resultados para a corrente de biodiesel a partir das simulação realizada com o *flash* a 80°C e 20 mmHg.

Figura 12 – Fração de Ésteres na Corrente de Biodiesel para T = 80°C e P = 20 mmHg.



Fonte: Autor (2013).

De acordo com a Figura 12, tem-se que para uma pressão de 50 mmHg e uma temperatura de operação de 80°C, a fração mássica de ésteres na corrente de biodiesel é aproximadamente 98,9%.

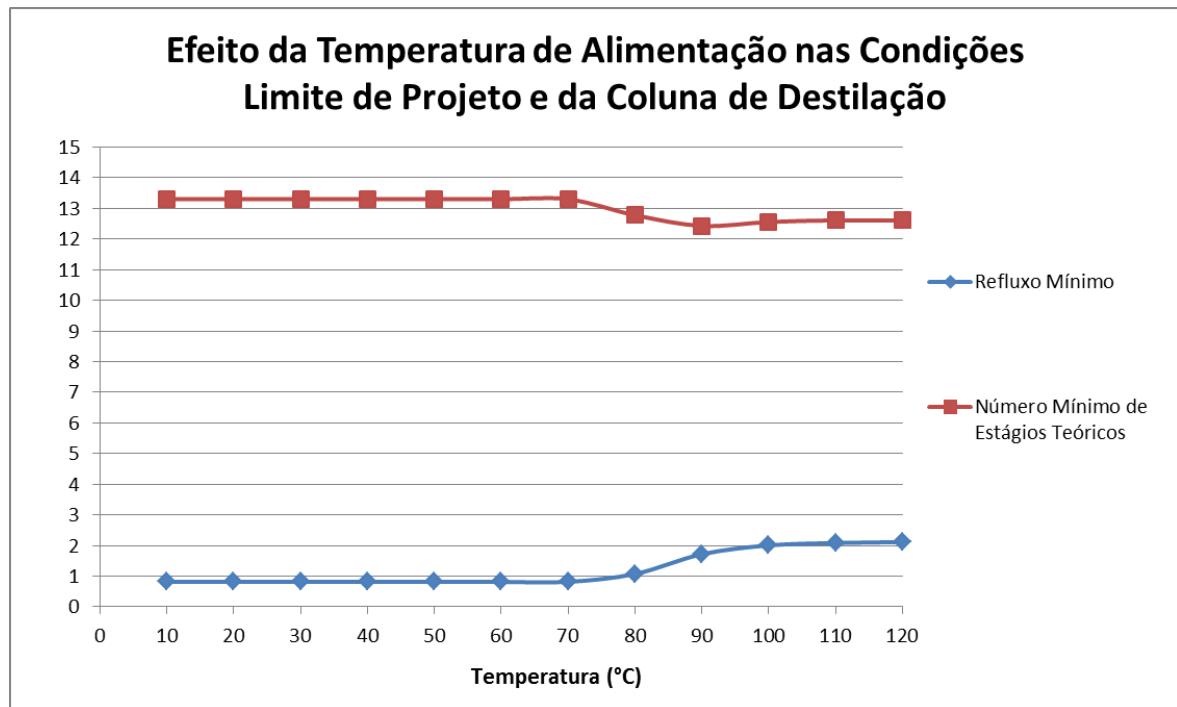
5.3.2. Recuperação de Metanol

Os resultados referentes à recuperação de metanol se resumem à avaliação da coluna de destilação responsável pela sua separação. Em relação à coluna de destilação, fatores como a temperatura, a pressão, a razão de refluxo, o número de estágios de separação e o estágio de alimentação foram avaliados e sua influência na purificação da corrente de metanol foi computada através de simulações.

Nesta etapa, o estudo foi iniciado com a avaliação da influência da temperatura sobre a composição da corrente de metanol. Para realizar essa avaliação, as simulações foram iniciadas com a utilização de uma coluna *shortcut*. O objetivo da utilização desse equipamento é efetuar uma avaliação não rigorosa da separação que se deseja realizar para a predição do número de estágios teóricos mínimos para a coluna de destilação, bem como da razão de refluxo mínima que deve ser utilizada nas simulações. Para esta simulação, foi considerado que a fração mássica do componente chave leve (metanol) na corrente de fundo e do componente chave pesado (água) no destilado é de 0,0001.

Os resultados obtidos da simulação da coluna *Shortcut* estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Efeito da Temperatura de Alimentação nas Condições Mínimas de Operação da Coluna de Destilação.



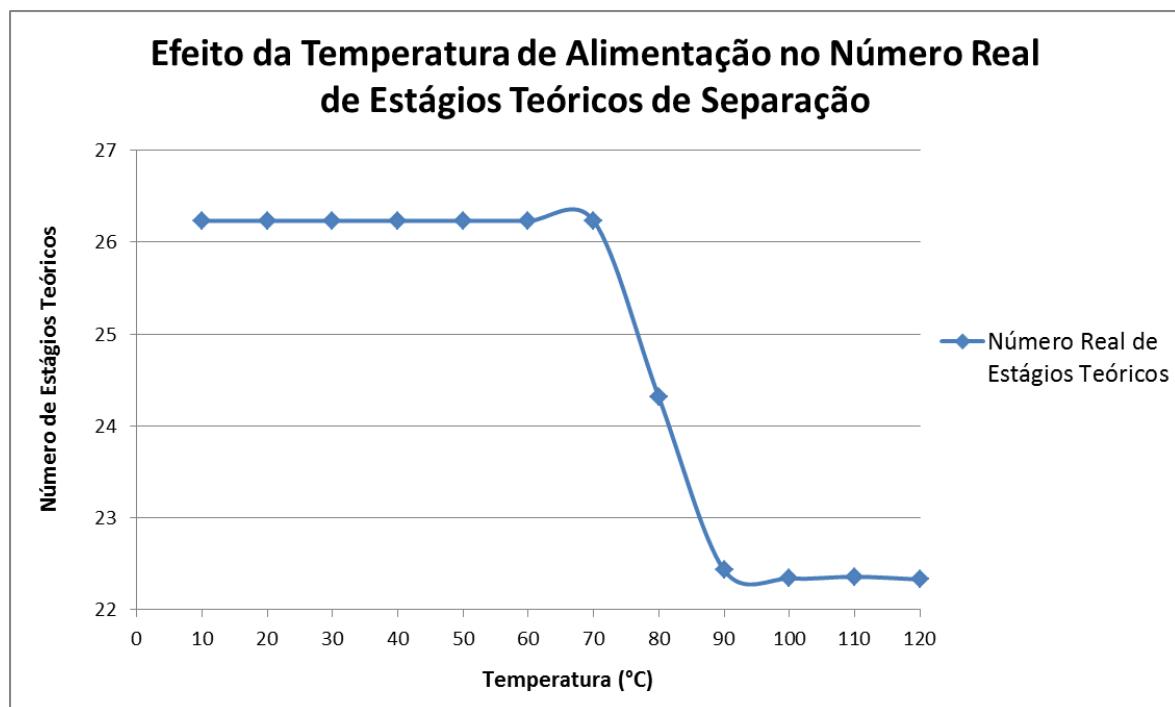
Fonte: Autor (2013).

De acordo com a Figura 13, tem-se que tanto a razão de refluxo mínima quanto a quantidade mínima de estágios teóricos de separação não variam com a temperatura desde que a corrente de alimentação da coluna seja um líquido sub-resfriado. No entanto, quando a corrente de alimentação é parcialmente vaporizada, ou seja, a partir de 80°C, a razão de refluxo mínima aumenta aproximadamente de maneira logarítmica com a temperatura, alcançando um valor mais de cem porcento maior na temperatura de 120°C.

Em relação à quantidade mínima de estágios teóricos de separação, tem-se que quando a temperatura aumenta de 80°C para 90°C, a quantidade mínima de estágios diminui de 14 para 13 estágios, mas quando a temperatura ultrapassa o valor de 90°C, essa diminuição cessa, e o número mínimo de estágios teóricos se estabiliza em 13. Além dessas condições limites de separação, outras variáveis foram avaliadas com relação à sua resposta à variação da temperatura da corrente de alimentação.

Para avaliar a influência da temperatura da corrente de alimentação sobre o número real de estágios teóricos e a energia gasta no condensador e no revedor, uma simulação foi realizada, considerando que a razão de refluxo é de 1,5 vezes a razão de refluxo mínima, como recomendado pelos estudos realizados por Fair e Bolles (1968). Os resultados para a influência da temperatura sobre o número real de estágios teóricos estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 – Efeito da Temperatura de Alimentação no Número Real de Estágios Teóricos de Separação.



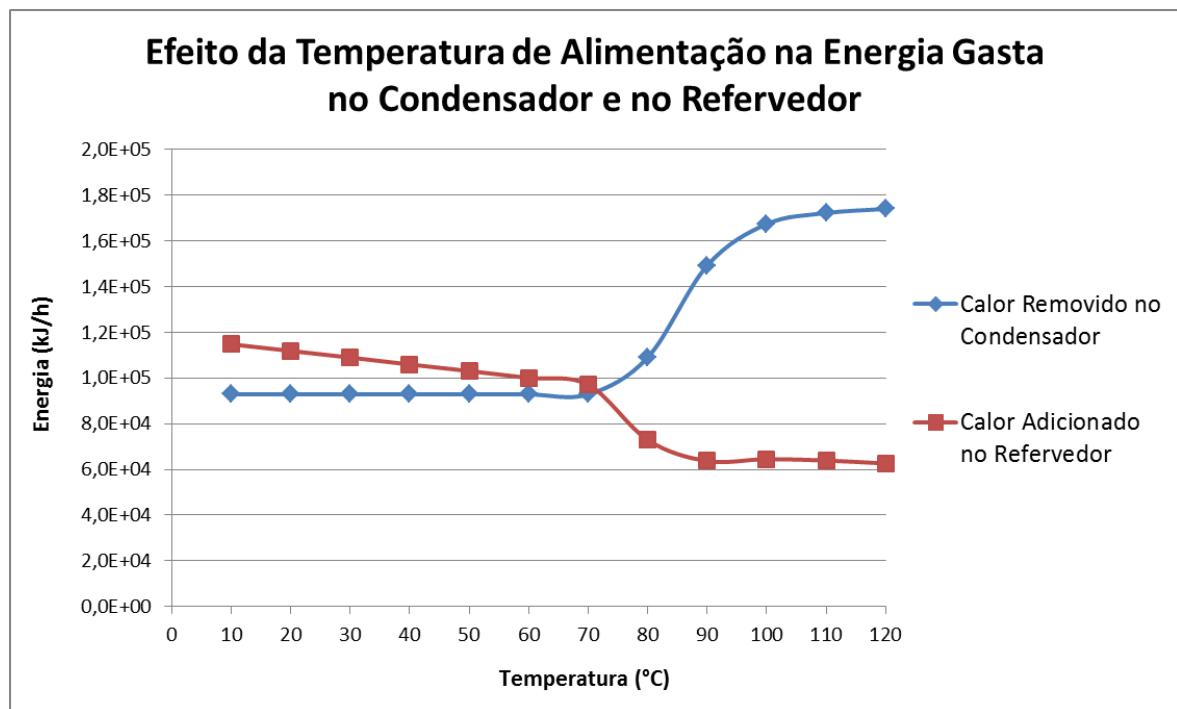
Fonte: Autor (2013).

Como se pode observar na Figura 14, o número de estágios de separação não se altera quando a corrente de entrada aumenta sua temperatura, desde que a corrente continue sendo um líquido sub-resfriado. A partir da faixa entre 70 e 80°C, o número de estágios de separação diminui de 27 com o aumento da temperatura, chegando a um mínimo de 23 numa temperatura entre 90 e 100°C. No entanto, a partir dessa temperatura, essa diminuição cessa e o número de estágios teóricos de separação se estabiliza em 23 estágios.

Inicialmente, pode-se concluir que o comportamento da curva do número de estágios teóricos de separação deve ser o mesmo da curva de estágios teóricos mínimos, uma vez que existe uma razão fixa entre as razões de refluxo de operação e mínima utilizadas para a obtenção dos dados. No entanto, essa razão não é respeitada no contexto do número de estágios de separação, pois o número de estágios depende fortemente de como os componentes se distribuem entre a fase líquida e a fase vapor, e essa distribuição não depende somente da razão de refluxo, mas também da própria temperatura da corrente de alimentação e da pressão de operação da coluna. Desta forma, os perfis são semelhantes, mas não obedecem a uma razão fixa, como a razão entre os valores das razões de refluxo.

Com relação à influência da temperatura da corrente de alimentação sobre as energias gastas no condensador e no refervedor, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Efeito da Temperatura de Alimentação nas Energias Gastas no Condensador e no Refervedor da Coluna de Destilação.



Fonte: Autor (2013).

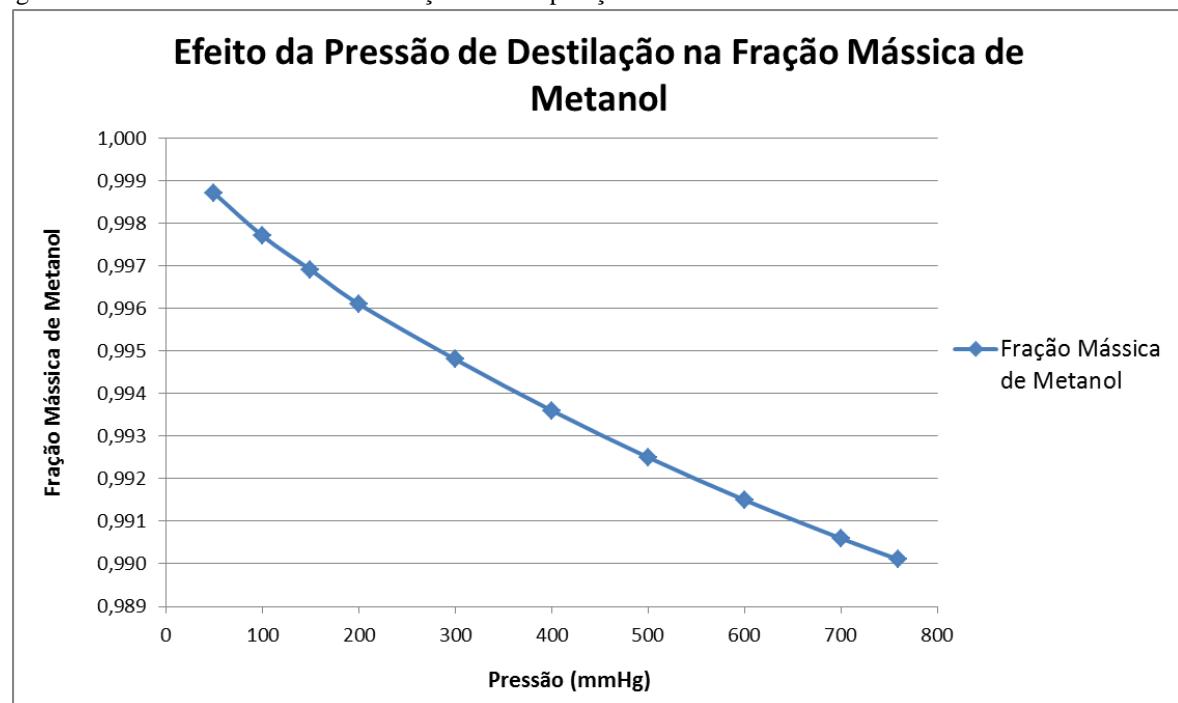
Como pode ser observada na Figura 15, a energia requerida pelo condensador não aumenta para as temperaturas nas quais a alimentação é um líquido sub-resfriado. Isso se deve ao fato de que, para que o condensador seja acionado, vapor deve ser produzido no refervedor da coluna, pois a alimentação se apresenta na fase líquida. No entanto, com o aumento da temperatura de alimentação, a corrente precisa ser menos aquecida ao chegar ao fundo da

coluna e, portanto, a energia gasta no revededor diminui linearmente na faixa de temperaturas que compreende uma alimentação como um líquido sub-resfriado. No entanto, a partir de 80°C, a corrente de alimentação se torna uma mistura de líquido e vapor, o que faz com que a energia de condensação aumente consideravelmente. Por outro lado, a energia fornecida pelo revededor continua a diminuir, agora de maneira mais acentuada, devido ao fato de que sendo parcialmente vapor, a alimentação precisa de uma quantidade menor de energia para alcançar a condição operacional de regime estacionário.

O aumento de energia de condensação ocorre, alcançando um valor quase cem porcento maior que o inicial. Enquanto isso, o valor da energia gasta no revededor diminui entre as temperaturas de 80 e 90°C e depois se mantém praticamente inalterado. Desta forma, a temperatura de alimentação da coluna de destilação deve ser mantida em torno de 30°C. No entanto, em localidades com temperatura mais baixa, esse valor pode ser relaxado até uma temperatura de 15°C sem uma perda de eficiência na recuperação do metanol.

A seguir, apresentam-se os resultados obtidos pela simulação da coluna de destilação para a recuperação de metanol. As simulações foram realizadas variando-se a pressão, o número de estágios de separação, a razão de refluxo, o estágio de alimentação, etc. Com relação à influência da pressão, as simulações foram realizadas para uma coluna de 15 pratos, alimentada no 8º prato e com uma razão de refluxo de 1,5 vezes a razão de refluxo mínima. Os resultados estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Efeito da Pressão de Destilação na Composição da Corrente de Metanol.

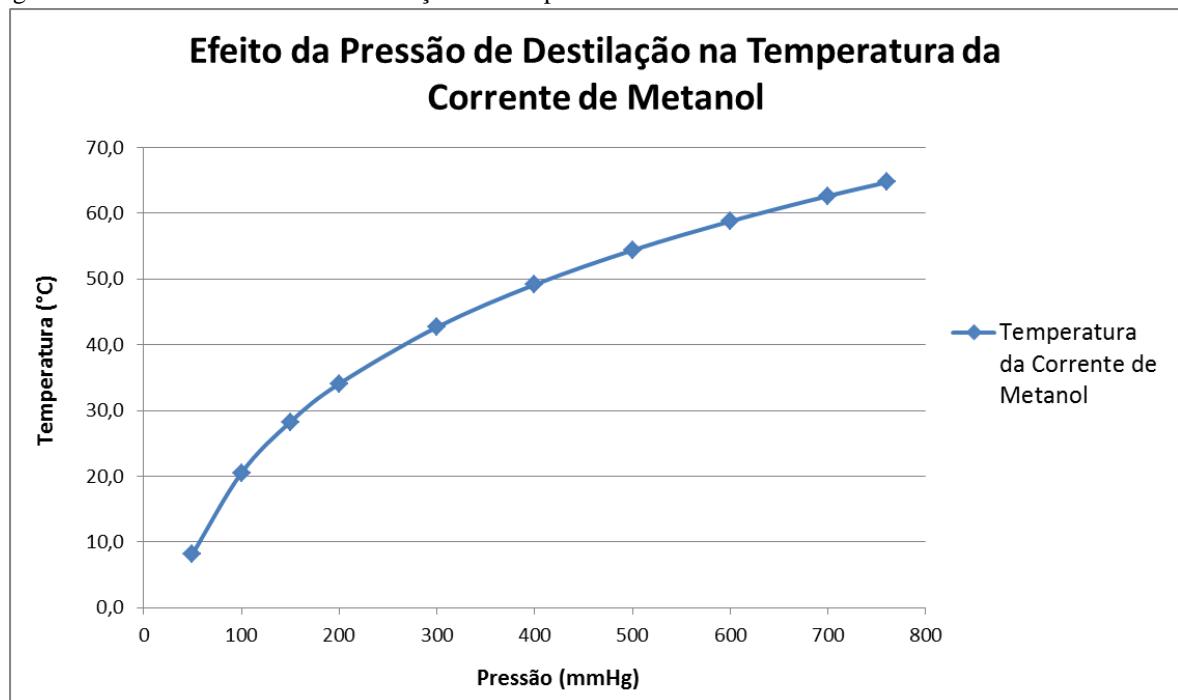


Fonte: Autor (2013).

Como se pode observar na Figura 16, a pressão da coluna de destilação afeta muito pouco a pureza da corrente de metanol. Tem-se que a fração de metanol apresenta um perfil linear em relação à pressão, porém, a mudança na composição da corrente de metanol entre as pressões de 50 mmHg e de 760 mmHg é de menos de um porcento (1%) na fração mássica de metanol.

Além disso, outras variáveis computadas mostram outras vantagens em se realizar o processo de recuperação de metanol por destilação à pressão atmosférica. Além da composição da corrente de metanol, a temperatura da corrente e a energia gasta no condensador para realizar o trabalho em questão foram computadas e os resultados estão reportados nas Figuras 17 e 18.

Figura 17 – Efeito da Pressão de Destilação na Temperatura da Corrente de Metanol.

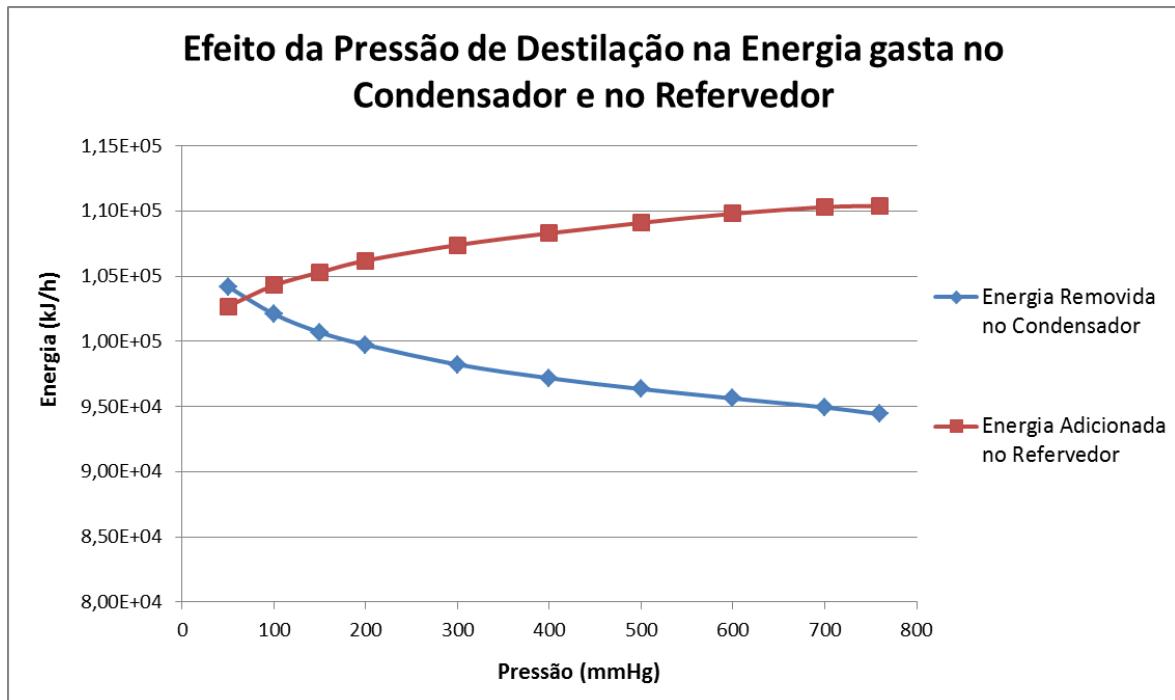


Fonte: Autor (2013).

De acordo com a Figura 17, quanto maior a pressão de operação da coluna de destilação, maior será a temperatura do condensado obtido no topo da coluna, o que nesse caso é a corrente de metanol. Além disso, a operação da coluna de destilação à pressão atmosférica implica que não há necessidade do uso de uma bomba de vácuo, o que também representa um fator de economia energética na planta.

Essas condições mais amenas de operação apontam para uma redução nos custos energéticos, o que torna o processo de produção de biodiesel mais atrativo economicamente. Para corroborar essas suposições, a influência da pressão de destilação nas energias gastas no condensador e no refervedor foram avaliadas.

Figura 18 – Efeito da Pressão de Destilação na Energia Gasta no Condensador e no Refervedor da Coluna de Destilação.



Fonte: Autor (2013).

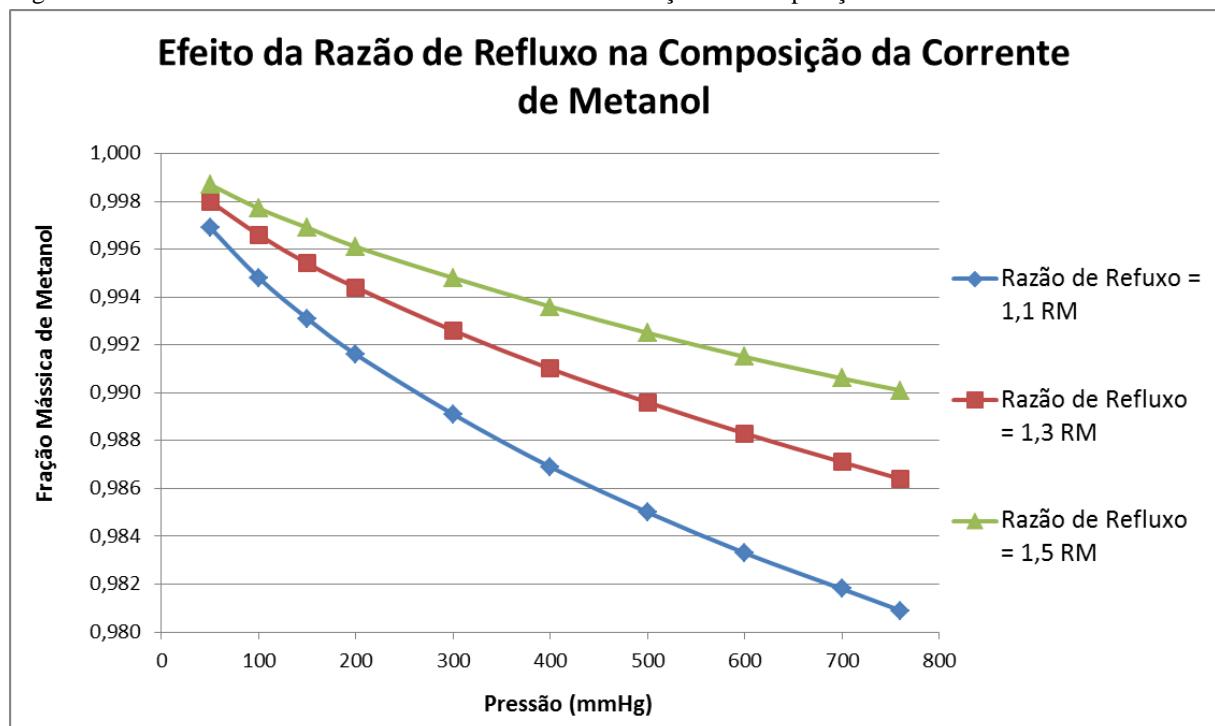
De acordo com a Figura 18, observa-se que a soma das energias requeridas pelo condensador e pelo refervedor da coluna de destilação apresenta um valor mínimo quando a operação é realizada à pressão atmosférica.

Além disso, sabe-se que o álcool anidrido utilizado como matéria prima possui apenas 99% em massa de metanol, logo, não há razão para recuperar uma corrente de metanol com mais de 99% em massa, se o intuito dessa recuperação é levar esse metanol de volta ao processo produtivo. Como a destilação atmosférica atende esse quesito, a pressão operacional da coluna de destilação fica definida em 1 atm ou 760 mmHg.

Além da pressão, a razão de refluxo da coluna de destilação, o número de pratos de separação e o prato de alimentação foram variados durante as simulações. Com relação à razão de refluxo, foram utilizados valores compreendidos entre 1,1 e 1,5 vezes o valor da razão de refluxo mínima.

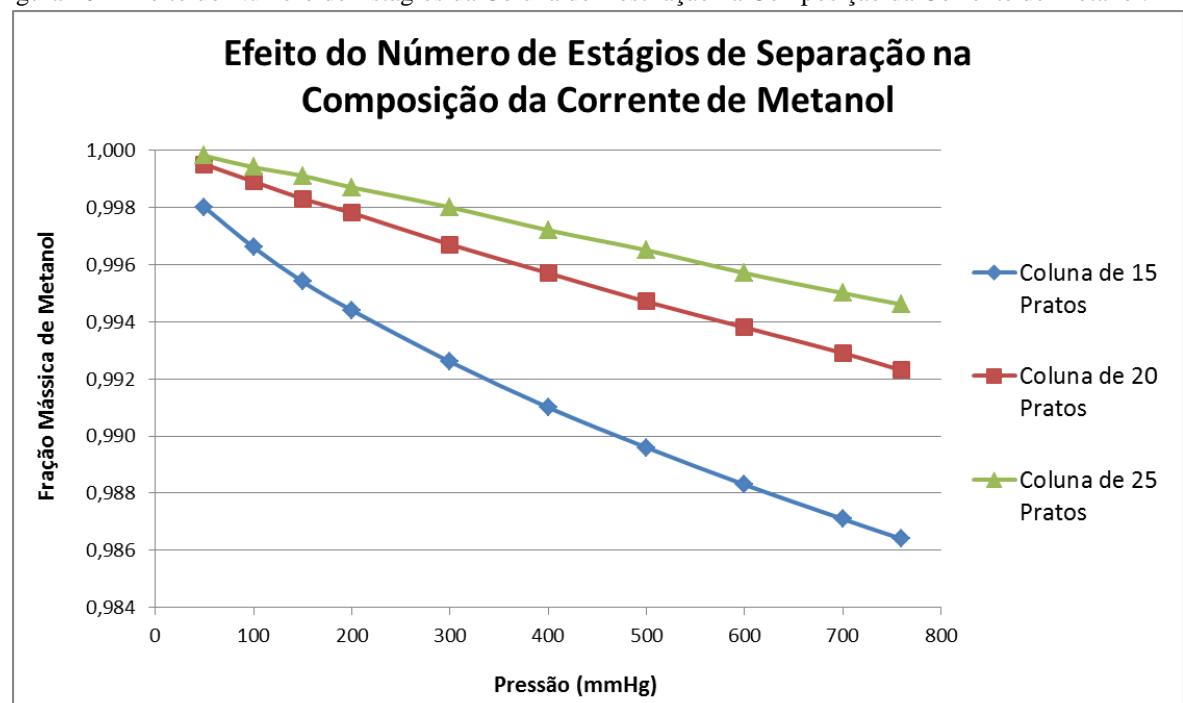
Essas simulações foram realizadas com o intuito de observar a influência dessas variáveis na composição da corrente de metanol e na quantidade de energia gasta no condensador e no refervedor da coluna de destilação para a obtenção da corrente em análise. Esses resultados estão apresentados nas Figuras 19, 20 e 21.

Figura 19 – Efeito da Razão de Refluxo da Coluna de Destilação na Composição da Corrente de Metanol.



Fonte: Autor (2013).

Figura 20 – Efeito do Número de Estágios da Coluna de Destilação na Composição da Corrente de Metanol.



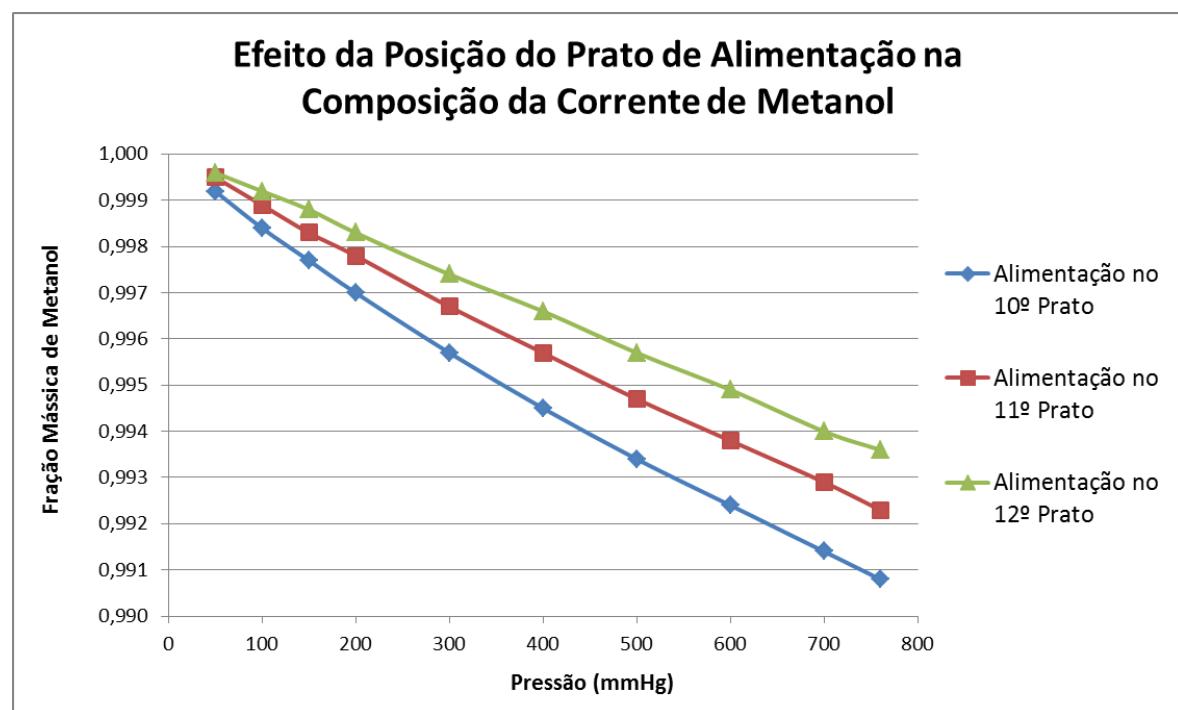
Fonte: Autor (2013).

De acordo com a Figura 19, tem-se que a pureza da corrente de metanol aumenta com o aumento da razão de refluxo. Para cada valor de razão de refluxo utilizada na obtenção da Figura 19, foi utilizada uma coluna de 15 pratos, alimentada no seu 8º prato.

A Figura 20 foi obtida a partir de uma simulação de colunas de destilação com 15, 20 e 25 pratos, operadas com uma razão de refluxo de 1,060 e alimentadas a partir dos seus 8º, 11º e 13º pratos, respectivamente. De acordo com a Figura 20, tem-se que quanto mais pratos de separação possui a coluna, maior será a pureza da corrente de metanol recuperada no seu topo. A partir dessa abordagem pode-se assumir que quanto maior a coluna de destilação e quanto maior a razão de refluxo operacional, maior será a pureza da corrente de metanol. No entanto, condições de construção e de operação muito severas elevam os custos do processo e, portanto, uma variável econômica deve ser levada em conta para que o processo se torne economicamente atrativo.

Para a avaliação da posição do prato de alimentação na composição da corrente de metanol, foi simulada uma coluna de destilação de 20 pratos, alimentada a partir dos seus pratos centrais, operando com uma razão de refluxo de 1,060. Os resultados estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Efeito da Posição do Estágio de Alimentação na Composição da Corrente de Metanol.



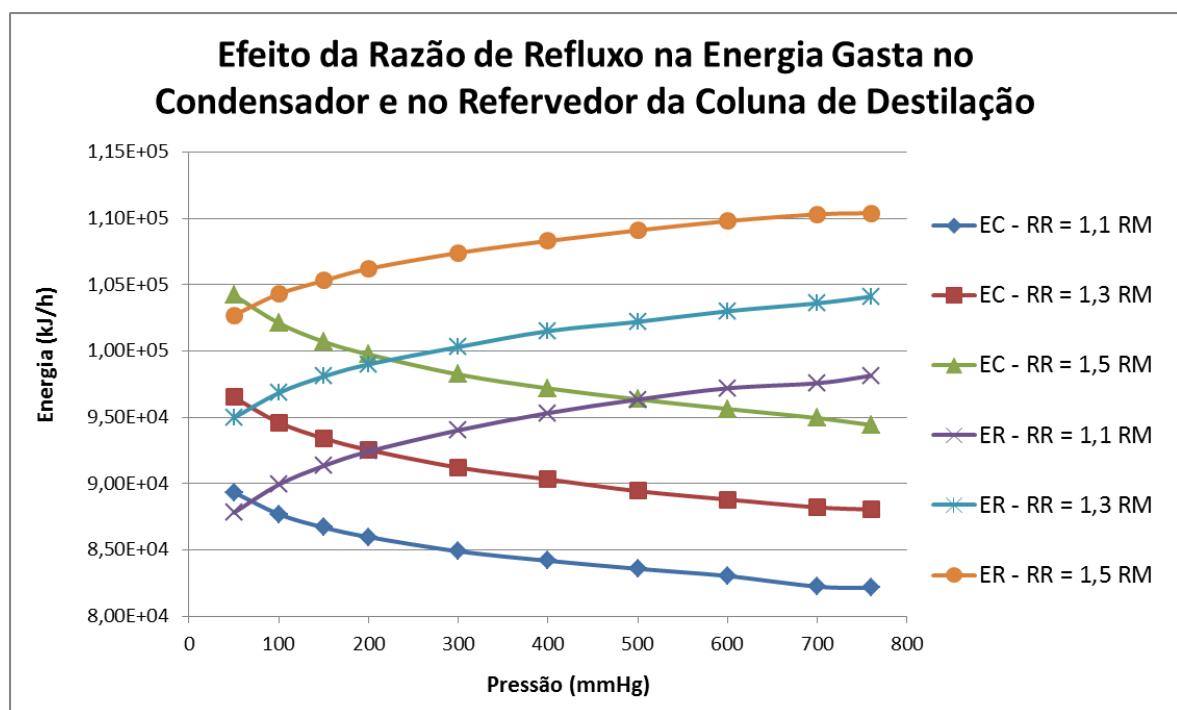
Fonte: Autor (2013).

De acordo com a Figura 21, a posição do prato de alimentação da coluna pouco altera a composição da corrente de metanol recuperado. No entanto, é preciso realizar um estudo preciso dessa influência, pois o intuito é tornar o processo eficiente e economicamente atrativo e, para que isso ocorra, é preciso encontrar as condições de operações ótimas do

mesmo. Sendo assim, tem-se que quando a alimentação ocorre em pratos abaixo no nível médio da coluna, a pureza da corrente de metanol aumenta.

Da definição de álcool anidro, tem-se que álcool anidro é o álcool com até 1% de água em sua composição, pois é muito difícil e oneroso obter álcoois em purezas acima de 99%. Desta forma, a corrente de metanol produzida no processo deverá possuir pelo menos 99,2% de metanol em sua composição, por questões de segurança. Além dessa restrição, a variável “energia total gasta no condensador e no revededor” será introduzida como a variável econômica a ser avaliada, pois, os custos energéticos de um processo geralmente representam a maior parte dos custos de uma planta. Sendo assim, para iniciar essa avaliação, apresenta-se a influência da razão de refluxo na quantidade de energia gasta para condensar os vapores da coluna de destilação. Esses resultados estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 – Efeito da Razão de Refluxo na Quantidade de Energia Gasta no Condensador e no Revededor.



Fonte: Autor (2013).

De acordo com a Figura 22, a quantidade de energia gasta no condensador e no revededor aumenta com o aumento da razão de refluxo da coluna. Esse aumento se dá de forma aproximadamente linear, uma vez que a distância entre as curvas é praticamente a mesma, para uma variação algébrica da razão de refluxo. Portanto, escolheu-se a razão de refluxo de 1,3 vezes a razão mínima como sendo a operacional, pois quando a coluna é operada nesta condição, tem-se uma condição intermediária no gasto de energia de

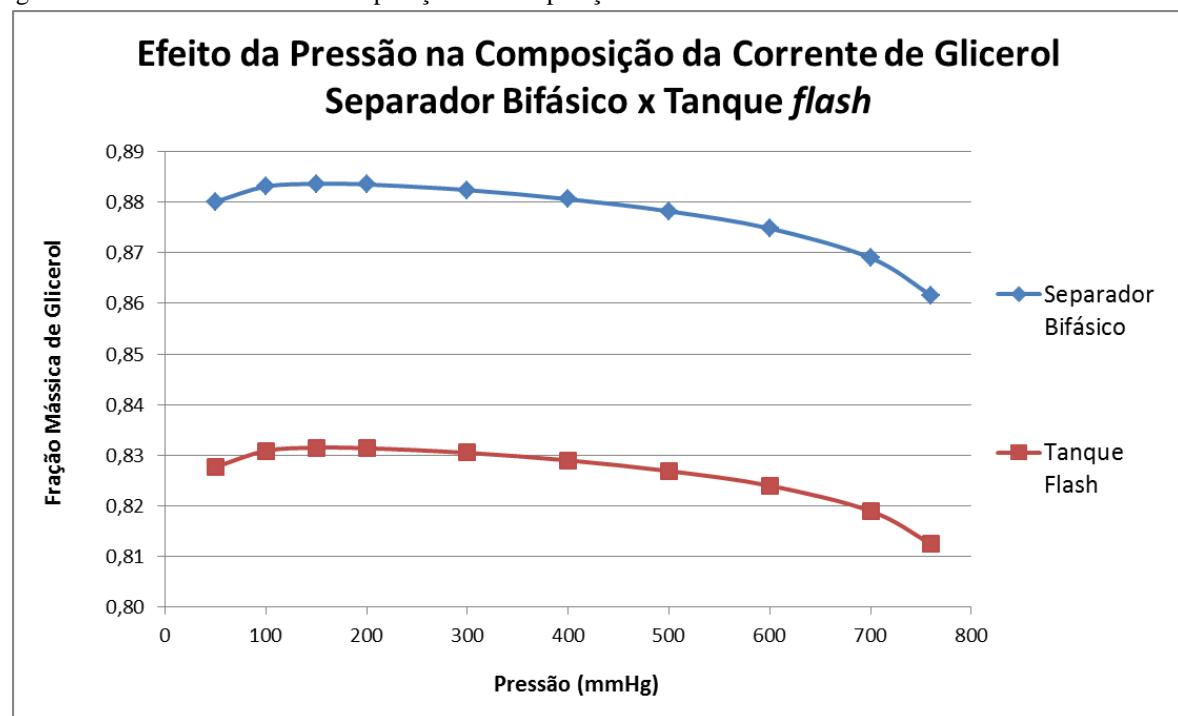
condensação e ainda assim alcançou-se a produção de uma corrente de metanol com mais de 99,2% em massa de metanol.

Após essa etapa de avaliação da influência das variáveis do processo na composição da corrente de metanol e nos gastos energéticos associados, a coluna de destilação foi otimizada no que diz respeito à diminuição do número de estágios de separação e à energia gasta para sua operação.

5.3.3. Purificação de Glicerina

A avaliação dessa etapa do processo de separação dos produtos começou com uma análise inicial do *layout* a ser definido. Para tanto, a corrente que sai da torre de recuperação de metanol foi enviada a dois tipos diferentes de equipamentos, um separador bifásico e um *flash*. Considerando que, por razões de economia, as condições da corrente que entram nesses equipamentos são as mesmas da corrente que deixa a torre de recuperação de metanol, tem-se que a separação alcançada pelo separador bifásico é melhor que a realizada pelo separador *flash*. Os resultados das simulações podem ser visualizados na Figura 23.

Figura 23 – Efeito da Pressão de Separação na Composição da Corrente de Glicerol.



Fonte: Autor (2013).

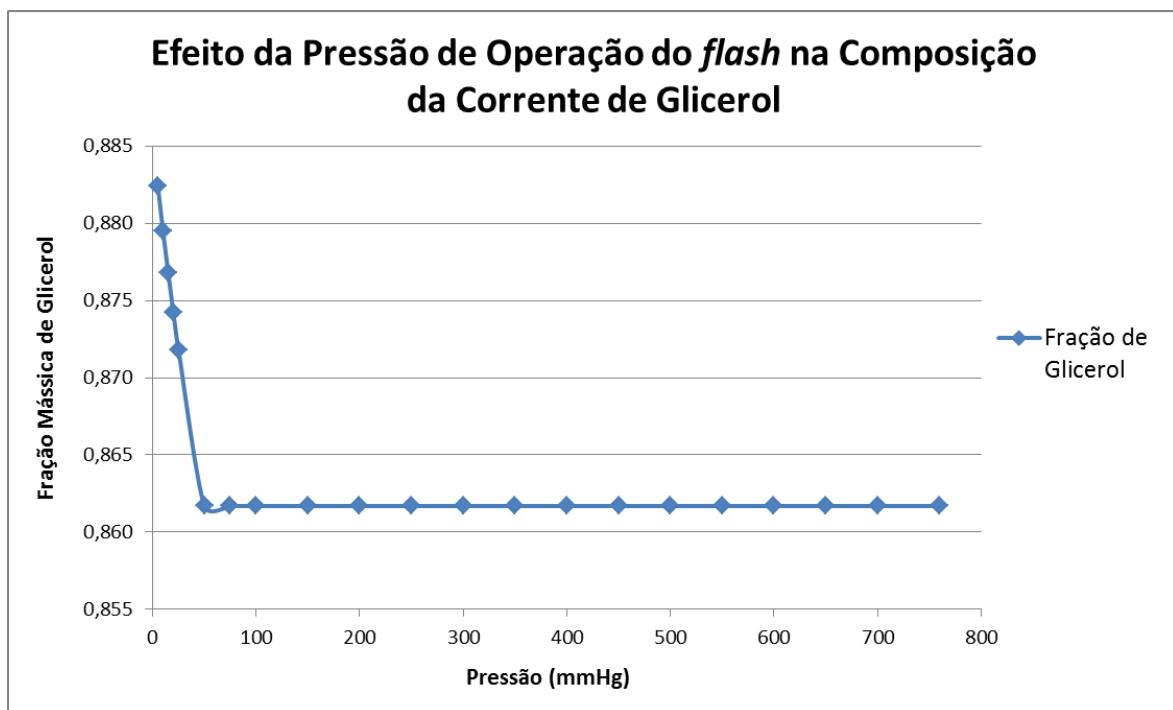
Como se observa na Figura 23, o comportamento dos dois equipamentos frente aos diferentes valores de pressão na recuperação do glicerol é semelhante. No entanto, o separador bifásico apresentou uma vantagem média de mais de 5% na purificação do glicerol, para qualquer pressão de operação. Portanto, a separação inicial do glicerol será realizada num separador bifásico.

Continuando essa análise, tem-se que com a utilização de vácuo na operação do separador bifásico, a corrente de glicerol recuperada é apenas 2% mais pura do que se o equipamento for operado à pressão atmosférica. Além disso, o separador bifásico inicial tem o objetivo de realizar apenas uma separação não rigorosa do glicerol, portanto, esse aumento de pureza de 2% do glicerol não é de grande interesse, uma vez que o restante do processo de separação de glicerol será totalmente direcionado à sua obtenção com alto nível de pureza. Em adição, tem-se que operando o separador bifásico à pressão atmosférica, alcança-se um bom índice de economia, tanto no material de construção do equipamento, que não precisa de reforço mecânico para ser operado a vácuo como no fato de não se utilizar uma bomba de vácuo.

A seguir, continua-se com a análise do *layout* do processo de separação. Nesse ponto, realizar-se-á uma análise da separação realizada para duas sequências de equipamentos de separação. A primeira sequência é composta por um separador *flash*, seguido de uma coluna de destilação a vácuo e em seguida por um segundo separador *flash*. A segunda é composta apenas por uma coluna de destilação a vácuo e um separador *flash*. Nas simulações realizadas, foram utilizados os critérios de avaliação do processo de destilação de glicerina estudados por Brito (2010). Portanto, nas simulações, foi utilizada uma coluna de destilação com três estágios de separação, operando com uma razão de refluxo de 1,5 e sendo alimentada a partir do segundo prato.

Para a primeira sequência de equipamentos, considerou-se que o primeiro separador *flash* realiza apenas a evaporação de parte da umidade presente na corrente de glicerol e que, portanto, a temperatura de operação do referido separador deve ser a mesma da corrente de saída da etapa anterior do processo, ou seja, que a separação obtida é proporcionada apenas pela queda de pressão exercida pelo sistema *flash*. Com base nessa premissa, a avaliação do primeiro separador *flash* do primeiro layout do processo de purificação de glicerina foi feita através da variação nos valores de pressão e de temperatura do sistema e computação dos resultados de pureza e fluxos de glicerol obtidos. Os resultados obtidos nessa análise estão apresentados na Figura 24.

Figura 24 – Efeito da Pressão de Operação do Separador *flash* na Composição da Corrente de Glicerol.



Fonte: Autor (2013).

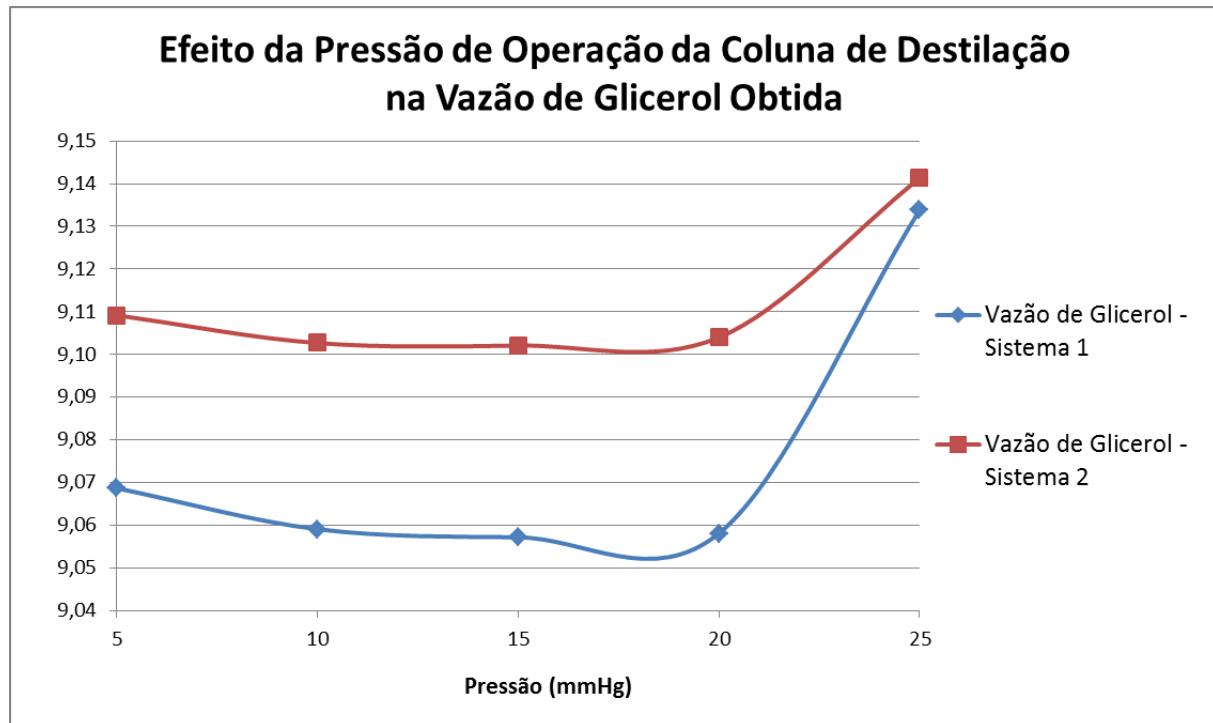
Como se pode observar na Figura 24, a faixa de influência da pressão na composição da corrente de glicerol é muito pequena, estendendo-se por menos de cinquenta milímetros de mercúrio. Além disso, é visível que o efeito da pressão é muito pequeno na purificação do glicerol, uma vez que, para que haja uma diferença de pelo menos um porcento de pureza em relação à corrente de entrada do separador *flash*, é preciso que o equipamento seja operado a no máximo 25 mmHg. Sendo assim, definiu-se a pressão de 25 mmHg do primeiro separador *flash* como sendo a pressão ótima, pois a dificuldade de operar equipamentos a valores de pressão mais baixos que esse patamar aumenta significativamente com o aumento do vácuo utilizado.

A partir desse ponto, as variáveis pressão de destilação e pressão de separação do vaso *flash* serão estudadas para que sua influência sobre a pureza da corrente de glicerol seja computada e para que o melhor *layout* de processo seja escolhido.

De acordo com Brito (2010), quanto menor a pressão de operação da coluna de destilação, maior a pureza da corrente de glicerol obtida, no entanto, para valores de pressão muito baixos, esse aumento de pureza pode não ser significativo, portanto, a análise da influência da pressão da coluna de destilação foi realizada com caráter informativo, mas, antes de definir a condição operacional da mesma, é preciso realizar uma análise de viabilidade de operação do sistema para que suas condições de operação sejam de fato definidas. Os

resultados das simulações realizadas para uma análise da influência da pressão de operação da coluna de destilação na vazão da corrente de glicerol obtida estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Efeito da Pressão de Destilação na Vazão de Glicerol Obtida.



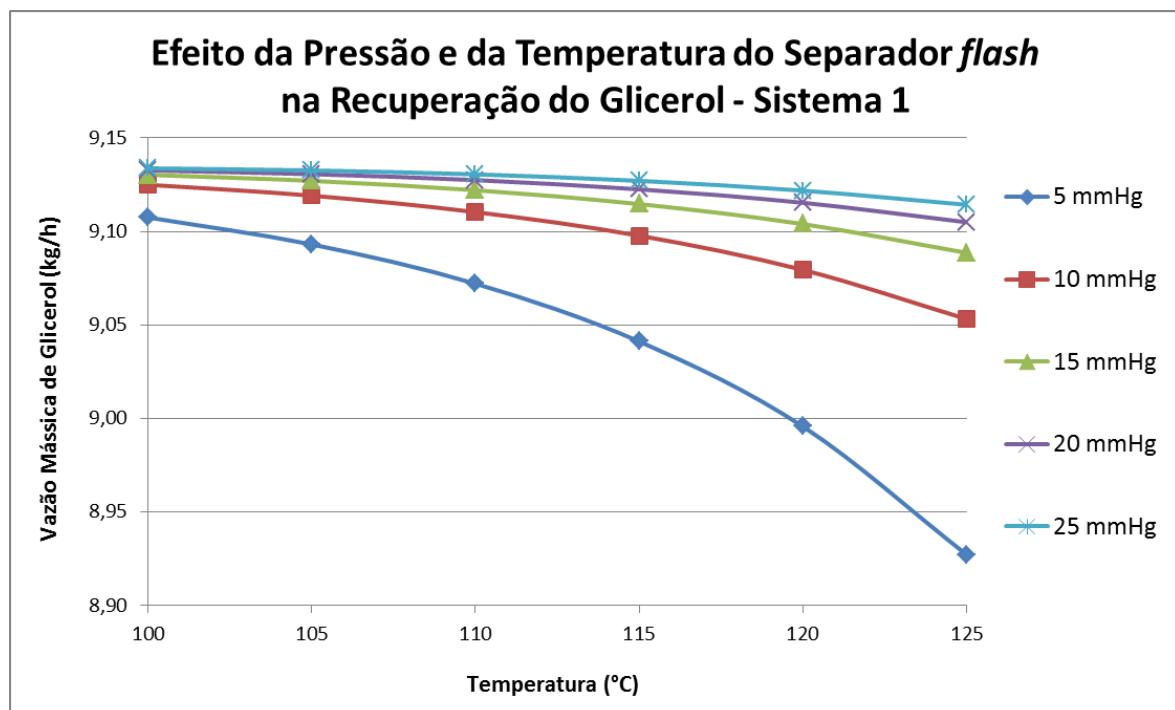
Fonte: Autor (2013).

De acordo com a Figura 25, a vazão de glicerol obtida é um pouco maior para o sistema nº 2, o qual é composto apenas por uma coluna de destilação e um separador *flash*. Nessa análise, a pureza da corrente de glicerol obtida é a mesma para todos os valores de pressão simulados. Para o sistema nº 1, o valor da pureza do glicerol obtida foi de 98,09% e para o sistema nº 2 foi de 96,80%.

Continuando a análise do sistema de purificação de glicerol, avaliou-se o comportamento do separador *flash* na pureza final da corrente de glicerol. Nessa análise, a pressão e a temperatura de separação foram variadas e os valores de pureza e vazão de glicerol obtidos nas simulações foram computados.

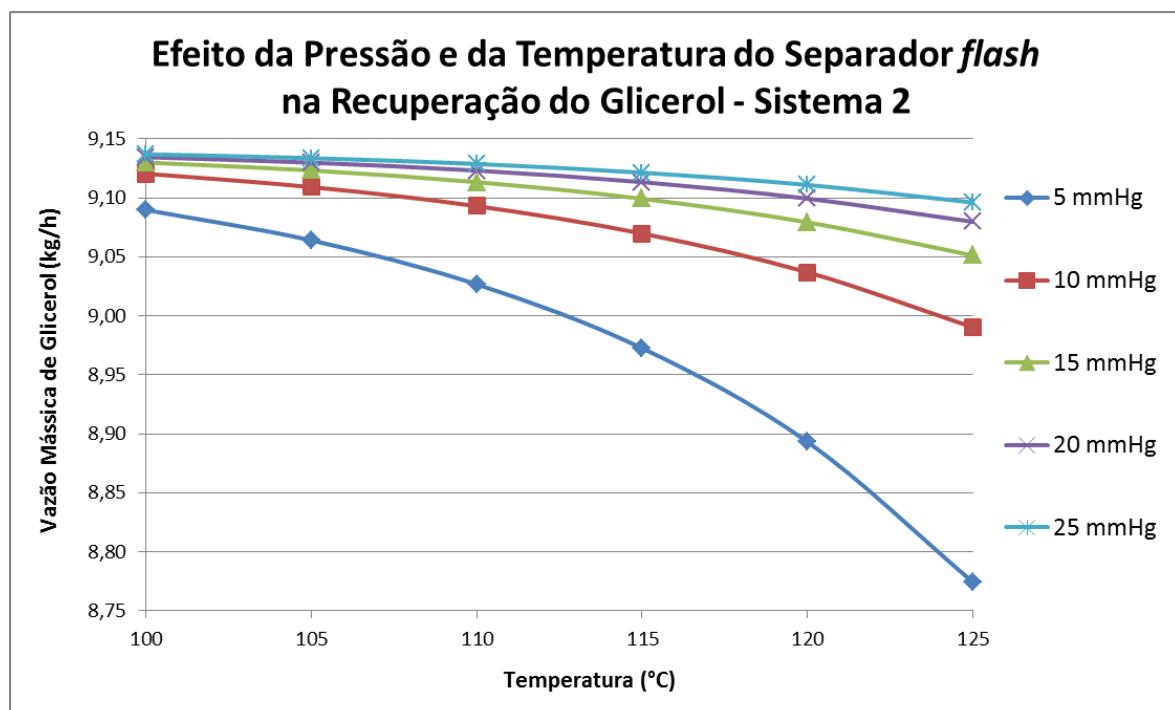
Os resultados das simulações mostraram que, sob quaisquer condições operacionais, as purezas das correntes de glicerol obtidas eram idênticas, portanto, a escolha do melhor processo de purificação de glicerol teve por base a vazão de glicerol obtida. Os resultados das vazões de glicerol obtidos nas simulações estão apresentados nas Figuras 26 e 27.

Figura 26 – Efeito da Pressão e Temperatura do *flash* na Recuperação do Glicerol para o Sistema 1.



Fonte: Autor (2013).

Figura 27 – Efeito da Pressão e Temperatura do *flash* na Recuperação do Glicerol para o Sistema 2.



Fonte: Autor (2013).

De acordo com as Figuras 26 e 27, o aumento da temperatura diminui a vazão do glicerol recuperado. Esse efeito é bem mais acentuado na pressão de 5 mmHg e vai diminuindo com o aumento da pressão de operação do *flash*. Esse comportamento dos dois

sistemas é previsível, pois, com o aumento da temperatura e a diminuição da pressão do separador *flash*, a tendência natural é que o glicerol presente na corrente de alimentação do *flash* seja mais vaporizado e que sobre menos glicerol na corrente líquida.

No entanto, tem-se que para o sistema 1, a perda de glicerol por evaporação no vaso *flash* é menor que no sistema 2, além disso, os resultados das simulações mostraram que o gasto energético no sistema 1 é menor que no sistema 2, o que indica que a sua maior complexidade estrutural pode ser compensada pela economia na sua operação. Sendo assim, o sistema escolhido para a purificação do glicerol é o sistema um.

A seguir, apresenta-se um resumo das condições de projeto e operacionais ótimas encontradas nas simulações realizadas.

5.4. Resumo dos Resultados Obtidos

As Tabelas 10 a 14 apresentam os resultados obtidos para os sistemas que compõem o processo de produção de biodiesel desenvolvido neste trabalho, indicando as condições operacionais e de projeto ótimas obtidas a partir das simulações realizadas.

Tabela 10 – Resultados para o Sistema de Esterificação.

SISTEMA DE ESTERIFICAÇÃO	
Reator de Esterificação	
<i>Volume do Reator</i>	500 litros
<i>Número de Reatores</i>	1
<i>Temperatura</i>	60 °C
<i>Pressão</i>	760 mmHg

Fonte: Autor (2013).

Tabela 11 – Resultados para o Sistema de Transesterificação.

SISTEMA DE TRANSESTERIFICAÇÃO	
Reatores de Transesterificação	
<i>Volume de cada Reator</i>	80 litros
<i>Número de Reatores</i>	3
<i>Temperatura</i>	55 °C
<i>Pressão</i>	760 mmHg

Fonte: Autor (2013).

Tabela 12 – Resultados para o Sistema de Purificação do Biodiesel.

SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	
Primeiro Separador Bifásico	
<i>Volume</i>	-----
<i>Temperatura</i>	55 °C
<i>Pressão</i>	760 mmHg
Separador Bifásico de Lavagem	
<i>Volume</i>	-----
<i>Temperatura</i>	55 °C
<i>Pressão</i>	760 mmHg
<i>Vazão de Água</i>	30 kg/h

Fonte: Autor (2013).

Tabela 13 – Resultados para o Sistema de Recuperação de Metanol.

SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DE METANOL	
Coluna de Destilação	
<i>Número de Pratos</i>	20
<i>Prato de Alimentação</i>	12
<i>Temperatura de Alimentação</i>	30 °C
<i>Pressão</i>	760 mmHg
<i>Pureza do Metanol Recuperado</i>	99,36%

Fonte: Autor (2013).

Tabela 14 – Resultados para o Sistema de Purificação de Glicerina.

SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE GLICERINA	
Primeiro Separador Flash	
<i>Temperatura</i>	101,6 °C
<i>Pressão</i>	25 mmHg
Coluna de Destilação	
<i>Temperatura de Entrada</i>	101,6 °C
<i>Pressão</i>	25 mmHg
<i>Número de Estágios</i>	3
<i>Estágio de Alimentação</i>	2
<i>Razão de Refluxo</i>	1,5
Segundo Separador Flash	
<i>Temperatura</i>	120 °C
<i>Pressão</i>	15 mmHg

Fonte: Autor (2013).

6. ANÁLISE AMBIENTAL

O processo de produção de biodiesel, assim como qualquer outra atividade industrial e econômica, gera uma série de impactos ao meio ambiente. Esses impactos estão relacionados tanto à utilização das matérias primas, quanto ao processo produtivo em si.

Para o caso da produção de biodiesel a partir de óleo de fritura, esses impactos podem ser ainda maiores se a tecnologia empregada não for capaz de minimizá-los. Materiais como o metanol e o próprio óleo devem ter um processamento adequado dentro do processo, para que os mesmos não venham a fazer parte dos efluentes do processo em quantidades que sejam nocivas à saúde do homem e ao meio ambiente.

O objetivo desse tópico é realizar uma análise minuciosa dos materiais e da tecnologia empregados no processo de produção de biodiesel discutido anteriormente, apresentando suas características poluidoras, e a partir disso, propor soluções para a minimização desses problemas.

A seguir, faz-se uma análise de impacto a partir da apresentação dos materiais utilizados no processo e de como eles podem causar efeitos negativos ao meio no qual o processo seja inserido.

6.1. Impactos Causados Pelos Materiais

Nessa seção, são expostos os reagentes utilizados no processo de produção de biodiesel que têm maior tendência a causar impactos negativos no ambiente, como esse impacto ocorre efetivamente e como o mesmo pode ser evitado por meio da aplicação de tecnologias mais limpas.

6.1.1. Óleo de Fritura

Os óleos e gorduras são extensamente utilizados para o preparo de alimentos no processo de fritura. Quando utilizados para este fim, os óleos são expostos a diversos fatores

que fazem com que os triacilglicerídeos que os compõem sofram diversas reações, tais como hidrólise, oxidação e polimerização. (SANIBAL, 2002).

A partir dessas reações sofridas pelos óleos quando estes passam pelo processo de fritura, os mesmos sofrem alterações físicas e químicas, passando a não se dissolver e nem se misturar com a água. Desta forma, quando uma residência ou um estabelecimento comercial despeja resíduos de óleos de fritura na rede coletora de esgoto, há a formação de uma mistura bifásica no interior das tubulações, que, em geral, causa a sua obstrução. Além dos danos às instalações, tem-se que as tubulações obstruídas podem causar inundações no caso de grandes chuvas e que essas inundações podem resultar na contaminação das vias públicas e afetar gravemente a saúde da população. (DOS SANTOS *et. al.*, 2009).

Além das instalações hidráulicas e da saúde humana diretamente afetada, quando o óleo de fritura é indiscriminadamente despejado nas redes coletoras de esgoto, tem-se que o mesmo, por ser mais leve que a água, tende a formar uma camada de resíduo na superfície dos corpos receptores, dificultando assim as trocas gasosas entre o corpo d'água e o ambiente e, consequentemente, sua oxigenação. (DOS SANTOS *et. al.*, 2009).

6.1.2. Acidez e Umidade

Atualmente, os processos de produção de biodiesel são desenvolvidos com bastante flexibilidade tecnológica, pois devido ao alto custo dos óleos vegetais puros, os quais são as principais matérias primas empregadas para tal fim, é preciso que esses processos consigam operar de maneira eficiente com matérias primas menos nobres.

Dados revelam que de 60-75% do custo total de produção de biodiesel se deve aos gastos para a obtenção de matéria prima, portanto, pesquisas relacionadas ao uso de outros materiais, tais como o óleo de fritura e a gordura animal, serão de extrema importância com o intuito de garantir a viabilidade econômica da produção de biodiesel nas próximas décadas. (ATADASHI *et. al.* 2012).

Entretanto, o óleo de fritura apresenta índices de acidez (2-7%) muito mais altos que os óleos vegetais refinados, o que significa dizer que o óleo apresenta uma quantidade muito maior de ácidos graxos livres. Sendo assim, quando esse óleo passa pelo processo de transesterificação na presença de catalisador básico, os ácidos graxos livres acabam sofrendo

uma reação paralela indesejada conhecida como saponificação, a qual produz um sal orgânico, que se comporta como sabão e água.

A presença dessas substâncias na mistura reacional dificulta enormemente o processo de obtenção de biodiesel. Além disso, a reação de saponificação acaba consumindo parte do catalisador utilizado no processo, o que causa redução na eficiência do catalisador e um aumento na viscosidade do biodiesel obtido.

6.1.3. Metanol

Por muito tempo, a maior parte do metanol produzido no mundo era obtida através de um processo conhecido como destilação destrutiva da madeira. Esse processo consistia basicamente no aquecimento da madeira a altas temperaturas, na ausência de ar. Esse método de obtenção de metanol, fez com que o mesmo viesse a ser conhecido como “álcool de madeira”.

Entretanto, atualmente, a principal rota de obtenção do metanol é baseada na hidrogenação catalítica do monóxido de carbono. Essa reação ocorre a altas pressões e temperaturas e o catalisador utilizado é, geralmente, uma superfície metálica composta por ZnO e Cr_2O_3 , sob a qual os gases são transportados.

Os principais problemas que a utilização do metanol acarreta são derivados das suas próprias características químicas. O metanol é uma substância bastante tóxica, a sua ingestão, mesmo em pequenas quantidades, pode causar a cegueira, e em grandes quantidades, pode causar a morte. Além disso, tem-se que o mesmo pode causar danos à saúde quando inalado ou até mesmo quando em contato com a pele por tempo prolongado.

Além dos danos à saúde que o metanol pode causar, tem-se o fato de que a matéria prima para o seu processo produtivo atual, o gás de síntese (denomina-se gás de síntese a mistura de gases combustíveis, produzida a partir da combustão incompleta de combustíveis sólidos) tem origem a partir dos combustíveis fósseis. Esse fator de dependência do processo de produção de metanol torna a sua utilização na produção de biodiesel um indício de que tal processo ainda não é completamente sustentável.

6.2. Impactos Causados pelo Processo

Nesta segunda seção da análise de impactos, expõe-se o processo de produção de biodiesel no que tange às principais fontes de impacto, desde a utilização ou produção de substâncias que causam impacto pela sua reatividade, risco de explosão, etc, até o impacto causado pela grande utilização de insumos e energia durante o processo produtivo.

Essa análise será realizada em relação a todo o processo estudado no presente trabalho, sendo apresentada, etapa por etapa, em relação aos equipamentos utilizados, ao risco do uso dos reagentes e ao consumo de utilidades industriais e energia.

6.2.1. Preparação e Armazenamento das Matérias Primas

Nesta etapa do processo, os riscos se resumem às condições de armazenamento do metanol e à preparação da solução catalítica de hidróxido de sódio. O armazenamento do metanol exibe risco em relação ao processo, pois os seus vapores são incolores, inodoros e tóxicos, além de ter alto potencial explosivo. Por estas razões, o tanque de armazenamento de metanol deve ser mantido numa área coberta, totalmente protegida da radiação solar e a linha de distribuição de metanol deve ser dimensionada com muito cuidado para evitar o processo de cavitação, uma vez que a produção de vapores de metanol nas tubulações pode acarretar na explosão da mesma.

Além disso, a alimentação do reator de solução de hidróxido de sódio deve ser realizada com extrema cautela, pois qualquer contato com essa substância deve ser evitado, devido a sua alta reatividade. Além disso, por ser uma substância sólida, o hidróxido precisa ser alimentado manualmente ao reator de preparo de solução catalítica, o que aumenta a necessidade de cuidado com seu manuseio.

6.2.2. Etapa de Esterificação

A etapa de esterificação dos ácidos graxos livres possui uma faixa de possíveis pontos operacionais, dentre os quais, em algumas temperaturas, ocorre a evaporação de metanol e água no meio reacional. A reação pode ocorrer sem a ocorrência desse problema, no entanto, é possível alterar a temperatura de operação do sistema para que o rendimento da reação também aumente.

Caso isso aconteça, é preciso ter cuidado com a destinação dos vapores de metanol produzidos. Uma boa alternativa para esse problema é utilizar um condensador ligado à parte superior do reator para que os vapores formados possam ser condensados e retornem ao reator por gravidade. No entanto, a presença de água no sistema reacional prejudica seu rendimento e atrapalha a velocidade de reação do sistema, portanto, para evitar que o vapor d'água formado volte ao reator, pode-se considerar a instalação de um sistema de absorção de água entre a saída do reator e o condensador de vapores.

Desta forma, o sistema aumenta sua produtividade, pois evita que metanol seja perdido por evaporação e que a água volte ao meio reacional, assim como diminui os riscos de explosão do sistema, pois elimina a presença de vapor de metanol no meio reacional por períodos de tempo longos.

6.2.3. Etapa de Transesterificação

O sistema de transesterificação em questão deve ser operado sob condições nas quais não há evaporação de matéria do sistema, portanto, teoricamente, não é preciso se preocupar com a formação de vapores dentro dos reatores. Entretanto, os reatores envolvidos nesse processo operam sob um regime de agitação, o que confere aos mesmos uma grande mudança de composições locais no seu volume com o passar do tempo.

Sendo assim, para evitar que o sistema não opere adequadamente e não transforme as matérias primas em biodiesel, é preciso monitorar com cuidado as condições de operação do sistema, pois uma vez que o resultado da reação não seja alcançado, os efluentes tendem a ter sua composição alterada, principalmente no que diz respeito à quantidade de glicerídeos.

6.2.4. Separação dos Produtos e Recuperação de Metanol

Com relação às fases de separação e purificação do biodiesel, os riscos ambientais são pequenos. No primeiro separador, não há a produção de vapores que possam trazer prejuízos à saúde dos operadores do sistema. Na etapa de lavagem, a água que é usada para lavar a fase éster é enviada ao sistema de recuperação de metanol e, portanto, não é considerada efluente do processo. Por fim, o evaporador oferece baixos riscos ambientais, pois, apesar de gerar vapores de água e metanol durante o processo de purificação da fase éster, esses vapores não são suficientes para causar efeitos tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente.

No que diz respeito ao sistema de recuperação de metanol, tem-se que a coluna de destilação usada nessa separação opera sob condições moderadas de temperatura e pressão, portanto, o risco associado à sua operação é minimizado. Além disso, tanto a coluna de destilação, como o seu revedor e seu condensador foram dimensionados de acordo com as normas técnicas pertinentes, portanto, o seu risco operacional é pequeno. No entanto, a utilização da água de refrigeração e do óleo térmico como utilidades industriais causa preocupação, pois, caso essas substâncias sejam contaminadas pelas matérias primas envolvidas no processo, em especial, o metanol, o sistema de utilidades pode ser comprometido e até mesmo sofrer uma explosão caso uma quantidade significativa de metanol chegue ao forno de aquecimento do óleo térmico.

O sistema de purificação de glicerol, iniciado com o separador bifásico para a concentração inicial de glicerol não oferece um grande risco ambiental nessa etapa. No entanto, o sistema de destilação para purificação de glicerol oferece os mesmos riscos que o sistema de recuperação de metanol, uma vez que a corrente de glicerol que chega para ser purificada também contém traços de metanol. Além disso, as correntes de vapor produzidas pelos separadores *flash* precisam de uma destinação final adequada, caso contrário podem oferecer risco de contaminação e de acidente ao restante do processo.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

De acordo com os resultados obtidos a partir das simulações do processo em estudo e da avaliação ambiental realizada, conclui-se que o processo de produção de biodiesel usando óleo de fritura é uma excelente alternativa de produção energética a partir de matéria prima residual, bem como uma ótima forma de destinação de resíduos.

Conclui-se que os riscos envolvidos na disposição irregular do óleo de fritura nos esgotos e água superficiais causa um dano considerável ao meio no qual o mesmo é disposto, bem como acarreta em prejuízos financeiros, pois sua remoção do meio ambiente se apresenta complexa e bastante onerosa.

Analizando os resultados do processo, observa-se que um sistema reacional composto apenas por três reatores CSTR é suficiente para produzir biodiesel dentro das especificações, desde que as etapas de separação sejam corretamente desenvolvidas. Além disso, conclui-se que para casos em que o excesso de metanol usado na etapa reacional pode causar uma inversão de fases no primeiro separador e, portanto, é preciso que as tubulações que saem do primeiro separador sejam projetadas para evitar esse problema, para que o processo de purificação de biodiesel não seja prejudicado.

Com relação à etapa de lavagem, conclui-se que uma vazão de 30 kg/h de água de lavagem é suficiente para remover os contaminantes presentes na corrente de ésteres. Portanto, esse valor de vazão de água deve ser empregado para o caso de processos com vazão de produção de 100 kg/h de óleo.

Conclui-se que a coluna de recuperação de metanol, mesmo operando à pressão atmosférica, é capaz de recuperar metanol numa pureza superior a 99%, portanto, é capaz de fornecer metanol numa pureza suficiente para garantir o seu retorno ao processo produtivo. O sistema de purificação de glicerina desenvolvido também é capaz de produzir glicerina com pureza superior a 99% e esse patamar pode alcançar valores próximos a 99,6%, se uma etapa adicional de remoção de umidade por absorção for adicionada.

Conclui-se que a formação de efluentes pode ser grandemente diminuída, se a corrente de água com traços de metanol e outros contaminantes for enviada à seção de recuperação de metanol. É evidente que em um trabalho de simulação de processos, nem sempre se leva em conta todos os detalhes do processo real e, portanto, é preciso realizar uma reavaliação do processo no que diz respeito à eficiência da tecnologia estudada. No entanto, nesse trabalho, o ponto de simplificação do processo mais importante consiste no efluente da

etapa de lavagem, o qual é geralmente tratado e se torna efluente do processo. Portanto, essa simplificação acarreta numa diminuição irreal da carga poluidora do processo, mas a inserção de uma etapa para o tratamento dos efluentes resolve de forma definitiva o problema com essa corrente efluente.

Com relação aos trabalhos futuros, deve-se realizar um estudo de integração energética do processo com o intuito de diminuir o consumo energético do processo, bem como uma análise transiente do processo para a especificação de um sistema de controle de processo adequado.

Devem-se também realizar simulações semelhantes em outros simuladores de processo, incluindo simuladores de código aberto como o DWSIM. Essas simulações poderiam corroborar a validade da eficiência do processo antes que uma fase de produção em escala de bancada fosse desenvolvida.

Observa-se também a necessidade da realização de uma análise econômica detalhada do processo, passando por uma avaliação dos custos de instalação da planta, bem como de sua manutenção à avaliação dos custos com os materiais necessários ao funcionamento do processo e com a energia gasta para a operação da planta.

Além disso, é preciso realizar um estudo dinâmico do processo produtivo para que se possa desenvolver um sistema de controle adequado às necessidades do processo. Após a determinação das questões dinâmicas e de um sistema de controle adequado, o próximo passo seria a construção de um protótipo portátil de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura, para a verificação de sua aplicabilidade em escalas maiores.

Com relação aos efluentes do processo, é preciso adequar a qualidade dos efluentes aos padrões de qualidade da legislação ambiental pertinente. Sendo assim, conclui-se que é necessário desenvolver um processo eficiente para o tratamento dos efluentes do processo, de forma que os mesmos não prejudiquem o ambiente no qual o processo de produção de biodiesel está inserido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATADASHI.I.M; AROUA.M.K; ABDUL AZIZ.A.R; SULAIMAN.N.M.N. **Production of biodiesel using high free fatty acids feedstocks.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3275 – 3285, 2012.

BRITO, F.O.; **Avaliação de influência da pressão, temperatura e condições de operação sobre de um sistema de destilação fracionada de uma solução glicerinosa proveniente de uma unidade de produção de biodiesel.** Fortaleza, Ceará: UFC, 2010.

CONSTANTINO, L.; GANI, R. **New group contribution method for estimating properties of pure compounds.** *AIChE Journal*, vol. 40, N° 10, p. 1697 – 1710, oct. 1994.

CRUZ, M. S.; ACA, G. A.; DAZA, O. S.; ARENAS, T. L. **Predicting critical properties, density and viscosity of fatty acids, triacylglycerols and methyl esters by group contribution methods.** 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 2010.

DOS SANTOS, F.F.P.; FARIAS, F.E.M.; ALMEIDA, F.D.L; FERNANDES, F.A.N. **Esterificação de Ácidos Graxos Para a Síntese de Biodiesel Via Radiação Ultrassônica.** IV SEPRONe – Fortaleza, Ceará, Brasil, 2009.

FAIR, J.R.; BOLLES, W.L. **Modern Design of Distillation Columns.** *Chemical Engineering*. 75 (9) 156-178, 1968.

GAN Mengyu.; PAN Deng.; MA Li.; YUE En.; HONG Jianbing. **The Kinetics of the Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil Using $Fe_2(SO_4)_3/C$ Catalyst.** *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 17 (1) 83-87, 2009.

GERPEN, J. V.; KNOTHE, G.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook.** 1st ed. USA: AOCS Press, 2006.

GERPEN, J.V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology.** *Iowa State University*, 2004.

GONZALEZ, W.A. *et. al.* **Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura – Soluções Energéticas para a Amazônia.** Brasília. Ministério de Minas e Energia, 2008.

LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification.** *Applied Energy*, vol. 87, 1083 – 1095, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: **Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos**. *Química Nova*, vol. 32, Nº 6, 1596 – 1608, 2009.

LUCENA, I. L.; SILVA, G. F.; FERNANDES, F. A. N. **Biodiesel production by esterification of oleic acid with methanol using a water adsorption apparatus**. *Ind. Eng. Chem.*, vol. 47, p. 6885 – 6889, 2008.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review**. *Bioresource Technology*, vol. 70, p. 1 – 15, 1999.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. **Alterações do Óleo de Soja e da Mistura Azeite de Dendê – Óleo de Soja em Frituras Descontínuas de Batatas Chips**. *Brazilian Journal of Food Technology*. v.6, p. 245 – 249, 2003.

MARRERO, J.; GANI, R. **Group-contribution based estimation of pure component properties**. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 183 – 184, p. 183 – 208, 2001.

MENDONÇA, M. A.; BORGO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C.; NOVAES, M. R. C. G. **Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal**. Com. Ciências Saúde. **19** (2): 115 – 122, 2008.

MENGYU, GAN.; DENG, PAN.; LI, MA.; EN YUE.; JIANBING, HONG. **The Kinetics of the Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil Using $Fe_2(SO_4)_3/C$ Catalyst**. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 17(1) 83 – 87, 2009.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. **Kinetics of Transesterification of Soybean Oil**. *JAOCs*, vol. 74, nº 11, 1997.

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

REDA, S.Y.; CARNEIRO, P.I.B. **Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações**. *Revista Analytica*, Nº 27, 2007.

RODRIGUES, M. L. **Simulação de Unidade Piloto Contínua de Produção de Biodiesel Utilizando Chemcad**. Fortaleza, Ceará: UFC, 2010.

SANIBAL, E.A.A.; FILHO, J.M. Alterações Físicas, Químicas e Nutricionais de Óleos Submetidos ao Processo de Fritura. *Caderno de Tecnologia de Alimentos e Bebidas*, 2002.

SEADER, J. D.; HENLEY, Ernest J. **Separation process principles**. 2. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006.

SOLOMONS, T. W. Graham. **Química orgânica**. 8. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.

TANAMATI, A.A.C. Instabilidade Oxidativa do Óleo de Soja Submetido à Fritura de Alimentos Congelados. Tese. Maringá, Paraná: UEM, 2008.

www.biodieselbr.com¹: <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/oleo-cozinha-vira-biodiesel-sul-18-06-07.htm>. Acessado em 04/01/2013 às 14h50min.

www.biodieselbr.com²: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>. Acessado em 22/01/2013 às 19h10min.

www.wikipedia.org.br¹: http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%93leo_vegetal. Acessado em 04/01/2013 às 14h55min.

www.wikipedia.org.br²: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Glicerol>. Acessado em 22/01/2013 às 17h15min.

ANEXOS

ANEXO A – ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL (RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11/05/2012).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	–	LII (1)	–	–	–
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	850 – 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 – EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 – 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx. (2)	mg/kg	500	–	6304	EN ISO 12937
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	–	–	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	–	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	–
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	– –	5453	– EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	–	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	–	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	–	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	–	Anotar	–	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 –	664 –	– EN 14104 (8)

Continuação do ANEXO A

Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 — 15771	6584 (8) —	— EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 —	6584 (8) —	— EN 14105 (10)
Moni, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	— — EN 14105 (8)
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20	15343	—	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	—	—	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	—	—	EN 14112 (8)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) 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.
- (6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (7) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(9) 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.

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

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

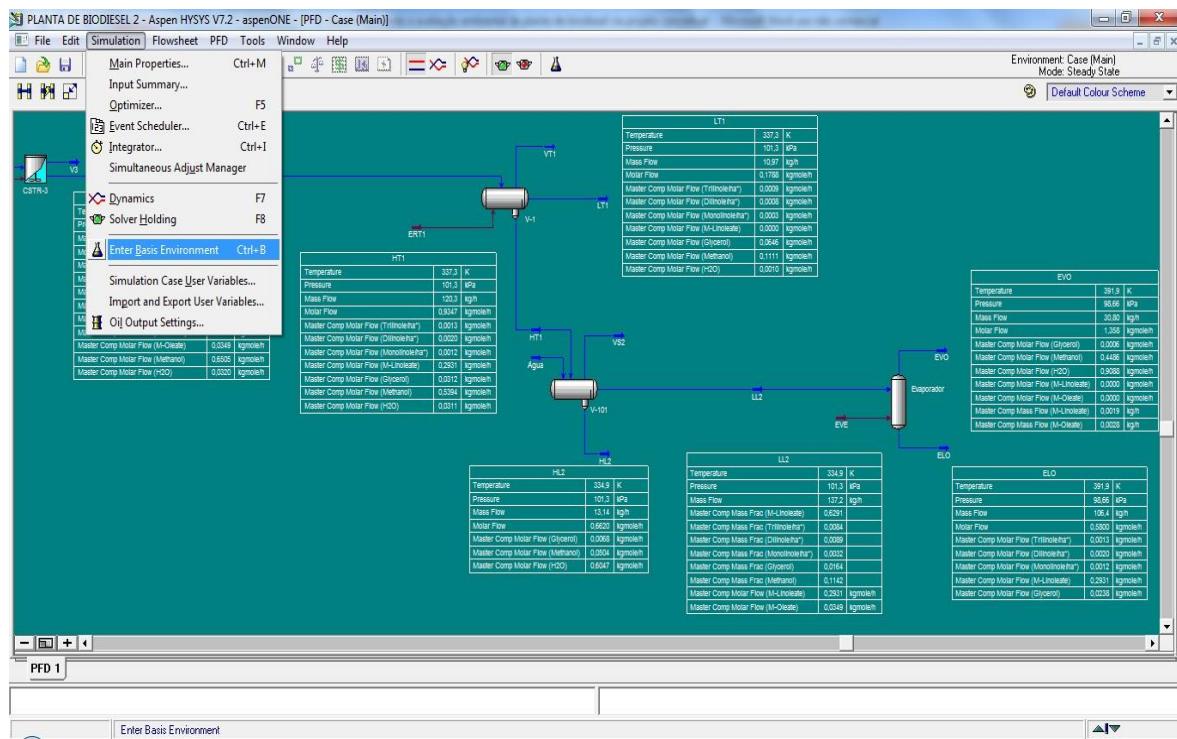
UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

ANEXO B – MANUAL BÁSICO DE USO DO SIMULADOR HYSYS

B.1. Inserindo Novos Componentes no Banco de Dados do Software.

Na barra de menus do programa, escolha a opção **Enter Basis Environment**.

Figura B1 – Inserção de novos componentes no ambiente do simulador I.



Em seguida, na guia **Hypotheticals**, clique no botão **ADD**, e um grupo de compostos hipotéticos será criado. Nomeie esse grupo para facilitar uma futura identificação e escolha a classe dos componentes que serão inseridos nesse grupo. Em seguida, clique no botão **Add Hypo** e insira as propriedades solicitadas para a inserção do componente em questão. As propriedades padrão solicitadas pelo simulador são: Ponto de Bolha Normal (ou seja, a temperatura de ebulação quando a pressão é de 1 atm), Peso Molecular, Densidade, Temperatura Crítica, Pressão Crítica, Volume Molar Crítico e Fator Acêntrico (ou acentricidade). As Figuras B2 a B4 apresentam os passos citados para a inserção de novos componentes no ambiente do simulador.

Figura B2 – Inserção de novos componentes no ambiente do simulador II.

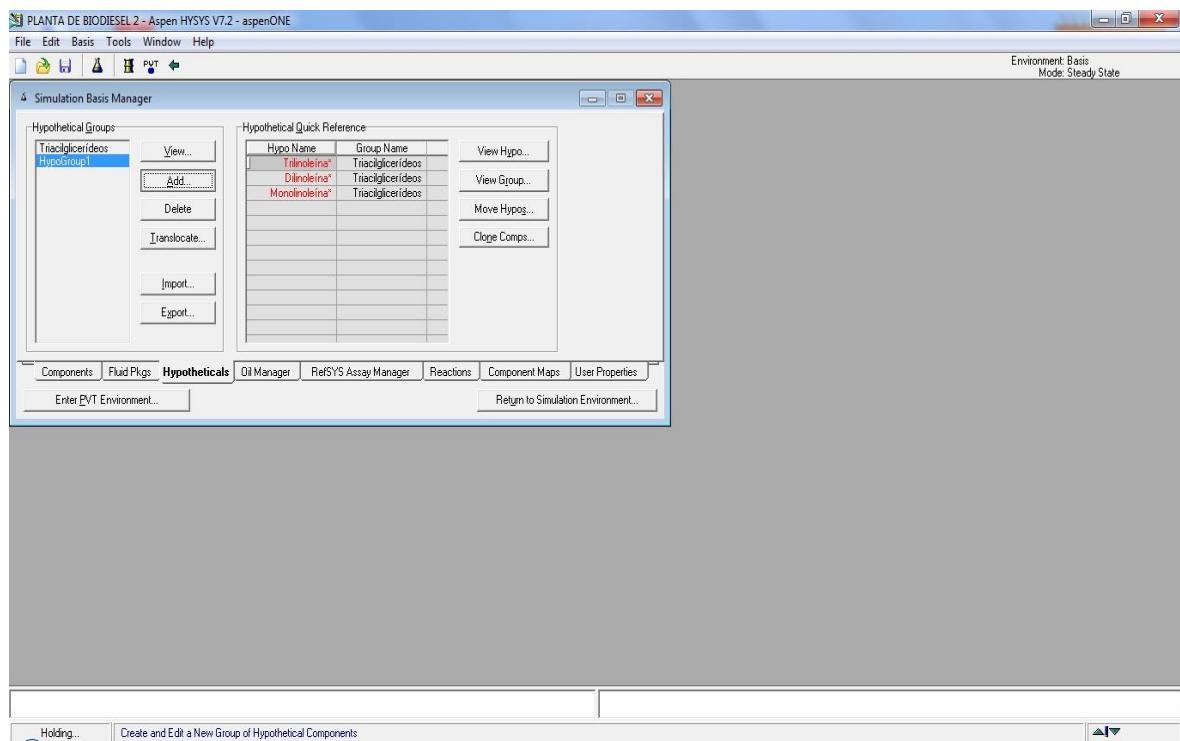


Figura B3 – Inserção de novos componentes no ambiente do simulador III.

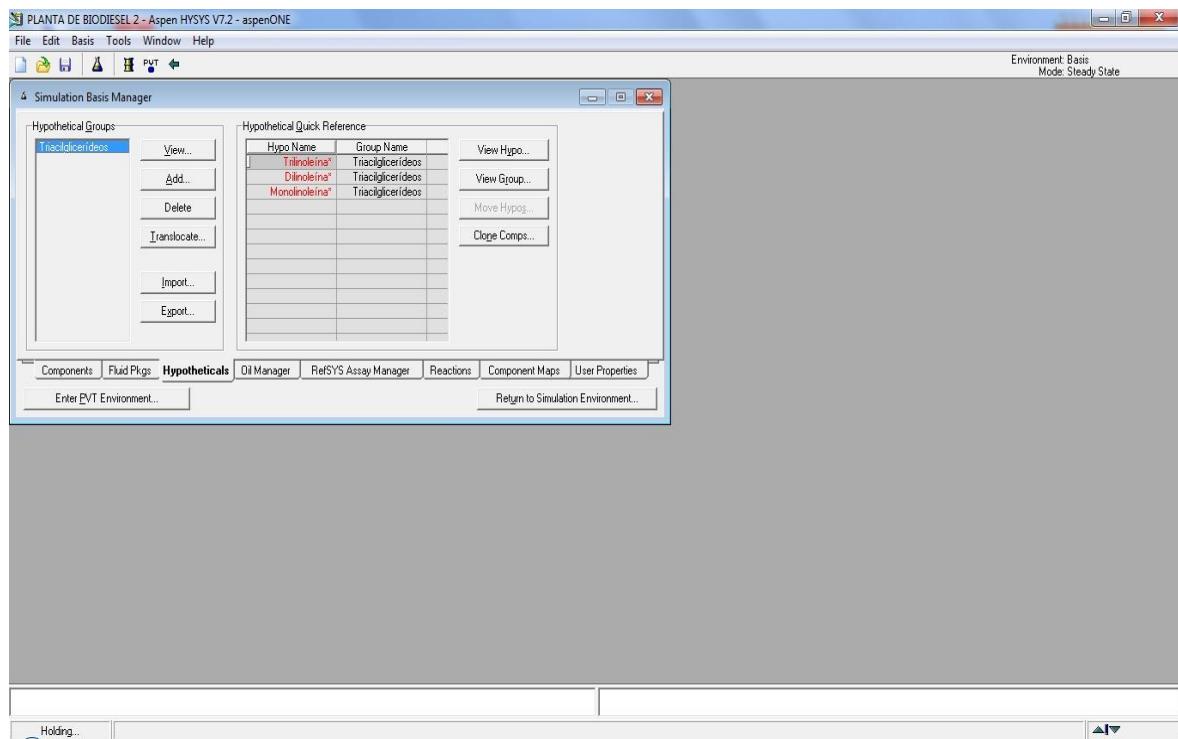
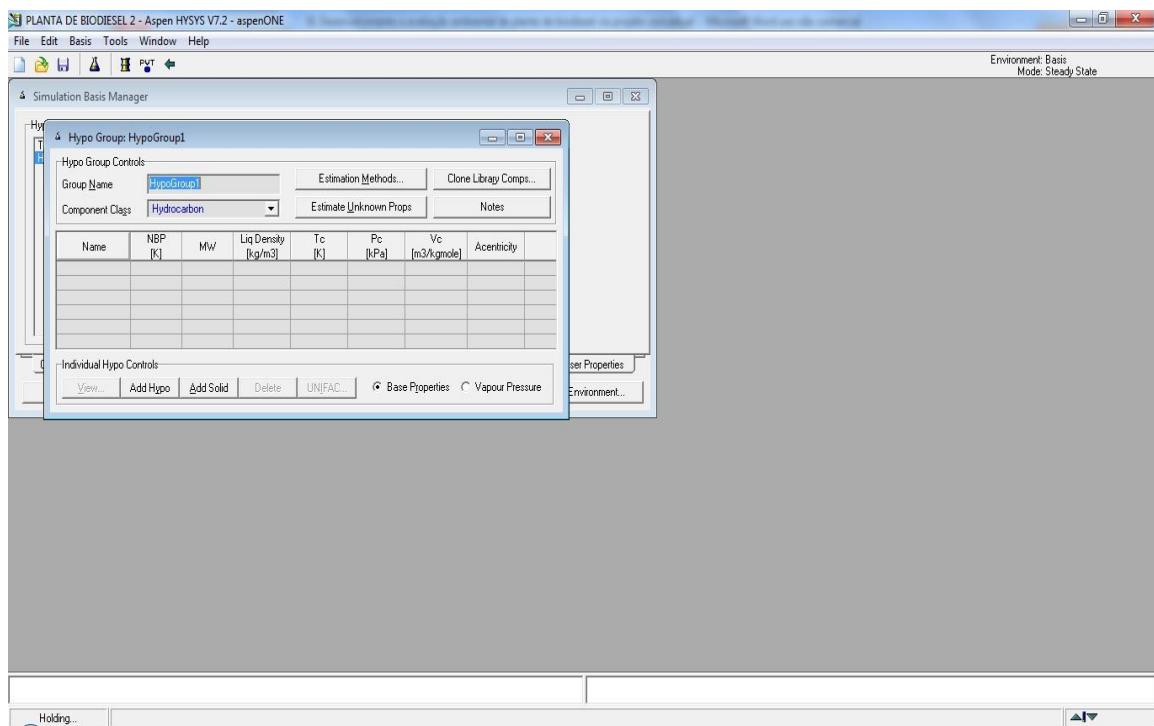


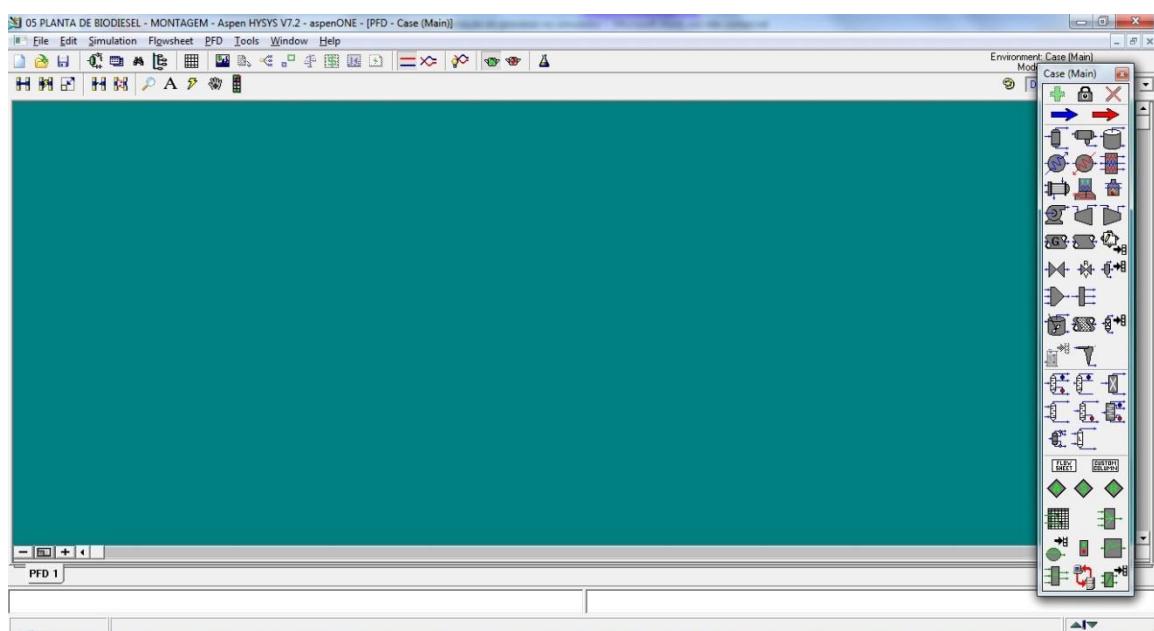
Figura B4 – Inserção de novos componentes no ambiente do simulador IV.



B.2. Apresentando a Paleta de Objetos do Software

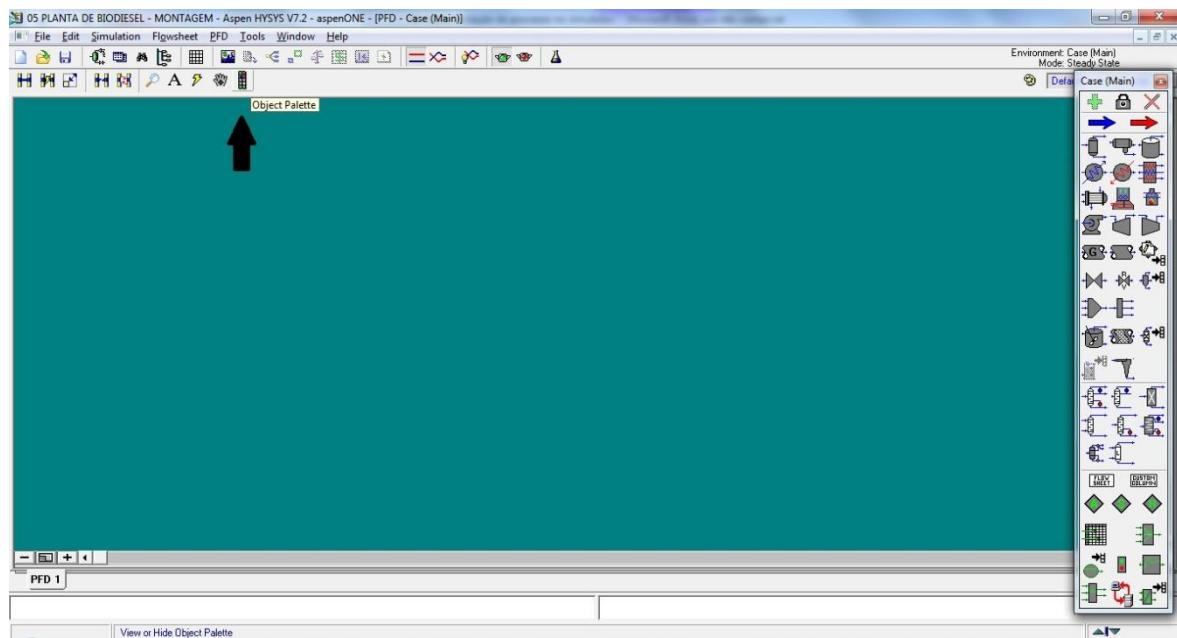
Para inserir uma corrente, bem como qualquer operação no simulador, utilizamos a paleta de objetos. A Figura B5 mostra a paleta de objetos e sua localização padrão.

Figura B5 – Paleta de Objetos



No entanto, esta paleta pode ficar escondida durante o processo de simulação para que o usuário do programa tenha maior visualização da tela de simulação. Nestes casos, o usuário pode escolher mostrar novamente a paleta pressionando o botão F4, indo até o *menu Flowsheet* e clicando sobre *Palette* ou clicando no seu objeto situado na barra de ferramentas. Esse objeto está identificado pela seta escura na Figura B6.

Figura B6 – Botão da Paleta de Objetos na barra de ferramentas.



Agora que a paleta de objetos foi apresentada ao usuário, é preciso inserir as correntes de entrada do processo.

B.3. Inserindo uma Corrente Material no Simulador

Para inserir uma corrente de material, clicamos na seta azul situada na parte superior da paleta de objetos. Após clicar na seta azul, uma pequena seta azul aparecerá na tela de simulação. Em seguida, clicamos na pequena seta azul que representa a corrente de matéria e, na guia *Conditions*, escolhemos sua vazão, sua temperatura, sua pressão e sua composição. Estes passos estão indicados pelas Figuras B7 e B8.

Figura B7 – Corrente de Matéria inserida no Simulador.

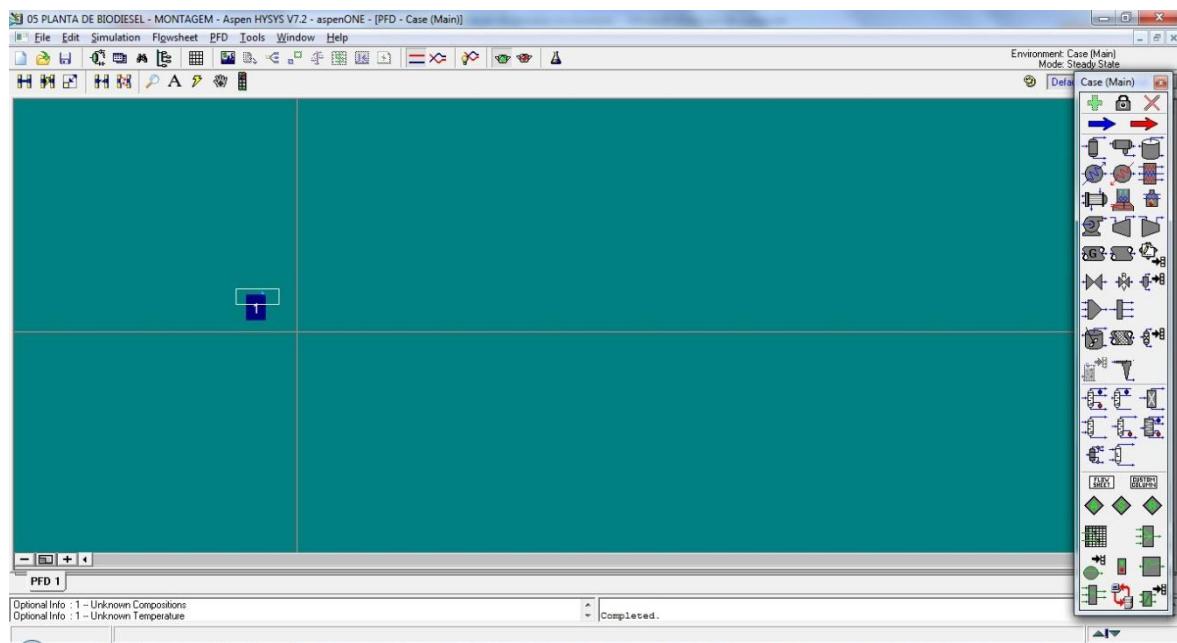
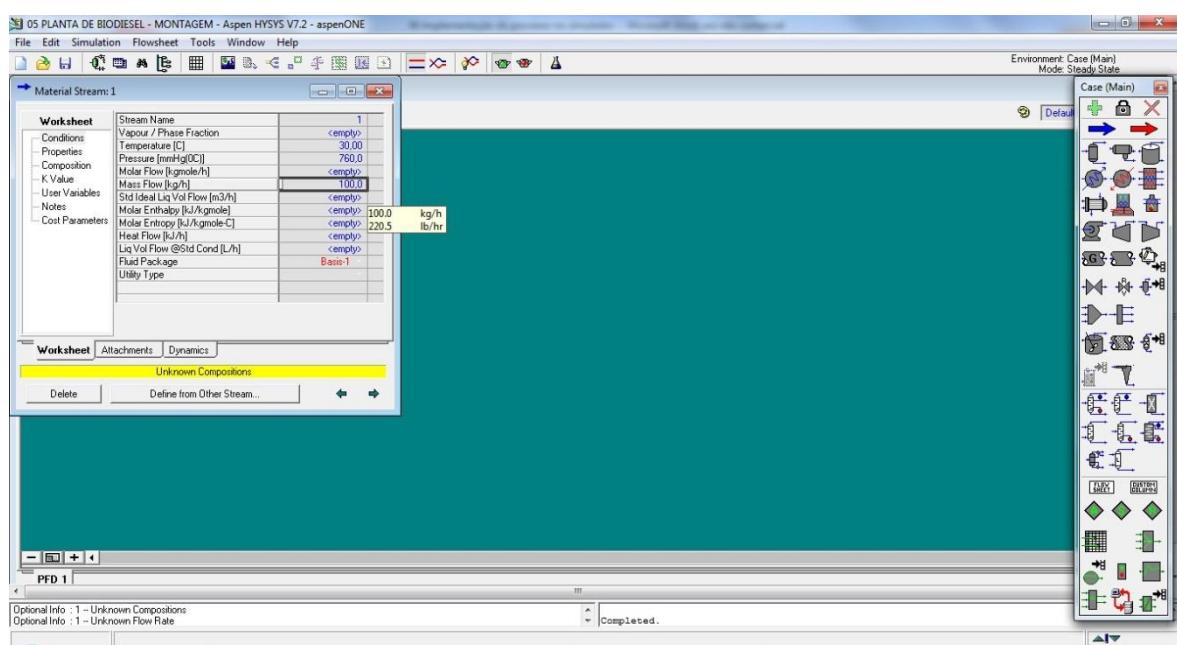


Figura B8 – Determinação da temperatura, pressão e vazão de uma corrente de matéria.



Continuando, clicamos na guia **Composition** e em seguida no botão **Edit**. Então, surgirá uma tela com uma lista dos componentes inseridos na simulação. Neste momento, escolhemos o tipo de composição que será definida para a corrente em questão e determinamos seus valores para todos os componentes presentes. Estes passos estão apresentados nas Figuras B9 e B10.

Figura B9 – Guia *Conditions* de uma corrente material.

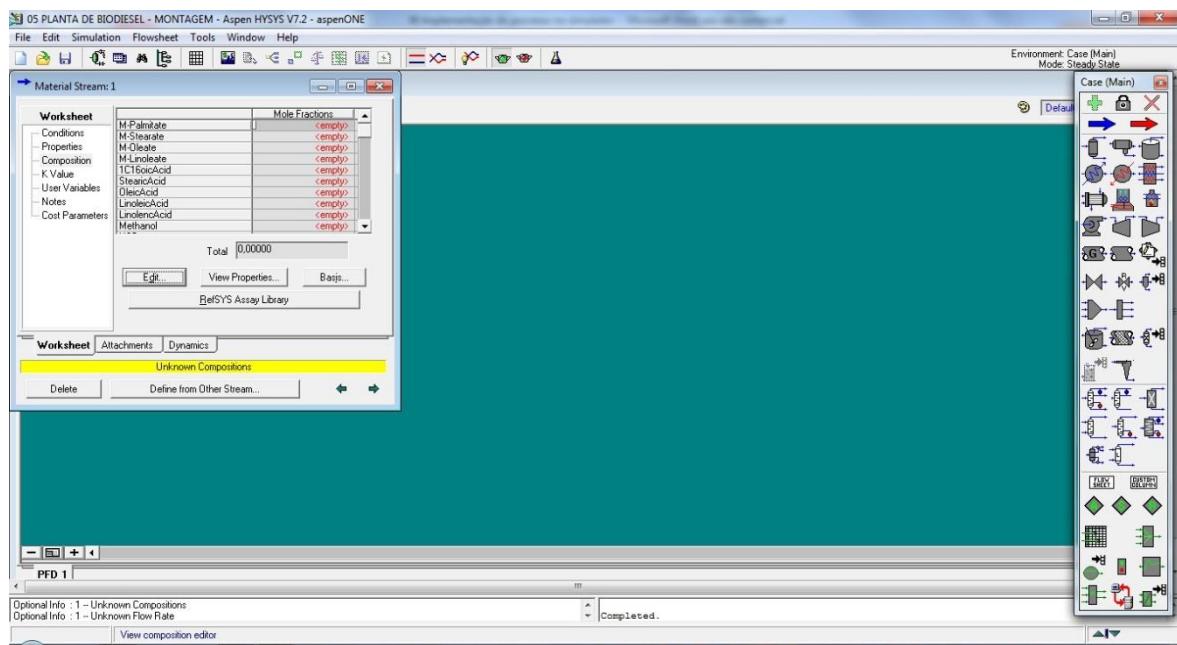
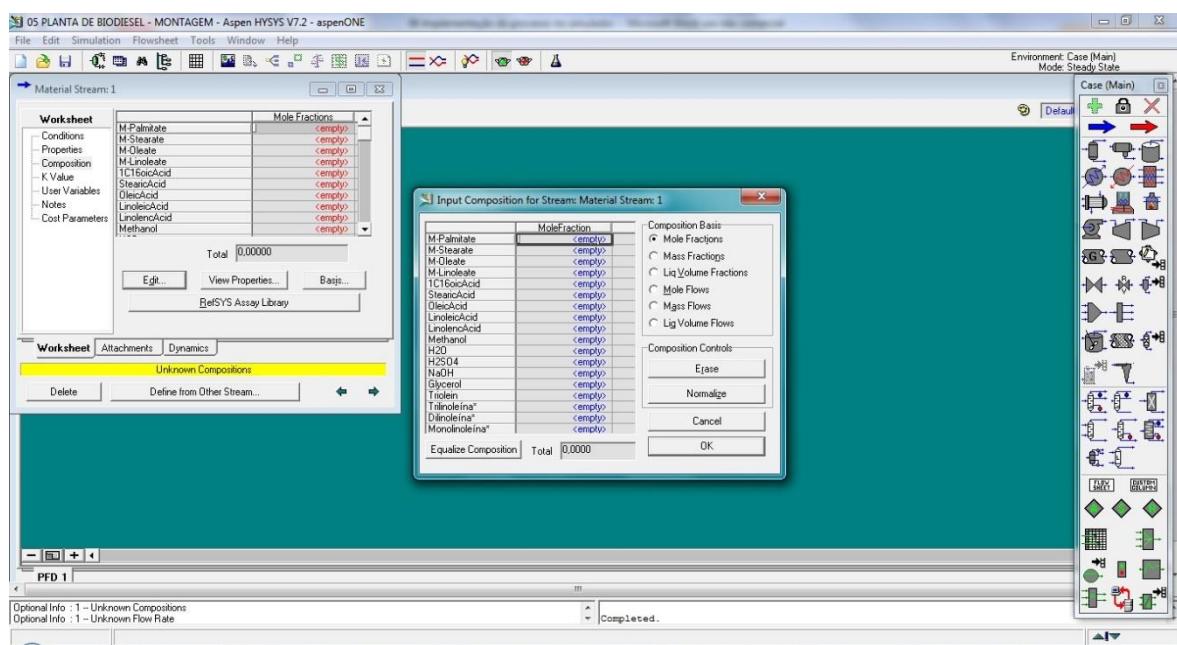


Figura B10 – Definição da composição de uma corrente material.



B.4. Montando um Layout de Processo no Simulador

Após determinar todas as correntes de entrada do processo, é preciso inserir as operações pertinentes ao processo e montar o *layout* do mesmo. Para exemplificar esse

procedimento, vamos inserir um reator CSTR. A seta escura na Figura B11 indica o ícone do reator CSTR usado na tela de simulação do software em questão.

Figura B11 – Ícone do reator CSTR.

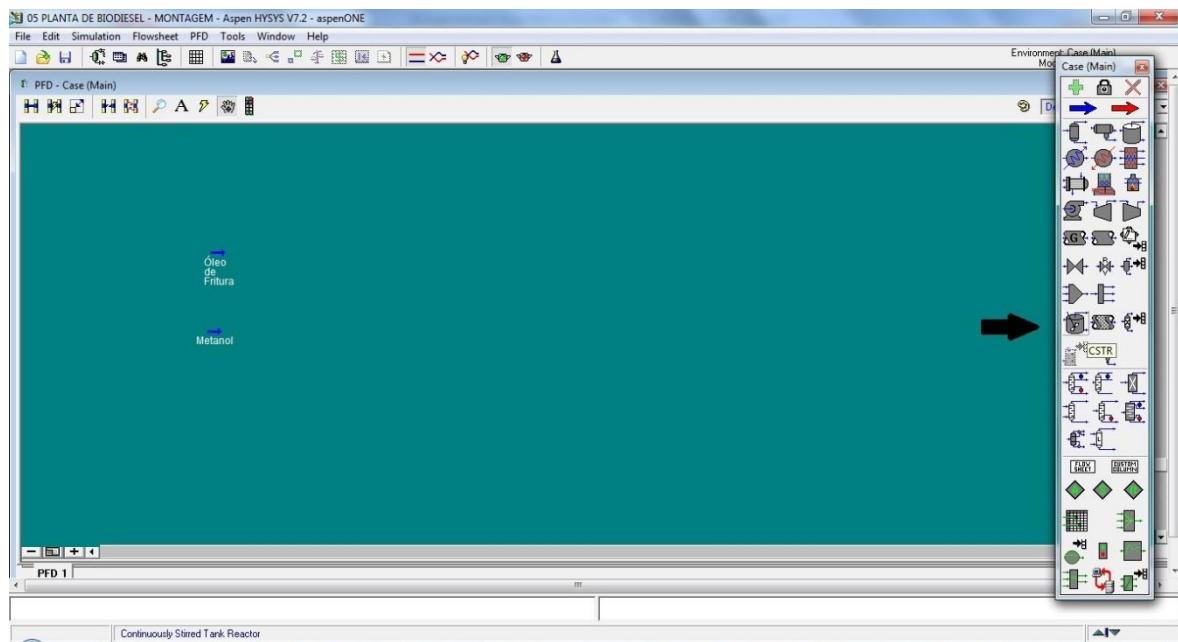
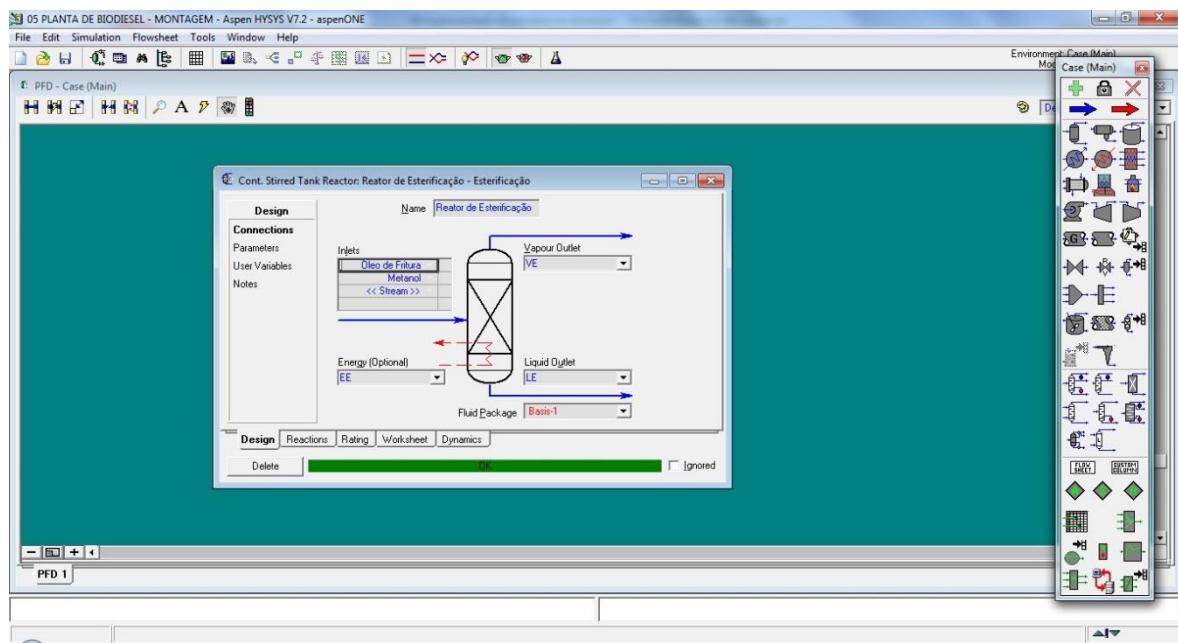
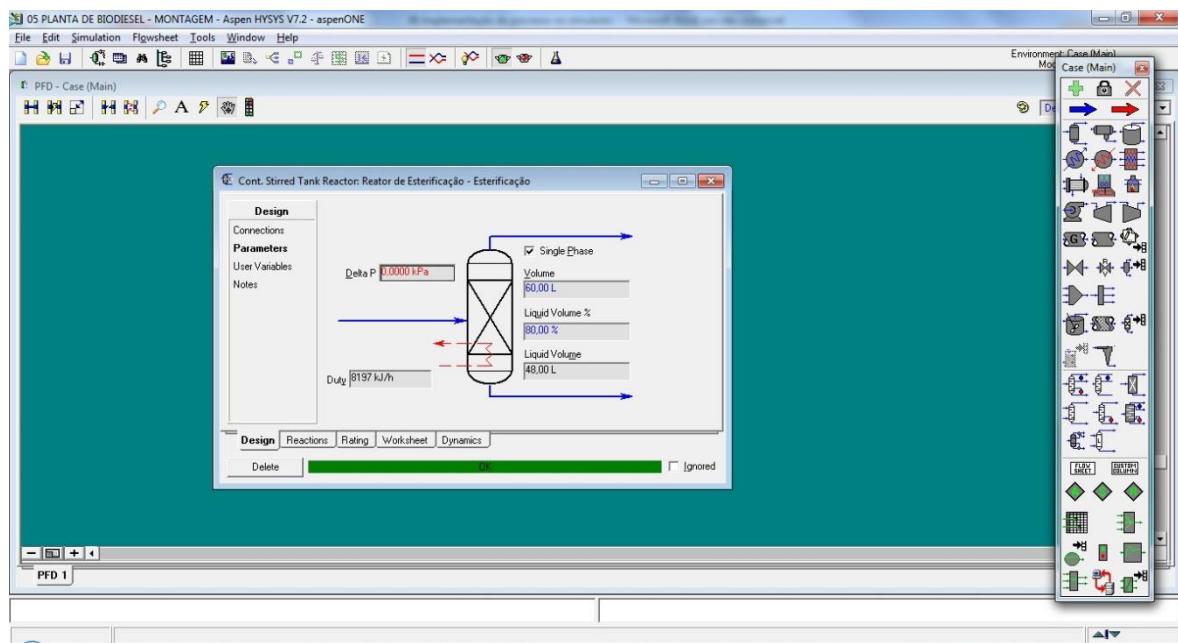


Figura B12 – Definição das condições de um reator CSTR.



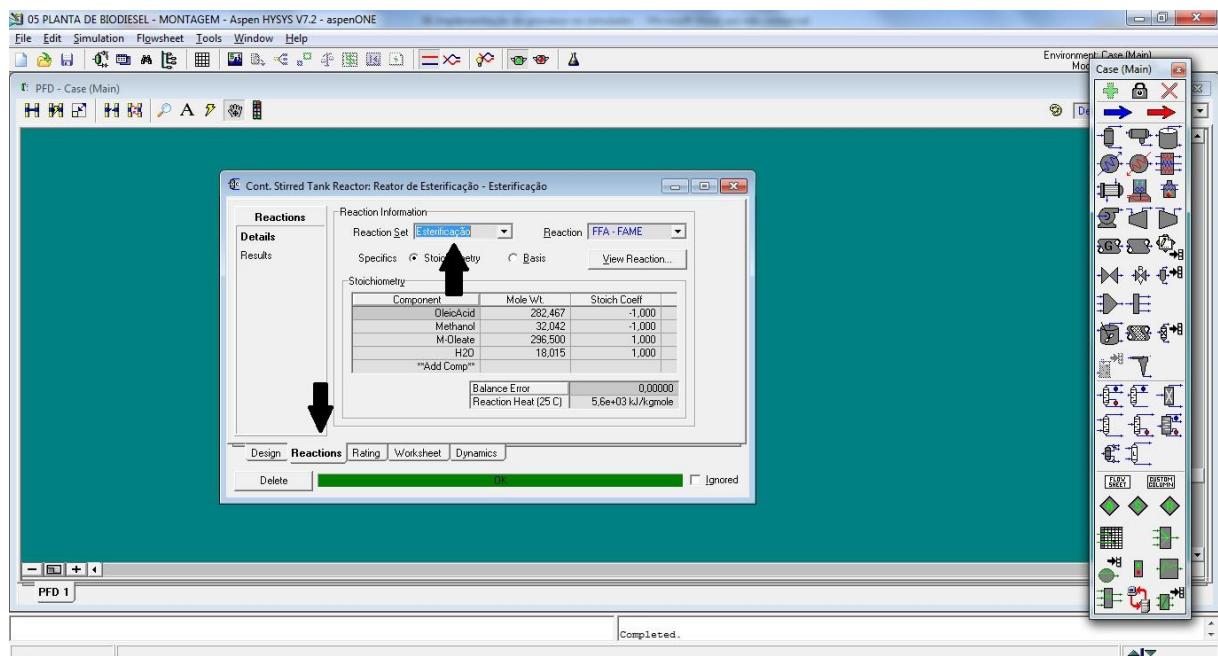
A Figura B12 mostra a tela de definição das condições operacionais de um reator CSTR. Na guia **Connections**, devemos escolher as correntes de entrada e saída referentes ao equipamento e uma corrente de energia se for do interesse do usuário definir as condições das correntes de saída do reator.

Figura B13 – Definição das condições de projeto de um reator CSTR.



Na Figura B13, mostramos a tela referente à guia **Parameters**, na qual definimos o volume do reator, o valor da energia utilizada na operação do reator e a queda de pressão decorrente da operação do mesmo.

Figura B14 – Definição das equações cinéticas usadas na simulação do reator.



Para finalizar a definição das condições operacionais do reator, precisamos definir as equações cinéticas que serão utilizadas pelo modelo matemático do reator para calcular as conversões obtidas no reator. Para isso, devemos ir até no menu **Reactions** na parte inferior da

tela do reator CSTR e escolher o conjunto de equações cinéticas no botão *Reaction Set*. Esse procedimento está apresentado na Figura B14.

Outros equipamentos possuem telas semelhantes para a conexão das correntes de entrada e saída, no entanto, é essencial que o usuário do software tenha familiaridade com a teoria envolvida na operação dos equipamentos para que a simulação forneça resultados realistas.

ANEXO C – EQUIPAMENTOS DIMENSIONADOS PARA A IMPLANTAÇÃO DO PROCESSO DESENVOLVIDO

Reator de Esterificação			
Função:	Promover a esterificação dos ácidos graxos livres presentes na matéria-prima.		
Tipo:	Reator CSTR munido de agitador.		
Material:	Aço carbono.		
Forma do Reator:	Cilíndrico vertical.		
Volume do Reator:	500 litros ou 0,5 m ³ (0,76 m de diâmetro e 1,13 m de altura, costado).		
Fluidos:	Óleo de fritura, metanol e sulfato férreo adsorvido em carvão ativado.		
Suporte:	Estrutura de ferro para a manutenção de uma altura mínima de 1,5m do chão.		
Instrumentos:	Sensores de nível, pressão e temperatura, dreno, válvula de alívio.		
OBS:	Sistema de aquecimento por óleo térmico. Utilização de um defletor na entrada do reator para direcionar o fluxo para baixo, evitando a ocorrência de curtos no processo reacional.		
Bocais:	Localização	φ	Função
	Superior 1	½ pol	Entrada dos reagentes.
	Superior 2	½ pol	Instalação da válvula de alívio.
	Superior Lateral	½ pol	Saída dos produtos da reação.
	Inferior	½ pol	Instalação do dreno.

Tanque Pulmão do Processo de Esterificação			
Função:	Armazenar os produtos de esterificação para possibilitar a continuidade do restante do processo.		
Tipo:	Tanque encamisado.		
Material:	Aço carbono.		
Forma do Tanque:	Cilíndrico vertical.		
Volume do Tanque:	500 litros ou 0,5 m ³ (0,76 m de diâmetro e 1,13 m de altura, costado).		
Fluidos:	Mistura reacional composta por glicerídeos, ésteres, metanol e resquícios de água e ácidos graxos livres.		
Suporte:	Pés apoiados no chão.		
Instrumentos:	Sensor de nível, dreno e válvula de alívio.		
OBS:	Tanque deve ser encamisado para evitar perda de calor para o ambiente.		
Bocais:	Localização	φ	Função
	Superior 1	½ pol	Entrada dos produtos de esterificação.
	Superior 2	½ pol	Instalação da válvula de alívio
	Inferior 1	½ pol	Saída da mistura armazenada.
	Inferior 2	½ pol	Instalação do dreno.

Reatores de Transesterificação			
Função:	Realizar a transesterificação dos glicerídeos presentes na matéria-prima.		
Tipo:	Reator CSTR munido de agitador.		
Material:	Aço carbono.		
Número de Reatores:	3		
Forma dos Reatores:	Cilíndrico vertical.		
Volume dos Reatores:	80 litros (0,41 m de diâmetro e 0,62 m de altura, costado).		
Fluidos:	Mistura reacional do sistema de esterificação, metanol, solução catalítica de NaOH ou KOH.		
Suporte:	Estrutura de ferro.		
Instrumentos:	Sensores de nível, pressão e temperatura, dreno, válvula de alívio.		
OBS:	Sistema de aquecimento por óleo térmico.		
Bocais:	Localização	φ	Função
	Superior 1	½ pol	Entrada dos reagentes.
	Superior 2	½ pol	Instalação da válvula de alívio.
	Superior Lateral	½ pol	Saída dos produtos da reação.
	Inferior	½ pol	Instalação do dreno.

Flash da Purificação do Biodiesel	
Função:	Promover a purificação final do biodiesel através da evaporação de umidade.
Tipo:	Tanque Flash.
Material:	Aço Inox 316L
Orientação:	Vertical
Volume Útil:	37,7 L.
Volume Total:	113,2 L.
Dimensões:	Diâmetro: 460 mm; h (líquido) = 230 mm; h (costado) = 687 mm.
Memória de Cálculo:	<p>Cálculo do volume: Vazão volumétrica da corrente de glicerol: 113,2 L/h. Tempo de residência: 0,33 h. Volume útil do tanque: $113,2 * 0,333 = 37,7$ L. Considerando um volume útil de um terço do tanque, obtemos: Volume total = $37,7 / (0,333) = 113,2$ L.</p>
Tampos:	Cônicos
Instrumentos:	Sensor de nível, de pressão e de temperatura.
Acessórios:	Bicos aspersores.
Suporte:	Estrutura metálica.
OBS:	Equipamento sob vácuo (20 mmHg). O equipamento deve possuir um sistema de aquecimento para manter uma temperatura de 80°C.
	Localização Diâmetro Função Lateral $\frac{1}{2}$ pol Entrada da alimentação Superior $\frac{1}{2}$ pol Saída da umidade em forma de vapores Inferior $\frac{1}{2}$ pol Saída da corrente de biodiesel
Bocais:	

Coluna de Recuperação de Metanol	
Função:	Recuperar o metanol não reagido.
Tipo:	Torre de Pratos Perfurados.
Material:	Aço Carbono.
Número de Estágios:	15.
Altura de cada Estágio:	420 mm.
Altura da Coluna:	6300 mm + 500 mm (fundo) + 300 mm (topo).
Fluidos:	Mistura de glicerol, água, metanol e resíduos de glicerídeos e ésteres.
Vazão de Retorno do Condensador:	40,15 kg/h.
Vazão de Retorno do Refervedor:	47,95 kg/h.
Tampos:	Torisféricos.
Suporte:	Pés apoiados no chão.
OBS:	Coluna isolada em toda sua extensão. A coluna pode ser dividida em duas para evitar grandes pressões devido ao seu peso.
Bocais:	Localização Diâmetro Função Lateral $\frac{1}{2}$ pol Entrada da alimentação. Superior $\frac{1}{2}$ pol Saída dos vapores de destilação. Lateral Superior $\frac{1}{2}$ pol Entrada da corrente de refluxo. Inferior $\frac{1}{2}$ pol Saída do produto de fundo. Lateral Inferior $\frac{1}{2}$ pol Entrada dos vapores do refervedor.

Flash nº 1 da Purificação do Glicerol	
Função:	Promover evaporação de parte da umidade presente na corrente de glicerol.
Tipo:	Tanque Flash.
Material:	Aço Inox 316L
Orientação:	Vertical
Volume Útil:	2,97 L.
Volume Total:	8,91 L.
Dimensões:	Diâmetro: 200 mm; h (líquido) = 100 mm; h (costado) = 300 mm.
Memória de Cálculo:	<p>Cálculo do volume: Vazão volumétrica da corrente de glicerol: 8,9 L/h. Tempo de residência: 0,33 h.</p>

	Volume útil do tanque: $8,9 * 0,333 = 2,97$ L. Considerando um volume útil de um terço do tanque, obtemos: Volume total = $2,97 / (0,333) = 8,91$ L.		
Tampos:	Cônicos		
Instrumentos:	Sensor de nível, de pressão e de temperatura.		
Acessórios:	Bicos aspersores.		
Suporte:	Estrutura metálica.		
OBS:	Equipamento sob vácuo (25 mmHg).		
	Localização	Diâmetro	Função
Bocais:	Superior 1	$\frac{1}{2}$ pol	Entrada da fase de glicerol
	Superior 2	$\frac{1}{2}$ pol	Saída dos vapores (vácuo de 25 mmHg).
	Inferior	$\frac{1}{2}$ pol	Saída do glicerol semi desumidificado.

Coluna de Purificação de Glicerol			
Função:	Promover a purificação da corrente de glicerol efluente do processo.		
Tipo:	Torre de Pratos Perfurados.		
Material:	Aço Carbono.		
Número de estágios:	3.		
Altura de cada estágio:	420 mm.		
Altura da Coluna:	1260 mm + 500 mm (fundo) + 300 mm (topo).		
Fluidos:	Glicerol, água e traços de metanol e glicerídeos.		
Vazão de Retorno do Condensador:	13,86 kg/h.		
Vazão de Retorno do Refervedor:	36,40 kg/h.		
Tampos:	Torisféricos.		
Suporte:	Pés apoiados no chão.		
OBS:			
	Localização	Diâmetro	Função
Bocais:	Lateral	$\frac{1}{2}$ pol	Entrada da alimentação.
	Superior	$\frac{1}{2}$ pol	Saída dos vapores de destilação.
	Lateral Superior	$\frac{1}{2}$ pol	Entrada da corrente de refluxo.
	Inferior	$\frac{1}{2}$ pol	Saída do produto de fundo.
	Lateral Inferior	$\frac{1}{2}$ pol	Entrada dos vapores do refervedor.

Flash nº 2 da Purificação do Glicerol			
Função:	Promover a desumidificação final da corrente de glicerol.		
Tipo:	Tanque Flash.		
Material:	Aço Inox 316L.		
Orientação:	Vertical.		
Volume Útil:	2,47.		
Volume Total:	7,42.		
Dimensões:	Diâmetro: 185 mm; h (líquido) = 95 mm; h (costado) = 280 mm.		
Memória de Cálculo:	<p>Cálculo do volume: Vazão volumétrica da corrente de glicerol: 7,4 L/h. Tempo de residência: 0,33 h. Volume útil do tanque: $7,4 * 0,333 = 2,47$ L. Considerando um volume útil de um terço do tanque, obtemos: Volume total = $2,47 / (0,333) = 7,42$ L.</p>		
Tampos:	Cônicos		
Instrumentos:	Sensor de nível, de pressão e de temperatura.		
Acessórios:	Bicos aspersores.		
Suporte:	Estrutura metálica.		
OBS:	Equipamento sob vácuo (25 mmHg).		
	Localização	Diâmetro	Função
Bocais:	Superior 1	$\frac{1}{2}$ pol	Entrada da fase de glicerol destilada.
	Superior 2	$\frac{1}{2}$ pol	Saída dos vapores (vácuo de 25 mmHg).
	Inferior	$\frac{1}{2}$ pol	Saída do glicerol purificado (> 99%).