



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALBERTO KOJI TAKAKURA

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO CONTÍNUO DE PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO
DE BIODIESEL DE ÓLEO DE PALMA BRUTO**

BELÉM

2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Takakura, Alberto Koji

Simulação do processo contínuo de produção e purificação de Biodiesel de óleo de palma bruto/ Alberto Koji Takakura; orientadores, Marilena Emmi Araújo e Nélio Teixeira Machado .- Belém, 2011.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009

1. Biodiesel- Purificação 2. Óleos vegetais 3. Transesterificação
4. Aspen Hysys (Programa de Computador) I. Título

CDD 22.ed. 660.2842

ALBERTO KOJI TAKAKURA

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO CONTÍNUO DE PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO
DE BIODIESEL DE ÓLEO DE PALMA BRUTO**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos

ORIENTADORES: Profa. Dra. Marilena Emmi Araújo.

Prof. Dr. Ing. Nélio Texeira Machado

BELÉM

2009

ALBERTO KOJI TAKAKURA

SIMULAÇÃO DO PROCESSO CONTÍNUO DE PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE PALMA BRUTO

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Orgânicos.

DATA DA AVALIAÇÃO:

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Marilena Emmi Araújo
(FEQ-ITEC-UFPA – Orientadora)

Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado
(FEQ-ITEC-UFPA – Orientador)

Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
(FEQ-ITEC-UFPA – Membro)

Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma
(FEQ-ITEC-UFPA – Membro)

Profa. Dra. Nádia C. Fernandes Corrêa
(FEA-ITEC-UFPA – Membro suplente)

DEDICATÓRIA

**Aos meus Pais que me deram a oportunidade
de me tornar Mestre em Engenharia Química.**

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus, independente de religião, seja Deus, Alá, Buda entre outros
- Eterna gratidão à minha orientadora **Prof^a. Dra. Marilena Emmi de Araújo**, pelo apoio, dedicação e não mediu esforços para a orientação ao mestrado em Engenharia Química
- Ao **Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado** pela orientação ao longo do curso e principalmente pelos ensinamentos de vida.
- Aos meus familiares: Pais **Noboru** (*In memorian*) e **Chiyoko Takakura**, e as minhas irmãs, principalmente **Mayumi Takakura**, que me deu muito apoio a minha conclusão ao mestrado.
- Ao meu afilhado **Felipe Negreiros Souza**, mostrando a pureza e a inocência de uma criança.
- Aos meus amigos e futuros Mestres em Engenharia Química: **Renato Souza, Érika Negreiros**, por darem apoio ao longo do curso.
- Aos meus colegas de mestrado: **Silvio Alex, Dyenny Lhamas e Andréia Andrade** pela convivência nos estudos e pelas horas de descontração dentro do term@.
- Aos meus amigos **Bruno Lopes, Giselli Medina, Daniel Nunes, Marcos Antonio** pelos momentos de descontração à minha vida
- Aos meus amigos nipônicos **Hiroyuki, Hiromi e Hironori Ishihara**, por ter me acolhido na sua casa, quando estava necessitando.
- A ELETROBRAS pela aquisição do *software* ASPEN HYSYS 2006
- A FAPESPA pelo apoio financeiro.

EPÍGRAFE

*"NA VIDA NADA ACONTECE POR ACASO.
O QUE VOCÊ FAZ HOJE, PODE FAZER
A DIFERENÇA EM SUA VIDA AMANHÃ."*

(Autor desconhecido)

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o projeto de uma planta para a produção contínua de biodiesel de óleo de dendê, via rota etílica, empregando como catalisador o NaOH com ênfase em alternativas de melhorias nas etapas de refino do óleo bruto e da separação e purificação do biodiesel. Foi utilizado para a elaboração do diagrama de fluxo o simulador de processos ASPEN HYSYS 2006, parte integrante do pacote computacional Aspen ONE da Aspen Technology, Inc. O diagrama de fluxo do processo foi concebido empregando a desacidificação física do óleo bruto com etanol como solvente em coluna de extração líquido-líquido em contracorrente com 10 pratos, a 101,3 kPa e 30°C, garantindo um óleo refinado isento de acidez e sem produção de sabão. O óleo bruto de dendê com carga inicial de 1000 kg, foi representado no ASPEN HYSYS através dos triglicerídeos (PPP, POP, PLiP, POS, POO, POLi, OOO) percentualmente mais representativos de sua composição conforme descrito na literatura, com 10% de acidez em relação a massa de óleo representada pelos ácidos palmítico e oleico. Para a etapa da reação de transesterificação foi utilizado um reator de conversão a 101,3 kPa e 75°C baseado nas relações estequiométricas estabelecidas na literatura: etanol admitido na proporção de 6:1 molar e o NaOH na proporção de 1% em massa em relação ao óleo neutralizado. Os produtos da transesterificação são os ésteres etil palmitato, etil estearato, etil oleato e etil linoleato, que representaram a composição do biodiesel nas simulações e o glicerol como subproduto. Para as etapas de recuperação de etanol tanto do processo de desacidificação do óleo bruto quanto para a retirada do excesso do meio reacional foi utilizado neste projeto colunas de destilação fracionada de 10 pratos a vácuo. Finalmente o projeto do processo utilizou também uma coluna de extração líquido-líquido em contracorrente, empregando a água como solvente, a 101,3 kPa e 70°C, para a purificação do biodiesel (separação do glicerol) seguido de um vaso flash para a evaporação da água residual. Nas condições simuladas a planta apresentou convergência para a máxima conversão do reator de transesterificação de 98% .A proposta da otimização das etapas de separação e purificação, foram validadas pelos valores atingidos na corrente de biodiesel final que correspondem a algumas especificações da ANP ou seja, máximo de 0,02% (m/m) de glicerol residual, máximo de 0,2% (m/m) de etanol e máximo 500 mg/kg de água no biodiesel.

ABSTRACT

This study aimed to design and simulate a continuous biodiesel process from palm oil and ethanol, using NaOH as catalyst, with an emphasis on alternative improvements of crude oil refining and biodiesel purification. For the process design, the commercial simulator ASPEN HYSYS 2006 was used. The process flow diagram was designed using a liquid-liquid extraction column with 10 stages, at 101.3 kPa and 30°C, to the crude palm oil physical deacidification, employing ethanol as solvent, providing a refined palm oil without free fatty acids. The crude palm oil, with initial load of 1000 kg, was represented in the ASPEN HYSYS data base by the most representative triglycerides (PPP, POP, PLIP, POS, POO, POLi, and OOO) of its composition as described in the literature, with 10% acidity in relation to mass of palm oil represented by palmitic and oleic acids. For the transesterification reaction step, a converting reactor at 101.3 kPa and 75°C was used, based on stoichiometric relations established in the literature: ethanol admitted to the molar ratio of 6:1 and NaOH at 1% by weight in relation to the neutralized oil. Ethyl palmitate, ethyl stearate, ethyl oleate and ethyl linoleate, represented biodiesel composition and glycerol, were the design specified transesterification products. The process flow diagram was designed using distillation columns with 10 stages, for all ethanol recovery steps: crude oil refining and excess removing from the reaction medium. Finally the process design also used a countercurrent liquid-liquid extraction column with 10 stages, at 101.3 kPa and 70°C for the biodiesel purification (separation of the glycerol) followed by a flash vessel to evaporate the residual water. Simulated conditions in the plant showed convergence for maximum conversion of the transesterification reactor of 98%. The proposal of optimization of the separation and purification steps were validated by the values achieved in the current final biodiesel specifications that correspond to some of the ANP scores: maximum 0.02% (w / w) of residual glycerol, maximum 0.2% (w / w) ethanol and maximum 500 mg / kg of water in biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fruto do Dendê.....	16
FIGURA 2 - Diagrama de fluxo do processo para extração em múltiplas etapas.....	28
FIGURA 3- Representação esquemática do Extrator Líquido-Líquido.....	29
FIGURA 4 – Dados de Produção Mundial do Biodiesel.	32
FIGURA 5 - Reação de transesterificação.	35
FIGURA 6 - Etapas da reação de transesterificação.....	36
FIGURA 7 – Interface inicial do simulador ASPEN HYSYS.	51
FIGURA 8 – Interface do cadastramento das substâncias da base de dados do simulador.....	51
FIGURA 9 - Interface para o cadastro das substâncias hipotéticas.	53
FIGURA 10 – Interface do simulado para a escolha do método UNIFAC.....	53
FIGURA 11– Interface do simulador para a escolha do grupos para a formação	54
FIGURA 12 - Interface do cadastramento do pacote termodinâmico	56
FIGURA 13 - Diagrama de fluxo do processo de produção de biodiesel	60
FIGURA 14– Cadastramento dos triglicerídeos	62
FIGURA 15– Cadastramento dos ésteres etílicos.....	63
FIGURA 16 - Desacidificação do óleo de palma bruto.	66
FIGURA 17 - Recuperação do etanol do processo de desacidificação.....	68
FIGURA 18 - Reação de Transesterificação	69
FIGURA 19- Recuperação do Excesso de Etanol.....	71
FIGURA 20 - Refino e purificação do biodiesel.....	72
FIGURA 21 - Refino do biodiesel por extração líquido-líquido	73
FIGURA 22 - Refino do biodiesel utilizando vaporização flash	74
FIGURA 23 - Biodiesel final.....	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Principais ácidos carboxílicos presentes nos óleos e gorduras.....	17
TABELA 2 – Composição centesimal da Polpa e da Amêndoa do Dendê.....	18
TABELA 3 – Composição dos ácidos graxos presente no óleo de palma e de óleo de palmiste.....	21
TABELA 4 - Composição em ácidos graxos (GONÇALVES e MEIRELLES, 2004) ..	22
TABELA 5 - COMPOSIÇÃO PROVÁVEL EM TRIGLICERÍDEOS (GONÇALVES E MEIRELLES, 2004).....	22
TABELA 6 - Controle de qualidade do biodiesel.	31
TABELA 7 - Especificações do biodiesel segundo a ANP.	33
TABELA 8 - Os principais problemas, as suas conseqüências e solução para a produção do biodiesel de diferentes matérias-primas.....	34
TABELA 9 - Composição do óleo de dendê normalizada usada nas simulações.	49
TABELA 10 - Equipamentos.....	58
TABELA 11 – Equipamentos auxiliares e instrumentação	59
TABELA 12 - Propriedades termofísicas calculadas para os triglicerídeos.....	61
TABELA 13 - Propriedades termofísicas calculadas para os ésteres.	62
TABELA 14 – Parâmetros de interação binária do modelo General-NRTL determinados pelo simulador ASPEN HYSYS.	64
TABELA 15 – Resultados da desacidificação do óleo de palma bruto.....	67
TABELA 16 – Resultados da Recuperação do etanol do processo de desacidificação.....	68
TABELA 17 - Resultados da reação de transesterificação.....	70
TABELA 18 - Resultados da recuperação do excesso de etanol.....	71
TABELA 19 – Resultados do Refino do Biodiesel (ELL)	73
TABELA 20 – Resultados da Purificação do Biodiesel (VASO FLASH).....	74
TABELA 21 – Resultados finais do processo de produção de biodiesel.....	75

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	OBJETIVOS	15
2.1.	OBJETIVO GERAL	15
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1.	ÓLEOS VEGETAIS.....	16
3.2.	DENDÊ	16
3.3.	ÓLEO DE PALMA (DENDÊ).....	18
3.4.	REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS	23
3.4.1.	<i>Refino Químico</i>	24
3.4.2.	<i>Refino Físico</i>	24
3.4.3.	<i>Refino com Solvente</i>	25
3.5.	EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	26
3.5.1	<i>Extração Contínua em Contracorrente</i>	28
3.6.	BIODIESEL E PRODUÇÃO DE BIODIESEL	29
3.6.1.	<i>Reação de Transesterificação</i>	35
3.6.2.	<i>Refino e purificação do biodiesel</i>	40
3.7.	SIMULAÇÃO DO PROCESSO	43
4.	MÉTODOS E PROCEDIMENTO	49
4.1.	SIMULADOR ASPEN HYSYS	50
4.1.1.	<i>Substâncias Hipotéticas</i>	51
4.2.	PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DAS SUBSTÂNCIAS ENVOLVIDAS NA SIMULAÇÃO	54
4.3.	PACOTE TERMODINÂMICO	55
4.4.	PROJETO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	57
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1.	DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA BRUTO	66
5.2.	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	69
5.3.	REFINO E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	72
6.	CONCLUSÕES	77
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

8.	ANEXOS	88
----	---------------------	----

1. INTRODUÇÃO

Neste início do século XXI destaca-se a preocupação ambiental com a emissão de gases nocivos para a atmosfera devido o uso cada vez maior de combustíveis derivados do petróleo, o que despertou no mundo a necessidade de utilização de combustíveis de fontes renováveis, os chamados biocombustíveis. O biodiesel é o biocombustível mais difundido atualmente e tem como fonte renovável os óleos vegetais ou gorduras animais.

O biodiesel é definido quimicamente como sendo um éster monoalquílico de ácidos graxos de cadeia longa com características físico-químicas semelhantes as do óleo diesel mineral (HOLANDA, 2004). O biodiesel é o produto principal do processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais.

O biodiesel recebeu destaque no Brasil quando foi inserido na matriz energética nacional com o lançamento em 2004 do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), cujo objetivo principal é estimular a produção de biodiesel, mas integrada a agricultura familiar. Ou seja, o Governo Federal além de incentivar a produção comercial de biodiesel está procurando utilizar esse novo mercado para promover a incorporação da agricultura familiar ao agronegócio (RUIZ, 2007).

Em 2005 através da lei nº 11097 (que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira) a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP definiu o biodiesel como “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

No mesmo período foi lançado o Programa Paraense de Incentivo à Produção de Biodiesel (PARABIODIESEL) com o objetivo de integrar os diversos atores e consolidar a cadeia produtiva de biodiesel no Estado. O Programa foi concebido em três eixos estruturantes: 1) agrônômico; 2) industrial e 3) tecnológico. O primeiro eixo contempla basicamente o mapeamento/caracterização das regiões paraenses com

ocorrências de oleaginosas potenciais para a produção de biodiesel; e a implantação de projetos de assentamento rural de agricultores familiares para a produção de oleaginosas. O segundo eixo abarca o incentivo a empreendimentos industriais voltados à produção e esmagamento de óleos vegetais, produção de etanol e, por fim, a instalação de indústrias de biodiesel no Estado. Estes dois primeiros eixos são amparados pelo eixo tecnológico, que tem sido o principal foco do Governo desde a criação do PNPB. A produção de dendê é de grande relevância nacional e o Estado do Pará é o maior produtor desta oleaginosa, o que justifica o destaque que a cultura do dendê tem no Programa Nacional de Biodiesel (SANTOS, 2008; TERIBELE, 2009; VILLELA, 2009).

Neste cenário que em 2006 foi aprovado o Sub-Projeto intitulado “Unidade de Produção de Biodiesel: Aplicação em Motores Estacionários de Geração de Energia Elétrica”, no âmbito do Projeto de Pesquisa Multidisciplinar e Interinstitucional UFPA/IME/CTEX e financiado pela ELETROBRAS, intitulado “Geração Elétrica a partir de Biocombustíveis”, objetivando-se montar, instalar e operar uma Unidade Piloto de Produção de Biodiesel no Laboratório de Engenharia Química da UFPA, sendo a concepção e projeto da unidade piloto desenvolvida pelo IME-RJ, de forma a promover a formação de recursos humanos em diferentes níveis, fomentar a pesquisa em produção de biodiesel a partir de oleaginosas de ocorrência na Amazônia, com destaque para o dendê, em nível de graduação, e pós-graduação, assim como formar uma Rede Interativa de Pesquisa em Biocombustíveis, com Base em um Modelo de Gestão Tecnológica Integrada, com foco na Produção e Controle de Qualidade do Biodiesel de Palma (dendê). Neste Subprojeto, as ações foram direcionadas às etapas de montagem, realização de testes preliminares, operação, produção, supervisão, monitoramento, controle e avaliação da Unidade de Produção de Biodiesel instalada na área externa do Laboratório de Engenharia Química do Instituto de Tecnologia da UFPA, assim como desenvolvimento e melhorias do processo, análise e investigação da cinética reacional, simulação computacional do processo de produção, e distribuição do biocombustível produzido (MACHADO et al., 2009; TERIBELE, 2009; TERIBELE et al., 2009).

O processo mais utilizado para a obtenção do biodiesel é a transesterificação dos triglicerídeos com um álcool, formando ésteres, que constituem o combustível, e

glicerol como subproduto. A transesterificação com metanol ou etanol em meio alcalino é preferida por razões econômicas, das quais se pode destacar o rendimento e as condições operacionais mais brandas de reação, porém os parâmetros de processo de purificação do biodiesel ainda não estão claramente definidos na literatura, podendo elevar os custos de produção (ZHANG et al., 2003; KNOTHE et al., 2006; WEST et al., 2008; TERIBELE, 2009).

Normalmente, a produção de ésteres etílicos é mais difícil que a dos ésteres metílicos. A dificuldade está relacionada à formação de uma emulsão mais estável na transesterificação com etanol, a qual prejudica bastante a separação e a purificação dos ésteres, principalmente se o óleo vegetal desacidificado apresentar ainda água residual da separação dos sabões do processo de neutralização química (GONÇALVES et al., 2005; MOTA, 2009).

A simulação de balanços de massa e energia de processos industriais é de grande importância para avaliação das etapas de separação como, por exemplo, para o projeto e otimização de unidades de produção de biodiesel, com inúmeros parâmetros importantes a serem definidos.

A simulação de processos aparece como uma ferramenta de fundamental importância no projeto e acompanhamento de plantas industriais devido à necessidade crescente de otimizar as condições operacionais. Simuladores profissionais como o ASPEN HYSYS e o ASPEN PLUS dispõem de extensos bancos de dados de substâncias puras e uma variedade de métodos para estimar as diversas propriedades das misturas, podendo desta maneira reproduzir com grande fidelidade os processos industriais (TERIBELE, 2009).

Neste contexto esta dissertação teve como objetivo o projeto de uma planta para a produção contínua de biodiesel de óleo de dendê, via rota etílica, empregando como catalisador o NaOH com ênfase em alternativas de melhorias nas etapas de refino do óleo bruto e da separação e purificação do biodiesel. Foi utilizado para a elaboração do diagrama de fluxo o simulador de processos ASPEN HYSYS 2006, parte integrante do pacote computacional Aspen ONE da Aspen Technology, Inc.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Elaboração de um diagrama de fluxo no simulador de processos ASPEN HYSYS de uma planta para a produção de biodiesel de óleo de palma (dendê), via rota etílica, empregando como catalisador o NaOH, com ênfase em alternativas de melhorias nas etapas de refino do óleo bruto e da separação e purificação do biodiesel, a fim de atingir as especificações de comercialização da ANP.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Representação do óleo de palma por uma mistura multicomponente definida a partir da composição em triglicerídeos conforme proposto por Teribele (2009);
- Considerar no projeto do diagrama de fluxo da planta de produção de biodiesel o processo de extração líquido-líquido em múltiplos estágios em contra corrente, empregando o etanol como solvente, para o refino do óleo bruto de palma em substituição ao processo de refino químico (neutralização com NaOH);
- Considerar no projeto do diagrama de fluxo da planta de produção de biodiesel o processo de extração líquido-líquido em múltiplos estágios em contra corrente, empregando a água como solvente, para a purificação do biodiesel;
- Considerar no projeto do diagrama de fluxo da planta de produção de biodiesel o processo de destilação fracionada para as etapas de recuperação de etanol tanto do processo de desacidificação do óleo bruto quanto para a retirada do excesso de etanol do meio reacional, em substituição a evaporação direta a partir do reator;
- Otimizar a etapa de purificação do biodiesel.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são substâncias líquidas de origem vegetal, insolúveis em água, solúveis em solventes orgânicos; e que consistem predominantemente por combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol, resultando no triacilgliceróis e mais três moléculas de água. (LAWSON, 1985).

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturadas ou insaturadas (TABELA 1). O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns existindo um predomínio de isômeros cis, especialmente nos óleos e gorduras naturais (O'BRIEN, 1998).

3.2. DENDÊ



FIGURA 1 - Fruto do Dendê

O dendezeiro (*Elaeis guineensis*) é uma palmeira de origem africana que se desenvolve normalmente no clima quente e úmido das regiões tropicais. Foi introduzido no Brasil por escravos africanos, no século XVI, e se adaptou bem às condições climáticas do litoral da Bahia. (YOSHIKA, 2001). Desenvolve-se no clima quente e úmido das regiões tropicais. A sua dispersão geográfica de cultivo abrange a faixa de 10º abaixo e acima da linha do Equador. É uma planta alógama e

monóica, cujas inflorescências masculinas e femininas são produzidas em ciclos alternados (LIMA, 2000).

TABELA 1 - Principais ácidos carboxílicos presentes nos óleos e gorduras.

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula
Butírico	butanóico	C ₄ ou C _{4:0}	C ₄ H ₈ O ₂
Capróico	hexanóico	C ₆ ou C _{6:0}	C ₆ H ₁₂ O ₂
Caprílico	octanóico	C ₈ ou C _{8:0}	C ₈ H ₁₆ O ₂
Cáprico	decanóico	C ₁₀ ou C _{10:0}	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
Otusílico	<i>cis</i> -4-decenóico	C _{10:1(n4)}	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Caproleico	<i>cis</i> -9-decenóico	C _{10:2(n9)}	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Láurico	dodecanóico	C ₁₂ ou C _{12:0}	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Lauroleico	<i>cis</i> -5-lauroleico	C _{12:1(n5)}	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Lindérico	<i>cis</i> -4-dodecenóico	C _{12:1(n4)}	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Mirístico	tetradecanóico	C ₁₄ ou C _{14:0}	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Miristoleico	<i>cis</i> -9-tetradecenóico	C _{14:1(n9)}	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Tsuzeico	<i>cis</i> -4-tetradecenóico	C _{14:1(n4)}	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Palmítico	hexadecanóico	C ₁₆ ou C _{16:0}	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Palmitoléico	<i>cis</i> -9-hexadecenóico	C _{16:1(n9)}	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
Esteárico	octadecanóico	C ₁₈ ou C _{18:0}	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Petroselínico	<i>cis</i> -6-octadecenóico	C _{18:1(n6)}	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Oléico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	C _{18:1(n9)}	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Eládico	<i>trans</i> -9-octadecenóico	C _{18:1(tn9)}	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Vaccênico	<i>cis</i> -11-octadecenóico	C _{18:1(n11)}	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoléico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-octadecadienóico	C _{18:2(n9,12)}	C ₁₈ H ₃₂ O
Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-octadecatrienóico	C _{18:3(n9,12,15)}	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Ricinoleico	12-hidroxi- <i>cis</i> -9-octadecenóico	C _{18:1(n9):OH(n12)}	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
Araquídico	eicosanóico	C ₂₀ ou C _{20:0}	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Gadoleico	<i>cis</i> -9-eicosenóico	C _{20:1(n9)}	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Gadóico	<i>cis</i> -11-eicosenóico	C _{20:1(n11)}	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Araquidônico	<i>cis</i> -6, <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-eicostetraenóico	C _{20:4(n6,9,12,15)}	C ₂₀ H ₃₂ O ₂
Behênico	docosanóico	C ₂₂ ou C _{22:0}	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Cetoleico	<i>cis</i> -11-docosenóico	C _{22:1(n11)}	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Erúcico	<i>cis</i> -13-docosenóico	C _{22:1(n13)}	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Lignocérico	tetracosanóico	C ₂₄ ou C _{24:0}	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Nervônico	<i>cis</i> -15-tetracosenóico	C _{24:1(n15)}	C ₂₄ H ₄₆ O ₂

Fonte: SAAD et al. (2006).

O dendezeiro é considerado a oleaginosa de maior produtividade em todo o mundo, com rendimento de 4 a 6 toneladas de óleo/ha, correspondendo a 20 – 25 toneladas de cachos/ha (YOSHIKA, 2001).

O fruto do dendezeiro produz dois tipos de óleos: óleo de dendê, extraído do pericarpo e óleo de palmiste, obtido da amêndoa. O óleo da polpa tem cor laranja escuro devido a presença de carotenóides, elevados teores de ácidos palmítico e oléico e aspecto semi-sólido à temperatura ambiente, O óleo de palmiste é incolor, assemelhando-se a gordura de coco e tem elevado teor em ácido láurico (AUGUSTO,1997). A Tabela 2 apresenta a composição centesimal da polpa e da amêndoa do dendê.

TABELA 2 – Composição centesimal da Polpa e da Amêndoa do Dendê

Constituintes (% w/w)	Polpa	Amêndoa
Umidade	4,0±0,3	4,4±0,7
Lipídios	73,2±1,9	10,9±0,1
Proteína	3,4±0,4	10,9±0,1
Cinzas	1,9±0,1	1,7±0,1
Fibras	4,3±0,6	15,6±1,9

FONTE BORA (2005)

3.3. ÓLEO DE PALMA (DENDÊ)

Nas indústrias do fruto de dendê são extraídos o óleo de palma do mesocarpo ou polpa do fruto e o óleo de palmiste, de sua amêndoa. Os cachos de dendê rendem em media 22% de óleo de palma, extraídos da polpa e 2 % de óleo de palmiste, extraído da amêndoa. O óleo de palma contém 40% de estearina e 60% de oleína. A oleína é um óleo com ótimas características para fritura, na cozinha domestica e industrial (MORETO e FETT,1998).

O óleo de palma é rico em tocoferóis e tocotrienóis, sendo a maior parte composta de γ -tocotrienol, α -tocotrienol e d-tocotrienol. Apresenta uma coloração avermelhada, no qual caracteriza a presença de carotenóides. Estes componentes encontrados na composição do óleo de palma são sua principal característica

funcional, pois trazem importantes benefícios para a saúde (CRAVEIRO e CRAVEIRO, 2003).

Este óleo é extraído do pericarpo (polpa fibrosa) do fruto da palmeira (*Elaeis guineensis*), por métodos físicos (prensagem mecânica) sem uso de solventes ou outras substâncias químicas. Inicialmente, é feita a esterilização que tem como finalidade inativar as enzimas que provocam a acidez e facilitar o desprendimento dos frutos dos cachos; em seguida é feito a debulha, cuja finalidade é separar os frutos do cacho; depois a digestão, o qual consiste na quebra da estrutura das células da polpa, facilitando a liberação do óleo e em seguida a massa saída do digestor é submetida à prensagem, separando óleo e uma mistura de fibras e sementes que, por fim, passa pelo desfibrador, que por ventilação, separa as fibras das sementes. As fibras são utilizadas como combustíveis nas caldeiras e as sementes são transportados para os secadores para posterior extração do óleo de palmiste (TRUJILLO-QUIJANO, 1997). A Tabela 3 apresenta a composição dos ácidos graxos presentes nos óleos de palma e de palmiste.

Nos últimos anos, o óleo de palma tem ocupado um lugar de destaque na produção mundial de óleos e gorduras. Prova disso foi o expressivo crescimento experimentado na participação deste tipo de óleo no mercado mundial. Comparado à situação de outros óleos, a do óleo de palma o coloca como o produto industrial-oleaginoso de maior potencial mercadológico no futuro próximo, estimando-se que no período 2008/2012, a produção do óleo de palma deverá superar a produção individual de todos os demais óleos e gorduras (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR, 2003).

A composição em triglicerídeos dos óleos e gorduras é normalmente determinada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). A dificuldade para identificar os picos dos triglicerídeos obtidos nos cromatogramas através da análise CLAE é devido ao grande número de espécies que podem estar presentes em uma mistura natural. Considerando que o número de possíveis triglicerídeos com N ácidos graxos é de N^3 , se todos os isômeros forem considerados, e de $(N^3 + N^2)/2$ se somente os isômeros óticos não forem considerados (GUNSTONE e NORRIS,

1983). Não havendo, portanto, número de padrões suficientes comercialmente disponíveis, cálculos matemáticos e estatísticos têm sido empregados.

Conhecendo-se a composição em ácidos graxos de um óleo é possível prever estatisticamente a provável composição triglicéridica deste óleo baseada nas teorias de distribuição “casual” (NORRIS e MATTIL, 1947), “casual restrita” (KARTHA, 1953) e “1,3-casual 2-casual” (VANDER WAL, 1960).

A teoria da distribuição “casual” estabelece que os ácidos graxos componentes se encontram distribuídos ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula do glicerol. O teor de determinado triglicérido é calculado com base no teor de ácidos graxos constituintes.

A composição triglicéridica é calculada de acordo com a distribuição “1,3 - casual 2-casual” quando for determinada a composição dos ácidos graxos na posição 1,3 e na posição 2. Esta metodologia é baseada em informações experimentais que, em óleos e gorduras vegetais, os ácidos graxos insaturados estão localizados preferencialmente na posição 2 do glicerol e os ácidos graxos saturados encontram-se preferencialmente nas posições 1 e 3 (YOUNGS, 1961; VANDER WAL, 1963).

GONÇALVES e MEIRELLES (2004) aplicaram a teoria de distribuição “1,3 - casual 2-casual” e determinaram a provável composição triglicéridica do óleo de dendê. Os autores usaram em seu trabalho óleos de dendê refinado e branqueado provenientes da Companhia Refinadora da Amazônia – Agropalma (Brasil). O óleo de palma branqueado (BPO) foi previamente pré-tratado na unidade de branqueamento da Agropalma. A amostra de BPO tem elevada acidez livre. A Tabela 4 apresenta a composição dos óleos de palma refinado e branqueado, em ácidos graxos totais e a Tabela 5 apresenta a composição provável dos triglicérides do óleo de palma branqueado e refinado.

TABELA 3 – Composição dos ácidos graxos presente no óleo de palma e de óleo de palmiste

Ácidos Graxos		Porcentagem dos ácidos graxos totais	
		Óleo de Palma	Óleo Palmiste
Ácidos Graxos saturados		42,79	92,62
Ácido hexanóico	(C _{6:0})	0,11±0,06	Nd
Ácido Heptanóico	(C7:0)	Tr	Tr
Ácido Octanóico	(C8:0)	Tr	3,09±0,03
Ácido Nonanóico	(C9:0)	Tr	0,17±0,01
Ácido Decanóico	(C10:0)	Tr	3,37±0,02
Ácido Undenóico	(C11:0)	Nd	0,01±0,003
Ácido Dodenóico	(C12:0)	Tr	53,2±0,75
Ácido Tridecanóico	(C13:0)	Tr	0,1±0,01
Ácido Tetradecanóico	(C14:0)	0,53±0,013	19,3±0,14
Ácido Pentadecanóico	(C15:0)	Tr	0,45±0,04
Ácido Hexadecanóico	(C16:0)	36,9±0,17	10,35±0,36
Ácido Heptadecanóico	(C17:0)	0,21±0,021	Nd
Ácido octadecanóico	(C18:0)	4,68±0,0017	2,34±0,016
Ácido Eicosanóico	(C20:0)	0,36±0,01	0,15±0,03
Ácido Docosanóico	(C22:0)	Tr	Nd
Ácido Tetracosanóico	(C24:0)	Tr	Nd
Ácidos Graxos Monosaturados		45,73	6,71
Ácido 9-Tetradecenóico	(C14:1)	Tr	0,31±0,01
Ácido 10-Pentadecenóico	(C15:1)	0,06±0,001	0,61±0,01
Ácido 9-Hexadecenóico	(C16:1)	0,21±0,002	0,19±0,004
Ácido 10-Heptadecanóico	(C17:1)	Tr	Nd
Ácido 9-Octadecenóico	(C18:1)	45,29±0,72	5,5±0,33
Ácido 11-Eicosenóico	(C20:1)	0,14±0,02	0,09±0,02
Ácido 13-Docosenóico	(C22:1)	Tr	Nd
Ácidos Graxos Polinsaturados		10,96	0,61
Ácido 9,12-Octadecadienóico	(C18:2)	10,69±0,12	0,61±0,02
Ácido 9,12,15-Octadecatrienóico	(C18:3)	0,27±0,003	Nd

FONTE: BORA (2005)

TABELA 4 - Composição em ácidos graxos (GONÇALVES e MEIRELLES, 2004).

SÍMBOLO	ÁCIDO GRAXO	NC ^a	PM ^b	RPO		BPO	
				% MOL	% MASSA	% MOL	% MASSA
L	Láurico	C12:0	200,32	0,65	0,49	0,90	0,67
M	Mirístico	C14:0	228,38	1,10	0,93	2,01	1,70
P	Palmítico	C16:0	256,43	44,69	42,49	42,15	40,07
Pó	Palmitoléico	C16:1	254,42	0,08	0,07	0,50	0,48
S	Estearico	C18:0	284,49	4,66	4,90	4,02	4,23
O	Oléico	C18:1	282,47	39,56	41,44	33,69	35,28
Li	Linoléico	C18:2	280,45	8,86	9,22	14,69	15,27
Lê	Linolênico	C18:3	278,43	-	-	0,76	0,79
A	Araquídico	C20:0	312,54	0,40	0,46	1,30	1,51

^a NC = Número de carbonos. CX:Y, X = número de carbonos, Y = número de duplas ligações

^b PM = Peso molecular (g/gmol) RPO = Óleo de palma refinado BPO = Óleo de palma branqueado

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO PROVÁVEL EM TRIGLICERÍDEOS (GONÇALVES E MEIRELLES, 2004).

GRUPO	PRINCIPAL TRIGLICERÍDEO	PM	RPO		BPO	
			%MOL	%MASSA	%MOL	%MASSA
46:0	MPP	779,29	-	-	0,82	0,76
46:1	LOP	777,28	0,85	0,78	0,99	0,90
48:0	PPP	807,35	5,91	5,63	5,43	5,17
48:1	MOP	805,33	1,55	1,47	2,43	2,31
48:2	OOL/MLiP	805,31	0,66	0,62	1,27	1,21
50:0	PPS	835,4	1,83	1,80	1,56	1,54
50:1	POP	833,38	28,75	28,27	21,50	21,15
50:2	PLiP	831,37	7,06	6,92	10,53	10,33
50:3	MOLi	829,35	-	-	1,32	1,29
52:0	PPA	863,45	-	-	0,63	0,65
52:1	POS	861,44	5,98	6,07	4,13	4,20
52:2	POO	859,42	23,42	23,74	17,15	17,39
52:3	POLi	857,41	9,91	10,02	13,60	13,76
52:4	PLiLi	855,39	1,12	1,13	3,72	3,76
54:1	POA	889,49	0,82	0,86	1,50	1,58
54:2	SOO	887,48	2,49	2,60	2,13	2,23
54:3	OOO	885,46	5,70	5,96	4,39	4,59
54:4	OOLi	883,44	3,25	3,39	4,37	4,55
54:5	OLiLi	881,43	0,70	0,73	1,99	2,07
56:2	OOA	915,53	-	-	0,53	0,57

RPO = Óleo de palma refinado BPO = Óleo de palma branqueado

3.4. REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais, no seu estado bruto, contém muitos contaminantes, desde ácidos graxos livres, fosfatídeos, pigmentos e traços de metais, que podem ocasionar desde a formação de espuma e fumaça durante o processamento do óleo até a precipitação de materiais sólidos durante operações de aquecimento (HAMM, 1983).

Para remover esses contaminantes, é realizado o refino desses óleos vegetais. O refino de óleo consiste em várias etapas: degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização. A remoção dos ácidos graxos livres (desacidificação) é a etapa mais importante do processo de refino, pois o rendimento de óleo neutro nesta etapa apresenta um efeito significativo no custo do processo (HAMM, 1983).

No entanto, nem todos os contaminantes do óleo bruto são de caráter indesejável. Os tocoferóis têm papel importante na proteção do óleo em relação à oxidação (O'BRIEN, 1998).

Segundo DENISE (1996), o resultado do refino, deve ser um produto que se apresente atrativo, com sabor neutro, resistente à oxidação, que se adapte aos seus usos recomendados e livres de quaisquer substâncias tóxicas ou indesejáveis além de assegurar a presença de uma variedade de componentes desejáveis no óleo refinado.

O refino inadequado pode afetar a operação de todos os processos seguintes e a qualidade do produto final produzido. Portanto, o objetivo do refino é o de remover as impurezas prejudiciais (indesejáveis) com o menor dano possível aos constituintes benéficos e com perda mínima de óleo neutro durante o processo. Os dois processos de atual uso industrial são o refino químico e o refino físico (O'BRIEN, 1998).

3.4.1. Refino Químico

Atualmente, as indústrias realizam o refino químico com a utilização de soda caustica (NaOH) para neutralização na etapa de desacidificação do óleo. A adição de uma solução alcalina ao óleo bruto ocasiona uma série de reações químicas e efeitos físicos. A soda cáustica combinada com os ácidos graxos livres presentes forma sabões; os fosfatídeos e gomas absorvem a base e são coagulados por hidratação ou degradação; grande parte da coloração é degradada, absorvida pelas gomas ou tornam-se solúveis em água e a parte insolúvel é combinada com o material coagulado (O'BRIEN, 1998).

Segundo YOUNG (1994), o processo convencional de refino químico visa a remoção de impurezas, que consistem principalmente em ácidos graxos livres, juntamente com quantidades de fosfolipídios e pigmentos.

Completa-se a desacidificação pela adição de álcali ao óleo, formando-se sabões, os quais são insolúveis no óleo na temperatura de operação (cerca de 90°C). Os sabões são posteriormente removidos do óleo neutro por separação mecânica. Visto que o álcali mais comumente utilizado para desacidificação é a soda caustica, o processo é largamente conhecido como desacidificação caustica (SÁ, 2007)

O refino químico é aplicável a óleos com um moderado teor de ácidos graxos. Para óleos com acidez elevada, este processo não é econômico devido às perdas causadas pela saponificação do óleo neutro e pelo arraste mecânico de óleo neutro nas emulsões. A quantidade de sabões formada, assim como o custo de tratamento deste resíduo também são fatores a serem considerados (HARTMAN, 1971).

3.4.2. Refino Físico

No refino físico ocorre a remoção dos ácidos graxos livres por destilação a vácuo com injeção direta de vapor d'água. Os óleos devem ser previamente degomados e branqueados, sendo que a desodorização ocorre simultaneamente à desacidificação (HARTMAN, 1971).

Este método é baseado na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triglicerídeos à pressão de operação, facilitando a remoção dos ácidos graxos com uma insignificante perda de óleo (HARTMAN, 1971).

Para alguns óleos, as altas temperaturas e baixas pressões, (condições necessárias desse processo), têm um grande impacto na qualidade do produto final. Óleos com grande teor de fosfatídeos não podem ser purificados por este método, pois a decomposição térmica destes compostos origina um material de cor escura dificilmente removível, prejudicando a aparência e o sabor do produto final. Sendo que o grau de desacidificação alcançado não é sempre satisfatório (MAZA et al., 1992).

MARTILNELLO et al (2006) realizaram a desacidificação do óleo da semente de uva através de uma destilação molecular, com o objetivo de retirar os ácidos graxos livres e também o tocoferol. Os parâmetros para a realização do experimento foram a vazão mássica de 0,5 e 1,5 mL e a temperatura de evaporação de 220°C. O resultado mais satisfatório foram nas condições de vazão mássica 1,5mL e da temperatura de 220°C com a retirada de 100% dos ácidos graxos livres e do tocoferol.

3.4.3. Refino com Solvente

Segundo HUI (1996), o refino com solvente consiste na extração dos ácidos graxos livres dos óleos com alcoóis e outros solventes que têm uma maior afinidade com os ácidos que com os triacilgliceróis.

CHEN et al (2008) realizaram a desacidificação do óleo da casca de arroz, utilizando como solvente o CO₂ supercrítico. O soluto a ser extraído foi o γ -orizanol, uma mistura complexa de ésteres de ácido ferúlico com fitoesteróis e alcoóis triterpênicos (SCAVARIELLO e BARRERA-ARELLANO, 1998). A temperatura do processo de desacidificação foi entre 343 K a 363 K, pressão 200 a 300 Bar.

VÁSQUEZ et al (2008) também realizaram a desacidificação do óleo de oliva utilizando o CO₂ supercrítico. O óleo de oliva com 0,5 a 4 % de acidez foi desacidificada com o solvente em temperatura de 313 K e a pressão variando 180, 234 e 350 Bar.

A desacidificação de óleos vegetais empregando o processo de extração Líquido-Líquido (ELL) foi estudada por RODRIGUES (2005) e REIPERT (2005) Ambos utilizaram o etanol como solvente, pressão de 101,3 kPa e uma temperatura de 25°C e 30°C respectivamente.

3.5. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A extração líquido-líquido é uma técnica que permite separar componentes de uma mistura líquida colocando-a em contato com um segundo líquido, no qual é imiscível ou só parcialmente miscível, e que é capaz de remover seletivamente, um ou mais compostos da mistura. A separação ocorre devido ao fato de certas substâncias serem mais solúveis no solvente utilizado do que na solução onde estavam previamente contidos (alimentação), havendo uma dissolução preferencial destes compostos da solução inicial para o solvente (TRINDADE et al, 2004).

Independente da extração líquido-líquido ser efetuada por procedimento manual ou pelo uso de qualquer tipo de sistema mecanizado ou automatizado, ela é caracterizada pela transferência de solutos entre duas fases que formam um sistema heterogêneo, tendo como principais objetivos: (i) melhorar a seletividade de uma técnica de detecção, separando o elemento de interesse dos constituintes majoritários de uma matriz ou somente separar os interferentes mais significativos e (ii) elevar a sensibilidade, concentrando o soluto ou isolando-o numa fase, onde é observado aumento da concentração. Em geral, efetua-se a transferência dos solutos contidos numa solução aquosa para a fase orgânica mediante o contato intensivo entre as duas fases imiscíveis e a concomitante formação de espécies neutras como, por exemplo, quelatos ou compostos de associação iônica (FACCHINI e PASQUIM, 1998).

Para o projeto do processo de extração líquido-líquido é necessário ponderar cuidadosamente as seguintes questões principais (TRINDADE et al, 2004).

- I. Seleção do solvente;
- II. Condições de operação;
- III. Modo de operação;
- IV. Tipo de extrator;
- V. Critérios de dimensionamento.

A eficiência da extração também depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações. Para alguns sistemas, o valor da constante de distribuição, entre as fases pode ser aumentado pelo ajuste do pH, para prevenir a ionização de ácidos ou bases pela formação de par iônico com solutos ionizáveis; pela formação de complexos lipofílicos com íons metálicos ou pela adição de sais neutros (FACCHINI e PASQUIM, 1998).

Nas indústrias de alimentos e farmacêutica, a ELL pode ser utilizada na recuperação de vitaminas, na separação da cafeína, penicilina, aromas e fragrâncias, na lavagem de óleo neutro com água para remover sabões, no fracionamento de lecitina, no fracionamento de óleos com solvente e na remoção de glicerol da borra de neutralização com salmoura (TRUJILLO-QUIJANO, 1994).

A extração líquido-líquido (ELL) oferece uma alternativa para a desacidificação que se torna interessante quando o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo bruto é relativamente elevado e quando a temperatura aplicada no refino físico (220-270 °C) é inaceitável. A razão das vantagens potenciais da extração é baseada no fato de que perdas do óleo neutro na fase extrato em um processo de extração devem ser consideravelmente menores que perdas de óleo neutro no refino químico (HAMM, 1983).

Navarro (2008), também, realizou a desacidificação de óleos (farelo de arroz) através da Extração Líquido-líquido. Neste experimento foi utilizada uma micro-coluna de campânula pulsante, para o processo de desacidificação do óleo de farelo

de arroz. Foi estudada a variação das razões entre solvente etanol e o óleo, nas seguintes razões 2:1, 3:1, 6:1, 8:1 e 10:1, através do método analítico chamado “bromatologia”. Concluiu-se que as melhores condições experimentais foram obtidas pela razão 10:1 (etanol/óleo), pois consome menor quantidade de solvente e tempo de processo resultando em um pequeno percentual de ácido graxo livre

3.5.1 Extração Contínua em Contracorrente.

Para se transferir mais de um produto pode-se repetir o contato em uma só etapa, misturando a corrente de saída L_1 com o solvente novo V_2 , tal como se mostra na Figura 5. Desta maneira, tem-se uma maior porcentagem de extração do soluto A. Porém, este procedimento desperdiça corrente de solvente e, além disso, dá lugar a formação de um produto de A mais diluído nas correntes de saída do extrato. Para usar menos solvente e obter uma corrente de extrato mais concentrado, geralmente se usa um contato em contracorrente em múltiplas etapas (GEANKOPLIS, 2002)

O fluxo do processo para esse método de extração é mostrado nas figuras 2 e 3.

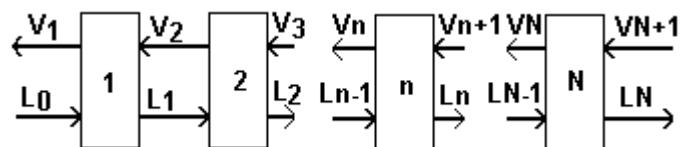


FIGURA 2 - Diagrama de fluxo do processo para extração em múltiplas etapas

A corrente que contém o soluto A que deve ser extraído entra por um extremo do processo e a corrente de solvente entra por outro. As correntes de extrato e refinado fluem em contracorrente de etapa em etapa e os produtos finais são a corrente de extrato V_1 que sai da etapa 1 e a corrente de refinado L_N que sai da etapa N. na figura 8 apresenta uma representação esquemática de um extrator líquido-líquido.

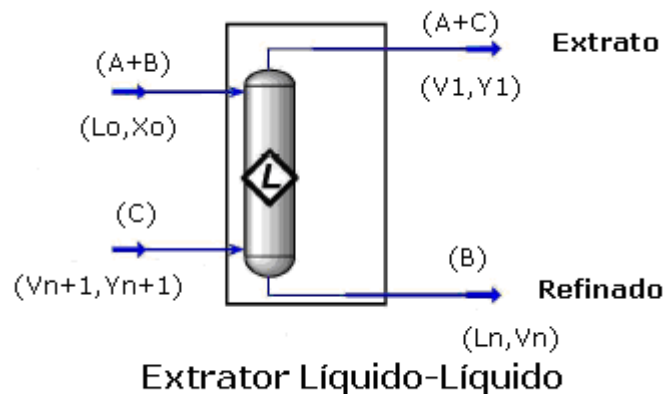


FIGURA 3- Representação esquemática do Extrator Líquido-Líquido.

As equações que representam o balanço de massa estão descritas a seguir:

$$L_0 + V_{N+1} = L_N + V_1 = M \quad (1)$$

onde M representa o ponto de mistura.

O balanço em relação ao componente C é dado por

$$L_0 \cdot x_{C0} + V_{N+1} \cdot y_{CN+1} = L_N x_{CN} + V_1 y_{c1} = M x_{CM} \quad (2)$$

Combinando as equações acima obtém-se:

$$x_{CM} = \frac{L_0 \cdot x_{c0} + V_{N+1} \cdot y_{CN+1}}{L_0 + V_{N+1}} \quad (3)$$

Fazendo o balanço para o componente A, temos:

$$x_{AM} = \frac{L_0 \cdot x_{A0} + V_{N+1} \cdot y_{AN+1}}{L_0 + V_{N+1}} \quad (4)$$

3.6. BIODIESEL E PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Com a preocupação mundial em diminuir a agressão ao meio ambiente, o Biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais, surgiu como uma alternativa a redução de gases na atmosfera, devido serem livre de compostos sulfurados e aromáticos. Outro ponto favorável a utilização do Biodiesel é devido ser produzido

de recursos renováveis, ao contrário do diesel tradicional, produzido a partir do petróleo, o qual é um recurso não-renovável.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP através da lei nº 11097 de 13 de janeiro de 2005 definiu o biodiesel como “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”

No Brasil, a Lei do Biodiesel (Art.2º, §1º da LEI 11.097 de 13 de Janeiro de 2005) prevê a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de Biodiesel ao óleo diesel de 2% de 2008 a 2012, chegando à mistura de 5% (B5) até 2013, que pode ser antecipada para 2010 pelo Governo Federal, conforme divulgado pelo Plano Decenal de Expansão de Energia 2007/2016 (MME, 2006; SEBRAE, 2007).

O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) determinou a obrigatoriedade de compra de Biodiesel pelos produtores e importadores de óleo diesel mineral, Petrobrás e REFAP. Esta obrigatoriedade compreende o volume de Biodiesel produzido por empresas detentoras de projetos enquadrados nas exigências do Selo Combustível Social e comercializado através de leilões públicos promovidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Contudo, os mercados cativos de óleo diesel, tais como produtores de energia, empresas ferroviárias e outros consumidores industriais, poderão receber autorização para utilizar o Biodiesel em proporções de mistura com óleo diesel superiores a 2%.

Através da Portaria 255 de 15/09/03, a Agência Nacional do Petróleo – ANP estabeleceu as especificações iniciais para o biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico nos termos da Portaria ANP 240, de 25 de agosto de 2003. Posteriormente saiu a especificação para o biodiesel no Brasil, através da portaria número 42. Atualmente, está em vigor a Resolução ANP n.º 7 de 19 de março de 2008, conforme descrito nas Tabelas 6 e 7.

A Figura 4 apresenta dados de produção mundial do biodiesel. Podemos verificar que o Brasil, está em 4º lugar na produção superando países como a Malásia, maior produtor mundial de Palma.

Na edição da revista BIODIESELBR de Outubro/novembro 2009 foi publicado as diferentes matérias-primas (óleos vegetais) para a produção do biodiesel destacando os principais problemas, as suas conseqüências e sugerindo soluções com o emprego de cada tipo de óleo no processo de produção (Tabela 8).

TABELA 6 - Controle de qualidade do biodiesel.

PARÂMETRO	O QUE EXPRESSA	EFEITO
Viscosidade cinemática	Resistência ao fluxo sobre gravidade	Funcionamento adequado dos injetores
Água e Sedimentos	Ocorrência de Hidrólise e Reação de Esterificação, Formação de Sais	Excesso de água, crescimento microbiano formação de sabão
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação da amostra	Segurança de manuseio, indicação de excesso de álcool
Resíduo de carbono	Resíduo de carbono no motor	Entupimento dos injetores por resíduos sólidos
Acidez	Medida da presença de ácidos graxos livres, sintoma da presença de água	corrosão
Glicerina Livre	Separação incompleta da glicerina após a transesterificação	Depósito de carbono no motor
Glicerina Total	Soma da glicerina livre com a glicerina Ligada	Depósito de carbono no motor
Mono, di e triglicerídeos	Transesterificação incompleta	Depósito de carbono no motor, formação
Estabilidade a oxidação	degradação ao longo do tempo	De sabão aumento da acidez, corrosão e resíduos

Fonte:[www.inmetro.gov.br].

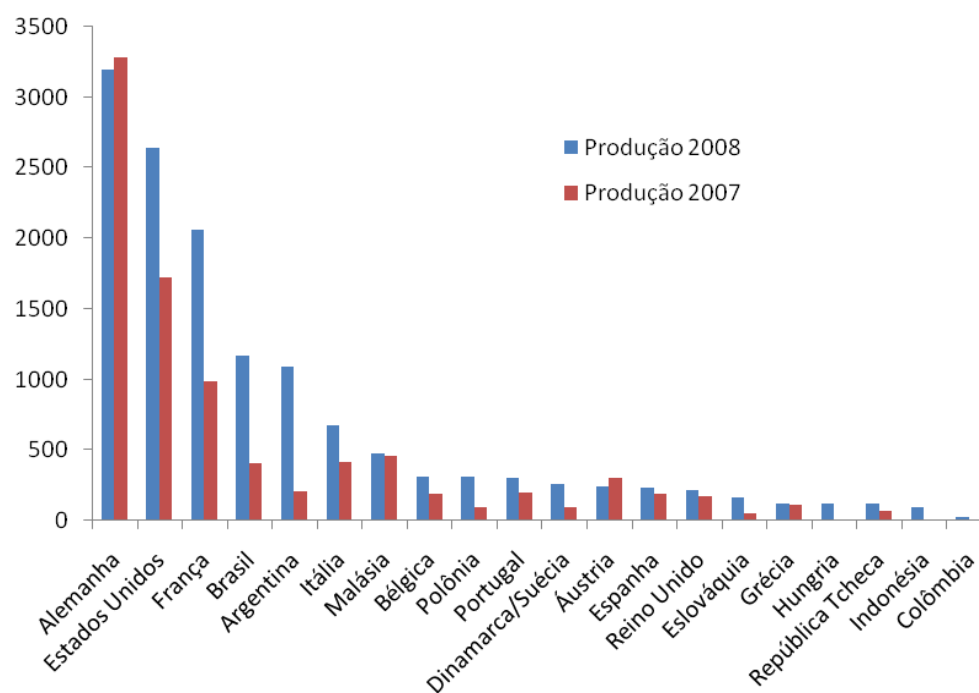


FIGURA 4 – Dados de Produção Mundial do Biodiesel.
Fonte: Revista BIODIESELBR

TABELA 7 - Especificações do biodiesel segundo a ANP.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS		
			Aspecto	LII	ABNT NBR
Massa específica a 20 ^o c	Kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40 ^o c	mm ² /s	3.0-6.0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx	mg/Kg	500		6304	EN ISO 12937
Ponto de fulgor, min	0c	100	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, min	% massa	96,5	15342		EN 14103
Índice de Acidez, máx	mgKOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Índice de Saponificação	mgNaOH/g	Anotar	—	—	—
Glicerol livre, máx	% massa	0,02	15341	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
Mono, Di e Triacilglicerol	% massa	Anotar	15342 15344	6584	EN 14105
Metanol ou Etanol, máx	% massa	0,20	15343		EN 14110
Índice de iodo	g/100g	Anotar	—	—	EN 14111
Estabilidade a oxidação a 110 ^o c	h	6,0	—	—	EN 14112

Fonte: RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

3. TABELA 8 - Os principais problemas, as suas conseqüências e solução para a produção do biodiesel de diferentes matérias-primas

Matéria-prima	Problema	Conseqüência	Solução
Soja e Algodão	Alto índice de iodo	Dificulta a potencial exportação do Biodiesel para a Europa, uma vez que os valores tolerados pela especificação européia são inferiores	Em misturas com baixa quantidade de biodiesel no óleo diesel (como o B4), essa características não representa um problema. Uma alternativa é a pesquisa de novas variedades de soja ou a mistura do óleo com gordura animal. No entanto, para a exportação essa estratégia não é muito efetiva, porque contribui para piorar outras características do biodiesel, como o ponto de entupimento. Por fim, uso de aditivos, o que aumenta o custo do produto final.
Dendê	Alto índice de ácidos graxos saturados	Alto ponto de fusão do produto final. O combustível fica sujeito a solidificação em baixas temperaturas, o que pode causar entupimento do motor.	Uso de aditivos, pesquisas de novas variedades e <i>blends</i>
Sebo bovino	Alto índice de ácidos graxo saturados	Ver dendê	Mistura de quatro partes de óleo de soja com uma parte de sebo para corrigir o problema. Em misturas com baixo teor de biodiesel (como o B4), não é um problema relevante.
Girassol	Alto índice de insaponificáveis	Baixa produtividade e alto teor de impurezas no produto final	Pré-tratamento do óleo para retirar impurezas. Um deles é a “winterificação”, um resfriamento destinado a fazer precipitar substâncias indesejáveis.
Pinhão-manso	Alto índice de acidez	Provoca problemas de corrosão do motor	Pré-tratamento do óleo corrige o problema.
Óleo de cozinha usado	Alto teor de impurezas	Baixa produtividade e produto final de baixa qualidade	O pré-tratamento do óleo retira impurezas e água, que podem comprometer a qualidade final do biodiesel
Mamona	Alto grau de viscosidade	Produto final de baixa qualidade	Pesquisas de novas cultivares e adição de outros óleos (<i>blends</i>)
Babaçu	Alto índice de saponificáveis	A presença de sabões ao combustível tem várias conseqüências no motor, especialmente para os bicos injetores	Necessita de uso de catalisador, o que exige mais lavagem do biodiesel.

Fonte: Revista BIODIESELBR

3.6.1. Reação de Transesterificação

A transesterificação é um processo largamente empregado para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais. Pode ser catalisada por ácido ou base, e, na produção de biodiesel, tem sido realizada também com metanol supercrítico ou em meio microbiológico. O processo mais usado é a metanólise com catálise básica, tendo em vista que na maioria dos países do mundo há maior disponibilidade de metanol que de etanol (MUNIYAPPA, BRAMMER, NOUREDDINI, 1996). Entretanto, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol, oriundo de fonte renovável e este é um fator que estimula estudos de seu uso em substituição ao metanol (LIMA et al., 2007).

A Figura 5 mostra a reação de transesterificação total. Nesta reação, são necessários três moles de álcool para cada mol de triglicerídeo (VARGAS et al., 1998). Na prática, o álcool é adicionado em excesso a fim de permitir a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel, devido ao caráter reversível da reação (TAMPANES, 2008).

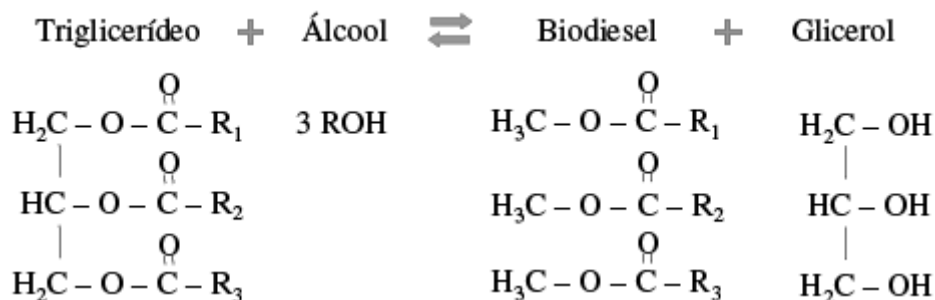


FIGURA 5 - Reação de transesterificação.

A transesterificação consiste de três reações reversíveis consecutivas. Os triacilgliceróis são convertidos passo a passo, para diglicerídeo, monoglicerídeo e finalmente glicerol, como mostrado na Figura 6. A formação do alquil éster do monoglicerídeo é tomado como um passo que determina a velocidade da reação, visto que os monoglicerídeos são os compostos intermediários mais estáveis (DEMIBRAS, 2005).

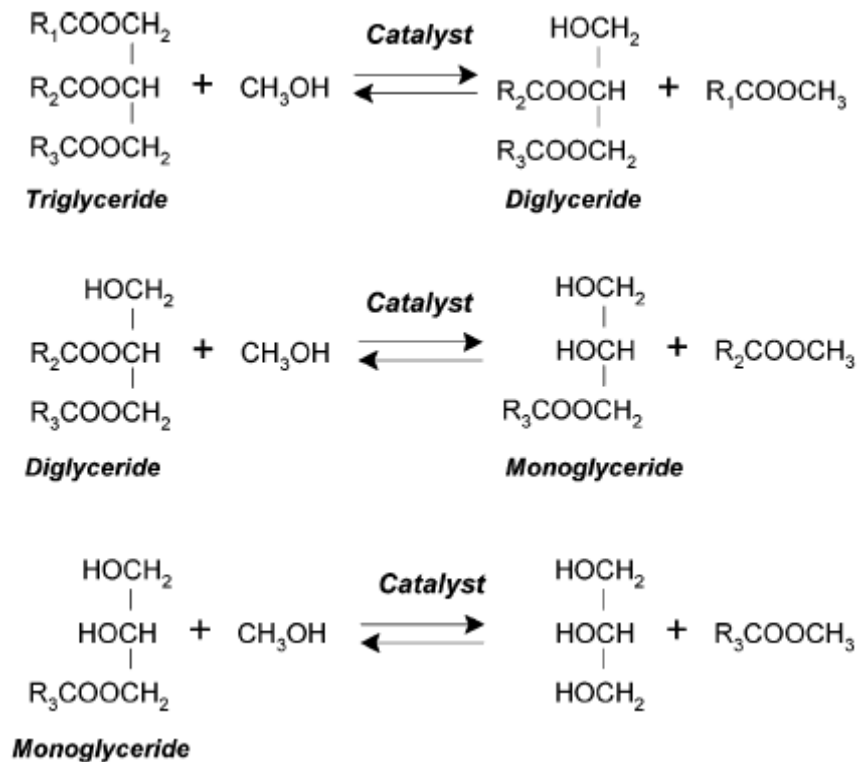


FIGURA 6 - Etapas da reação de transesterificação

3.6.1.1 Catalisador homogêneo

Dentre os principais catalisadores básicos empregados, há os alcóxidos, carbonatos e os hidróxidos de sódio e potássio. Os alcóxidos metálicos têm a vantagem de serem bastante ativos, e em proporções baixas fornecem rendimentos em ésteres alquílicos de até 98%, mas requerem condições rigorosamente anidras para que não sejam hidrolisados. Por outro lado, o emprego da transesterificação *via* rota básica como processo de produção de biodiesel forma sabões, ainda que em pequenas quantidades, e a ação emulsificante destes compostos dificulta a recuperação do biodiesel formado no meio de reação (BAIL, 2008).

Os hidróxidos alcalinos são mais baratos do que os alcóxidos metálicos e são capazes de fornecerem rendimentos elevados se houver acréscimo nas quantidades adicionais do catalisador. No entanto, são menos reativos, introduz água no meio reacional provocando a hidrólise dos ésteres formados e formação de emulsões, e, conseqüentemente interferindo consideravelmente na separação da glicerina e no rendimento.

LOPES (2007) utilizou em seus experimentos, KOH como catalisador básico para a transesterificação da gordura de murumuru com etanol. Os parâmetros para a reação foram temperatura (50, 60 e 70°C), relação molar óleo/álcool (1/4,5, 1/6,8 e 1/9) e quantidade de catalisador (0,5, 0,75 e 1,0%), com rendimentos de 80% para relação molar de 1/9 e menos de 20% para a relação de 1/4,5.

KOUZU et al (2007) utilizaram em seus experimentos, CAO, Ca(OH)₂ e CaCO₃ como catalisador básico na transesterificação do óleo de soja com metanol. Os resultados apresentaram rendimentos de conversão de 80% para o CAO, 12% Ca(OH)₂ e 0% CaCO₃.

O processo de transesterificação, também, pode ser realizado usando catalisadores ácidos, tanto homogêneos como heterogêneos. Apesar da reação ser lenta, podem ser alcançadas conversões altas, se for usada uma razão molar álcool/óleo vegetal alta (LOPES, 2007)

Sendo assim, a catálise ácida possibilita a produção de biodiesel diretamente de matérias-primas (óleos e gorduras) que apresentam índice de acidez relativamente elevado (SOLDI et al., 2006).

MIAO et al (2009) estudaram a eficiência da transesterificação utilizando o ácido trifluoracético como catalisador. As condições para o experimento foram as seguintes: concentrações molares do catalisador 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M e 2.5 M, as razões molares metanol/óleo 5:1, 10:1, 20:1, 30:1, 40:1, 50:1 e 60:1 e as temperaturas 100, 120, 150 e 200 °C. O melhor apresentado foi a de a concentração molar do catalisador 2,0 M, a razão molar metanol/óleo 20:1 e a temperatura 120 °C, no tempo de 5 h e com 98,4% de conversão para a produção do biodiesel.

3.6.1.2. Catalisador heterogêneo

No intuito de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos heterogêneos têm sido propostos para as reações de transesterificação e esterificação. (BAIL, 2008)

Estes catalisadores heterogêneos apresentam uma série de vantagens, em relação aos catalisadores homogêneos, como a facilidade de isolamento do produto da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza e a possibilidade de regeneração e reutilização do catalisador, além de não serem corrosivos e se conduzidos em reatores de leito fixo podem dispensar a etapa de lavagem do produto, o que representa menor geração de resíduos. Porém, o processo de difusão de reagentes e produtos no interior das resinas é fundamental para que a catálise seja eficiente (OLIVEIRA, 2009).

Os catalisadores mais usados são os ácidos sulfúrico e sulfônico, mas há também estudos sobre a utilização de catalisadores sólidos como óxido de zircônio, estanho sulfatado, zircônia tungstada e alumina-zirconia tungstada (SCHUCHARDT, SERCHELI, VARGAS, 1998).

OLIVEIRA (2009) realizou estudos sobre a produção do biodiesel a partir do óleo de palma (*Elaeis guineensis*), utilizando um catalisador heterogêneo. O biodiesel foi obtido pela transesterificação metílica do óleo de palma refinado, utilizando Hidrotalcita e Alumina básica comercial como catalisadores heterogêneos. Foram estudados a influência da temperatura, concentração de catalisador e razão molar metanol/óleo sobre os parâmetros cinéticos e a conversão. Os parâmetros das reações foram: as razões molares 12/1, 9/1 e 6/1, temperaturas de 220, 180 e 140 °C, e percentual de catalisador de 5, 3 e 2%. O melhor resultado indicou conversão de 91,14% para a razão molar metanol/óleo 12/1, temperatura de 220° C e percentual de catalisador igual 5%, utilizando-se Alumina básica comercial como catalisador e 90,45% para Hidrotalcita.

BAILL (2008) também utilizou um catalisador heterogêneo, molibdato de sódio anidro (Na_2MoO_4), para a obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja. O Na_2MoO_4 anidro foi sintetizado a partir do óxido de molibdênio (MoO_3) As reações de metanólise foram realizadas sob várias condições de reação, utilizando três tipos de fontes lipídicas: óleo de soja refinado, degomado e residual de fritura. As reações foram realizadas sob diferentes temperaturas, tempos, concentração do catalisador e razão molar metanol/óleo de soja. A metanólise do óleo de soja refinado alcançou rendimento máximo de 95 % sob as seguintes condições de reação: 5,0 % de

catalisador em relação a massa de óleo, razão molar metanol:óleo de soja 54:1 e 3 h de reação sob refluxo de metanol (65°C), sem a necessidade de qualquer tipo de purificação dos ésteres obtidos.

Apesar da grande quantidade de trabalhos, utilizando propostas de catalisadores heterogêneos para alcoólise, poucos efetivamente têm relatado o estudo da reciclagem dos catalisadores após o primeiro ciclo de transesterificação. Em muitos casos ocorre a descrição satisfatória sobre a natureza química dos catalisadores e também a respeito do seu comportamento frente à variação de alguns fatores, como temperatura, tempo, razão molar álcool:óleo e concentração do catalisador, mas não se apresenta um catalisador que possua, ao mesmo tempo, atividade catalítica apreciável e capacidade de ser recuperado do meio de reação e re-utilizado muitas vezes após procedimento de lavagem.(BAIL, 2008).

3.6.1.3. Catalisador enzimático

A metanólise enzimática utilizando lipases para produção de biodiesel também é cada vez mais pesquisado. O principal objetivo é superar o problema envolvendo a recuperação e tratamento do subproduto que requer equipamentos de processamento complexo. A principal desvantagem do catalisador enzimático processo decorre do elevado custo das lipases como catalisador. A fim de reduzir o custo, a imobilização da enzima é introduzida para a facilidade de recuperação e reutilizada (HELWANI, et al, 2009).

Embora a transesterificação utilizando o catalisador enzimático ofereça uma alternativa atraente, a aplicação industrial desta tecnologia tem sido lenta, devido aos aspectos de viabilidade e alguns desafios técnicos. Inativação de enzima que conduz à diminuição dos rendimentos na maior parte decorre da baixa solubilidade do metanol em concentrações moderadas. Este problema pode ser resolvido através da adição gradual de metanol (SHIMADA, et al, 2002).

Desde que a solubilidade do metanol nos ésteres de alquila é maior do que no óleo, este procedimento limita a desativação da enzima. A baixa solubilidade de glicerol em biodiesel também representa um desafio na transesterificação enzimática porque reduz a atividade de enzimas (ROYON et al, 2007; OLIVEIRA, et al, 2001).

Este problema pode ser resolvido simplesmente usando 1,4-dioxano como co-solvente para solubilizar o metanol. No entanto, uma elevada percentagem deste solvente (90%) é necessário para se obter uma conversão razoável (ISSO, et al, 2001).

Dizge et. al () fizeram a transesterificação de óleos vegetais com metanol usando lipase como catalisador a partir de diferentes óleos vegetais. O catalisador utilizado foi uma lipase imobilizada em uma nova matriz microporosa polimérica (MPPM) como um biocatalisador de baixo custo. A pesquisa está centrada em três aspectos do processo: a) síntese do MPPM (b) biocatalisador microporosas poliméricas (MPPB) preparação por imobilização de lipase para MPPM, e (c) a produção de biodiesel pelo MPPB. A lipase *Thermomyces lanuginosus* foi covalentemente ligadas a MPPM com 80%, 85% e 89% de eficiência de imobilização utilizando granulometria, porosidade e as formas monolíticas, respectivamente. A lipase imobilizada manteve sua atividade durante 10 repetidas reações lote de 25 °C, com uma duração de 24 h. O melhor rendimento foi de 97% para o óleo de girassol e o menor óleo de residual foi de 90,2%.

Outra forma de utilizar o catalisador enzimático foi apresentada por Ting et al (2008). O estudo teve como objetivo desenvolver um processo híbrido de catalise enzima/ácido, para produção de biodiesel usando óleo de soja como matéria-prima. Na hidrólise enzimática, 88% do óleo inicialmente tomada foi hidrolizada pela lipase imobilizada binário após 5 h em condições ideais. O hidrolisado foi ainda utilizado na esterificação catalisada por ácido para produção de biodiesel e os efeitos da temperatura, concentração de catalisador, como matéria-prima a razão molar metanol, e tempo de reação de conversão do biodiesel foram investigados. Ao utilizar uma matéria-prima ao metanol razão molar de 1:15 e uma concentração de ácido sulfúrico de 2,5%, uma conversão do biodiesel de 99% foi obtido após 12 h de reação a 50 °C.

3.6.2. Refino e purificação do biodiesel

O uso de catalisadores homogêneos na síntese de biodiesel apresenta problemas na separação e recuperação do catalisador. Por instância do processo,

metodologias utilizando catalisadores homogêneos alcalinos exigem diversas etapas de preparação e um protocolo de purificação desde catalisadores. Como mencionado anteriormente, presença de água pode constituir um grande problema. Foi relatado que a água e conteúdo de ácidos graxos livres do sebo bovino foram mantidos abaixo 0,06 wt.% E 0,5 wt.%, respectivamente, a fim de se obter um rendimento efetivo da reação de transesterificação em meio alcalino. Assim, a baixa níveis de água parecem ser ainda mais crítico do que os níveis de ácidos graxos livres.

ZANG (2003) sugere que o biodiesel bruto deva ser inicialmente purificado pela lavagem da fase éster com água ou pela neutralização com um mineral polipróticos ácido para eliminar resíduos de catalisador base. Em seguida, em um tanque de decantação, uma fase aquosa, precipita o sal, e o biodiesel são separados. Outra etapa de lavagem a água segue para continuar a remoção de compostos polares que podem ainda estar presentes no produto biodiesel. Finalmente, o biodiesel é destilada a vácuo moderada a altas temperaturas (cerca de 190 - 270 ° C) a conformidade com as especificações ASTM (99,6% ou mais puro).

HELWANI (2009) aplicou a destilação a vácuo para separar o metanol antes de reciclar e para purificação de glicerina. O catalisador base no restante da glicerina bruta foi normalmente neutralizado com ácidos minerais de baixo custo, como o ácido fosfórico. Esta operação também converte os sabões de volta para ácidos graxos livres. Após a neutralização, três fases distintas são formadas: uma de baixa densidade (camada superior), contendo os ácidos graxos livres, uma densa (inferior) camada líquida composta de glicerina, água e álcool, e uma terceira camada de sal feito de precipitados. Estas três fases são separadas com as camadas de glicerina não ser tratado como lixo. A glicerina é mais purificada por destilação para remover a água e álcool. Este procedimento produz rendimentos de 90-95% de glicerina pura, para uso comercial.

Ainda que o papel de catalisadores homogêneos são significativas para a produção em escala industrial ou grande de biodiesel e de fácil conversão a temperaturas moderadas (40 a 65 °C), uma grande desvantagem está sempre

presente durante a separação e purificação do produto. Segundo CERTINKAYA (2008) a solubilidade dos catalisadores homogêneos ou na camada de biodiesel e glicerina ou na camada só foi possível, até certo ponto. Métodos tais como a lavagem de bolhas extensivas, lavagem de pulverização, contra a lavagem corrente e agitação são usados para lavar e purificar os produtos contaminados. No entanto, esses processos são considerados demorados e pouco rentáveis. Além disso, os catalisadores contaminados glicerol em bruto, que é separada por gravidade decantação ou centrifugação pode ainda complicar ainda mais a gravidade do problema.

MOTA (2009) realizou um trabalho sobre a purificação do biodiesel. O autor, logo após a transesterificação, diminuiu a temperatura, inativando a ação do catalisador. Em seguida, o produto foi levado para o evaporador, retirando o excesso de álcool, formou-se a mistura bifásica para o processo de centrifugação. Após esse processo separou-se os ésteres com a glicerina formada e por fim foi realizada a filtração para a retirada de resíduos de processos.

LLAMAS (2009) realizou estudos sobre o processo de purificação do biodiesel do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) refinado obtido por reação de transesterificação etanólica através de catálise homogênea básica. As condições reacionais foram: razão molar de óleo/ álcool de 1:8, catalisador hidróxido de potássio (KOH) com massa equivalente a 1% e o tempo de reação de 30 min. O método utilizado para purificar o biodiesel consistiu na lavagem com água quente destilada, e os parâmetros avaliados foram temperatura (30, 50 e 70 °C), número de lavagens (duas e três), tipo de contato da água com o biodiesel (agitação e borbulhamento) e relação água/biodiesel (1:1, 2:1, 3:1). Os parâmetros, inicialmente analisados foram: teor de água, índice de acidez, viscosidade, rendimento e glicerol total. A partir dos resultados foram selecionadas nove amostras de biodiesel, nas quais foram aplicadas as análises adicionais: índice de iodo, índice de sabão, ponto de fulgor, cinzas, estabilidade a oxidação, enxofre total e cromatografia. Os resultados mostraram que as condições empregadas temperatura da água, o tipo de contato com agitação e com borbulhamento e a relação água/ éster são parâmetros importantes na obtenção de um biodiesel com qualidade dentro dos limites da ANP e

dentre esses a temperatura da água de lavagem é a que mais contribui no alcance dos parâmetros adequados.

Teribele (2009) desenvolveu uma planta virtual de produção de biodiesel de óleo de palma empregando o simulador de processos comercial Aspen HYSYS. em uma das etapas do processo a purificação do biodiesel foi simulada utilizando separadores em série. Foram utilizados, três separadores trifásicos, representando cada um uma etapa de lavagem. Na primeira lavagem foi adotada a proporção de vazão mássica de 1:1 de água/efluente a remoção de glicerol foi de 80% (em massa). Para o etanol, nesta proporção, a remoção foi de 72% (em massa). Na segunda lavagem também adotada a mesma proporção da primeira lavagem, assim resultando uma quantidade de glicerol residual ainda está acima da especificação para o biodiesel, que é de 0,02% (em massa). Com isso uma terceira lavagem é necessária. Porém, nesta terceira lavagem, a simulação indicou que uma quantidade de 150 kg de água é suficiente para promover a remoção do glicerol até um valor que permita que o biodiesel fique dentro das especificações com relação a este parâmetro. Como resultado da mistura do efluente leve da segunda lavagem (56°C) com os 150 kg de água (60°C), a terceira lavagem foi simulada a 56,7°C.

3.7. SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Sem a utilização de ferramentas computacionais, a solução de problemas de separação em estágios é obtida apenas para sistemas binários e através da utilização de modelos simplificados. Com o auxílio de programas computacionais é possível a solução de problemas envolvendo diversos componentes e a utilização de modelos mais rigorosos.

Chamamos de simulação a solução de um sistema de equações que representa o modelo de um equipamento, transformação ou processo. Salvo o caso de problemas extremamente simples, a simulação de sistemas químicos só é possível ou viável através da utilização do computador. Atualmente existe uma grande variedade de ferramentas computacionais para simulação

Hoje em dia, existem ferramentas sofisticadas que permitem de forma fácil e rápida, a simulação de sistemas multicomponente não-ideais. Estes softwares são chamados de simuladores e disponibilizam modelos para uma série de equipamentos, juntamente com enormes bancos de dados de parâmetros de propriedades.

Os simuladores de processos comerciais são os pacotes computacionais largamente utilizados na indústria e nas intuições de ensino e pesquisa para o projeto e otimização de processos.

HASS et al (2005) projetou uma planta de produção de biodiesel, a partir do óleo de soja, utilizando o simulador ASPEN PLUS. O processo teve a seguinte seqüência: o óleo de soja juntamente com o álcool metílico e o catalisador (NaCO_3) reagem dentro de dois reatores de conversão para ésteres metílicos, em seguida a solução segue para etapa de separação em centrífugas obtendo duas correntes o sésteres e a mistura metanol+glicerol+água. A mistura glicerol+água foi conduzida para mais uma centrífuga juntamente com uma solução de ácido clorídrico para a separação dos ácidos graxos. Na seqüência, a nova solução vai ser destilada removendo o álcool e por fim foi conduzido para um evaporador para separar o glicerol da água. A outra corrente, a solução ésteres foi conduzida para um decantador juntamente com o ácido clorídrico e água, e na seqüência foi conduzido para mais um centrífuga para ocorrer a separação do glicerol residual. E por fim o processo é finalizado em um vaso flash para separar a água dos ésteres.

Analisando a simulação processo, podemos verificar que o processo proposto apresenta algumas dificuldades. Primeiramente a utilização da centrífuga depois da reação de transesterificação, ou seja, antes de recuperar o excesso de metanol, acarretará problemas na separação, devido a miscibilidade do álcool com o ésteres. Outra questão identificada foi a nomenclatura apresentada pelos autores que dificultou o entendimento da proposta de processo de produção de biodiesel.

VAN KASTEREN e NISWORO (2006) também utilizaram o simulador ASPEN PLUS, para simular o processo de obtenção do biodiesel a partir da transterificação

utilizando o metanol supercrítico. As condições do processo foram 128 °C, pressão de 128 bar, e a relação molar óleo:metanol foi de 1:24.

MARCHETI, MIGUEL, ERRAZU, realizaram um trabalho onde simularam três processos para a produção do biodiesel, utilizando o programa Super Pro Designer: (I) Processo homogêneo com pré esterificação, (II) Processo com catalisador homogêneo ácido e (III) Processo com catalisador sólido heterogêneo. O primeiro processo foi realizado uma esterificação antes da transesterificação, para que os ácidos graxos livres sejam convertidos em ésteres metílicos. A transesterificação ocorre com rota metílica com catalisador alcalino. Foram dois reatores e na corrente de saída foi utilizado decantadores, para retirar o biodiesel dos produtos indesejáveis, como o álcool, ácidos graxos e uma parte da glicerina. Na saída do segundo decantador, foi realizada a lavagem do biodiesel retirando a glicerina residual do processo anterior e por fim foi realizada uma destilação para retirar todos os compostos indesejáveis do biodiesel. Nas saídas dos decantadores, ocorre uma neutralização e em seguida uma decantação para separação dos ácidos graxos. Para a recuperação do álcool foi realizada uma destilação, onde esse álcool é reutilizado no processo. Também ocorreu outra destilação para separação do glicerol e da água.

No segundo processo, a diferença com o primeiro processo foi apenas a esterificação e a utilização do ácido sulfúrico como o catalisador homogêneo. Os demais equipamentos e processos são iguais com o primeiro.

No terceiro processo foi utilizado um catalisador sólido heterogêneo. Neste processo, o óleo foi alimentado juntamente com álcool na primeira transesterificação. Este reator foi de leito fixo, portanto, também o catalisador já estava dentro do reator. A reação foi realizada em temperatura mais elevada (150 -- 230 °C) do que os outros processos e, em conseqüência, a pressão também mais elevada. Portanto, uma destilação foi necessária no final de cada reação para remover o metanol do produto. Após a primeira etapa da reação e da coluna de destilação em primeiro lugar, o fluxo do produto sem álcool foi utilizado um decantador para separação do óleo com o glicerol. O óleo não reagido foi alimentado na segunda etapa de transesterificação. Depois deste reator, outra

coluna de destilação foi utilizada para separar o metanol do produto. Finalmente, um decantador foi usado para separar o óleo da fase contínua. Assim como na primeira etapa de transesterificação, o metanol, obtido a partir do topo da coluna de destilação foi reciclado para o processo. O fluxo de óleo deixando o decantador final foi alimentado com uma coluna de destilação para purificar o biodiesel a partir de outras impurezas. O biodiesel produzido vai sair do fundo do equipamento. Todas as fases de glicerol, que foram obtidos a partir dos decantadores foram utilizadas uma coluna de destilação para separar o restante de álcool a partir do glicerol.

Outro simulador muito utilizado na comunidade científica é o programa ASPEN HYSYS. Este simulador foi desenvolvido pela Aspen Technology, Inc., para a indústria petroquímica. Entretanto os institutos de pesquisa e as universidades tem aplicado recentemente este simulador para outros ramos, como para as indústrias alimentícia e de produção de biocombustíveis.

ZHANG et al (2003), ZAPATA et al (2007) e WEST, PORASAC, ELLIS (2007) utilizaram o simulador ASPEN HYSYS para o projeto de unidades de produção do biodiesel.

ZHANG et al (2003) realizaram quatro diferentes simulações de processos contínuos para a produção de biodiesel. Dois deles foram processos catalíticos alcalinos, utilizando um óleo virgem e o outro utilizando resíduos de óleo de cozinha, sendo que este foi realizado um pré-tratamento do óleo que continha 4,5% de acidez. Os dois restantes foram processos catalíticos ácidos utilizando o óleo de cozinha residual como matéria-prima, a diferença entre esses dois processos foi a utilização do hexano no processo de extração do óleo. Para todos os processos, óleo de canola foi representado pela trioleína, o biodiesel foi representado apenas pelo metil oleato e o álcool utilizado foi o metanol. No processo catalítico alcalino utilizando o óleo de cozinha residual, a acidez foi representada por apenas pelo ácido oléico.

ZAPATA et al (2007) realizaram duas diferentes simulações de processos contínuos para a produção do biodiesel. A primeira simulação foi através da transesterificação utilizando catalisador básico e com pré-tratamento de

neutralização dos ácidos graxos livres. A segunda simulação foi através transesterificação utilizando catalisador básico e com pré-tratamento de esterificação dos ácidos graxos livres. Para todos os processos, o óleo de palma foi representado por três triglicerídeos: tripalmitina, trioleína e trilinoeína; o biodiesel foi representado metil palmitato, metil oleato e metil linoeato; e o álcool utilizado no processo foi o metanol. A acidez livre foi representada apenas pelo ácido palmítico.

WEST, PORASAC, ELLIS (2007) elaboraram quatro diagramas de fluxo de processos contínuos de produção de biodiesel. A primeira simulação utilizou o catalisador básico para a reação de transesterificação, sendo que o óleo continha 5% de ácidos graxos livres e foi realizado um pré-tratamento utilizando catalisador ácido na reação de esterificação. Na segunda simulação foi utilizada o catalisador ácido homogêneo para a reação e o óleo continha 5% de ácidos graxos livres. A terceira simulação foi utilizada um catalisador ácido heterogêneo (tin(II) oxide), no reator de multifases e na ultima simulação foi um processo utilizando o metanol supercrítico. Para todos os processos, óleo de canola foi representado pela trioleína, o biodiesel foi representado apenas pelo metil oleato e o álcool utilizado foi o metanol. No processo catalítico alcalino utilizando o óleo de cozinha residual, a acidez foi representada por apenas pelo ácido oléico.

GLISIC e SKALA (2008) realizaram um trabalho fazendo uma análise crítica dos trabalhos realizados por ZHANG et al (2003) e WEST, PORASAC, ELLIS (2007). Sobre o trabalho de ZHANG et al (2003), a crítica principal está relacionada a purificação do biodiesel, comentando que a quantidade da água utilizada no processo seria insuficiente comparado com outros trabalhos da literatura.

No trabalho de WEST, PORASAC, ELLIS (2007) os autores realizaram apresentara muitas críticas quando comparadas ao trabalho de ZHANG et al (2003). A primeira crítica foi o modelo termodinâmico utilizado no sistema supercrítico que não seria apropriada, a segunda crítica seria a ausência na vazão da saída do reator de produção utilizando o catalisador heterogêneo e por fim fizeram críticas também sobre a quantidade de água utilizada no processo homogêneo que seria insuficiente.

Apesar da análise crítica dos autores em relação aos outros trabalhos realizados com o simulador, o trabalho realizado pelos mesmos, não tem grande diferença significativa, pois ela apenas utilizou um componente representativo para o óleo, assim sendo o biodiesel foi representado somente por um éster metílico.

4. MÉTODOS E PROCEDIMENTO

O projeto do processo de produção de biodiesel, proposto neste trabalho utilizará como matérias primas o óleo de dendê bruto e o etanol ambos obtidos de fontes renováveis. O processo aplicado para a obtenção do biodiesel foi a reação de transesterificação empregando como catalisador o hidróxido de sódio (NAOH). Foi utilizado o pacote computacional ASPEN HYSYS 2006 para a elaboração do diagrama de fluxo do processo. O primeiro passo para realizar simulações envolvendo constituintes de produtos naturais, é estabelecer a caracterização (composição) que representará o sistema multicomponente. Neste trabalho o óleo de dendê bruto foi representado nas simulações baseado na sua composição em triglicerídeos, conforme descrito no item 3.3, e baseado na composição publicada por GONÇALVES e MEIRELLES (2004), visto que esta composição é de um óleo proveniente do estado do Pará produzido por uma empresa localizada na região.

Foi aplicada neste trabalho a metodologia proposta por TERIBELE (2009) que considerou os triglicerídeos percentualmente mais representativos com teores mínimo de 5% em massa, incluindo a tripalmitina (PPP) e a trioleína (OOO). A acidez livre do óleo de dendê bruto foi representada pelos ácidos graxos palmítico e oléico. a Tabela 9 apresenta a composição do óleo de dendê, normalizada, usada nas simulações.

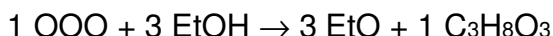
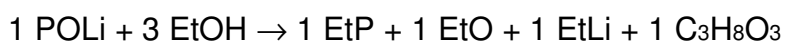
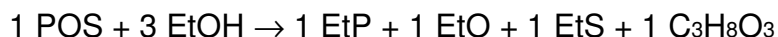
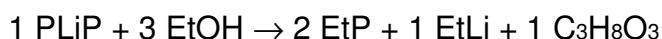
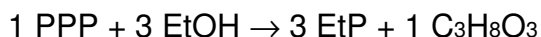
TABELA 9 - Composição do óleo de dendê normalizada usada nas simulações.

GRUPO ^a	PRINCIPAL TRIGLICERÍDEO	PM ^b	RPO		BPO	
			% MOL	% MASSA	% MOL	% MASSA
48:0	PPP	807,32	6,81	6,50	7,08	6,75
50:1	POP	833,36	33,15	32,64	28,02	27,61
50:2	PLiP	831,34	8,14	7,99	13,72	13,49
52:1	POS	861,41	6,89	7,01	5,38	5,48
52:2	POO	859,39	27,00	27,41	22,35	22,71
52:3	POLi	857,38	11,43	11,57	17,72	17,97
54:3	OOO	885,43	6,57	6,88	5,72	5,99

^a CX:Y, X = número de carbonos (exceto carbonos do glicerol), Y = número de duplas ligações

^b PM = Peso molecular (g/gmol)

Uma vez caracterizado o óleo através dos triglicerídeos, podemos estabelecer as possíveis reações de transesterificação do óleo de dendê com o etanol. Considerando somente as reações completas, podemos ter as seguintes reações:



4.1. SIMULADOR ASPEN HYSYS

A primeira etapa do desenvolvimento de uma simulação de processos empregando o simulador ASPEN HYSYS consiste na seleção dos componentes químicos envolvidos e do modelo termodinâmico que será utilizado para descrever o equilíbrio de fases, no cálculo dos balanços de massa e energia dos equipamentos, que representam virtualmente as reações e operações unitárias do projeto do processo.

A Figura 7 apresenta a interface inicial do simulador, onde podemos selecionar substâncias no extenso banco de dados, o pacote termodinâmico para realizar a modelagem do equilíbrio de fases e selecionar o tipo de reator a ser aplicado na simulação. Ao clicarmos na aba “*componentes*” e em seguida “*Add*”, abrirá uma interface onde ocorrerá a seleção das substâncias utilizadas para uma dada simulação. (Figura 8).

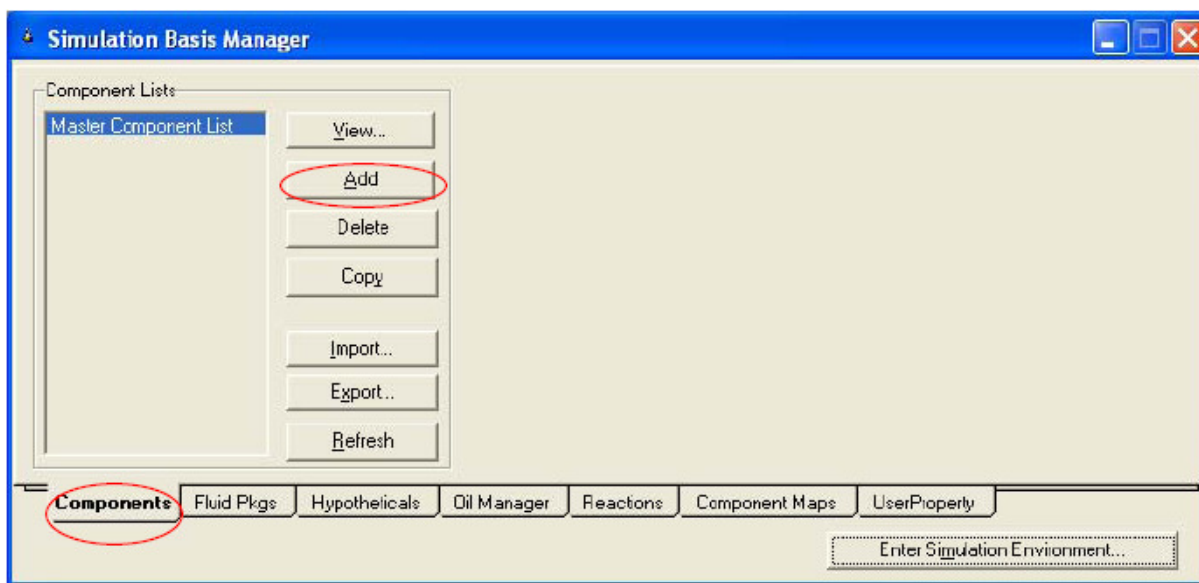


FIGURA 7 – Interface inicial do simulador ASPEN HYSYS.

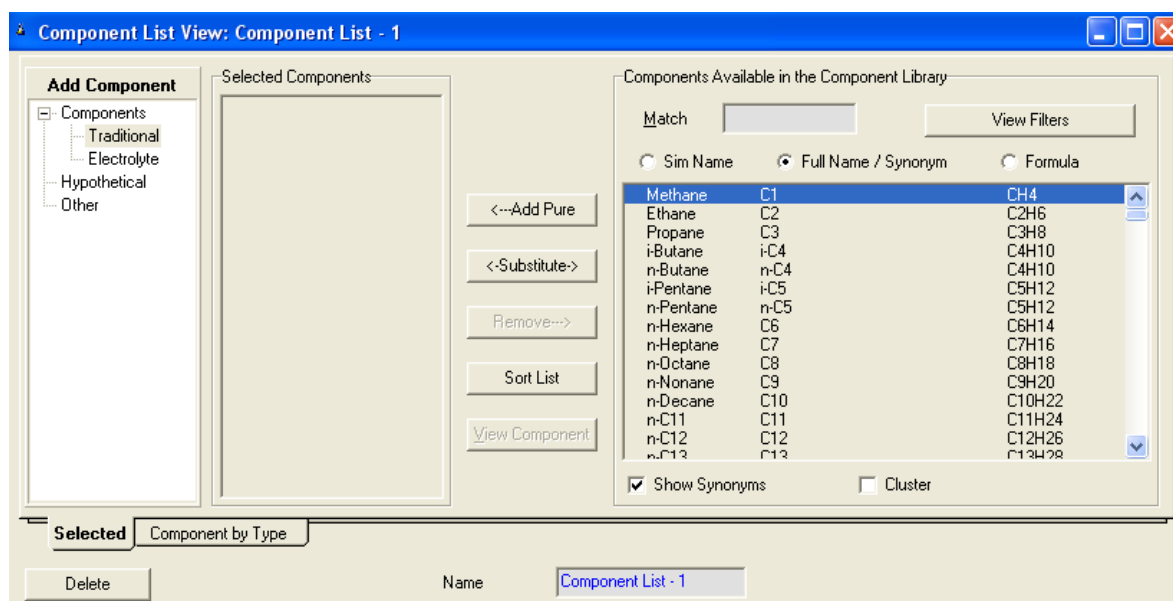


FIGURA 8 – Interface do cadastramento das substâncias da base de dados do simulador.

4.1.1. Substâncias Hipotéticas

O simulador ASPEN HYSYS tem a opção que permite cadastrar substâncias que não fazem parte de seu banco de dados. O cadastramento de componentes não existentes na base de dados, os chamados *hipotéticos* é realizado utilizando a ferramenta “*Hypo Manager*”.

Os componentes *hipotéticos* podem ser substâncias puras, misturas definidas, misturas indefinidas ou sólidos. Também é possível converter (ou clonar) componentes da base de dados em *hipotéticos* para que possam ser alteradas as propriedades físico-químicas destas substâncias no desenvolvimento de uma simulação.

Em todos os casos é necessário informar algumas propriedades das substâncias envolvidas, tais como ponto de ebulição, densidade, peso molecular, e também as propriedades críticas. Normalmente o peso molecular e o ponto normal de ebulição são suficientes para que o programa estime todas as demais propriedades empregando métodos preditivos selecionados internamente pelo próprio simulador. Porém, quanto mais propriedades físicas experimentais das substâncias envolvidas forem fornecidas para as simulações, mais precisa será a representação do processo real pelo programa (Teribele, 2009).

Estão disponíveis no simulador vários métodos preditivos para a estimativa das propriedades de acordo com a função orgânica da substância (hidrocarbonetos, álcoois, etc.) de modo a assegurar a melhor representação do comportamento do componente *hipotético* na simulação. Adicionalmente, são disponibilizados métodos de estimativa para representar as interações, descritas pelos diversos modelos termodinâmicos (parâmetros de interação binários), entre os *hipotéticos* e as substâncias existentes na base de dados do simulador. Também é possível usar as substâncias *hipotéticas* nas operações que envolvam reações químicas.

A Figura 9 apresenta uma interface para o cadastramento inicial das substâncias hipotéticas. As Figuras 9 a 11 mostram a seqüência para o cadastramento das substâncias hipotéticas. No primeiro momento, escolhe-se a função do componente (hidrocarbonetos, álcool, éster, etc.), na seqüência, clica-se no “*Add Hypo*” para o cadastramento dos componentes desejados.

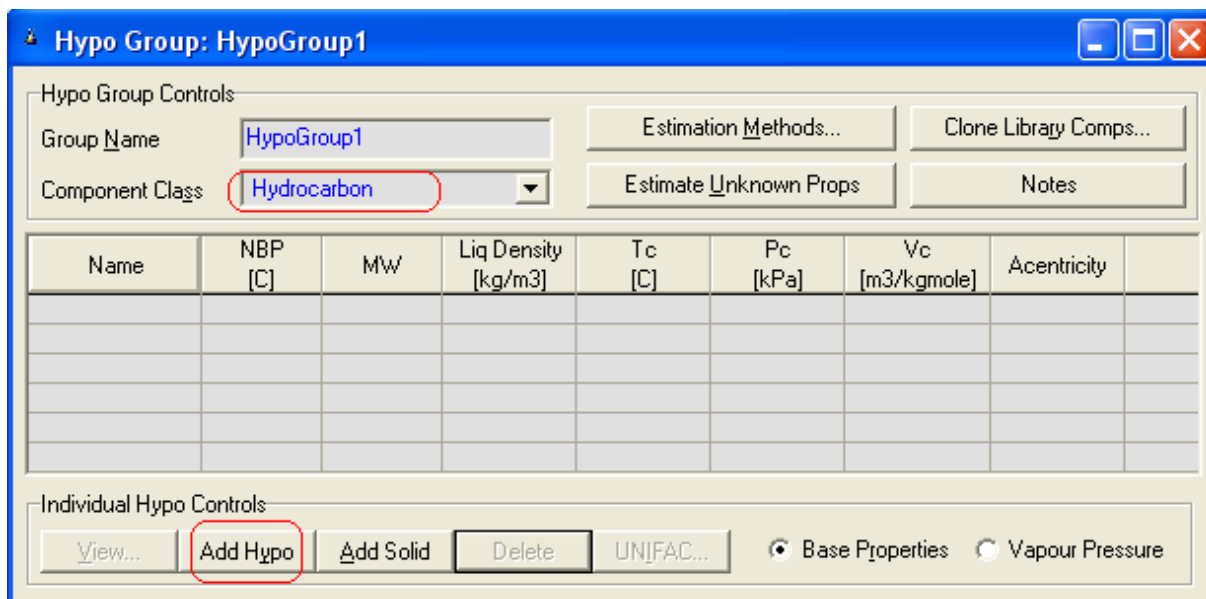


FIGURA 9 - Interface para o cadastro das substâncias hipotéticas.

Durante o cadastro da substância hipotética há também a opção de representá-la de acordo com a divisão de grupos do Método UNIFAC, possibilitando assim a melhor representação das interações entre os componentes das misturas através do modelo termodinâmico selecionado para o cálculo do equilíbrio de fases (Figuras 9 e 10).

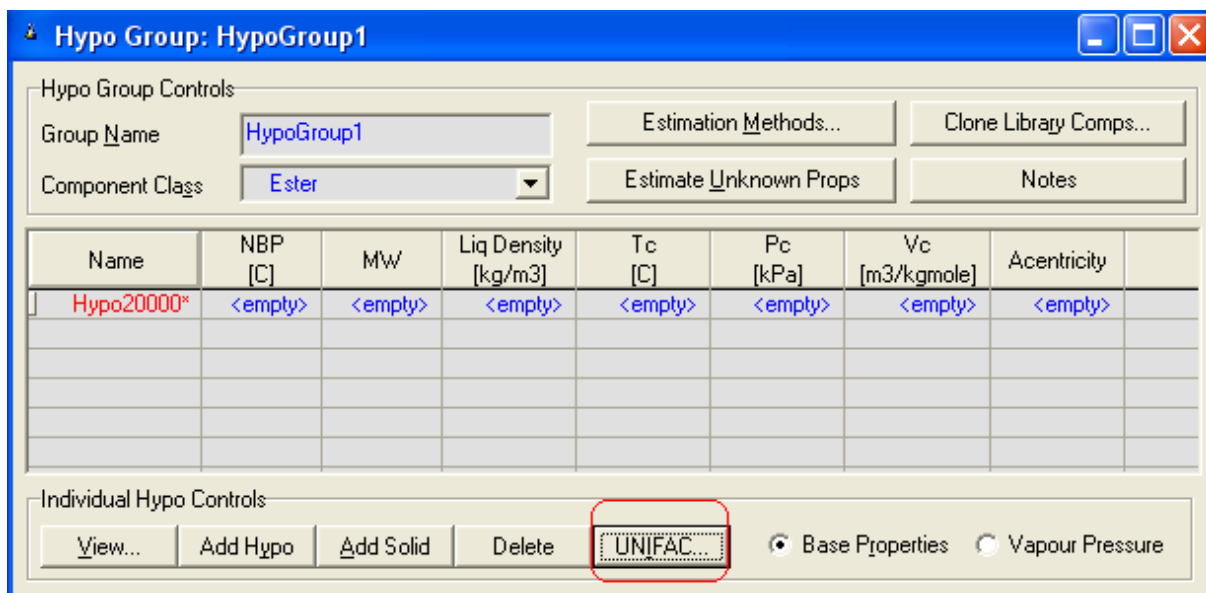


FIGURA 10 – Interface do simulado para a escolha do método UNIFAC.

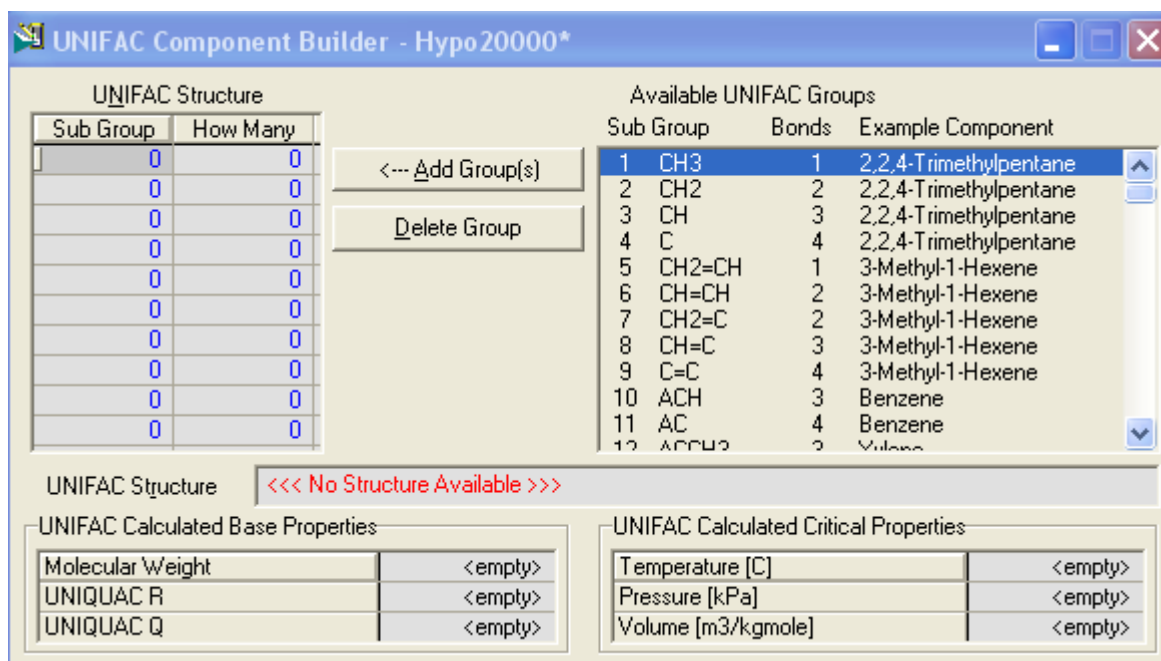


FIGURA 11– Interface do simulador para a escolha do grupos para a formação

4.2. PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DAS SUBSTÂNCIAS ENVOLVIDAS NA SIMULAÇÃO

A necessidade das propriedades dos componentes puros representa uma das limitações do uso de modelos termodinâmicos para descrever o comportamento do equilíbrio de fases de sistemas envolvendo substâncias naturais. Estas propriedades para substâncias como ácidos graxos, triglicerídeos e ésteres de ácidos graxos, dentre outras, são consideradas hipotéticas devido a decomposição dessas substâncias abaixo de suas condições críticas e as vezes abaixo de suas temperaturas normal de ebulição. Uma solução para a determinação dessas propriedades para substâncias naturais é o emprego de métodos preditivos que são, na sua grande maioria, métodos do tipo contribuição de grupos (MOURA et al., 2000; ARAÚJO e MEIRELES, 2000).

Neste trabalho as propriedades críticas e os fatores acêntricos dos ácidos graxos, triglicerídeos e dos ésteres etílicos de óleo de dendê foram calculados empregando os métodos preditivos de contribuição de grupos de CONSTANTINO e GANI (1994) e CONSTANTINO, GANI e O'CONNELL (1995). Estes métodos foram desenvolvidos para melhorar a precisão da predição considerando dois tipos de grupos para dividir as moléculas. Os primeiros tipos de grupos, chamados, pelos

autores, de grupos de primeira ordem, são similares aos grupos utilizados pelos métodos descritos anteriormente. O segundo tipo de grupos, chamados de grupos de segunda ordem, formam blocos dos grupos de primeira ordem, fornecendo portanto, mais informações sobre a estrutura molecular da substância. As expressões são as seguintes:

$$\frac{Tb}{204.359} = \ln(\sum n_i Tb_{i1} + \sum n_i Tb_{i2}) \quad (5)$$

$$\frac{Tc}{181.128} = \ln(\sum n_i Tc_{i1} + \sum n_i Tc_{i2}) \quad (6)$$

$$(Pc - 1.3705)^{-0.5} - 0.100220 = \sum n_i Pc_{i1} + \sum n_i Pc_{i2} \quad (7)$$

$$\omega = 0,4085 \left\{ \ln \left[1,1507 + \left(\sum n_i \omega_{i1} + \sum n_i \omega_{i2} \right) \right] \right\}^{1/0,5050} \quad (8)$$

4.3. PACOTE TERMODINÂMICO

O simulador ASPEN HYSYS possui diversas opções de modelos termodinâmicos para descrever o equilíbrio de fases da maioria dos processos aplicados na indústria química. Os modelos termodinâmicos pretendem interpretar e prever o comportamento físico-químico da matéria em equilíbrio.

Na simulação, a seleção do pacote termodinâmico depende das espécies químicas envolvidas nas misturas, condições (pressão e temperatura) a que estão sujeitas ao longo do processo e de suas transformações (condensação, vaporização, etc). Porém são os fundamentos teóricos do desenvolvimento do modelo que definem a seleção do pacote termodinâmico mais adequado para cada processo, por exemplo:

- ✓ Sistema gasoso sem separações LV ou LL → use um modelo de equação de estado (p. ex. SRK ou Peng Robinson)
- ✓ Sistema envolvendo fase líquida e separações LV ou LL → use modelo de coeficientes de atividade (p.ex. NRTL ou UNIQUAC)

A Figura 12 apresenta a interface para realizar a seleção do pacote

termodinâmico que descreverá o equilíbrio entre as fases coexistentes nas diferentes etapas do processo, representadas pelos equipamentos referentes as reações e aos processos de separação. O pacote termodinâmico também é utilizado para quantificar as propriedades termofísicas dos fluidos (misturas) que circulam em bombas, trocadores de calor, etc...

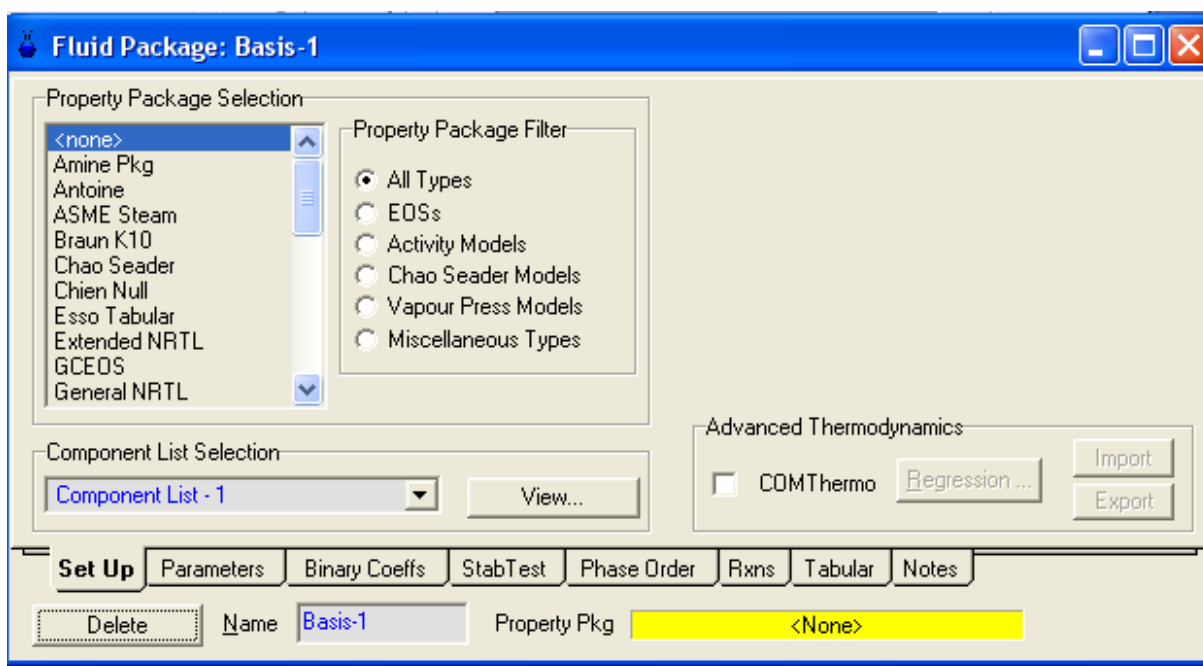


FIGURA 12 - Interface do cadastramento do pacote termodinâmico

Para implantar o diagrama de fluxo do processo de produção de biodiesel, a partir de óleo de dendê bruto e realizar as simulações foram selecionados neste trabalho o modelo termodinâmico NRTL para descrever a não idealidade da fase líquida, sendo considerada a idealidade para a fase vapor devido as colunas de destilação e vaso flash operarem a vácuo. O modelo NRTL foi escolhido por sua capacidade de descrever o equilíbrio de fases de misturas de substâncias orgânicas com água, incluindo as que apresentam miscibilidade parcial, conforme descrito na literatura (KORETSKY, 2007).

As equações do modelo NRTL para os coeficientes de atividade, que representam a não idealidade da fase líquida estão descritas a seguir:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (9)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (10)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad \tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT} \quad (11)$$

Onde $\tau_{12}, \tau_{21}, \alpha$ são os parâmetros de interação binária

4.4. PROJETO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Em uma planta de produção de biodiesel são envolvidas várias operações. Após a reação de transesterificação ainda devem ser consideradas as etapas de separação do excesso de álcool da corrente de saída do reator, da separação dos ésteres (biodiesel) do glicerol, da purificação do biodiesel e opcionalmente da recuperação do etanol anidro e da purificação do glicerol.

Neste trabalho, o processo produção do biodiesel foi projetado com capacidade de 1000 kg de óleo de palma bruto. A planta consiste basicamente dos sistemas de desacidificação do óleo bruto, de reação de transesterificação, de separação do etanol e de separação e refino do biodiesel. O projeto foi concebido segundo algumas premissas e considerações descritas a seguir.

O óleo de palma bruto foi representado através dos triglicerídeos (PPP, POP, PLiP, POS, POO, POLi, OOO) percentualmente mais representativos de sua composição, conforme descrito no item , com a acidez livre representada pelos ácidos palmítico e oleico. O etanol utilizado é de alta pureza (100%), garantindo assim uma alimentação da planta isenta de água. No diagrama de fluxo do processo foi aplicada a desacidificação física do óleo bruto com etanol como solvente em coluna de extração líquido-líquido em contracorrente, garantindo um óleo refinado isento de acidez e sem produção de sabão.

Para as etapas de separação de etanol tanto do processo de desacidificação do óleo bruto quanto para a retirada do excesso do meio reacional foi utilizado neste projeto colunas de destilação fracionada.

Finalmente o projeto do processo utilizou também uma coluna de extração líquido-líquido em contracorrente, empregando a água como solvente, para a purificação do biodiesel (separação do glicerol) seguido de um vaso flash para a evaporação da água residual.

A Figura 13 apresenta o diagrama de fluxo do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de palma bruto, desenvolvido no ASPEN HYSYS e as Tabelas 10 e 11 apresentam a nomenclatura de todos os equipamentos e as condições operacionais utilizadas nas simulações do diagrama de fluxo do processo (Figura 13).

TABELA 10 - Equipamentos			
Equipamentos			
		P (kPa)	T (°C)
T-100	Extrator Líquido-Líquido (Desacidificação)	101,3	30
T-101	Coluna de Destilação (Separação do Etanol)	80	29,99
CRV-100	Reator de Conversão (Transesterificação)	101,3	75
T-102	Coluna de Destilação (Separação do excesso de Etanol)	30	53,75
T-103	Extrator Líquido-Líquido (Refino do Biodiesel)	101,3	30
V-100	Vaso Flash (Vaporização da Água)	26,30	130

TABELA 11 – Equipamentos auxiliares e instrumentação
Equipamentos e Instrumentação

		P (kPa)	T (°C)
VLV-100	Válvulas de Expansão (Redução da Pressão)	$\Delta P = 21,30$	29,99
VLV-101		$\Delta P = 71,30$	53,75
VLV-102		$\Delta P = 75$	66,17
E-100	Trocadores de Calor (Redução da Temperatura)	101,3	$\Delta T = 45$
E-101		101,3	$\Delta T = -34,25$
E-102		101,3	$\Delta T = -65,46$
E-103		26,30	$\Delta T = 63,83$
E-104		101,3	$\Delta T = -100,1$
P- 100	Bombas (Aumento da Pressão)	$\Delta P = 21,30$	72,33
P- 101		$\Delta P = 71,30$	50,36
P-102		$\Delta P = 71,30$	95,46
P-103		$\Delta P = 75$	130,1
MIX- 100	Misturadores		
MIX- 101	(Misturadores de Corrente de Fluxo)	—	—
MIX-102			
TEE-100	Divisor (Divisor de Corrente de Fluxo)	—	—
RCY-1	Reciclo de Solvente	101,3	30
Solvente Puro	Reposição de Solvente	101,3	30

As simulações foram realizadas considerando como variáveis independentes o teor de conversão em ésteres, quantidade mínima de água para a purificação do biodiesel e as condições operacionais (P, T) para a desacidificação do óleo de palma bruto, para a reação de transesterificação, para a separação do etanol, para a separação e purificação do biodiesel. Foram avaliadas as simulações que resultassem na máxima conversão em ésteres etílicos e nos teores mínimos de glicerol total, água e etanol na corrente de biodiesel final, de acordo com as especificações da ANP, Resolução nº 7 de 2008 (Tabela 7).

4. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

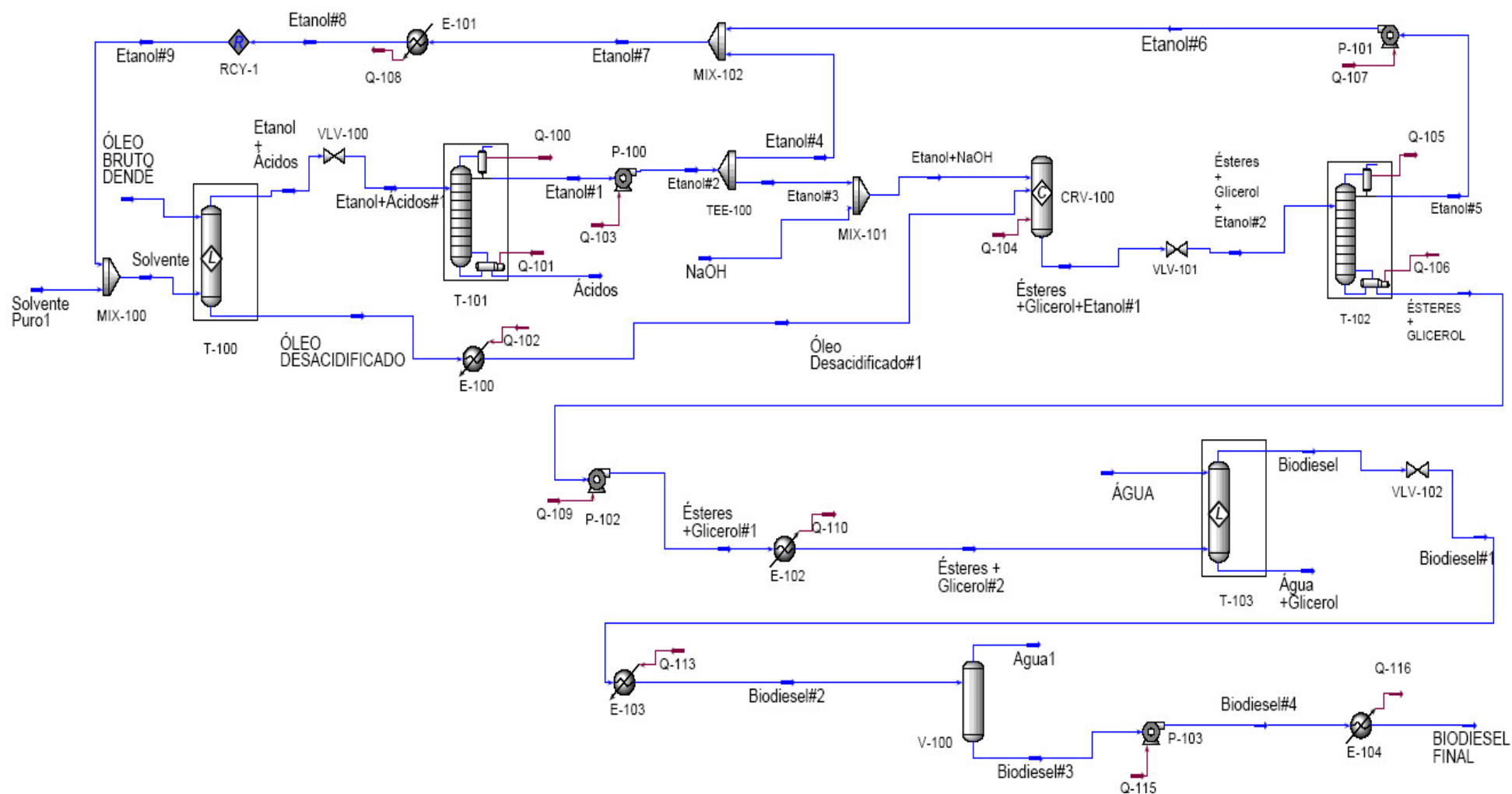


FIGURA 13 - Diagrama de fluxo do processo de produção de biodiesel

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme descrito no capítulo 4 o passo inicial para realizar as simulações é a seleção na base de dados do ASPEN HYSYS das substâncias puras envolvidas. Após definir a composição em triglicerídeos que representa o óleo, ficam definidos os ésteres formados na reação de transesterificação (Tabelas 12 e 13). Considerando que estas substâncias são termosensíveis é necessário realizar a predição de suas propriedades termofísicas.

Com estas informações inicia-se o projeto do processo com a seleção dos compostos presentes na base de dados do simulador (etanol, NaOH, glicerol e água) e o cadastramento dos compostos hipotéticos e suas respectivas propriedades termofísicas. Antes de iniciar a elaboração do diagrama de fluxo do processo (PFD) é necessário a seleção do pacote termodinâmico que será utilizado para o cálculo das composições de equilíbrio nos diversos equipamentos relacionados as reações e aos processos de separação.

Nas Tabelas 12 e 13 estão apresentados os valores das propriedades termofísicas dos triglicerídeos e dos ésteres etílicos preditos pelos métodos de contribuição de grupos.

TABELA 12 - Propriedades termofísicas calculadas para os triglicerídeos.

TRIGLICERÍDEO	PM ^b	ρ (kg/m ³)	ω	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)
PPP	807,32	920,06	2,1774	804,62	923,37	3,669
POP	833,36	921,35	2,2206	811,30	930,79	3,527
PLiP	831,34	925,03	2,2111	810,75	930,64	3,525
POS	861,41	919,01	2,2725	818,29	938,06	3,399
POO	859,39	922,55	2,2632	817,76	937,92	3,397
POLi	857,38	926,14	2,2538	817,23	937,78	3,396
OOO	885,43	923,69	2,3052	824,03	944,78	3,279

^a CX:Y, X = número de carbonos (exceto carbonos do glicerol), Y = número de duplas ligações

^b PM = Peso molecular (kg/kgmol)

TABELA 13 - Propriedades termofísicas calculadas para os ésteres.

	ÉSTER	NC ^a	PM ^b	ρ (kg/m ³)	ω	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)
EtP	Etil Palmitato	C16:0	284,48	862,58	0,9315	591,68	729,28	11,798
EtO	Etil Oleato	C18:1	310,51	870,18	0,9952	610,07	750,16	10,493
EtLi	Etil Linoleato	C18:2	308,50	878,76	0,9812	608,59	749,76	10,478
EtS	Etil Estearato	C18:0	312,53	861,87	1,0090	611,53	750,55	10,509

^a NC = Número de carbonos. CX:Y, X = número de carbonos, Y = número de duplas ligações

^b PM = Peso molecular (kg/kgmol)

Os dados apresentados nas Tabelas 12 e 13 foram cadastrados no simulador. As Figuras 14 e 15 mostram os dados das propriedades termofísicas dos triglicerídeos e dos ésteres etílicos cadastrados na interface de compostos hipotéticos do ASPEN HYSYS.

Name	NBP [C]	MW	Liq Density [kg/m ³]	T _c [C]	P _c [kPa]	V _c [m ³ /kgmole]	Acentricity
PPP_1*	531.47	807.33	920.06	650.22	366.90	2.9635	2.1774
POP_1*	538.15	833.37	921.35	657.64	352.70	3.0555	2.2206
PLIP_1*	537.60	831.35	925.03	657.49	352.50	3.0355	2.2111
POS_1*	545.14	861.42	919.01	664.91	339.90	3.1675	2.2725
POO_1*	544.61	859.41	922.55	664.77	339.70	3.1475	2.2632
POLi_1*	544.08	857.39	926.14	664.63	339.60	3.1275	2.2538
OOO_1*	550.88	885.45	923.69	671.63	327.90	3.2395	2.3052

FIGURA 14– Cadastramento dos triglicerídeos

A seleção do pacote termodinâmico para a simulação apresentada neste trabalho foi realizada considerando-se principalmente as espécies químicas envolvidas, bem como os processos aos quais estas espécies foram submetidas. Conforme citado anteriormente, dadas as características das substâncias envolvidas na transesterificação de óleo vegetal com etanol, o modelo NRTL foi selecionado e mostrou-se adequado para representar o sistema estudado.

Name	NBP [C]	MW	Liq Density [kg/m3]	Tc [C]	Pc [kPa]	Vc [m3/kgmole]	Acentricity
EtP_1*	318.53	284.48	862.58	456.13	1179.80	1.0695	0.9315
EtO_1*	336.92	310.52	870.18	477.01	1049.30	1.1615	0.9952
EtLi_1*	335.44	308.50	878.76	476.61	1047.80	1.1415	0.9812
EtS_1*	338.38	312.53	861.87	477.40	1050.90	1.1815	1.0090

FIGURA 15– Cadastramento dos ésteres etílicos.

Foi selecionada neste trabalho uma variação do modelo NRTL tradicional disponibilizada pelo ASPEN HYSYS, chamada *General-NRTL*. Nesta opção do modelo NRTL é possível utilizar mais parâmetros de interação binária para melhor representar as interações dos subsistemas binários que constituem a mistura multicomponente.

A predição dos dados de equilíbrio, representados pelos parâmetros de interação binária, dos subsistemas binários envolvendo os compostos da base dados do ASPEN HYSYS e os compostos hipotéticos, é realizada utilizando o método de contribuição de grupos UNIFAC, baseado nas informações fornecidas sobre as substâncias durante o seu cadastramento.

Para as misturas multicomponentes estudadas neste trabalho, o ASPEN HYSYS já dispunha dos parâmetros de interação binária para os pares Ácidos Palmítico/Água, Ácidos Palmítico/Glicerol, Ácidos Palmítico/Etanol, Ácidos Oléico/Água, Ácidos Oléico/Glicerol, Ácidos Oléico /Etanol, Glicerol/Etanol, Glicerol/Água e Etanol/Água. Para todos os demais pares, os parâmetros foram estimados. Na Tabela 14 estão apresentados os parâmetros de interação binária para o sistema multicomponente utilizado nas simulações.

Conforme descrito no item 4,4, o processo de produção do biodiesel foi projetada com capacidade de 1000 kg de óleo de palma bruto. O diagrama de fluxo do processo (Figura) pode ser descrito em três etapas: desacidificação do óleo bruto, reação de transesterificação e refino e purificação do biodiesel.

5.1. DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA BRUTO

O óleo de palma bruto com 10% de acidez, 5% de ácido oléico e 5% de ácido palmítico, foi submetido ao processo de desacidificação empregando uma coluna de extração líquido-líquido. A Figura 16 representa a etapa de desacidificação do diagrama de fluxo do processo.

O solvente utilizado foi o etanol anidro que é alimentado em contracorrente. As condições operacionais do processo de desacidificação foi de 101,3 kPa e 30 °C para uma coluna líquido-líquido com 10 pratos. Nas correntes de entrada da coluna (T-100), foi utilizada a relação mássica 1:1,5 óleo/etanol. No projeto do processo uma parte do álcool utilizado é proveniente da recuperação por destilação, ou seja, a corrente "Solvente" é proveniente de duas correntes, sendo que uma delas é o Reciclo. A corrente extrato (etanol + ácidos) foi então encaminhada para uma coluna de destilação e a corrente refinado (óleo desacidificado) foi conduzido para o reator de conversão.

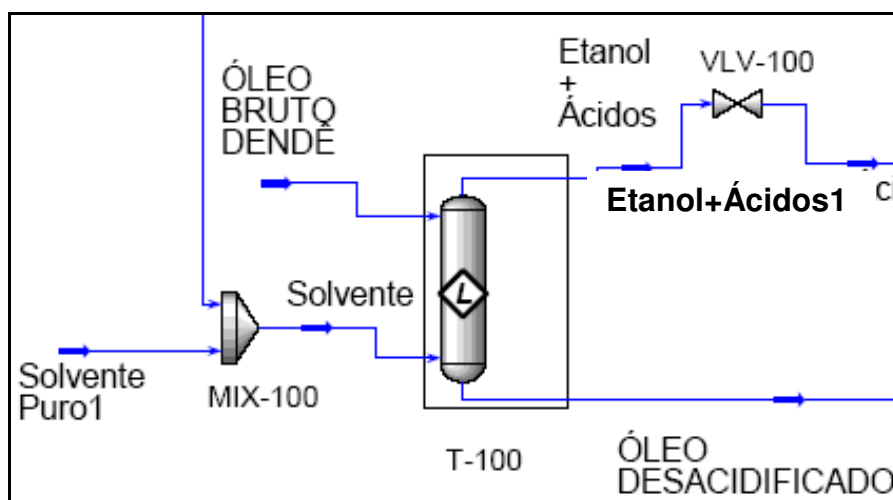


FIGURA 16 - Desacidificação do óleo de palma bruto.

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados da etapa de desacidificação do óleo de palma bruto onde todas as correntes estão na fase líquida. Pode-se observar que o óleo foi completamente separado dos ácidos graxos. Verifica-se também que há uma certa quantidade (6,63%) de etanol nesta corrente porém será utilizada na etapa de reação de transesterificação que é realizada com excesso de etanol.

TABELA 15 – Resultados da desacidificação do óleo de palma bruto
DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO BRUTO

	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS	
	ÓLEO BRUTO	SOLVENTE	ETANOL+ ÁCIDOS ¹	ÓLEO DESACIDIFICADO
Temperatura (°C)	30	30	29,99	30
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	1000	1571	1695	875,6
Vazão molar (kmol/h)	1,436	34,10	33,31	2,226
Componente fração mássica			Componente fração mássica	
ETANOL	0,0000	1,000	ETANOL	0,8924
ÁCIDOS			ÁCIDOS	0,0590
GRAXOS	0,1000	0,0000	GRAXOS	
TG	0,9000	0,0000	PPP	
H ₂ O	0,0000	0,0000	H ₂ O	0,0486
GLICEROL	0,0000	0,0000	GLICEROL	0,0000
BIODIESEL	0,0000	0,0000	BIODIESEL	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	NaOH	0,0000

A separação e reciclo do etanol ocorre em duas situações distintas no diagrama de fluxo do processo de produção de biodiesel desenvolvido neste trabalho, porém em ambos os casos foram utilizadas colunas de destilação fracionada operando a vácuo.

A primeira coluna de destilação fracionada (T-101) foi utilizada na etapa de separação do etanol do processo de desacidificação do óleo de palma bruto (Figura 17). A coluna opera a 80 kPa e 29,99 °C, com 70% de eficiência, com 10 pratos, com condensador e rebulidor total, com razão de refluxo igual a 2 e a alimentação é inserida no quinto prato a partir do topo. O produto de topo da destilação são o solvente (corrente Etanol#1) e o produto de fundo os ácidos graxos (corrente

Ácidos). O solvente recuperado foi reutilizado, uma parte na desacidificação e outra parte foi utilizada no reator de conversão. Na Tabela 16 estão apresentados os resultados da recuperação do etanol, onde todas as correntes estão na fase líquida.

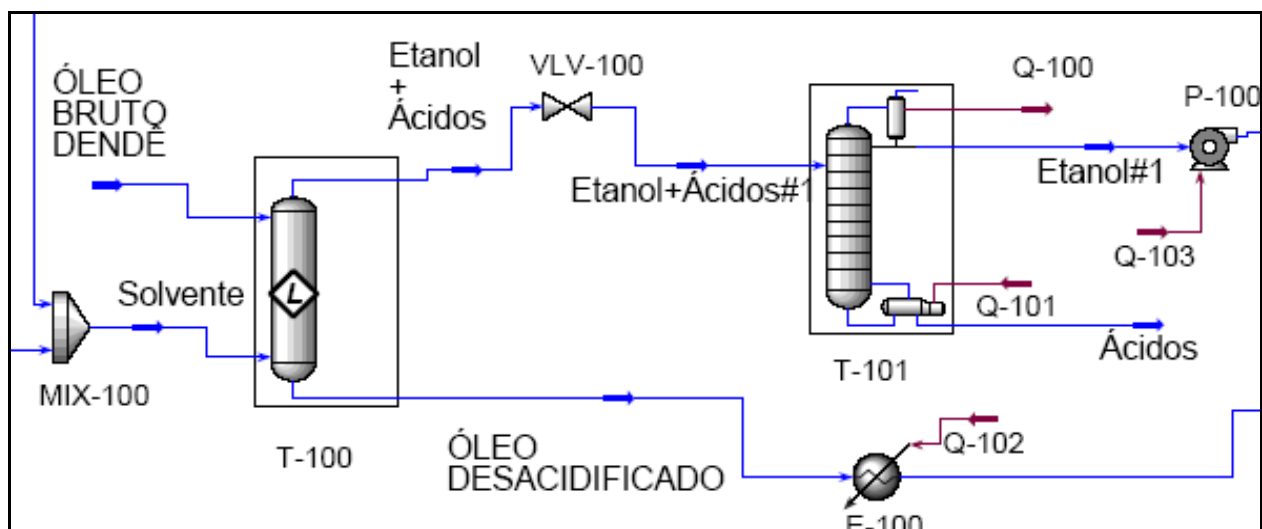


FIGURA 17 - Recuperação do etanol do processo de desacidificação

TABELA 16 – Resultados da Recuperação do etanol do processo de desacidificação
RECUPERAÇÃO DO ETANOL

	CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS	
	ETANOL+ ÁCIDOS#1		ETANOL#1	ÁCIDOS
Temperatura (°C)	29,99	Temperatura (°C)	72,32	134,3
Pressão (kPa)	80	Pressão (kPa)	80	80
Vazão mássica (kg/h)	1695	Vazão mássica (kg/h)	1511	184,2
Vazão molar (kmol/h)	33,31	Vazão molar (kmol/h)	32,80	0,5076
Componente fração mássica		Componente fração mássica		
ETANOL	0,89238	ETANOL	1,0000	0,00942
ÁCIDOS		ÁCIDOS		
GRAXOS	0,05898	GRAXOS	0,000	0,54295
TG	0,0467	TG	0,0000	0,44762
H ₂ O	0,000	H ₂ O	0,0000	0,0000
GLICEROL	0,0000	GLICEROL	0,0000	0,0000
BIODIESEL	0,0000	BIODIESEL	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	NaOH	0,0000	0,0000

5.2. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O óleo desacidificado foi submetido a reação de transesterificação a temperatura de 75°C e pressão de 101,33 kPa, no reator (CRV-100) que é do tipo de conversão e opera com 50% do volume total (Figura 18). A reação de transesterificação foi considerada neste trabalho de acordo com as relações estequiométricas estabelecidas na literatura: etanol admitido na proporção de 6:1 molar e o NaOH na proporção de 1% em massa em relação ao óleo neutralizado. Os produtos da transesterificação são os ésteres etil palmitato, etil estearato, etil oleato e etil linoleato, que representaram a composição do biodiesel nas simulações e o glicerol como subproduto. Foi obtido nas simulações a máxima conversão em ésteres etílicos de 98%. A corrente de produtos (Ésteres+Glicerol+Etanol#1) e reagentes não convertidos foi encaminhada para uma coluna de destilação para a separação do etanol dos restantes componentes.

A Tabela 17 apresenta os resultados da reação de transesterificação, onde todas as correntes estão na fase líquida. Pode-se observar que houve uma quantidade 36,4% de etanol na corrente de saída do reator (corrente ÉSTERES + GLICEROL+ ETANOL#1). O álcool em excesso foi retirado da corrente de ésteres utilizando uma coluna de destilação fracionada.

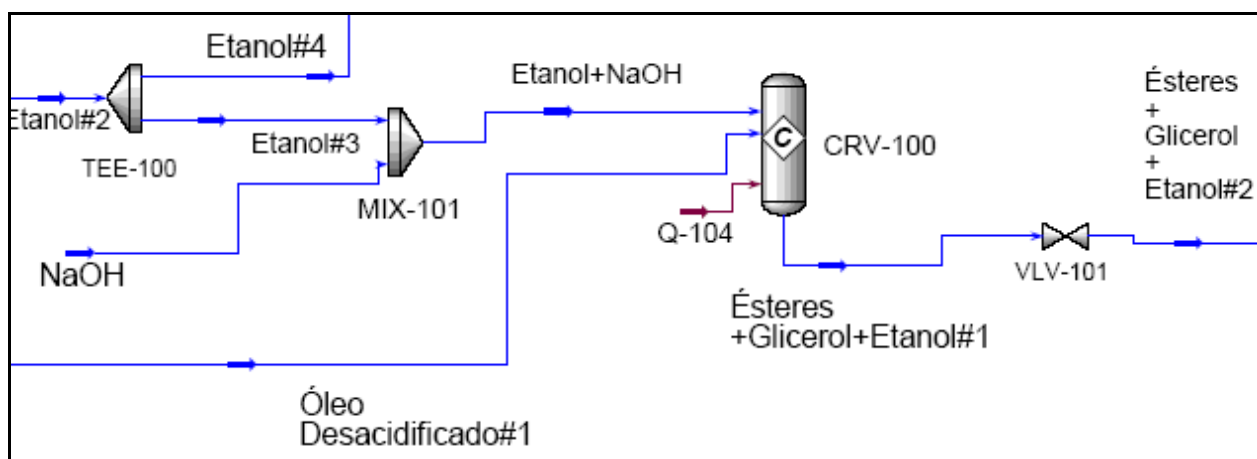


FIGURA 18 - Reação de Transesterificação

TABELA 17 - Resultados da reação de transesterificação

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO				
	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTE DE PRODUTOS	
	ÓLEO DESACIDIFICADO#1	ETANOL+ NaOH		ÉSTERES + GLICEROL+ ETANOL#1
Temperatura (°C)	75	71,64	Temperatura (°C)	75
Pressão (kPa)	101,3	101,3	Pressão (kPa)	101,3
Vazão mássica (kg/h)	875,6	625,9	Vazão mássica (kg/h)	1501
Vazão molar (kmol/h)	2,226	13,62	Vazão molar (kmol/h)	15,84
Componente fração mássica			Componente fração mássica	
ETANOL	0,0663	0,98402	ETANOL	0,36417
ÁCIDOS	0,0000		ÁCIDOS	0,000004
GRAXOS		0,0000	GRAXOS	
TG	0,9337	0,0000	TG	0,04138
H2O	0,0000	0,0000	H2O	0,0
GLICEROL	0,0000	0,0000	GLICEROL	0,056413
BIODIESEL	0,0000	0,0000	BIODIESEL	0,54656
NaOH	0,0000	0,01598	NaOH	0,00666

A recuperação do excesso de solvente não reagido no processo de transesterificação ocorre também por destilação fracionada, onde a corrente “Ésteres+Glicerol+Etanol#2” alimenta a coluna (Figura 19). Nesta segunda recuperação do etanol as condições operacionais são 30 kPa e 53,75°C com 10 pratos, razão do refluxo 2,0 e a alimentação é inserida no quinto prato a partir do topo. O resultado desta destilação são o solvente (produto de topo), corrente “Etanol#5”, e a corrente “Ésteres+Glicerol” (produto de fundo). O solvente recuperado é reutilizado na etapa de desacidificação.

As temperaturas de topo e fundo da coluna de destilação são determinadas após a convergência de cada simulação, porém somente foram selecionados os resultados os quais mantinham as temperaturas de topo abaixo do ponto normal de ebulição do etanol para que o reciclo seja realizado na fase líquida e a temperatura de fundo abaixo da faixa de degradação do glicerol e do etil palmitato (biodiesel), 150 e 204 °C, respectivamente. Na Tabela 18 estão apresentados os resultados da separação do excesso de etanol dos ésteres formados na reação de transesterificação onde a corrente de alimentação (ésteres+glicerol +etanol2) é uma

mistura bifásica com 0,1268 de fração de vapor e 0,8732 de fração de líquido e as correntes de produto estão na fase líquida.

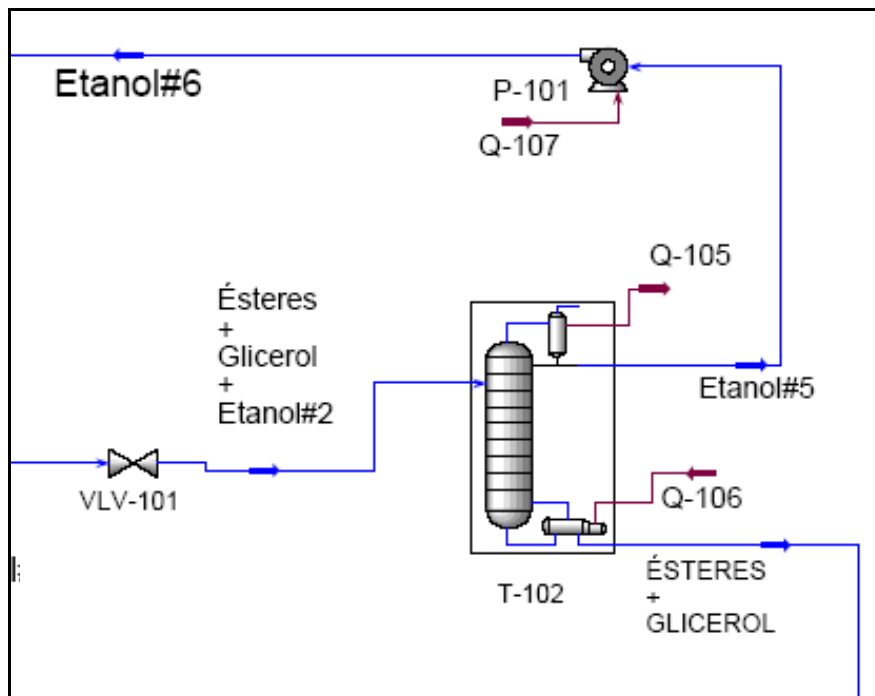


FIGURA 19- Recuperação do Excesso de Etanol

TABELA 18 - Resultados da recuperação do excesso de etanol
RECUPERAÇÃO DO ETANOL

	CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS	
	ÉSTERES + GLICEROL + ETANOL #2		ETANOL#5	ÉSTERES + GLICEROL
Temperatura (°C)	53,75		50,32	95,41
Pressão (kPa)	30		30	30
Vazão mássica (kg/h)	1501		529,8	971,6
Vazão molar (kmol/h)	15,84		11,50	4,345
Componente fração mássica	Liq.	Vap	Componente fração mássica	
ETANOL	0,3224	0,9981	ETANOL	1,0000
ÁCIDOS	0,0000	0,0000	ÁCIDOS	0,0000
GRAXOS	0,0279	0,0000	GRAXOS	0,0000
TG	0,0000	0,0000	TG	0,0000
H ₂ O	0,06012	0,000005	H ₂ O	0,0000
GLICEROL	0,58246	0,00018	GLICEROL	0,0000
BIODIESEL	0,00701	0,0000	BIODIESEL	0,0000
NaOH			NaOH	0,01029

5.3. REFINO E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

O diagrama de fluxo do processo é concluído com o refino do biodiesel que ocorre em duas etapas (Figura 20). A primeira é a retirada do glicerol através do processo de extração líquido-líquido em contracorrente, utilizando a água como solvente. Em seguida, é realizada a retirada do excesso da água através de um vaso flash.

As condições do processo para a retirada do glicerol são: na coluna líquido-líquido com 10 pratos a corrente da água foi alimentada a temperatura de 70°C e a pressão de 101,3 kPa e a corrente ésteres+glicerol na temperatura de 30°C e a pressão de 101,3 kPa (Figura 21). No vaso flash, as condições são: temperatura 130°C e pressão de 26,30 kPa (Figura 22). A corrente “Biodiesel#2” que alimenta o vaso flash é uma mistura bifásica com 0,8218 de fração de vapor e 0,1782 de fração de líquido. As Tabelas 19 e 20 apresentam os resultados das duas etapas da simulação do processo para a purificação do biodiesel.

Para finalizar o processo de purificação do biodiesel, foi utilizado uma bomba e um trocador de calor para liberar a corrente “BIODIESEL FINAL” a pressão de 101,33 kPa e a temperatura de 30°C para o armazenamento (Figura 23 e Tabela 21).

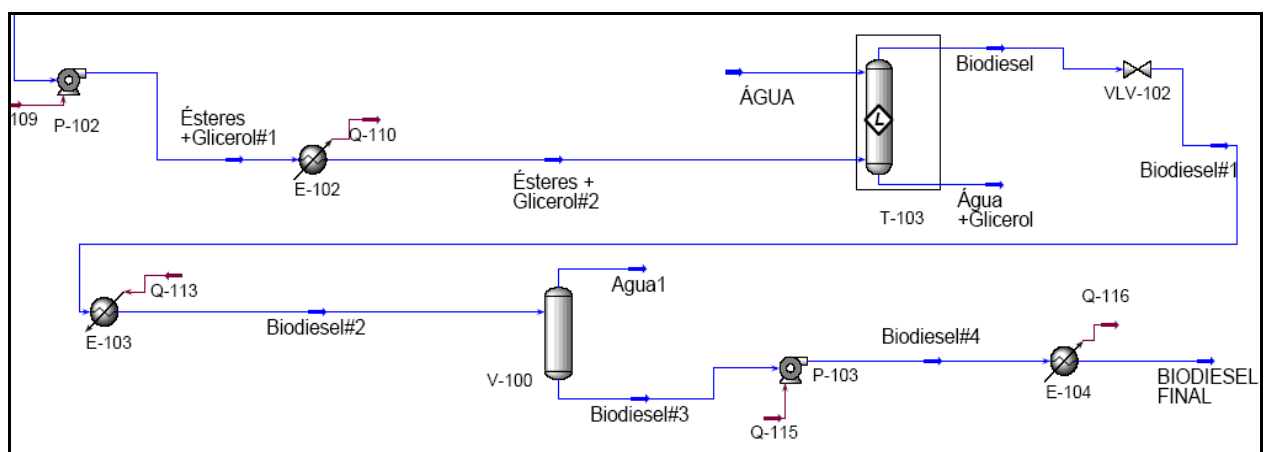


FIGURA 20 - Refino e purificação do biodiesel

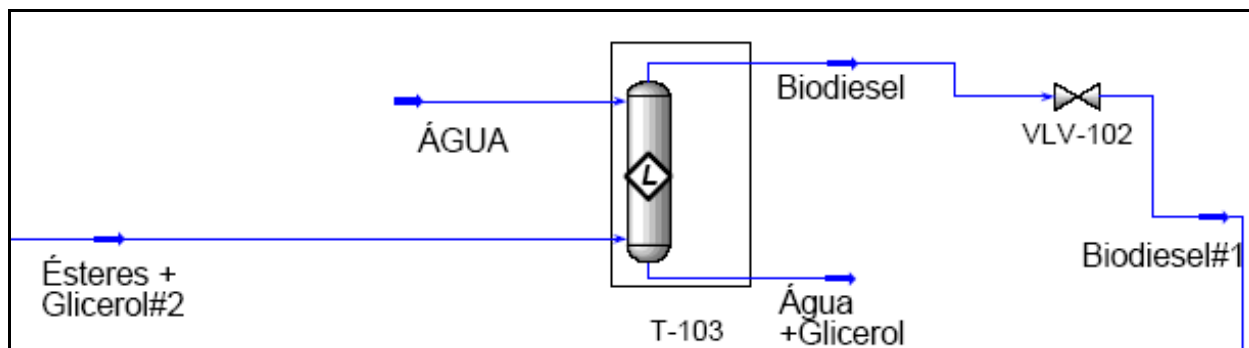


FIGURA 21 - Refino do biodiesel por extração líquido-líquido

TABELA 19 – Resultados do Refino do Biodiesel (ELL)

REFINO DO BODIESEL (ELL)					
	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS	
	ÉSTERES + GLICEROL #2	ÁGUA		BODIESEL	ÁGUA + GLICEROL
Temperatura (°C)	30	70	Temperatura (°C)	66,21	34,64
Pressão (kPa)	101,3	101,3	Pressão (kPa)	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	971,6	620	Vazão mássica (kg/h)	1098	493,6
Vazão molar (kmol/h)	4,345	34,42	Vazão molar (kmol/h)	16,12	22,64
Componente fração mássica			Componente fração mássica		
ETANOL	0,01746	0,0000	ETANOL	0,00009	0,03435
ÁCIDOS	0,000006	0,0000	ÁCIDOS	0,000006	0,0000
GRAXOS			GRAXOS		
TG	0,04047	0,0000	TG	0,03249	0,00739
H ₂ O	0,0000	1,0000	H ₂ O	0,21671	0,77395
GLICEROL	0,08717	0,0000	GLICEROL	0,000001	0,17159
BODIESEL	0,84456	0,0000	BODIESEL	0,74686	0,001179
NaOH	0,010292	0,0000	NaOH	0,003925	0,011527

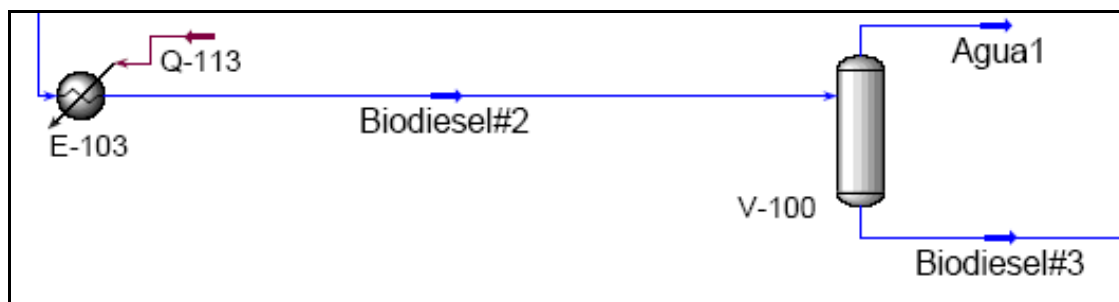


FIGURA 22 - Refino do biodiesel utilizando vaporização flash

TABELA 20 – Resultados da Purificação do Biodiesel (VASO FLASH)

REFINO DO BIODIESEL (VASO FLASH)					
CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS		
	Biodiesel #2		Água2	Biodiesel #3	
Temperatura (°C)	130		Temperatura (°C)	130	130
Pressão (kPa)	26,30		Pressão (kPa)	26,30	26,30
Vazão mássica (kg/h)	1098		Vazão mássica (kg/h)	254,2	843,8
Vazão molar (kmol/h)	16,12		Vazão molar (kmol/h)	13,24	2,871
Componente fração mássica	Liq.	Vap	Componente fração mássica		
ETANOL	0,0000	0,000026	ETANOL	0,000039	0,0000
ÁCIDOS GRAXOS	0,000008	0,000001	ÁCIDOS GRAXOS	0,000001	0,000007
TG	0,01464	0,0000	TG	0,000101	0,02137
H ₂ O	0,00757	0,99565	H ₂ O	0,93460	0,000464
GLICEROL	0,000001	0,000001	GLICEROL	0,000004	0,0
BODIESEL	0,94026	0,00433	BODIESEL	0,065241	0,95217
NaOH	0,037512	0,000003	NaOH	0,000006	0,005100

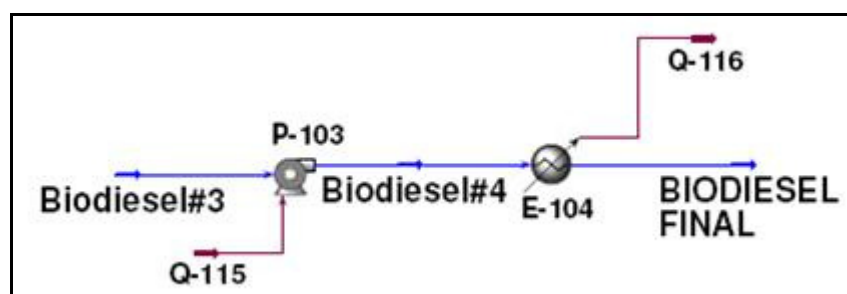


FIGURA 23 - Biodiesel final

TABELA 21 – Resultados finais do processo de produção de biodiesel.

PRODUTO FINAL				
	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTE DE PRODUTO	
	Biodiesel#3	Biodiesel#4	BODIESEL FINAL	
Temperatura (°C)	130	130,1	Temperatura (°C)	30
Pressão (kPa)	26,30	101,30	Pressão (kPa)	101,3
Vazão mássica (kg/h)	843,8	843,8	Vazão mássica (kg/h)	843,8
Vazão molar (kmol/h)	2,871	2,871	Vazão molar (kmol/h)	2,871
Componente fração mássica			Componente fração mássica	
ETANOL	0,0000	0,0000	ETANOL	0,0000
ÁCIDOS GRAXOS	0,000007	0,000007	ÁCIDOS GRAXOS	0,000007
TG	0,02137	0,02137	TG	0,02137
H ₂ O	0,000464	0,000464	H ₂ O	0,000464
GLICEROL	0,0	0,0	GLICEROL	0,0000
BODIESEL	0,95217	0,95217	BODIESEL	0,95217
NaOH	0,005100	0,005100	NaOH	0,005100

O diagrama de fluxo do processo de produção de biodiesel desenvolvido no ASPEN HYSYS , teve como objetivo principal neste trabalho, otimizar as etapas de refino e purificação. Nas condições simuladas a planta apresentou convergência para a máxima conversão do reator de transesterificação de 98% (Tabelas 17 e 20), correspondendo a 875,6 kg de óleo desacidificado para 843,8 kg de biodiesel purificado.

Após a descrição das diferentes etapas da construção do diagrama de fluxo apresentados pelas Figuras 20 a 23 e os resultados apresentados nas Tabelas 19 a 21, expressos em fração em massa, constata-se que a proposta da otimização das etapas de separação e purificação, foram validadas pelos valores atingidos na corrente de biodiesel final (Tabela 21) que correspondem a algumas especificações da ANP ou seja, máximo de 0,02% (m/m) de glicerol residual, máximo de 0,2% (m/m) de etanol e máximo 500 mg/kg de água no biodiesel.

O diagrama de fluxo convergiu para as simulações com as condições operacionais do processo de transesterificação similares da planta piloto da UFPA, com destaque para os resultados significativos obtidos para facilitar a separação e purificação do biodiesel com a formação de somente duas fases no processo de separação por extração líquido-líquido do biodiesel, em substituição as inúmeras lavagens aplicadas na planta piloto, conforme descrito por Teribele (2009).

A coluna de extração líquido-líquido T-100 mostrou-se eficiente para a etapa de desacidificação do óleo bruto, apresentando perda de 10 % de óleo neutro. Nesta etapa houve recuperação de 91% do etanol na coluna de destilação fracionada. A coluna de extração líquido-líquido T-103, utilizando água em contracorrente, mostrou-se eficiente na separação do biodiesel do glicerol e do residual de etanol. A etapa final no vaso flash (V-100) e no trocador de calor (E-104) produziram um biodiesel dentro das especificações da ANP em relação aos teores de água, glicerol e etanol.

6. CONCLUSÕES

Os biocombustíveis tornaram-se a principal opção tecnológica para suprir a demanda cada vez maior de fontes energia, e o mais popular é o biodiesel (ésteres). O objetivo principal deste trabalho consistiu na representação no simulador ASPEN HYSYS de uma planta piloto de produção de biodiesel de óleo dendê, utilizando a rota etílica, com ênfase em alternativas de melhorias nas etapas da separação e purificação.

A produção de ésteres etílicos é mais difícil que a dos ésteres metílicos. A dificuldade está relacionada à formação de uma emulsão mais estável na transesterificação com etanol, a qual prejudica bastante a separação dos ésteres, principalmente se o óleo vegetal desacidificado apresentar ainda água residual da separação dos sabões do processo de neutralização química

A simulação de balanços de massa e energia de processos industriais é de grande importância para avaliação das etapas de separação como, por exemplo, para o projeto e otimização de unidades de produção de biodiesel, com inúmeros parâmetros importantes a serem definidos.

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um diagrama de fluxo no simulador de processos ASPEN HYSYS de uma planta para a produção de biodiesel de óleo de palma (dendê), via rota etílica, empregando como catalisador o NaOH, com ênfase em alternativas de melhorias nas etapas de refino do óleo bruto e da separação e purificação do biodiesel, a fim de atingir as especificações de comercialização da ANP.

Após a análise dos resultados das simulações realizadas neste trabalho podemos concluir que o objetivo geral proposto foi atingido o qual foi desenvolvido ao longo dos diferentes objetivos específicos descritos a seguir:

- o óleo de dendê foi cadastrado no ASPEN HYSYS de forma a representar o mais fiel possível a realidade, ou seja, por um sistema multicomponente, baseado na sua composição em triglicerídeos publicadas na literatura;

- o pacote termodinâmico selecionado neste trabalho, para o cálculo das propriedades no equilíbrio, foi uma variação do modelo NRTL tradicional disponibilizada pelo ASPEN HYSYS, chamada *General-NRTL*. Nesta opção do modelo NRTL é possível utilizar mais parâmetros de interação binária para melhor representar as interações dos subsistemas binários que constituem a mistura multicomponente;

- o diagrama de fluxo convergiu para as simulações com as condições operacionais do processo de transesterificação similares da planta piloto da UFPA, com destaque para os resultados significativos obtidos para facilitar a separação e purificação do biodiesel;

- a proposta da otimização das etapas de separação e purificação, foram validadas pelos valores atingidos na corrente de biodiesel final que correspondem a algumas especificações da ANP ou seja, máximo de 0,02% (m/m) de glicerol residual, máximo de 0,2% (m/m) de etanol e máximo 500 mg/kg de água no biodiesel.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. **Improving Phase Equilibrium Calculation with The Peng-Robinson EOS for Fats and Oils Related Compounds/ Supercritical CO₂ Systems.** *Fluid Phase Equilibria* 169(1):49-64, 2000.

ASPEN ONE. **A sequential Modular Simulators.** Cambridge, M.A, AspenTech, 2006.

AUGUSTO, Ana Lúcia Creão; **Oxidação dos óleos da polpa de dendê (*Elaeis guineenses*) do Caiauné (*Elaeis oleifera*), do híbrido entre dendê e caiauné e da mistura destes óleos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará, 1992.

BAIL, A. **Utilização de Catalisador Heterogêneo para a Obtenção de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos a partir da Transesterificação do Óleo de Soja.** *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná; Curitiba, 2008.

BORA, P. S., ROCHA, R. V. M., NARAIN, N., MOREIRA-MONTEIRO, A.C, MOREIRA, R.A.; **Characterization of principal nutritional components of Brazilian oil palm (*Elaeis guineensis*) fruits.** *Bioresource Technology* 87 (2003) 1–5.

CERTINKAYA M.K., **Optimization of base-catalyzed reaction of used cooking oil.** *Energy & Fuels* 18 (6):188, 2004.

CONSTANTINO, L.; GANI, R. **New group contribution method for estimating properties of pure compounds.** *American Institute of Chemical Engineers Journal.* v. 40, p. 1697-1710, 1994.

CONSTANTINO, L.; GANI, R.; O'CONNELL, J. P. **Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method.** *Fluid Phase Equilibria.* v. 103, p. 11-22, 1995.

CHEN, C.H., WANG, C.H, WANG, L.Y., HONG, Z. H., CHEN, S.H., Ho, W. J., CHANG, C. M. J.; **Supercritical carbon dioxide extraction and deacidification of rice bran oil.** *J. of Supercritical Fluids* 45 (2008) 322–331

CRAVEIRO, A.A.; CRAVEIRO, A. C. **Alimentos Funcionais.** A Nova Revolução. Fortaleza/UFC-PADETEC, 2003

DEMIBRAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and noncatalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progres in Energy and Combustion Science*, v. 31, p. 466-487, 2005.

DENISE, J. **Fats Refining.** In: Karleskind, A.; Wolff, J.P. Oils & Fats Manual. Paris: Lavoisier Publishing, cap. 10, p. 807-895, 1996.

DIZGE, N., AYDINER.C., IMER, D. Y, BAYRAMOGLU, M , TANRISEVEN, A., KESKINLER, B. **Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer.** *Bioresource Technology*, v:100, 1983–1991; 2009.

FACCHIN, L; PASQUINI, C. **Extração líquido-líquido em sistema de fluxo.** Química Nova, 1998.

GEANKOPLIS, C. J.; **Transport Process Principles (Includes Unit Operations).** Fourth Edition. 2002.

GLISIC, S., SKALA, D.; **The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions.** *J. of Supercritical Fluids* 49 (2009) 293–301.

GONÇALVES, R. G. **Catalisadores Homogêneos na Produção de Biodiesel a partir da Esterificação de Ácidos Graxos.** *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação da Escola de Química – UFRJ 2005

GONÇALVES, C. B; MEIRELLES, A. J. A. **Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318,2 K.** *Fluid Phase Equilibria*. v. 221, p. 139-150, 2004.

GUNSTONE, F.D.; NORRIS, F.A. **Lipids in Food Chemistry**, *Biochemistry and Technology*. Pergamon Press, New York, 1983.170p.

HAAS, M. J., MCALOON, A. J., YEE, W. C., FOGLIA, T. A.; **A process model to estimate biodiesel production costs**, *Bioresource Technology* 97 (2006) 671–678.

HAMM, W. **Liquid-Liquid Extraction in the Food Industry**. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. Handbook of Solvent Extraction. New York: John Wiley & Sons, p. 593-603, 1983.

HARTMAN, L. **Tecnologia Moderna da indústria de óleos vegetais**. Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 330p., Campinas, 1971.

HELWANI, Z., OTHMAN, M.R. , AZIZ ,N., FERNANDO, W.J.N. KIM , J., **Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review**. *Fuel Processing Technology* (2009).

HOLANDA, A. (Org.). **Biodiesel e Inclusão Social**. *Cadernos de altos estudos n°1*, Brasília, Câmara dos Deputados, CEDI, 2004.

HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5.ed. Volume 1: **Edible Oil and Fat Products: General Applications**. New York: John Wiley & Sons, 1996

ISO, M, CHEN, B., EGUCHI, M., KUDO, T., SHRESTHA, S., **Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase**, *J. Mol. Catal. B: Enzyme*. 16 (2001) 53–58.

KARTHA, A.R.S. **Studies on the Natural Fats**. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 30:280-326, 1953.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. Edgard Blücher Ed., São Paulo, 2006

KOUZU, M., KASUNO, T, TAJIKA, M., SUGIMOTO, Y., YAMANAKA, S., HIDAKA, J.; **Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production**; *Fuel* 87 (2008) 2798–2806.

LAWSON, H.W. **Standards For Fats And Oils**. Westport: **Avi Publishing Company**, 1985.

LHAMAS, D. E. L.; **INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DO ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*)**. *Dissertação de Mestrado*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA; Belém; 2009.

LIMA, S.M.V; FILHO, Antônio F.; CASTRO, A.M.G de; SOUZA, Hermínio Ramos de; **Desempenho da cadeia produtiva de dendê na Amazônia legal**; SUDAM/UFPE; 2000.

LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; ET AL. **Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils**. J. ANAL. APPL. PYROLYSIS. VOL.71, P. 987–996, .2004. DISPONÍVEL EM : www.elsevier.com/locate/jaap. **ACESSADO EM 05/12/07**.

LOPES, J. P. N.; **TRANSESTERIFICAÇÃO DA GORDURA DAS AMÊNDOAS DE MURUMURU COM ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. *Dissertação de Mestrado*; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA, 2007.

MACHADO, N.T.; ARAÚJO, M.E.; CORRÊA, N.C.F.; FRANÇA, L.F.; BORGES, L.E.P.; GONZALEZ, W.A. **Unidade de Produção de Biodiesel de Óleo de Palma**. In: *III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, Brasília, 2009.

MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U., ERRAZU, A.F.; **Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production**. *Fuel Processing Technology*

(2009).

MARTINELLO, M., HECKER, G., PRAMPARO, M.C. **Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology.** *Journal of Food Engineering*; p. 60–64; Ed: 81, 2006.

MAZA, A.; ORMSBEE, R.A.; STRECLER, L.R. **Effects Of Deodorization and Steam, Refining Parameters on Finished Oil Quality.** *J. Am Oil Chem. Soc.*, V.69, P. 1003-1008, 1992.

MIAO, X., LI, R., YAO, H.; **Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production.** *Energy Conversion and Management*; v:50, 2680–2684, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. **TECNOLOGIA DE ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS.** SÃO PAULO: VARELA EDITORA, 1998.

MOTA, S. A. P. *Dissertação de Mestrado.* Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA, 2009.

MOURA, L.S.; CARVALHO JR., R.N.; MEIRELES, M.A.A.; ARAÚJO, M.E. **Seleção de Métodos Preditivos de Propriedades Físicas de Substâncias Termosensíveis.** *Proceedings of the 13th Brazilian Congress of Chemical Engineering*, CD-ROM, Águas de São Pedro, SP, Brasil, 2000.

MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDDINI, H. *Bioresource Technology*, Essex, v. 56, p. 19-22, 1996.

NAVARRO, F. M. S., NAVARRO, R. M. S., TAMBOURGI, E. B. **Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz Através do Processo de Extração Líquido-Líquido Utilizando uma Coluna de Campânula Pulsante.** *XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2008, Recife.

NORRIS, F.A.; MATTIL, K.F. **A New Approach to the Glyceride Structure of Natural Fats**. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 24:274-275, 1947.

O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. Lancaster: Technomic, 1998.

OLIVEIRA, A. F., Silva - Jr., D.T., FRANÇA, L. F., CORRÊA, N. C. F., ARAUJO, M. E. **Planta para a Produção de Biodiesel Utilizando o Simulador Aspen Hysys**. In: *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, 2006, Brasília.

OLIVEIRA, D., OLIVEIRA, J. D., **Enzymatic alcoholysis of palmkernel oil in n-hexane and SCCO₂**, *J. Supercrit. Fluids* 19 (2001) 141–148.

OLIVEIRA, J. K. B. **Produção de Biodiesel a partir do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*) Via Catálise Heterogênea**. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Pará; Belém; 2009.

REIPERT, E. C. A; **Desacidificação de Óleos de Babaçu e de Algodão por Extração Líquido-Líquido**; *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 2005.

RODRIGUES, C. E. C; **Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz por Extração Líquido-Líquido**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 2004.

ROYON, D., DAZ, M., ELLENRIEDER, G., LOCATELLI, S.; **Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent**, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 648–653.

RUIZ, G. JR. **O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel Brasileiro e a Agricultura Familiar na Região Nordeste**. *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Econômico, UNICAMP, 2007.

SÁ, L.A.; **Desacidificação de Óleo de Soja por Extração Líquido-Líquido**; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 2007

SAAD, E. B.; DOMINGOS, A. K.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. **Variação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima de origem vegetal**. In: CÂMARA, G. M. S. & HEIFFIG, L. S. (coord.): *Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel*. Piracicaba: ESALQ. p. 193 – 225. 2006.

SANTOS, A. M. **Análise do Potencial do Biodiesel de Dendê para a Geração Elétrica em Sistemas Isolados da Amazônia**. *Dissertação de Mestrado*. Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, COPPE/UFRJ, 2008.

SCAVARIELLO, E.M.S.; BARRERA-ARELLANO, D. **γ -Oryzanol: un importante componente del aceite de salvado de arroz**. *Arch. Latinoamericanos de Nutricion*, v.48, n.1, p.7-12, 1998

SCHUCHARDT, U; SERCHELI, R; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review**. *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, v. 9, p. 199-210, 1988.

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; CÉSAR OLIVEIRA, M.A. F. Alcoólise de Óleos Vegetais e Gordura Animal Utilizando **Capítulo 6 Referências Bibliográficas** 95 Catalisadores Heterogêneos Ácidos. I Congresso Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/rede.html>. Acesso em Janeiro 2008.

TAPANES, N. O, **Produção de Biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (*Jatropha Curcas Lin*): Estudo Teórico e Experimental**. UFRJ, 2008.

TERIBELE, T. **Projeto de uma Planta Piloto de Produção de Biodiesel empregando o Simulador de Processos Aspen Hysys: Uma Nova Abordagem**

na Caracterização do Óleo Vegetal. *Dissertação de Mestrado.* Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA, 2009

TERIBELE, T.; FRANÇA, L.F.; MACHADO, N.T.; ARAÚJO, M.E. **Simulação do Processo de Produção de Biodiesel de Dendê da Unidade Piloto da UFPA.** In: III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2009.

TING, W. J, HUANG, C.M, NAIR GIRIDHAR, N., WU, W.T. **An enzymatic/acid-catalyzed hybrid process for biodieselproduction from soybean oil.** *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, v.:39 p.: 203–210; 2008

TRINDADE, T.; PALMEIRA, V.; SILVA, J. M.; ANASTÁCIO, P. **Extracção Líquido-Líquido (Módulo 4). Modelação e Simulação de Unidades Processuais.** Instituto Superior de Engenharia de Lisboa departamento de Engenharia Química. Lisboa, Setembro 2004.

TRUJILLO-QUIJANO, J.A. **Óleo de Palma: Um Produto Natural.** *Revista Óleos & Grãos*, p.19-23, Mar/Abr 1997.

VAN KASTEREN, J.M.N., NISWORO, A.P.; **A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification.** *Resources, Conservation and Recycling* 50 (2007) 442–458.

VANDER WAL, R.J. **Calculation of the Distribution of the Saturated and Unsaturated Acyl Group in Fats, from Pancreatic Lipase Hydrolysis Data.** *Journal of The American Oil Chemists' Society* 37:18-20, 1960.

VANDER WAL, R.J. **Determination of Glyceride Structure.** *Journal of The American Oil Chemists' Society*, 40:242-247, 1963.

VILLELA, A. A. **O Dendê como Alternativa Energética Sustentável em Áreas Degradadas da Amazônia.** *Dissertação de Mestrado.* Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, COPPE/UFRJ, 2009

WEST, A. H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. **Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant.** *Bioresource Technology*, 2008. Article In Press – doi:10.1016/j.biortech.2007.11.046

YOSHIOKA, Carlos Minoru Nascimento; **Estudo da influência das variáveis do processo de adsorção de β -caroteno e tocoferol do óleo de palma com alumina ativada termicamente.** Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará; 2001.

YOUNGS, C.G. **Determination of the Glyceride Structure of Fats.** *Journal of The American Oil Chemists' Society* 38:62-67, 1961.

ZAPATA, C. D.; MARTINÉZ, I. D.; CASTIBLANCO, E. A.; URIBE, C. A. H.; **Producción de Biodiesel a partir, de aceite crudo de palma: 1 diseño y simulación de dos procesos contínuos.** *Dyna*, Universidad Nacional de Colombia, 2007.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. **Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment.** *Bioresource Technology*, v. 89, p. 1-16, 2003.

ZHANG, Y, DUBE, D.D. MCLEAN, M.A , KATES, M.; **Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis,** *Bioresour Technol.* 90 (2003) 229–240

8. ANEXOS

TABELA A1 - Desacidificação

DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO BRUTO					
	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTO	
	ÓLEO BRUTO	SOLVENTE		ETANOL+ ÁCIDOS	ÓLEO DESACIDIFICADO
Temperatura (°C)	30	30	Temperatura (°C)	29,99	30
Pressão (kPa)	101,3	101,3	Pressão (kPa)	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	1000	1571	Vazão mássica (kg/h)	1695	875,6
Vazão molar (kmol/h)	1,436	34,10	Vazão molar (kmol/h)	33,31	2,226
Componente fração mássica			Componente fração mássica		
ETANOL	0,0000	1,0	ETANOL	0,8924	0,0663
ÁCIDO OLÉICO	0,0500	0,0000	ÁCIDO OLÉICO	0,0295	0,000007
ÁCIDO PALMÍTICO	0,0500	0,0000	ÁCIDO PALMÍTICO	0,0295	0,000
PPP	0,0608	0,0000	PPP	0,00527	0,05922
POP	0,2485	0,0000	POP	0,01568	0,25343
PLiP	0,1214	0,0000	PLiP	0,00718	0,12473
POS	0,0493	0,0000	POS	0,00267	0,05112
POO	0,2044	0,0000	POO	0,00931	0,21539
POLi	0,1617	0,0000	POLi	0,00659	0,17190
OOO	0,0539	0,0000	OOO	0,00189	0,05788
H ₂ O	0,0000	0,0000	H ₂ O	0,0000	0,0000
GLICEROL	0,0000	0,0000	GLICEROL	0,0000	0,0000
EtLi	0,0000	0,0000	EtLi	0,0000	0,0000
EtP	0,0000	0,0000	EtP	0,0000	0,0000
EtO	0,0000	0,0000	EtO	0,0000	0,0000
EtS	0,0000	0,0000	EtS	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	NaOH	0,0000	0,0000

TABELA A2- Transesterificação

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO				
	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTE DE PRODUTO	
	ÓLEO DESACIDIFICADO#1	ETANOL+ NaOH		ÉSTERES + GLICEROL+ ETANOL#1
Temperatura (°C)	75	71,64	Temperatura (°C)	75
Pressão (kPa)	101,3	101,3	Pressão (kPa)	101,3
Vazão mássica (kg/h)	875,6	625,9	Vazão mássica (kg/h)	1501
Vazão molar (kmol/h)	2,226	13,62	Vazão molar (kmol/h)	15,84
Componente fração mássica			Componente fração mássica	
ETANOL	0,0663	0,98402	ETANOL	0,36417
ÁCIDO OLÉICO	0,0000	0,0000	ÁCIDO OLÉICO	0,000004
ÁCIDO PALMÍTICO	-	0,0000	ÁCIDO PALMÍTICO	0,0
PPP	0,05922	0,0000	PPP	0,000691
POP	0,25343	0,0000	POP	0,007390
PLiP	0,12473	0,0000	PLiP	0,003637
POS	0,05112	0,0000	POS	0,001491
POO	0,21539	0,0000	POO	0,006281
POLi	0,17190	0,0000	POLi	0,005012
OOO	0,05788	0,0000	OOO	0,001688
H2O	0,0000	0,0000	H2O	0,0
GLICEROL	0,0000	0,0000	GLICEROL	0,056413
EtLi	0,0000	0,0000	EtLi	0,059911
EtP	0,0000	0,0000	EtP	0,25938
EtO	0,0000	0,0000	EtO	0,21699
EtS	0,0000	0,0000	EtS	0,010275
NaOH	0,0000	0,01598	NaOH	0,00666

TABELA A3 – Recuperação do Etanol 1

RECUPERAÇÃO DO ETANOL 1				
	CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO ETANOL+ ÁCIDOS#1		CORRENTES DE PRODUTO ETANOL#1 ÁCIDOS	
Temperatura (°C)	29,99	Temperatura (°C)	72,32	134,3
Pressão (kPa)	80	Pressão (kPa)	30	80
Vazão mássica (kg/h)	1695	Vazão mássica (kg/h)	1511	184,2
Vazão molar (kmol/h)	33,31	Vazão molar (kmol/h)	32,80	0,5076
Componente fração mássica		Componente fração mássica		
ETANOL	0,89238	ETANOL	1,0000	0,00943
ÁCIDO OLÉICO	0,02949	ÁCIDO OLÉICO	0,0000	0,271462
ÁCIDO PALMÍTICO	0,02949	ÁCIDO PALMÍTICO	0,0000	0,271494
PPP	0,00527	PPP	0,0000	0,048562
POP	0,01568	POP	0,0000	0,144383
PLiP	0,00718	PLiP	0,0000	0,066137
	0,00267		0,0000	0,024646
POS		POS		
POO	0,00931	POO	0,0000	0,085749
POLi	0,00659	POLi	0,0000	0,060688
OOO	0,00189	OOO	0,0000	0,017456
H2O	0,0000	H2O	0,0000	0,0000
GLICEROL	0,0000	GLICEROL	0,0000	0,0000
EtLi	0,0000	EtLi	0,0000	0,0000
EtP	0,0000	EtP	0,0000	0,0000
EtO	0,0000	EtO	0,0000	0,0000
EtS	0,0000	EtS	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	NaOH	0,0000	0,0000

TABELA A4 – Recuperação do etanol2

RECUPERAÇÃO DO ETANOL 2					
	CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTO		
	ÉSTERES GLICEROL + ETANOL #2		ETANOL#5	ÉSTERES + GLICEROL	
Temperatura (°C)	53,75		Temperatura (°C)	50,32	95,41
Pressão (kPa)	30		Pressão (kPa)	30	30
Vazão mássica (kg/h)	1501		Vazão mássica (kg/h)	529,8	971,6
Vazão molar (kmol/h)	15,84		Vazão molar (kmol/h)	11,50	4,345
Componente fração mássica	Liq.	Vap.	Componente fração mássica		
ETANOL	0,32240	0,99981	ETANOL	1,0000	0,017456
ÁCIDO OLÉICO	0,000004	0,0000	ÁCIDO OLÉICO	0,0000	0,000006
ÁCIDO PALMÍTICO	0,0000	0,0000	ÁCIDO PALMÍTICO	0,0000	0,0000
PPP	0,000736	0,0000	PPP	0,0000	0,001067
POP	0,00787	0,0000	POP	0,0000	0,011419
PLiP	0,00387	0,0000	PLiP	0,0000	0,005620
POS	0,00159	0,0000	POS	0,0000	0,002303
POO	0,00669	0,0000	POO	0,0000	0,009706
POLi	0,00534	0,0000	POLi	0,0000	0,007746
OOO	0,001799	0,0000	OOO	0,0000	0,002608
H2O	0,0000	0,0000	H2O	0,0000	0,0000
GLICEROL	0,06012	0,000005	GLICEROL	0,0000	0,08717
EtLi	0,063846	0,000035	EtLi	0,0000	0,092581
EtP	0,27642	0,000145	EtP	0,0000	0,400827
EtO	0,23125	0,000001	EtO	0,0000	0,335314
EtS	0,0109	0,000004	EtS	0,0000	0,015878
NaOH	0,00709	0,0000	NaOH	0,0000	0,010292

TABELA A5 – Refino do biodiesel (ELL)

REFINO DO BIODIESEL (ELL)					
	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS	
	ÉSTERES + GLICEROL #2	ÁGUA		BIODIESEL	ÁGUA + GLICEROL
Temperatura (°C)	30	70	Temperatura (°C)	66,21	34,64
Pressão (kPa)	101,3	101,3	Pressão (kPa)	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	971,6	620	Vazão mássica (kg/h)	1098	493,6
Vazão molar (kmol/h)	4,345	34,42	Vazão molar (kmol/h)	16,12	22,64
Componente fração mássica			Componente fração mássica		
ETANOL	0,01746	0,0000	ETANOL	0,00009	0,034349
ÁCIDO OLÉICO	0,000006	0,0000	ÁCIDO OLÉICO	0,000006	0,0000
ÁCIDO PALMÍTICO	0,0000	0,0000	ÁCIDO PALMÍTICO	0,0000	0,0000
PPP	0,001067	0,0000	PPP	0,000852	0,000205
POP	0,011419	0,0000	POP	0,009139	0,002150
PLiP	0,005620	0,0000	PLiP	0,004497	0,001060
POS	0,002303	0,0000	POS	0,001866	0,000383
POO	0,009706	0,0000	POO	0,007826	0,001697
POLi	0,007746	0,0000	POLi	0,006199	0,001457
OOO	0,002608	0,0000	OOO	0,002108	0,000445
H2O	0,0000	1,0000	H2O	0,216716	0,773956
GLICEROL	0,087175	0,0000	GLICEROL	0,000001	0,171593
EtLi	0,09258	0,0000	EtLi	0,08188	0,000094
EtP	0,40082	0,0000	EtP	0,354386	0,000679
EtO	0,33531	0,0000	EtO	0,296546	0,000385
EtS	0,01588	0,0000	EtS	0,014041	0,000021
NaOH	0,010292	0,0000	NaOH	0,003925	0,011527

TABELA A6 – Refino do biodiesel (vaso flash)

REFINO DO BIODIESEL (VASO FLASH)					
	CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTO		
	Biodiesel#2		Água1	Biodiesel#3	
Temperatura (°C)	130		Temperatura (°C)	130	130
Pressão (kPa)	26,30		Pressão (kPa)	26,30	26,30
Vazão mássica (kg/h)	1098		Vazão mássica (kg/h)	254,2	843,8
Vazão molar (kmol/h)	16,12		Vazão molar (kmol/h)	13,24	2,871
Componente fração mássica	Liq.	Vap.	Componente fração mássica		
ETANOL	0,0000	0,000026	ETANOL	0,000039	0,0000
ÁCIDO OLÉICO	0,000008	0,000001	ÁCIDO OLÉICO	0,000001	0,000007
ÁCIDO PALMÍTICO	0,0000	0,0000	ÁCIDO PALMÍTICO	0,0000	0,0000
PPP	0,000403	0,0000	PPP	0,00002	0,001108
POP	0,004190	0,0000	POP	0,00003	0,011882
PLiP	0,002067	0,0000	PLiP	0,000016	0,005847
POS	0,000828	0,0000	POS	0,000006	0,002427
POO	0,003479	0,0000	POO	0,0000028	0,010175
POLi	0,02765	0,0000	POLi	0,0000	0,008066
OOO	0,000909	0,0000	OOO	0,000009	0,002740
H ₂ O	0,007576	0,99565	H ₂ O	0,9346	0,000464
GLICEROL	0,0000	0,000001	GLICEROL	0,0000	0,0000
EtLi	0,09868	0,000611	EtLi	0,00982	0,103590
EtP	0,46009	0,003528	EtP	0,05230	0,44538
EtO	0,36469	0,000108	EtO	0,001753	0,38535
EtS	0,01679	0,000084	EtS	0,001366	0,017859
NaOH	0,037512	0,000003	NaOH	0,000006	0,005106

TABELA A7 – Produto Final

PRODUTO FINAL				
	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTE DE PRODUTO	
	Biodiesel #3	Biodiesel#4		BIODIESEL FINAL
Temperatura (°C)	130	130,1	Temperatura (°C)	30
Pressão (kPa)	26,30	101,3	Pressão (kPa)	101,3
Vazão mássica (kg/h)	843,8	843,8	Vazão mássica (kg/h)	843,8
Vazão molar (kmol/h)	2,871	2,871	Vazão molar (kmol/h)	2,871
Componente fração mássica			Componente fração mássica	
ETANOL	0,0000	0,0000	ETANOL	0,0000
ÁCIDO OLÉICO	0,000007	0,000007	ÁCIDO OLÉICO	0,000007
ÁCIDO PALMÍTICO	0,0000	0,0000	ÁCIDO PALMÍTICO	0,0000
PPP	0,001108	0,001108	PPP	0,001108
POP	0,011882	0,011882	POP	0,011882
PLiP	0,005847	0,005847	PLiP	0,005847
POS	0,002427	0,002427	POS	0,002427
POO	0,010175	0,010175	POO	0,010175
POLi	0,008066	0,008066	POLi	0,008066
OOO	0,002740	0,002740	OOO	0,002740
H2O	0,000464	0,000464	H2O	0,000464
GLICEROL	0,0000	0,0000	GLICEROL	0,0000
EtLi	0,103590	0,103590	EtLi	0,103590
EtP	0,44538	0,44538	EtP	0,44538
EtO	0,38535	0,38535	EtO	0,38535
EtS	0,017859	0,017859	EtS	0,017859
NaOH	0,005106	0,005106	NaOH	0,005106