



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

ANDRÉIA DE ANDRADE MANCIO

**SIMULAÇÃO DE PROCESSO DE PRODUÇÃO E
PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO
DE MICROALGAS**

BELÉM/PA

2011

ANDRÉIA DE ANDRADE MANCIO

**SIMULAÇÃO DE PROCESSO DE PRODUÇÃO E
PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO
DE MICROALGAS**

Dissertação apresentada 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

ORIENTADOR: Prof^a. Dra. Marilena Emmi Araújo

Prof^a. Ph.D. Ofélia de Queiroz F. Araújo

BELÉM/PA

2011

ANDRÉIA DE ANDRADE MANCIO

SIMULAÇÃO DE PROCESSO DE PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE MICROALGAS

Dissertação apresentada 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.

DATA DA AVALIAÇÃO: ___ / ___ / ___

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA

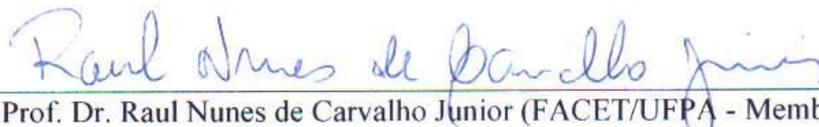
Prof^a. Dra. Marilena Emmi Araújo (FEQ/ITEC/UFPA - Orientadora)



Prof^a. Ph.D. Ofélia de Queiroz F. Araújo (EQ/UFRJ – Orientadora)



Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado (FEQ/ITEC/UFPA - Membro)



Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior (FACET/UFPA - Membro)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

3.1 BIBLIOTECA DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Mancio, Andréia de Andrade

Simulação de processo de produção e purificação de biodiesel a partir de óleo de microalgas/ Andréia de Andrade Mancio; orientadores, Marielna Emmi Araújo, Ofélia de Queiroz F. Araújo._ Belém - 2011

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011

1. Biodiesel- purificação 2 .Microalga- óleos e gorduras 3. Transesterificação I. Título

660.2842

CDD 22.ed.

Dedico o sucesso deste trabalho a meus pais, Antônio e Auristela, pelo amor incondicional e apoio irrestrito, a meus irmãos, Alessandra, Andressa e Anderson, e ao meu tio João, pela força constante.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por todas as graças alcançadas na minha vida.

À minha família, especialmente aos meus pais Antônio e Auristela, e aos meus irmãos, Alessandra, Andressa e Anderson por simplesmente fazerem parte da minha vida e formação, pelo apoio em todos os momentos da minha vida ao dar força e incentivo e compreensão da minha ausência.

A minha orientadora Marilena Emmi Araújo pela orientação, amizade, paciência e por confiar em mim, me dando liberdade e estímulo em todas as minhas decisões, elementos estes que foram fundamentais para a concretização desta dissertação.

À Escola de Química (UFRJ), em especial a Professora (Orientadora) Ofélia de Queiroz F. Araújo, pela orientação e oportunidade de realizar o Intercâmbio Acadêmico-Científico no Laboratório H2CIN (Escola de Química/UFRJ), onde foi realizada parte deste trabalho, no âmbito do Projeto CNPq 620241/2008-0 Edital N°. 16/2008.

À UFPA e ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química (PPEQ), pela oportunidade de realização deste mestrado. Em especial ao Laboratório de Termodinâmica Aplicada (Term@), local onde foi realizada a maior parte deste trabalho.

Ao Professor Nélio Teixeira Machado pela orientação e apoio durante todo o meu trabalho e, principalmente, pelas inúmeras oportunidades de aprendizado que foram geradas, em especial aquela em que realizei o Intercâmbio Acadêmico-Científico no Laboratório H2CIN (Escola de Química/UFRJ) no âmbito do Projeto CNPq 620241/2008-0 Edital N°. 16/2008.

A todos os colegas do Laboratório de Termodinâmica Aplicada (Term@), pela amizade e colaboração na realização deste trabalho.

A todos os colegas do Laboratório H2CIN (Escola de Química/UFRJ), pela colaboração na realização deste trabalho.

Ao Eng. Químico Silvio Alex Pereira da Mota pela imensa amizade, disponibilidade e colaboração.

Aos membros da Banca Examinadora pelas correções e sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento desta dissertação.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo e fomento à pesquisa.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo e fomento à pesquisa no âmbito do Projeto CNPq 620241/2008-0 Edital N°. 16/2008.

A todos que direta ou indiretamente tornaram possível a realização deste trabalho.

*É melhor tentar e falhar,
que preocupar-se e ver a vida passar;
é melhor tentar, ainda que em vão,
que sentar-se fazendo nada até o final.*

*Eu prefiro na chuva caminhar,
que em dias tristes em casa me esconder.*

*Prefiro ser feliz, embora louco,
que em conformidade viver..."*

(Martin Luther King)

RESUMO

Neste trabalho, três fluxogramas de processos de produção de biodiesel a partir de óleo de microalga empregando a transesterificação via catálise básica foram propostas e simuladas (ASPEN HYSYS 2006). Com o objetivo de investigar o desempenho e/ou flexibilidade dos processos em relação a matérias prima, o óleo de duas espécies de microalgas foi representado no simulador por uma mistura multicomponente definida a partir da composição em triglicerídeos de acordo com a metodologia proposta na literatura, onde a primeira espécie foi representada pelos 4 triglicerídeos em maior porcentagem mássica e, o segundo foi representado por 9 triglicerídeos. Os fluxogramas contemplaram uma unidade de pré-tratamento do óleo e uma unidade de produção e purificação do biodiesel. Como considerou-se que a composição representativa do óleo das duas espécies de microalga exibia 10% de acidez e 3% de água, fez-se necessária uma unidade de pré-tratamento do óleo. Esta unidade foi o ponto que diferenciou um processo do outro, pois foram utilizadas três técnicas de pré-tratamento diferentes como alternativas a serem investigadas, são elas: esterificação com metanol, esterificação com etanol e desacidificação física para cada espécie de microalga, resultando em seis casos de estudo (três propostas de fluxogramas em função de duas composições diferentes de óleo de microalga). As três alternativas de pré-tratamento tiveram como objetivo a obtenção de um óleo adequadamente desacidificado, podendo então ser direcionado para a unidade de produção e purificação de biodiesel, onde toda a síntese dos processos visou à especificação do produto frente às normas da ANP. A fim de caracterizar melhor o biodiesel obtido via simulação, além dos parâmetros (teor de biodiesel, teor de água e teor de álcool, entre outros) normalmente informados em trabalhos envolvendo a simulação de processos de produção de biodiesel, este trabalho determinou através de equações empíricas publicadas na literatura os seguintes parâmetros: número de cetano, ponto de fulgor e viscosidade cinemática. Os resultados mostraram que apesar dos seis casos partirem da mesma quantidade de óleo “bruto” (8500 kg/h), o processo de desacidificação física realizado no Caso A do processo 3 foi o que apresentou menor produção de biodiesel. Os casos A e B do Processo 2, demandaram maior vazão de álcool, com 16183 e 16114 toneladas/ano, respectivamente. Os casos A e B do Processo 1 foram os que exigiram a maior quantidade de água entre os seis, com 240849 e 241756 toneladas/ano, respectivamente. Por último, os equipamentos e suas respectivas condições operacionais empregados para as seis simulações permitiram a obtenção de correntes de biodiesel em que todas as propriedades alcançaram os

limites especificados pela ANP, com ênfase para as propriedades como número de cetano, ponto de fulgor e viscosidade.

ABSTRACT

In this work, three processes flowsheets for producing biodiesel from microalgae oil by transesterification via basic catalysis have been proposed and simulated (Aspen HYSYS 2006). In order to investigate the performance and/or flexibility of the processes in relation to raw materials, oil of two species of microalgae was represented in the simulator by a multicomponent mixture defined from the triglyceride composition according to the methodology proposed in the literature, where the first species was represented by four triglycerides in greater mass percentage and the second was represented by nine triglycerides. The flowsheets contemplated a oil pretreatment unit and a unit of production and purification of biodiesel. As it was considered that the representative composition of the oil of two species of microalgae exhibited 10% acid value and 3% water, it was necessary a pretreatment unit. This unit was the point that a process differed from each other because they were using three different pre-treatment alternatives to be investigated, they are: esterification with methanol, esterification with ethanol and physical deacidification of each species of microalgae, resulting in six case studies (three proposals of flowsheets based on two different compositions of microalgae oil). The three alternative pretreatment were aimed at obtaining an adequately deacidified oil, which can then be directed to the unit of production and purification of biodiesel, where all processes synthesis aimed at the product specification ahead to the standards of ANP. In order to better characterize the biodiesel obtained via simulation, beyond the parameters (biodiesel content, water content and alcohol content, etc.) usually reported in studies involving the simulation of processes of biodiesel production, this study determined using equations empirical literature published in the following parameters: cetane number, flash point and kinematic viscosity. The results showed that, for a fixed amount raw oil (8500 kg/h), the physical deacidification process using microalgae *P. tricornutum* (Case A process 3) showed the lowest production of biodiesel. The cases A and B Process 2, demanded greater flow of alcohol, with 16,183 and 16,114 tons/year, respectively. The cases A and B of a process were those who demanded the greatest amount of water between the six, with 240,849 and 241,756 tons/year, respectively.. Finally, equipment and their operating conditions employed for the six simulations allow the achievement of current biodiesel in all properties reached the limits specified by the ANP, with emphasis on properties such as cetane number, flash point and viscosity.

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 – Comparação entre algumas fontes de óleo para a produção biodiesel.	34
Tabela 2 – Conteúdo de óleo de algumas microalgas.....	35
Tabela 3 – Comparação das propriedades do biodiesel, do combustível diesel e padrões da ASTM para o biodiesel.....	37
Tabela 4 – Especificações para o biodiesel de acordo com a norma ASTM D6751.....	41
Tabela 5 – Especificações do biodiesel segundo a ANP.	41
Tabela 6 – Algumas propriedades do biodiesel derivado de diferentes matérias primas.....	42
Tabela 7 – Efeitos dos contaminantes presentes no biodiesel sobre os motores.....	56
Tabela 8 – Sumário das condições operacionais das principais unidades simuladas por Zhang <i>et al.</i> (2003a).....	63
Tabela 9 – Sumário de condições de operação das unidades de cada processo.	65
Tabela 10 – Nomenclatura dos ácidos graxos.	74
Tabela 11 – Principais triglicerídeos extraídos do óleo de duas espécies de microalgas.	75
Tabela 12 – Porcentagem mássica dos triglicerídeos em maior quantidade nas duas espécies de microalgas.....	76
Tabela 13 – Composição da corrente “Óleo de microalga” (<i>P. tricornutum</i>).	76
Tabela 14 – Composição da corrente “Óleo de microalga” (<i>T. pseudonana</i>).	77
Tabela 15 – Propriedades estimadas para os triglicerídeos presentes nas simulações.	79
Tabela 16 – Propriedades estimadas para os ésteres presentes nas simulações.	79
Tabela 17 – Divisão dos grupos funcionais disponíveis pela UNIFAC para os novos componentes especificados no HYSYS.	80
Tabela 18 – Nome e fórmula molecular dos componentes presentes nas equações estequiométricas.	83
Tabela 19 – Lista dos processos de produção de biodiesel projetados e simulados no ASPEN HYSYS 2006.....	86
Tabela 20 – Sumário dos principais equipamentos presentes no fluxograma do Processo 1..	92
Tabela 21 – Sumário das condições operacionais dos principais equipamentos presentes nos fluxogramas dos processos 1 e 2.	97
Tabela 22 – Sumário dos principais equipamentos presentes no fluxograma do processo 3.	100

Tabela 23 – Sumário das condições operacionais dos principais equipamentos presentes no fluxograma do processo 3.....	101
Tabela 24 – Sumário das etapas que constitui cada processo simulado.....	102
Tabela 25 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de remoção de água do Processo 1.....	104
Tabela 26 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de reação de esterificação do Processo 1.....	105
Tabela 27 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de recuperação de metanol do Processo 1.....	107
Tabela 28 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de lavagem com glicerol.....	109
Tabela 29 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa da reação de transesterificação.....	113
Tabela 30 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de recuperação do metanol.....	115
Tabela 31 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de lavagem com água.....	117
Tabela 32 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de remoção de água de lavagem.....	120
Tabela 33 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de remoção de água do Processo 2.....	121
Tabela 34 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de reação de esterificação do Processo 2.....	123
Tabela 35 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de recuperação do etanol.....	124
Tabela 36 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de lavagem com glicerol.....	126
Tabela 37 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa da reação de transesterificação.....	128
Tabela 38 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de recuperação de etanol.....	130
Tabela 39 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de lavagem com água.....	132

Tabela 40 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de remoção de água de lavagem.....	134
Tabela 41 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de remoção de água do Processo 3.....	136
Tabela 42 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de desacidificação física do Processo 3.....	138
Tabela 43 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de recuperação do etanol do Processo 3.....	141
Tabela 44 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa da reação de transesterificação do Processo 3.....	143
Tabela 45 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de recuperação do etanol do processo 3.....	145
Tabela 46 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de lavagem com água dos processos 5 e 6.....	147
Tabela 47 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de remoção de água de lavagem do Processo 3.....	149
Tabela 48 – Parâmetros anuais referentes às seis simulações.....	150
Tabela 49 – Valores de propriedades do biodiesel obtido nas seis simulações.....	154
Tabela 50 – Resultados das principais correntes do Processo 1 modificado.....	159
Tabela 51 – Resultados das principais correntes do Processo 2 modificado.....	161
Tabela 52 – Resultados das principais correntes do Processo 3 modificado.....	163
Tabela 53 – Resultados completos das principais correntes envolvidas no Processo 1.....	177
Tabela 54 – Resultados completos das principais correntes envolvidas no Processo 2.....	179
Tabela 55 – Resultados completos das principais correntes envolvidas no processo 3.....	181
Tabela 56 – Resultados completos das principais correntes envolvidas no processo 4.....	183
Tabela 57 – Resultados completos das principais correntes envolvidas no processo 5.....	185
Tabela 58 – Resultados completos das principais correntes envolvidas no processo 6.....	187

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 – Classificação de biocombustíveis.	26
Figura 2 – Células das microalgas: (a) <i>Nannochloropsis oculata</i> ; (b) <i>Thalassiosira pseudonana</i> (c) <i>Phaeodactylum tricornutum</i>	29
Figura 3 – Reação de transesterificação.	48
Figura 4 – Reação de esterificação.	48
Figura 5 – Fluxograma do processo de produção de biodiesel em dois estágios.	50
Figura 6 – Fluxograma do processo de produção de biodiesel através da catálise básica.	52
Figura 7 – Diagrama esquemático do processo de produção de biodiesel por catálise básica.	58
Figura 8 – Fluxograma do Processo 1.	91
Figura 9 – Fluxograma do Processo 2.	95
Figura 10 – Fluxograma do processo 3.	99
Figura 11 – Etapa de remoção de água do Processo 1.	103
Figura 12 – Etapa da reação de esterificação do Processo 1.	105
Figura 13 – Etapa de recuperação do metanol dos processos 1 e 2.	107
Figura 14 – Etapa de lavagem com glicerol do Processo 1.	109
Figura 15 – Etapa da reação de transesterificação do Processo 1.	112
Figura 16 – Etapa da recuperação do metanol do Processo 1.	114
Figura 17 – Etapa de lavagem com água do Processo 1.	117
Figura 18 – Etapa de remoção de água de lavagem do Processo 1.	119
Figura 19 – Etapa da reação de esterificação do Processo 2.	122
Figura 20 – Etapa de recuperação de etanol do Processo 2.	124
Figura 21 – Etapa de lavagem com glicerol do Processo 2.	125
Figura 22 – Etapa da reação de transesterificação do Processo 2.	128
Figura 23 – Etapa de recuperação de etanol do Processo 2.	129
Figura 24 – Etapa de lavagem com água do Processo 2.	132
Figura 25 – Etapa de recuperação de etanol do Processo 2.	133
Figura 26 – Etapa de remoção de água do Processo 3.	135
Figura 27 – Etapa de desacidificação física do Processo 3.	137
Figura 28 – Etapa de recuperação de etanol do Processo 3.	140
Figura 29 – Etapa da reação de transesterificação do Processo 3.	142

Figura 30 – Etapa de recuperação do etanol do processo 3.....	143
Figura 31 – Etapa de lavagem com água do Processo 3.....	146
Figura 32 – Etapa de remoção de água de lavagem do Processo 3.....	148
Figura 33 – Fluxograma modificado do Processo 1.....	158
Figura 34 – Fluxograma modificado do processo 2.....	160
Figura 35 – Fluxograma modificado do processo 3.....	162

LISTA DE GRÁFICOS

	Pág.
Gráfico 1 – Frações mássicas dos triglicerídeos que fazem parte das correntes da coluna T-101 do Processo 1.....	111
Gráfico 2 – Frações mássicas dos triglicerídeos que fazem parte das correntes da coluna T-101 no Processo 2.....	127
Gráfico 3 – Frações mássicas dos triglicerídeos que fazem parte das correntes da coluna T-100 no Processo 3.....	139
Gráfico 4 – Perda de triglicerídeos na corrente “E16” dos processos 1 e 2.....	152
Gráfico 5 – Perda de triglicerídeos na corrente “E16” dos processos 1 e 2.....	152

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AGL – Ácidos graxos livres
ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM – American Society for Testing and Materials
B100 – Biodiesel 100%
P – Pressão absoluta, kPa
 P_c – Pressão crítica, bar
PM – Peso molecular, kg/kmol
PUFAs – polyunsaturated fatty acids
 T_b – Temperatura normal de ebulição, K
 T_c – Temperatura crítica, K
T – Temperatura, °C
UE – União Européia
V – Volume, m³
 V_c , Volume molar crítico.
 x_i – Fração molar da fase líquida do componente i, adimensional
 w_i – Fração mássica do componente i, adimensional

Letras Gregas

ω – Fator acêntrico, adimensional
 ρ – Massa específica (densidade), kg/m³

SUMÁRIO

	Pág.
1 INTRODUÇÃO.....	20
2 OBJETIVOS.....	24
2.1 OBJETIVO GERAL	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
3 CONTEXTUALIZAÇÃO	25
3.1 MATÉRIAS PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	25
3.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS ACERCA DE MICROALGAS	29
3.2.1 Abatimento de emissões de CO₂.....	30
3.2.2 Óleo de microalgas.....	32
3.2.3 Biodiesel de microalga.....	36
3.3 BIODIESEL	39
3.3.1 Propriedades de combustível do biodiesel.....	40
3.3.2 Processo de produção	48
3.3.2.1 Sistema catalisado por base.....	50
3.3.2.2 Sistema catalisado por ácido	53
3.3.3 Separação e purificação do biodiesel	55
3.3.4 Tratamento e recuperação das correntes secundárias.....	59
3.3.4.1 Recuperação do álcool em excesso	60
3.3.4.2 Refino do glicerol.....	60
3.3.4.3 Água de processo.....	61
3.4 ESTUDOS DE SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	61
3.4.1 Modelagem termodinâmica do processo de produção do biodiesel	70
4 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS.....	73
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MICROALGA	73
4.2 SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	77
4.2.1 Definição dos componentes	78
4.2.2 Seleção do pacote termodinâmico	80
4.2.3 Parâmetros cinéticos.....	81
4.2.4 Determinação da capacidade da planta.....	83
4.2.5 Método de predição de propriedades.....	84
4.3 PROJETO DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	85

4.3.1 Fluxograma do Processo 1	89
4.3.2 Fluxograma do Processo 2	93
4.3.3 Fluxograma do processo 3	97
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	102
5.1 DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS SIMULADOS	102
5.1.1 Descrição do Processo 1	103
5.1.1.1 Remoção de água	103
5.1.1.2 Reação de esterificação	104
5.1.1.3 Recuperação do metanol	106
5.1.1.4 Lavagem com glicerol	108
5.1.1.5 Reação de transesterificação	111
5.1.1.6 Recuperação do metanol	114
5.1.1.7 Lavagem com água	116
5.1.1.8 Remoção de água de lavagem	119
5.1.2 Descrição do Processo 2	121
5.1.2.1 Remoção de água	121
5.1.2.2 Reação de esterificação	122
5.1.2.3 Recuperação de etanol	123
5.1.2.4 Lavagem com glicerol	125
5.1.2.5 Reação de transesterificação	127
5.1.2.6 Recuperação de etanol	129
5.1.2.7 Lavagem com água	131
5.1.2.8 Remoção de água de lavagem	133
5.1.3 Descrição do Processo 3	134
5.1.3.1 Remoção de água	134
5.1.3.2 Desacidificação física	136
5.1.3.3 Recuperação de etanol	140
5.1.3.4 Reação de transesterificação	141
5.1.3.5 Recuperação do etanol	143
5.1.3.6 Lavagem com água	146
5.1.3.7 Remoção de água de lavagem	147
5.2 ANÁLISE COMPARATIVA DOS PROCESSOS SIMULADOS	149
5.3 MODIFICAÇÃO DOS PROCESSOS SIMULADOS	156
6 CONCLUSÃO E SUGESTÕES	164

7 REFERÊNCIAS.....	167
ANEXO	177

1 INTRODUÇÃO

Devido ao esgotamento das reservas de petróleo no mundo e ao crescente interesse ambiental, existe uma grande demanda por fontes alternativas a combustíveis fósseis. O biodiesel, um combustível derivado de fontes renováveis, tem sido considerado recentemente como o mais indicado para substituição do diesel de petróleo, pois o mesmo pode ser usado em qualquer motor de ignição por compressão sem a necessidade de modificação (LEUNG; WU; LEUNG, 2010), sendo amplamente aceito pelos fabricantes de veículos (DEMIRBAS, 2008).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel (B100) é um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução (BRASIL, 2008). Por outro lado, para a ASTM, o biodiesel é um combustível diesel composto de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100 e satisfazendo os requisitos da norma ASTM D6751 (ASTM, 2005).

O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais e outras matérias primas com qualidade e origem variante, tornando-se necessário estabelecer uma padronização da qualidade do combustível para garantir um bom desempenho do motor, pois a composição em ácidos graxos da matéria prima e a tecnologia de processamento afetam as propriedades de combustível do biodiesel (PANDEY, 2009). Portanto, o êxito da introdução e comercialização do biodiesel em muitos países tem sido acompanhado pelo desenvolvimento de normas para garantir a alta qualidade do produto e a confiança do usuário (BALAT e BALAT, 2010). As normas ou diretrizes para garantir a qualidade do biodiesel foram definidas em países como Alemanha, Itália, França, República Checa e nos Estados Unidos (MEHER *et al.*, 2006). Nos Estados Unidos, as especificações são determinadas pela norma da ASTM D6751, enquanto na UE, as especificações são regularizadas pela norma EN 14214 (MENG *et al.*, 2009).

As vantagens técnicas do biodiesel são: disponibilidade imediata, renovabilidade, maior eficiência de combustão, menor teor de enxofre e aromáticos maior número de cetano e maior biodegradabilidade. As vantagens econômicas do biodiesel é que ele reduz as emissões de gases do efeito estufa, contribui para reduzir a dependência do país em relação às importações de petróleo bruto e apóia a agricultura através de trabalho e novas oportunidades de mercado para os cultivos nacionais. As principais desvantagens do biodiesel são a sua

maior viscosidade, menor conteúdo de energia, elevado ponto névoa e elevado ponto de fluidez, o óxido de azoto (NO_x), a velocidade mais baixa do motor, coqueificação no injetor, a compatibilidade do motor, preço elevado (1,5 a 3 vezes maior do que o diesel fóssil), e maior desgaste do motor (DEMIRBAS, 2008).

Os óleos vegetais (óleos comestíveis e não comestíveis) são considerados matérias primas promissoras para a produção de biodiesel, uma vez que os mesmos são renováveis na natureza e, podem ser produzidos em grande escala, além de serem ambientalmente amigáveis (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Mais de 95% das matérias primas utilizadas na produção de biodiesel são oriundas de óleos comestíveis (GUI *et al.*, 2008). Porém, a aplicação dos óleos vegetais comestíveis na produção de biodiesel pode causar alguns problemas, principalmente, no que se refere à competição com o mercado de óleos comestíveis, resultando tanto no aumento do custo dos óleos comestíveis como do biodiesel (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Terras em ecossistemas ainda não alterados, especialmente na América e sudeste da Ásia, estão sendo convertidas para a produção de biocombustíveis bem como para a produção de culturas quando a existência de terras agrícolas é desviada para a produção de biocombustíveis, em que a conversão de habitat nativos em culturas terrestres libera CO₂ como um resultado da queima ou decomposição microbiana do carbono orgânico estocados nas plantas e nos solos. A quantidade de CO₂ liberada durante os primeiros 50 anos deste processo foi denominada como “débito de carbono” proveniente da conversão da terra. Por outro lado, os biocombustíveis de terras convertidas podem restituir este débito de carbono se sua produção e combustão apresentam emissões de gases do efeito estufa menores do que as emissões do ciclo de vida dos combustíveis fósseis que os mesmos deslocam, pois os biocombustíveis de terras convertidas têm maior impacto sobre os gases do efeito estufa do que os combustíveis fósseis por eles deslocados (FARGIONE *et al.*, 2008).

Com a finalidade de superar estas desvantagens, muitos pesquisadores estão interessados em óleos não comestíveis, isto é, aqueles não adequados ao consumo humano devido à presença de componentes tóxicos (GUI *et al.*, 2008). Porém, a maioria dos óleos não comestíveis contém elevado teor de ácidos graxos livres (AGL), ocasionando, desta forma, na necessidade de realizar múltiplas etapas químicas ou de técnicas alternativas para produzir biodiesel (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Neste contexto, as microalgas definidas basicamente como um grande e diverso grupo de organismos unicelulares, foto e heterotróficos (GREENWELL *et al.*, 2009), têm potencial para ser usada como matéria prima para a produção de biodiesel, pois elas possuem altas taxas de crescimento e alto teor de lipídios (HARUN *et al.*, 2010). Há, porém, diferenças

significativas no perfil de ácidos graxos dentre as várias espécies de microalga e entre estas e plantas superiores. Esta diversidade composicional afetará as propriedades físico-químicas do biodiesel resultante (GREENWELL *et al.*, 2009). Como para outros processos químicos e bioquímicos, diferenças composicionais na matéria prima afetarão a configuração ótima da planta industrial.

Os óleos de microalgas apresentam vantagens em relação aos de origem vegetal, pois as microalgas apresentam características relevantes, destacando-se: (i) crescem em reatores, que podem ser instalados em terras degradadas, (ii) podem utilizar águas salinas não deslocando o uso de água de finalidades industriais ou do uso humano, (iii) elevada taxa de crescimento (as microalgas podem dobrar em peso no período de 24h), e (iv) além de óleo, o metabolismo secundário destas microrganismos podem produzir moléculas de alto valor agregado (e.g., carotenóides) (SHEEHAN *et al.*, 1998). Há, portanto, vantagens competitivas que tornam as microalgas matéria prima promissora para produção de biodiesel renovável que é capaz de satisfazer a demanda global por combustíveis para transportes, de tal forma que, o emprego das microalgas para a produção de biodiesel não vai comprometer a produção de alimentos, forragens e outros produtos derivados de outras culturas (KHAN *et al.*, 2009).

Cabe ressaltar que, além de óleos vegetais e óleo de microalgas, biodiesel pode ser produzido de gorduras animais ou gorduras recicladas. Esta gama de matérias primas apresenta em suas composições, triglicerídeos (TAG), AGL, água e outras substâncias químicas, em varias proporções (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Para o projeto e simulação de processos de produção de biodiesel torna-se, portanto, necessária a caracterização composicional do óleo para seleção de operações unitárias e reatores para transformação destes óleos em uma mistura de ésteres metílicos (ou etílicos) derivados dos AGLs e TAGs, enquadrados nas especificações da ANP. Este aspecto constitui-se na principal motivação desta dissertação.

Note-se que, apesar de diferenças composicionais no perfil de ácidos graxos, o projeto de plantas de produção de biodiesel de óleos vegetais pode servir de base para o projeto de processos de produção de biodiesel derivado de óleo de microalgas por causa das propriedades físicas e químicas semelhantes, necessitando modificações (de processo e/ou operacionais) para enquadramento de propriedades como a viscosidade do óleo de microalgas, a qual é mais elevada do que no diesel de petróleo. Assim, eles não podem ser aplicados diretamente aos motores. Constata-se na literatura a quase inexistência de trabalhos relativos à produção de biodiesel de óleos de microalgas (HUANG *et al.*, 2010), e constitui-se na segunda fonte de motivação para o desenvolvimento deste trabalho.

O emprego de ambientes computacionais como os Simuladores de Processos torna-se necessário para resolver os balanços de massa e energia, em um fluxograma de processos, permitindo análises de desempenho que orientam a seleção, o dimensionamento dos equipamentos de processos e a otimização do projeto e operação da planta (TRINDADE *et al.*, 2004; MARQUINI *et al.*, 2006; TERIBELE, 2009; SINNOTT, 2005). Simuladores comerciais como o ASPEN HYSYS, ASPEN PLUS (Aspentech) e UNISIM Design (Honeywell), entre outros, dispõem de extensos bancos de dados de substâncias puras e uma variedade de métodos para estimar propriedades das misturas, e modelos de uma variedade de equipamentos (reatores, colunas de destilação, etc.).

Em resumo, o presente trabalho tem como escopo principal desenvolver e simular em ambiente ASPEN HYSYS 2006 (Aspen Technology, Inc) processos de produção de biodiesel, analisando alguns fluxogramas alternativos tendo óleo de microalga como matéria prima, e utilizando reação de transesterificação via catálise básica. O estudo contribui na elucidação de aspectos tecnológicos de relevância na análise de viabilidade do processo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como principal objetivo desenvolver e simular, com o simulador de processos ASPEN HYSYS 2006, fluxogramas de processo de produção de biodiesel a partir de óleo de microalgas mediante o emprego da reação de transesterificação via catálise básica, visando elucidar aspectos tecnológicos de relevância na análise de viabilidade do processo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Representar o óleo das microalgas *Thalassiosira pseudonana* e *Phaeodactylum tricornutum* no simulador ASPEN HYSYS 2006 por uma mistura multicomponente definida a partir da composição em triglicerídeos de acordo com a metodologia proposta por Teribele (2009);
- ✓ Elaborar/simular fluxograma de processos compreendendo etapas de pré-tratamento de óleo de microalga (*Thalassiosira pseudonana* e *Phaeodactylum tricornutum*), reação de transesterificação, separação e purificação do biodiesel obtido. Três alternativas de projeto são contempladas: (I) Produção de biodiesel de óleo de microalga empregando o pré-tratamento via reação de esterificação com metanol; (II) Produção de biodiesel de óleo de microalga empregando o pré-tratamento via reação de esterificação com etanol; (III) Produção de biodiesel de óleo de microalga empregando o pré-tratamento via desacidificação física.
- ✓ Projetar a etapa de purificação do biodiesel em cada alternativa de projeto desenvolvida para atendimento de especificações da ANP. Para este objetivo, torna-se necessário o cálculo de propriedades físicas do biodiesel produzido por modelos matemáticos disponíveis na literatura;
- ✓ Análise sistemática das três alternativas de projeto por simulação estacionária.

3 CONTEXTUALIZAÇÃO

3.1 MATÉRIAS PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O termo biocombustível é referido como um combustível sólido, líquido ou gasoso que é predominantemente produzido a partir de matérias primas renováveis ou combustíveis renováveis (DEMIRBAS, 2010). Os biocombustíveis são classificados como biocombustíveis primários e secundários. Os biocombustíveis primários são usados na forma não processada. Os biocombustíveis secundários são produzidos pelo processamento da biomassa, e incluem etanol, biodiesel, etc., que podem ser usados em veículos e processos industriais. Além disso, os biocombustíveis secundários são divididos em biocombustíveis de primeira, segunda e terceira geração com base na matéria e tecnologia utilizada para a sua produção (Figura 1) (SINGH; OLSEN; NIGAM, 2011). Conseqüentemente, têm-se três categorias básicas de matérias primas: matérias primas de primeira geração, matérias primas de segunda geração e matérias primas de terceira geração (SINGH, 2010).

Para o caso específico do biodiesel, as matérias primas de primeira geração são aquelas provenientes de fontes ou culturas alimentícias como canola, girassol, soja e óleo de palma (RUTZ e JANSSEN, 2007) e são empregadas em processos de produção convencional de biodiesel, isto é, processos de produção bem estabelecidos e que atualmente são aplicados comercialmente. As matérias primas de segunda geração consistem de resíduos de cultivos e de colheitas florestais, portanto não se constituem em fontes alimentícias. As tecnologias para produção e processamento dessas matérias primas são emergentes, com potencial significativo de redução dos custos de produção e processamento. Por outro lado, as matérias primas de terceira geração são culturas energéticas especiais, representando significado a longo prazo para o desenvolvimento sustentável da indústria dos biocombustíveis. Estas matérias primas incluem gramíneas perenes, árvores de crescimento rápido e algas, porém ainda requerem investigação e desenvolvimento (SINGH, 2010).

As matérias primas de primeira geração como canola, soja, óleo de palma e girassol foram as primeiras culturas a serem usadas para produzir biodiesel. Como mais de 95% deste tipo de biodiesel é feito a partir de óleos comestíveis, a utilização destas matérias primas tem impactado os mercados globais de alimentos e a segurança alimentar, gerando uma

competição no mercado de óleos entre a finalidade “alimento” e a “combustível”. Este fato acarreta no aumento do custo de óleos comestíveis e biodiesel (AHMAD *et al.*, 2011).

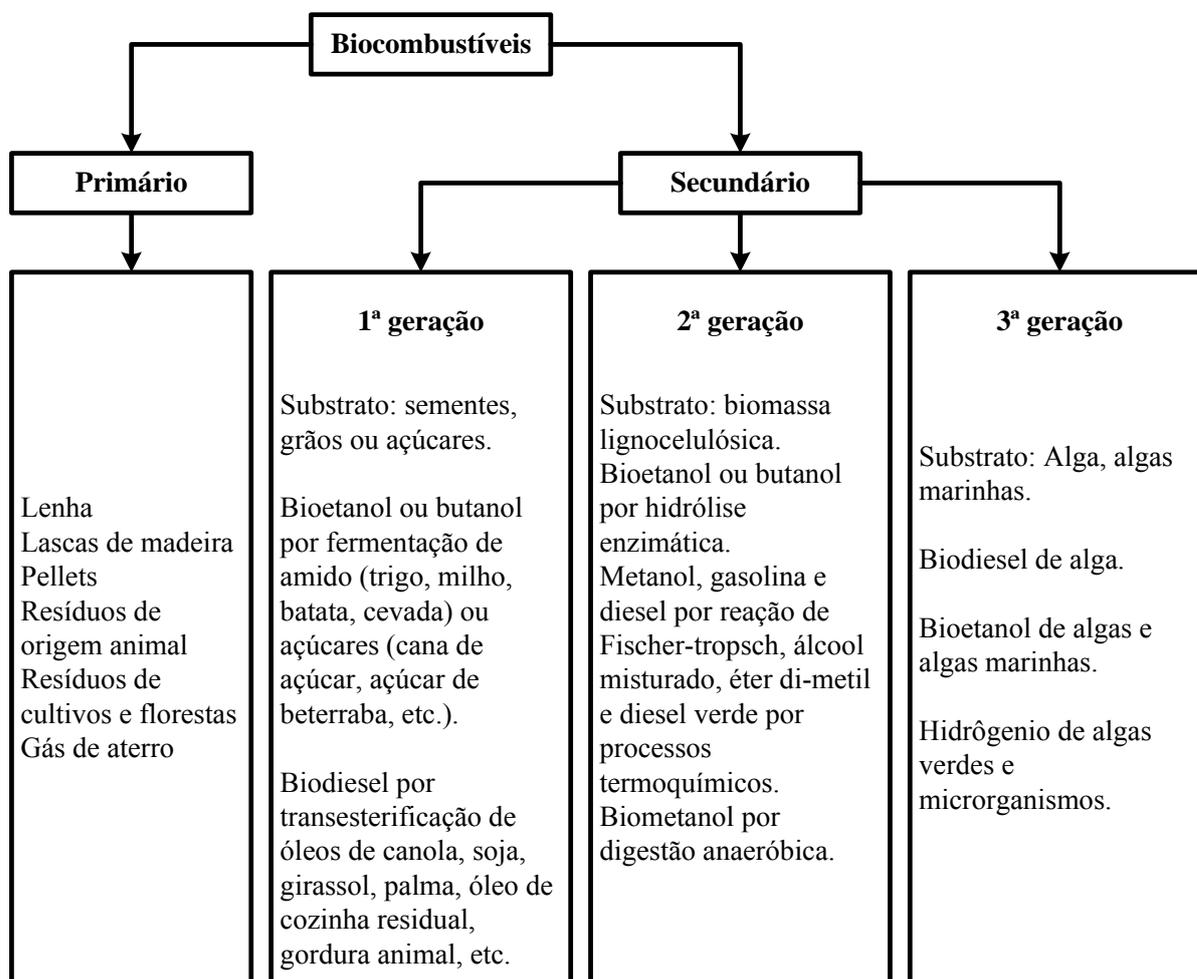


Figura 1 – Classificação de biocombustíveis.

Fonte: Nigam and Singh.

As matérias primas de primeira geração como canola, soja, óleo de palma e girassol foram as primeiras culturas a serem usadas para produzir biodiesel. Como mais de 95% deste tipo de biodiesel é feito a partir de óleos comestíveis, a utilização destas matérias primas tem impactado os mercados globais de alimentos e a segurança alimentar, gerando uma competição no mercado de óleos entre a finalidade “alimento” e a “combustível”. Este fato acarreta no aumento do custo de óleos comestíveis e biodiesel (AHMAD *et al.*, 2011).

Entre os anos de 2004 e 2007, a utilização global de óleos comestíveis aumentou mais rapidamente do que a sua produção. Entre 2005 e 2017, espera-se que a utilização de biodiesel proveniente de óleos comestíveis abasteça mais de um terço do crescimento esperado da utilização do óleo comestível. Em 2007, os maiores produtores de biodiesel foram a União Européia (UE), Estados Unidos, Brasil e Indonésia, provocando um consumo combinado de

óleo comestível para produção de biodiesel em torno de 8,6 milhões de toneladas, comparado com a produção de óleo comestível global de 132 milhões de toneladas (BALAT e BALAT, 2010).

A produção de biodiesel a partir de óleo comestível tem também um impacto ambiental negativo porque exige que grande parte das terras aráveis disponíveis seja utilizada para a produção de biodiesel. Grandes porções de terra foram necessárias para cultivar a primeira geração de culturas para o biodiesel, promovendo graves desequilíbrios ecológicos, pois vários países começaram a desmatar florestas para fins de plantio (AHMAD *et al.*, 2011).

Para reduzir a dependência em relação ao óleo comestível, fontes alternativas tanto de biocombustíveis como de matérias primas não-alimentícias têm sido desenvolvidas para produzir biodiesel. As culturas energéticas, como pinhão-manso, óleo de jojoba, sementes do tabaco, óleo de salmão e manga do mar representam algumas matérias primas de segunda geração para a produção de biodiesel. Resíduos de óleos de cozinha, gordura de restaurante e gorduras animais, como o sebo bovino e a banha de porco, também são considerados matérias primas de segunda geração (AHMAD *et al.*, 2011).

O óleo de cozinha residual é uma alternativa promissora para o óleo vegetal na produção de biodiesel, por serem de 2 a 3 vezes mais baratos do que os óleos vegetais brutos. Porém, a produção de biodiesel a partir de resíduos de óleos de cozinha é um desafio devido à presença de componentes indesejáveis, tais como os ácidos graxos livres e água. Em comparação com as culturas de plantas, as gorduras animais freqüentemente oferecem uma vantagem econômica porque têm, muitas vezes, um preço favorável para a conversão em biodiesel. Ésteres metílicos de gordura animal têm algumas vantagens, tais como alto índice de cetano, não são corrosivos, além de serem considerados limpos e renováveis. As gorduras animais tendem a ter reduzido teor de AGL e água (BALAT e BALAT, 2010).

Apesar das matérias primas de segunda geração normalmente não afetarem a cadeia de alimentação humana e poderem ser cultivadas em terrenos baldios, elas não podem ser abundantes o suficiente para substituir grande parte da demanda mundial por combustíveis de transporte total. Outra desvantagem do biodiesel derivado de óleos vegetais e gorduras animais é o seu desempenho relativamente pobre em temperaturas frias. O uso de gordura animal como matéria prima do biodiesel apresenta também uma questão de biossegurança, pois essas gorduras animais podem ser provenientes de animais contaminados (AHMAD *et al.*, 2011).

Com finalidade de atender a demanda crescente de biocombustível, houve um aumento significativo no plantio de oleaginosas destinado à produção de biodiesel nos últimos

anos, e ao mesmo tempo em que se observa uma redução na quantidade de óleos vegetais disponíveis para outras aplicações. Eventualmente, com a implantação do biodiesel como combustível substituto do óleo diesel derivado do petróleo, isso pode levar ao esgotamento da oferta mundial de óleo comestível (GUI *et al.*, 2008).

O custo de produção de biodiesel continua sendo um grande obstáculo para o uso em larga escala comercial, principalmente, devido ao alto custo dos óleos vegetais. Apesar do biodiesel proveniente de oleaginosas estar sendo produzido em quantidades crescentes como um combustível alternativo de queima limpa, é possível que a sua produção em grandes quantidades não seja sustentável. Em contrapartida, matérias primas de terceira geração, que são derivados a partir de microalgas, têm emergido como uma das alternativas mais promissoras de lipídios para utilização na produção de biodiesel devido à sua alta eficiência fotossintética para produção de biomassa e suas taxas de crescimento e de produtividade em relação às culturas convencionais (AHMAD *et al.*, 2011). As microalgas estão entre os grupos de microrganismos como leveduras, fungos e bactérias que produzem óleos não comestíveis e que, por isso, estão sendo explorados nos últimos anos. Portanto, o óleo microbiano pode se tornar uma das matérias primas potenciais para a produção de biodiesel no futuro (LI, DU e LIU, 2008), com destaque para as microalgas que estão entre as principais fontes de óleos não comestíveis (KARMEE e CHADHA, 2005).

O óleo de colza é muito utilizado nos países da UE. O óleo de palma é a matéria prima predominante na produção de biodiesel em países emergentes, e o óleo de soja é a principal matéria prima nos Estados Unidos (BALAT e BALAT, 2010). Segundo Pahl (2008), o óleo de canola gera 59% do total de biodiesel produzido no mundo, seguido pela soja (25%), pelo óleo de palma (10%), e pelo óleo de girassol (5%).

Apesar de microalgas, gorduras animais e óleos residuais estarem entre as matérias primas que oferecem oportunidades para a produção de combustível, estas matérias primas ainda não são utilizadas em larga escala (RUTZ e JANSSEN, 2007). Óleos refinados têm elevados custos de produção, mas baixa escala de produção. Por outro lado, os óleos não comestíveis, como os óleos de algas têm baixos custos de produção e estão mais disponíveis do que os óleos refinados ou reciclados. Além disso, os preços dos óleos vegetais comestíveis são maiores do que o combustível diesel. Portanto, os óleos vegetais residuais e óleos vegetais brutos não comestíveis são preferidos, uma vez que, estes são fontes de baixo custo destinadas a produção de biodiesel (SINGH e SINGH, 2010).

3.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS ACERCA DE MICROALGAS

As microalgas não são um tema de pesquisa novo, mas seu cultivo ganhou renovada atenção por conta da elevação do preço do petróleo, pela necessidade de redução de área de cultivo, minimização do consumo de água, intenso em cultivos vegetais (AHMAD *et al.*, 2011). Soma-se a isso o fato de que as microalgas apresentam condições de cultivo versáteis estabelecidas ao longo de bilhões de anos como um dos organismos eucariotas mais primitivos e bem estabelecidos na terra. Sua versatilidade pode gerar muitas vantagens com a produção de óleos (lipídios) para potencial uso em alimentos e biocombustíveis (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008).

As algas são reconhecidas como uma das formas de vida mais antigas e compreende todos os microrganismos multicelulares simples e unicelulares, incluindo as microalgas procarióticas como as cianobactérias e as microalgas eucarióticas como as algas verdes, algas vermelhas e as diatomáceas (BRENNAN e OWENDE, 2010). Como exemplo, a Figura 2 mostra três espécies de microalgas. As microalgas são microrganismos fotossintéticos que convertem luz solar, água e dióxido de carbono (CO₂) em biomassa (CHISTI, 2008). O mecanismo de fotossíntese das microalgas é semelhante à das plantas superiores. No entanto, as microalgas geralmente transformam a energia solar com mais eficiência devido a sua estrutura celular simples (SHEEHAN *et al.*, 1998), resultando em maiores taxas de crescimento do que as culturas terrestres e, caracterizando-se como os organismos fotossintetizantes que mais crescem, pois duplicam de massa em 1 a 2 dias. (DEMIRBAS, 2008).

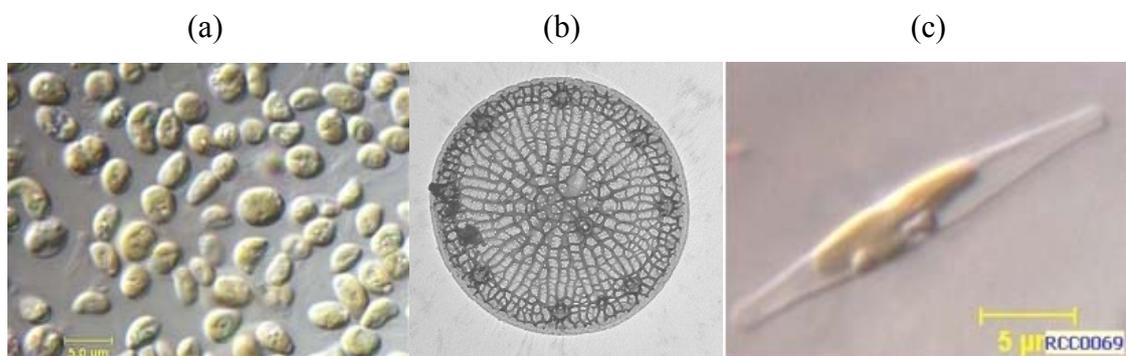


Figura 2 – Células das microalgas: (a) *Nannochloropsis oculata*; (b) *Thalassiosira pseudonana* (c) *Phaeodactylum tricorutum*.

Fonte: RCC (2011).

As microalgas estão presentes em todos os ecossistemas existentes, não só aquáticos, mas também terrestre, representando uma grande variedade de espécies que vivem em uma

ampla gama de condições ambientais (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010), incluindo regiões áridas e semi-áridas, água salgada, como a água de aquíferos poluídos ou o oceano, que são impróprias para o cultivo de plantas comuns (RUTZ e JANSSEN, 2007), utilização industrial ou consumo por humanos e/ou animais (SHEEHAN *et al.*, 1998).

Em condições de crescimento natural, as algas fototróficas absorvem luz solar e assimilam CO₂ do ar e nutrientes de ambientes aquáticos. Conseqüentemente, a produção artificial deve tentar replicar e aumentar, tanto quanto possível, as condições ótimas de crescimento natural (BRENNAN e OWENDE, 2010). Estas condições de crescimento podem ser aplicadas em fotobiorreatores ou em sistemas abertos, resultando na produção de biomassa continuamente durante o ano (SMITH *et al.*, 2009).

É a partir da biomassa que ocorre a recuperação do óleo, o qual pode ser convertido em biodiesel usando os métodos já existentes (CHISTI, 2007). De acordo com as especificações do biodiesel publicado pela American Society for Testing and Materials (ASTM), as propriedades do biodiesel de óleo de microalgas são semelhantes às propriedades do biodiesel padrão, e é também mais estável em relação aos valores de ponto de fulgor (HUANG *et al.*, 2010).

3.2.1 Abatimento de emissões de CO₂

As emissões de gases que causam o efeito estufa, em particular o CO₂, devem ser reduzidas devido às alterações climáticas que vem ocorrendo a nível global nos últimos tempos (KHAN *et al.*, 2009). O resultado desta preocupação ambiental é um crescente interesse em combustíveis de origem vegetal por causa da habilidade intrínseca de uma planta em capturar a energia solar e seqüestrar eficientemente o CO₂ presente na atmosfera (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008). Portanto, o seqüestro de carbono pode ser uma ferramenta importante para reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera em função do uso de combustíveis fósseis (KHAN *et al.*, 2009).

A mitigação biológica do CO₂ pode ser realizada por plantas e microorganismos fotossintéticos. No entanto, o potencial para o aumento de captura de CO₂ pelas plantas na agricultura tem sido estimado em contribuir apenas 3-6% das emissões de combustíveis fósseis, em grande parte devido às taxas de crescimento lento das plantas terrestres convencionais. Por outro lado, as microalgas têm a capacidade de fixar CO₂ durante a captura

de energia solar com uma eficiência de 10-50 vezes maior do que as plantas terrestres (KHAN *et al.*, 2009). Portanto, a utilização das microalgas no processamento de biocombustíveis como o biodiesel pode diminuir consideravelmente as emissões de CO₂, pois o CO₂ liberado na combustão deve ser igual ao CO₂ fixado durante a fotossíntese das plantas ou de algas (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

Em unidades de produção comum, o CO₂ é introduzido no meio de crescimento de algas, quer de fontes externas, tais como usinas de energia, ou na forma de carbonatos solúveis, como o Na₂CO₃ e NaHCO₃. No entanto, o rendimento potencial da atmosfera é limitada pela baixa concentração de CO₂ (360 ppm) nela presente, que o torna economicamente inviável. Em contraste, a captura de CO₂ das emissões de gases de combustão provenientes de usinas que queimam combustíveis fósseis atinge melhor recuperação, devido à maior concentração de CO₂ (até 20%), podendo ser adaptável tanto para fotobiorreator como para sistemas de lagoas na produção de microalgas (BRENNAN e OWENDE, 2010).

Os combustíveis fósseis são os maiores disseminadores dos gases do efeito estufa para a biosfera e, em 2006, emissões associadas ao CO₂ atingiram 29×10⁶ toneladas. Estima-se que o processo natural remova apenas 12×10⁶ toneladas. Por isso, estratégias de mitigação compatíveis são necessárias para neutralizar o excesso de CO₂ (BRENNAN e OWENDE, 2010).

Como uma refinaria de petróleo, uma biorrefinaria usa cada componente do material da biomassa para produzir produtos úteis. Biorrefinarias integradas já estão sendo operadas no Canadá, Estados Unidos e Alemanha para a produção de biocombustíveis e outros produtos a partir de culturas como milho e soja. Esta abordagem pode ser usada para reduzir o custo de fabricação do biodiesel de microalgas, pois além de óleos, a biomassa de microalgas contém quantidades significativas de proteínas, carboidratos e outros nutrientes. Portanto, a biomassa residual dos processos de produção de biodiesel pode ser usada potencialmente como ração animal, e após a digestão anaeróbia pode ser usado na forma de adubo. A composição da biomassa seca de algas contém até 46% de carbono (C), 10% de nitrogênio (N) e 1% de fosfatos e 1 kg de biomassa seca de algas utiliza até 1,7 kg de CO₂ (KHAN *et al.*, 2009).

Aproximadamente, a metade do peso seco da biomassa de microalgas é carbono, que é normalmente derivada de CO₂. Assim, uma “fazenda” de algas pode ser localizada ao lado de uma usina para a utilização de CO₂ a partir do processo de combustão. Em tal circunstância, a gestão de outras emissões gasosas e efluentes através da cultura de algas também é possível. Além disso, as algas podem remover eficazmente nitrogênio, fósforo e metais pesados, tais

como As, Cd e Cr em solução aquosa. Como o controle de emissão e gestão de águas residuais são medidas dispendiosas e tecnicamente exigentes, o uso de águas residuais como fonte de nutrientes para a produção de algas, juntamente com tratamento de águas residuais são os benefícios ambientais e econômicos adicionados. A biomassa produzida pelas algas deve continuar a ser processada para recuperar a biomassa. De modo geral, a adoção de abordagens de integração, como tratamento de esgoto, recuperação de nutrientes e metais pesados pela cultura de algas geram benefícios econômicos adicionais que podem levar a superação de obstáculos como o alto custo de produção de biodiesel a partir de algas (PATIL *et al.*, 2008).

Sustentabilidade é fundamental para a gestão ou exploração dos recursos naturais e envolvem considerações operacionais, ambientais e sócio-econômicas, todos os quais são interdependentes. Assim, as tecnologias de seqüestro de carbono baseadas em microalgas podem, em princípio, não só cobrir os custos de captação e biofixação de carbono, mas também produzir biodiesel (KHAN *et al.*, 2009), pois o alto custo das tecnologias de processo e a falta de competitividade dos custos de produção de biodiesel a partir de microalgas versus o diesel de petróleo são os principais obstáculos à exploração comercial. Desta forma, a mitigação biológica das emissões de CO₂ fornece uma função complementar que pode ser explorada para reduzir o custo e permitir a utilização sustentada de microalgas como fonte de biocombustíveis (BRENNAN e OWENDE, 2010).

3.2.2 Óleo de microalgas

Como as plantas superiores e os animais, as microalgas sintetizam lipídios a partir de fontes orgânicas (glicose, acetato, etc.) e inorgânicas (CO₂) com o objetivo de estocar substâncias e energia. Os componentes e o conteúdo dos lipídios presentes nas células de microalgas variam de espécie para espécie, sendo que, os lipídios são divididos em duas classes: lipídios neutros (por exemplo, triglicerídeos e colesterol) e lipídios polares (por exemplo, fosfolipídios e galactolipídios) (HUANG *et al.*, 2010). Definidos como ácidos graxos esterificados ao glicerol (SCRIMGEOUR, 2005), os triglicerídeos, na forma de lipídios neutros, são os principais constituintes das matérias primas utilizadas na produção de biodiesel (HUANG *et al.*, 2010). A produção de biodiesel derivado do óleo de algas é muito

semelhante à produção de biodiesel proveniente de culturas terrestres (SHEEHAN *et al.*, 1998).

As algas sintetizam ácidos graxos para a formação de vários tipos de lipídios. Os ácidos graxos comumente sintetizados têm comprimento de cadeia na faixa de C16-C18, similar às plantas superiores, predominando os ácidos graxos insaturados e monoinsaturados (HU *et al.*, 2008) como o palmitoléico (16:1), oléico (18:1), ácido linoléico (18:2) e linolênico (18:3). Os ácidos graxos saturados, palmítico (16:0) e esteárico (18:0) também são sintetizados, mas em pequena escala (KHAN *et al.*, 2009). Diferente das plantas superiores, grandes variações em relação à composição dos ácidos graxos é encontrada nas algas. Algumas algas e cianobactérias possuem a habilidade de sintetizar ácidos graxos de cadeia média (C10, C12 e C14) como espécies predominantes, enquanto outras produzem ácidos graxos de cadeia longa (>C20). Como exemplo, pode-se citar *P. tricornutum* e *T. Pseudonana* (HU *et al.*, 2008).

A capacidade de produzir ácidos graxos de cadeias longas como os ácidos graxos poliinsaturados (PUFAs) contendo duas ou mais ligações duplas é uma característica de algumas algas (HU *et al.*, 2008) e, quando comparados com os óleos vegetais, o óleo de microalga apresenta maior quantidade desses ácidos graxos (CHISTI, 2007). Por exemplo, em algas verdes, diatomáceas e dinoflagelados, os ácidos araquidônico (C20:4 ω 6), eicosapentaenóico (C20:5 ω 3) ou docosahexaenóico (C22:6 ω 3) são os principais ácidos graxos (HU *et al.*, 2008).

As características dos combustíveis serão grandemente determinadas pela composição de ácidos graxos e, portanto, variam com a espécie e condições de crescimento e de nutrientes da cultura de algas. O comprimento da cadeia de ácidos graxos presentes em espécies de microalgas é mais diversificado quando comparado com o de plantas superiores, tornando possível que certas espécies sejam cultivadas de acordo com as propriedades do combustível selecionado (WILLIAMS e LAURENS, 2010).

Tem-se investigado continuamente os óleos extraídos de células de microalgas com a finalidade de produzir combustível para os motores de combustão interna por transesterificação de ácidos graxos. Porém, a produção industrial de biodiesel a partir de óleos de microalgas ainda não existe. Como é difícil a obtenção de microalgas com alto teor de ácido graxo convencionalmente, tem sido considerado que apenas óleo (lipídios) bruto é usado para a conversão em substitutos para os combustíveis tradicionais (HUANG *et al.*, 2010). Os óleos brutos são extraídos da biomassa seca usando solventes não polares como o hexano. Outros solventes (n-butanol, etanol, etc.) podem alterar o rendimento dos lipídios

extraídos. Os métodos que têm sido empregados para extrair os lipídios de microalgas incluem prensagem do óleo, extração por solvente, extração com fluidos supercríticos e ultrassom (TRAN *et al.*, 2010).

Segundo Chisti (2007), seria necessário um volume de 0,53 bilhões m³/ano de biodiesel para substituir todos os combustíveis de transporte consumido somente nos Estados Unidos, considerando a atual taxa de consumo. Óleos vegetais, óleo de fritura residual e gordura animal não satisfazem realisticamente esta demanda. Porém, este cenário muda, drasticamente, se as microalgas forem usadas para produzir biodiesel. Uma comparação entre algumas fontes de óleo para a produção de biodiesel é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Comparação entre algumas fontes de óleo para a produção biodiesel.

Fonte	% mássica de óleo	Rendimento de óleo (L/ha)*	Área necessária (m ² /kg biodiesel)*	Produtividade de biodiesel (kg/ha)*
Milho	44	172	66	152
Cânhamo	33	363	31	321
Soja	18	636	18	562
Pinhão manso	28	741	15	656
Camelina	42	915	12	809
Canola/Colza	41	974	12	862
Girassol	40	1070	11	946
Mamona	48	1307	9	1156
Óleo de palma	36	5366	2	4747
Microalga ^a	30	58700	0,2	51927
Microalga ^b	50	97800	0,1	86515
Microalga ^c	70	136900	0,1	121104

^a baixo conteúdo de óleo.

^b médio conteúdo de óleo.

^c alto conteúdo de óleo.

* base de cálculo anual.

Fonte: adaptado de Chisti (2007).

A Tabela 1 mostra as vantagens das microalgas em relação às plantas oleaginosas, pois apesar de serem semelhantes em teores de óleo, as microalgas exibem variações significativas na produtividade de biomassa total e no rendimento de óleo, resultando na maior produtividade de biodiesel (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

Com base na eficiência fotossintética e potencial de crescimento das algas, os cálculos teóricos indicam que a produção anual de óleo superior a 30.000 l ou cerca de 200 barris de óleo de algas por hectare de terra pode ser obtida a partir de algas oleaginosas, que é 100 vezes maior do que a quantidade de óleo que a soja pode oferecer como principal matéria prima utilizada para a produção de biodiesel nos EUA (HU *et al.*, 2008). A diferença mais significativa do óleo de microalgas é na produção e, conseqüentemente, no rendimento em

relação ao biodiesel. Segundo algumas estimativas, o rendimento (por acre) do óleo de microalgas é 200 vezes maior do que o rendimento das plantas superiores (SHEEHAN *et al.*, 1998).

O uso do óleo de microalgas para produção de biodiesel tem muitos recursos técnicos interessantes. Estes incluem: (1) o escape de CO₂ de usinas de queima de carvão pode ser usado como fonte de carbono para as microalgas na eficiência da conversão de até 90%, aliviando assim um problema ambiental de grande preocupação; (2) a biomassa residual após a extração do óleo pode ser usada para produção de etanol, que é outro biocombustível; (3) o CO₂ produzido na fermentação do etanol pode ser usado como uma fonte adicional de matéria prima para a produção de microalgas (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008).

O teor médio de lipídios das células de algas varia entre 1% e 70%, mas pode chegar a 90% do peso seco sob determinadas condições, conforme mostrado na Tabela 2. Até agora, o mercado de biomassa de microalgas produz cerca de 5000 toneladas de massa seca/ano e gera um volume de negócios de cerca de US\$ 1,25×10⁹/ano.

Tabela 2 – Conteúdo de óleo de algumas microalgas.

Microalga	Conteúdo de óleo (% de massa seca)
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75
<i>Chlorella sp.</i>	28-32
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Cylindrotheca sp.</i>	16-37
<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Isochrysis sp.</i>	25-33
<i>Monallanthus salina</i>	>20
<i>Nannochloris sp.</i>	20-35
<i>Nannochloropsis sp.</i>	31-68
<i>Neochloris oleoabundans</i>	35-54
<i>Nitzschia sp.</i>	45-47
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30
<i>Schizochytrium sp.</i>	50-77
<i>Tetraselmis sueica</i>	15-23

Fonte: adaptada de Chisti, 2007.

Radmann e Costa (2008) realizaram um trabalho para verificar o teor de lipídeos e a composição de ácidos graxos das microalgas *Spirulina sp.*, *Scenedesmus obliquus*, *Synechococcus nidulans* e *Chlorella vulgaris* cultivadas em meio contendo CO₂, SO₂ e NO. A microalga *Scenedesmus obliquus* apresentou os maiores teores de lipídeos (6,18%). Para as outras microalgas, o conteúdo lipídico variou 4,56-5,97%. Os principais ácidos graxos monoinsaturados atingiram um teor de 66,01% para *S. obliquus*. Os PUFA's foram obtidos em

maior quantidade pelas microalgas *Spirulina sp.* (29,37%) e *S. nidulans* (29,54%). O ácido palmitoléico estava em maior quantidade, com 41,02% de concentração (*Spirulina sp.*).

Gouveia e Oliveira (2009) prospectaram microalgas (*Chlorella vulgaris*, *Spirulina maxima*, *Nannochloropsis sp.*, *Neochloris oleabundans*, *Scenedesmus obliquus* e *Dunaliella tertiolecta*) com a finalidade de selecionar a cepa com o maior potencial como matéria prima para produção de biocombustível. As espécies *Neochloris oleabundans* (microalgas de água doce) e *Nannochloropsis sp.* (microalgas marinhas) mostraram-se adequadas devido seus altos teores de óleo (29 e 28,7%, respectivamente). Sob as restrições de nitrogênio, ambas mostraram um grande aumento no teor de óleo, alcançando 50%. A *Scenedesmus obliquus* foi a espécie que apresentou um perfil de ácidos graxos mais adequado à produção de biodiesel. No entanto, as outras espécies de microalgas estudadas também podem ser usadas se estiverem associadas a outros óleos de microalgas e/ou óleos vegetais.

3.2.3 Biodiesel de microalga

As principais etapas da cadeia de produção de biodiesel a partir de algas são: cultivo das microalgas, colheita da biomassa, processamento e extração de óleo e, produção de biodiesel (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010), sendo que, as tecnologias de produção de biodiesel de óleos vegetais podem ser aplicadas para a produção de biodiesel derivado do óleo de microalgas por causa das propriedades físicas e químicas semelhantes. Similarmente aos óleos vegetais, a viscosidade do óleo de microalgas é mais elevada do que o diesel de petróleo, podendo ser aplicado diretamente em motores. Desta forma, a reação de transesterificação deve ser aplicada ao óleo de microalga com a finalidade de reduzir a viscosidade original e aumentar a fluidez. Poucos relatos sobre a produção de biodiesel a partir de óleos de microalgas estão disponíveis. Porém, os poucos encontrados e mais relevantes são descritos, rapidamente, ainda nesta seção (HUANG *et al.*, 2010).

Alguns experimentos mostraram que os catalisadores básicos não foram adequados para a transesterificação do óleo de microalga, provavelmente por causa do alto valor de acidez do óleo (8,97 mg KOH/g). Porém, a transesterificação envolvendo outras bases fortes como hidróxido de sódio em metanol tem sido relatado. A reação de transesterificação catalisada por ácido tem sido realizada usando diferentes quantidades de ácido sulfúrico (de

255% a 100% de H₂SO₄ baseado na massa do óleo) e razões molares de metanol/óleo (de 30/1 a 56/1 M) (TRAN *et al.*, 2010).

Para obter a aceitação do consumidor, o biodiesel de microalga terá que atender as normas existentes. Por exemplo, nos Estados Unidos a norma relevante é a norma D6751 da ASTM. Na UE, as normas existem para separar o biodiesel destinado ao uso de veículos (EN 14214) e o biodiesel destinado ao uso como combustível para aquecimento (EN 14213) (KNOTHE, 2006). Assim, as propriedades físicas e de combustível do biodiesel derivado do óleo de microalgas, em geral, foram comparáveis às do combustível diesel. O biodiesel proveniente do óleo de microalgas tem um ponto de entupimento de filtro a frio igual a -11°C, um valor muito menor quando comparado com o valor do combustível diesel, conforme demonstrado na Tabela 3 (AMIN, 2009).

Tabela 3 – Comparação das propriedades do biodiesel, do combustível diesel e padrões da ASTM para o biodiesel.

Propriedades	Biodiesel (óleo de microalga)	Diesel	ASTM (biodiesel)
Densidade (kg/l)	0,864	0,838	0,86-0,90
Viscosidade (cSt a 40°C)	5,2	75	3,5-5,0
Ponto de fulgor (°C)	115	-50 a 10	Min. 100
Ponto de solidificação (°C)	-12	-3,0 (Máx. -6,7)	-
Ponto de entupimento do filtro a frio (°C)	-11	-	Max. 0 (verão) Max. <-15
Valor da acidez (mg KOH/g)	0,374	Max. 0,5	Max. 0,5
Poder calorífico (MJ/kg)	41	40-45	-
Razão H/C	1,81	1,81	-

Fonte: adaptada de Amin (2009).

Li *et al.* (2007) realizaram uma abordagem integrada de produção de biodiesel a partir de *Chlorella protothecoides* heterotrófica focada na ampliação de fermentação em biorreatores. Através de controles de processo de alimentação do substrato e da fermentação, a densidade celular de *C. protothecoides* alcançou 15,5 g/L, 12,8 g/L, e 14,2 g/L em biorreatores de 5 L, 750 L e 11.000 L, respectivamente. O conteúdo lipídico presente em amostras provenientes dos biorreatores de 5 L, 750 L e 11.000 L atingiu 46,1%, 48,7% e 44,3% da massa seca, respectivamente. A transesterificação do óleo de microalgas foi catalisada por lipase imobilizada de *Candidia sp.* Foram realizadas três bateladas com lipase de 75% (12.000 U/g, baseado na quantidade de lipídios) e razão molar de metanol/óleo 3:1, gerando uma conversão de 98,15% do óleo em ésteres monoalquílicos de ácidos graxos em 12 h. As propriedades do biodiesel a partir de *Chlorella* foram comparáveis ao diesel convencional e de acordo com o padrão dos EUA para biodiesel (ASTM D6751).

Miao e Wu (2006) desenvolveram um método integrado para a produção de biodiesel a partir do óleo de microalgas. O crescimento heterotrófico de *Chlorella protothecoides* resultou no aumento do conteúdo de óleo de 14,6% para 55,2% de sua massa seca. Grande quantidade de óleo de microalgas foi eficientemente extraída dessas células heterotróficas usando n-hexano. A transesterificação ácida foi a técnica empregada para obter biodiesel a partir do óleo de microalgas, pois o óleo de microalga apresentou um valor de acidez de 8,97 mg KOH/g. A melhor combinação de processo foi com a quantidade de catalisador de 100% (com base na massa do óleo) com razão molar 56:1 de metanol/óleo na temperatura de 30°C. Os resultados sugerem que o método aplicado é viável e eficaz para a produção de biodiesel de alta qualidade a partir de óleo de microalgas.

Xu, Miao e Wu (2006) realizaram um estudo com o objetivo de obter biodiesel de alta qualidade a partir de uma espécie de microalga (*Chlorella protothecoides*) através da tecnologia de transesterificação. A técnica de controle metabólico através do crescimento heterotrófico de *C. protothecoides* foi aplicada, e a *C. protothecoides* apresentou um conteúdo de óleo bruto de 55,2%. Para aumentar a biomassa e reduzir os custos da alga, milho hidrolisado em pó em vez de glicose foi usado como fonte de carbono orgânico em meio heterotrófico, resultando em um aumento significativo com a condição heterotrófica e a maior concentração celular, atingindo um valor de 15,5 g/L. Uma grande quantidade de óleo de microalga foi efetivamente extraída das células heterotróficas através da aplicação n-hexano, convertendo-o em biodiesel pela transesterificação ácida. Fez-se a caracterização do biodiesel, obtendo-se um produto com alto poder calorífico (41 MJ/kg), densidade de 0,864 kg/L e viscosidade de $5,2 \times 10^{-4}$ Pa·s (a 40 C). O método tem grande potencial na produção industrial de combustíveis líquidos a partir da microalga.

Apesar de seu potencial inerente como um recurso de biocombustíveis, muitos desafios têm impedido o desenvolvimento da tecnologia de biocombustível de algas para a viabilidade comercial que poderia permitir a produção e utilização sustentáveis. Eles incluem: (1) as espécies selecionadas devem apresentar os requisitos necessários tanto para a produção de biocombustíveis como para a extração de produtos de elevado valor agregado; (2) alcançar maior eficiência fotossintética através do desenvolvimento contínuo dos sistemas de produção; (3) desenvolvimento de técnicas de cultivo de uma única espécie, a redução da evaporação e perdas de difusão de CO₂; (4) potencial de balanço energético negativo após a contabilização de requisitos no bombeamento de água, transferência de CO₂, colheita e extração, (5) algumas plantas comerciais em operação não dispõem de dados suficientes para as plantas em larga escala (6) a incorporação de gases de combustão que são inadequados em

alta concentração, devido à presença de compostos tóxicos, tais como NO_x e SO_x (BRENNAN e OWENDE, 2010).

Nenhum estudo sistemático foi realizado para aperfeiçoar, desenvolver e estimar o custo de um processo de produção de biodiesel derivado do óleo ou da biomassa de algas. Além disso, existem muitas incógnitas no processo de biodiesel de algas para ser capaz de fornecer uma estimativa para o custo deste processo (WILLIAMS e LAURENS, 2010).

3.3 BIODIESEL

O custo de produção de biodiesel depende de um complexo sistema de economia que começa com a infra-estrutura de processamento agrícola de oleaginosas ou de outras fontes promissoras, como as algas, que é específico para as regiões ideais para cada cultura, e ainda dependente da tolerância às condições climáticas variáveis. Considera-se também o transporte da biomassa para a prensagem e instalações de extração do óleo, refino do óleo, transesterificação e outras etapas de purificação seguida pelas etapas de transporte, distribuição e estocagem. Além disso, a utilização dos subprodutos em cada uma dessas etapas é essencial para a criação de uma biorrefinaria eficiente. Finalmente, os incentivos fiscais, avaliação de riscos, e muitos outros fatores podem influenciar significativamente o resultado de uma análise econômica envolvendo a produção de biodiesel (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008).

O recente aumento na utilização do biodiesel é devido não apenas ao número de plantas industriais, mas também ao tamanho das instalações empregadas na sua produção. O enorme crescimento da indústria do biodiesel deverá ter um impacto significativo sobre o preço das matérias primas para biodiesel. Esse crescimento da indústria do biodiesel vai aumentar a concorrência. Os incentivos fiscais para o biodiesel, tais como as reduções nos custos de matérias primas e processamento e as isenções fiscais serão o instrumento fundamental para melhorar o uso do biodiesel como combustível alternativo para o transporte em um futuro próximo (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

Sabe-se que, o elevado preço do biodiesel é, em grande parte, proveniente do elevado preço da matéria prima. Portanto, a competitividade do biodiesel depende do preço das matérias primas, além dos custos de produção, que estão ligados as tecnologias de conversão. Por isso, o biodiesel de óleos vegetais comestíveis não é economicamente competitivo com o

combustível diesel derivado do petróleo. Porém, o biodiesel pode ser feito de outras matérias primas. Como comentado em seções anteriores, os óleos vegetais não comestíveis têm sido considerados promissores óleos brutos para a produção de biodiesel, aproveitando as grandes quantidades de plantas oleaginosas não comestíveis que estão disponíveis na natureza (DEMIRBAS, 2008). Entre os óleos vegetais não comestíveis, os óleos de microalgas são considerados uma alternativa em potencial para a produção de biodiesel (CHISTI, 2008).

3.3.1 Propriedades de combustível do biodiesel

O biodiesel pode ser usado como combustível puro ou misturado em qualquer nível com diesel de petróleo para uso de motores a diesel. As misturas mais comuns são: o B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel de petróleo), B5 (5% de biodiesel e 95% de diesel de petróleo) e B20 (20% de biodiesel e 80% de diesel de petróleo). As desvantagens técnicas das misturas que envolvem o biodiesel e o diesel de petróleo incluem problemas com o congelamento do combustível em clima frio, reduzida densidade de energia e degradação por oxidação e/ou atividade microbiana do combustível quando armazenado por longos períodos. As misturas de biodiesel até B20 podem ser usadas em quase todos os equipamentos a diesel e são compatíveis com a maioria dos equipamentos de armazenamento e distribuição. Geralmente, estas misturas de baixo percentual de biodiesel não requerem modificações no motor. Misturas superiores e B100 (biodiesel puro) podem ser utilizadas em alguns motores com pouca ou nenhuma modificação, embora o transporte e armazenamento do B100 necessitem de uma gestão especial (BALAT e BALAT, 2010).

As propriedades do biodiesel devem ser semelhantes ou melhores do que as do diesel derivado do petróleo para que o mesmo possa ser usado em motores a diesel sem modificações, como ponto de fulgor, viscosidade, número de cetano, ponto de névoa, ponto de fluidez, poder calorífico, índice de acidez, teor de cinzas e propriedades de fluxo a frio (GUI *et al.*, 2008).

As especificações para o biodiesel estabelecidas pela norma ASTM D6751 e pela ANP estão listadas na Tabela 4 e na Tabela 5, respectivamente.

Tabela 4 – Especificações para o biodiesel de acordo com a norma ASTM D6751.

Propriedades	Unidade	Limites
Ponto de fulgor, Min.	°C	130
Água e sedimentos, Máx.	% v	0,05
Cinzas sulfatadas, Máx.	% massa	0,02
Viscosidade cinemática a 40°C	cSt	1,9–6,0
Total de enxofre, Máx.	% massa	0,0015
Resíduo de carbono, Máx.	% massa	0,05
Número de cetano, Min.		47
Índice de acidez, Máx.	mg KOH/g	0,8
Lâmina de cobre a corrosão, Máx.		n° 3
Glicerol livre	% massa	0,02
Glicerol total	% massa	0,240
Teor de fósforo, Máx.	% massa	0,001
Temperatura de destilação (90 % recuperado), Máx.	°C	330

Fonte: ASTM. 2006. Annual book of ASTM Standards 2006, vol. 5.04, ASTM D6751-03.

Tabela 5 – Especificações do biodiesel segundo a ANP.

Propriedades	Unidade	Limite (LII)
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	850–900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3.0–6.0
Teor de Água, máx.	mg/Kg	500
Ponto de fulgor, min.	°C	100
Teor de éster, min.	% massa	96,5
Índice de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Índice de Saponificação	mg NaOH/g	Anotar
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Mono, Di e Triacilglicerol	% massa	Anotar
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade a oxidação 110°C	h	6,0

Fonte: RESOLUÇÃO ANP N° 7, DE 19.3.2008 – DOU 20.3.2008.

Biodiesel produzido a partir de microalgas tem apresentado propriedades semelhantes às do diesel derivado do petróleo, conforme os limites estabelecidos pela ASTM para o biodiesel de qualidade e também têm atendido a Norma Internacional de Biodiesel para Veículos (EN 14214) (AHMAD *et al.*, 2011).

A Tabela 6 mostra algumas propriedades de combustível do biodiesel de acordo com a matéria prima de origem, onde tais propriedades podem ser comparadas ao diesel de petróleo.

Tabela 6 – Algumas propriedades do biodiesel derivado de diferentes matérias primas.

Propriedades	Fonte do biodiesel						
	Soja	Canola	Girassol	Sebo	Graxa amarela	Sabão	Diesel de petróleo
Visc. cinemática (mm ² /s, 40°C)	4,08	4,83	4,60	5,00	5,16	4,30	2,0-4,5
Densidade (g/cm ³ , a 21°C)	0,884	0,882	0,880	0,877	0,873	0,885	0,82-0,86
Número de cetano	50,9	52,9	49,0	58,8	62,6	51,3	51,0
Ponto de fulgor (°C)	131	155	183	150	-	169	55
Ponto de névoa (°C)	-0,5	-4	1	12	9	6	-18
Ponto de fluidez (°C)	-4	-10,8	-7	9	12	-	25

Fonte: adaptado de Canakci e Sanli (2008).

Os valores de viscosidade dos óleos vegetais estão entre 27,2 e 53,6 mm²/s, enquanto que os diferentes tipos de biodiesel proveniente das fontes presentes na Tabela 6 estão entre 3,6 e 4,6 mm²/s. Os valores do ponto de fulgor desses diferentes tipos de biodiesel são muito inferiores às dos óleos vegetais (DEMIRBAS, 2008). Portanto, os valores de viscosidade, densidade e ponto de fulgor do biodiesel, dispostos na Tabela 6, independentemente da matéria prima, diminuem consideravelmente através do processo de transesterificação. As principais propriedades que devem ser especificadas para o biodiesel são descritas a seguir.

Viscosidade

A viscosidade é a propriedade mais importante do biodiesel, uma vez que afeta o funcionamento do equipamento de injeção de combustível, especialmente em baixas temperaturas, pois ao aumentar a viscosidade, a fluidez do combustível é afetada (DEMIRBAS, 2008). Portanto, a viscosidade máxima permitida é limitada por considerações relacionadas com o projeto do motor e pelo tamanho e as características do sistema de injeção (PANDEY, 2009), pois a alta viscosidade leva a uma redução de atomização do jato de combustível e reduz a operação correta dos injetores de combustível. Quanto menor a viscosidade do biodiesel, maior a facilidade de bombeá-lo e atomizá-lo, alcançando gotas finas (DEMIRBAS, 2008).

As especificações de viscosidade propostas são quase idênticas ao combustível diesel (MEHER *et al.*, 2006). O limite superior da viscosidade do biodiesel é maior do que o diesel de petróleo. No entanto, as misturas mais baixas de biodiesel com diesel correspondem à especificação do diesel (PANDEY, 2009).

A viscosidade de qualquer combustível está relacionada à sua estrutura química, de tal forma que, sua elevação ocorre com o aumento do comprimento da cadeia e diminui com o aumento do número de duplas ligações (nível de insaturação) (CANAKCI e SANLI, 2008). Isso vale também para a fração de álcool, pois a viscosidade dos ésteres etílicos é ligeiramente maior que a dos ésteres metílicos. Entretanto, a ramificação do éster tem pouca ou nenhuma influência sobre a viscosidade (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2005). Como visto na Tabela 6, a viscosidade do biodiesel proveniente de gorduras e graxas é mais elevada em comparação com os de óleos vegetais, visto que o seu nível de saturação é maior. No entanto, essas diferenças nos valores da viscosidade do biodiesel oriundos de óleos e matérias primas de baixo custo atendem, na maioria, as especificações (CANAKCI e SANLI, 2008).

A previsão da viscosidade de materiais graxos tem recebido considerável atenção na literatura. Os valores de viscosidade para as misturas de biodiesel/ésteres graxos foram previstos a partir da viscosidade dos componentes individuais, por uma equação logarítmica para a viscosidade dinâmica (ALLEN *et al.*, 1999).

Densidade

Independente da matéria prima (óleos vegetais ou gorduras), o biodiesel produzido é mais denso e menos compressível do que o combustível diesel. Como a viscosidade, a densidade e a compressibilidade têm influências muito importantes sobre o sistema de injeção de combustível do motor. Esses parâmetros afetam de forma direta a quantidade de combustível injetada, tempo de injeção e pulverização de injeção. Com o aumento da densidade, o diâmetro das gotas do combustível aumenta e, com a maior inércia das gotas, a sua penetração na câmara de combustão será maior. Quando um combustível com menor densidade e viscosidade é injetado, a atomização é melhorada e uma melhor formação da mistura pode ser alcançada (CANAKCI e SANLI, 2008).

A densidade do combustível também afeta as emissões, podendo ser correlacionada com material particulado e as emissões de NO_x. O combustível que tem alta densidade, geralmente, provoca um aumento do material particulado e das emissões de NO_x em motores diesel. Além disso, o nível de saturação e comprimento da cadeia do combustível são dois fatores que aumentam a densidade. Assim, o biodiesel produzido a partir de matérias primas como gorduras ou graxas têm mais ácidos graxos saturados do que o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais, permanecendo, contudo, na faixa padrão exigida (CANAKCI e SANLI, 2008).

Número de cetano

O número de cetano (NC) é uma medida da qualidade de ignição do combustível para motores movidos a diesel (DEMIRBAS, 2008), ou seja, este parâmetro mede a disponibilidade do combustível para auto-inflamar quando injetado no motor. A qualidade de ignição é uma das propriedades do biodiesel que é determinada pela estrutura dos componentes que constituem os ésteres metílicos de ácidos graxos (BAMGBOYE e HANSEN, 2008). Portanto, quanto maior a cadeia de ácidos graxos e quanto mais saturada as moléculas, maior será o NC. O número de cetano do biodiesel derivado de gorduras animais é maior do que os valores encontrados para os óleos vegetais. O NC do biodiesel é, geralmente, superior a do diesel de petróleo (DEMIRBAS, 2008), o que resulta em maior eficiência de combustão (PANDEY, 2009).

Assim como o número de cetano baixo, um índice de cetano muito alto também é inconveniente, pois nesse caso o combustível irá inflamar-se na curta distância até o injetor, causando um aquecimento excessivo. Como resultado do intenso aquecimento, partículas de combustível no interior do injetor podem entupir o bico do injetor (CANAKCI e SANLI, 2008). Além disso, o número de cetano do biodiesel/diesel afeta os parâmetros de desempenho do motor, como a combustão, a estabilidade, dirigibilidade, fumaça branca, ruído e emissões de óxidos de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC) (PANDEY, 2009).

Para B100, o número de cetano é raramente um problema porque todos os ésteres de ácidos graxos comuns têm números de cetano perto ou acima de 47. O número de cetano pode ser previsto com precisão de $\pm 10\%$ a partir da composição de ésteres. É provável que um produtor individual nunca execute testes de cetano no local porque o equipamento é extremamente caro (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

Ponto de névoa e ponto de fluidez

Em países de clima frio, o ponto de névoa e ponto de fluidez são os fatores decisivos quando se deseja ter certeza de que o biodiesel produzido pode ser usado. Isto é importante porque atualmente a maior demanda de biodiesel provém dos países europeus (GUI *et al.*, 2008). O ponto névoa é a temperatura na qual um grande número de cristais aparece pela primeira vez em um líquido, quando resfriados. Estes cristais formados podem causar problemas de funcionamento, pois pode obstruir as linhas de combustível e filtros. O ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o combustível continua a fluir e pode ser bombeado.

Todo biodiesel produzido, independente da sua origem, tem pontos de névoa e fluidez superiores ao diesel de petróleo, e este fato é um dos obstáculos mais críticos contra o uso generalizado de biodiesel (CANAKCI e SANLI, 2008).

As propriedades de fluxo a frio do biodiesel são determinadas pelos tipos de ácidos graxos no óleo da matéria prima. A maior porcentagem de ácidos graxos insaturados no óleo da matéria prima vai resultar em biodiesel com melhores propriedades de fluxo a frio (GUI; LEE; BHATIA, 2008). De acordo com esse conhecimento, espera-se que o biodiesel de matérias primas com grandes quantidades de ácidos graxos saturados tenha elevados pontos de névoa e de fluidez (CANAKCI e SANLI, 2008). Em contraste, matérias primas com concentrações relativamente baixas de ácidos graxos saturados, geralmente, geram biodiesel com ponto de névoa e de fluidez muito mais baixos (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2005)

O ponto de nevoa, assim como o número de cetano, é outro parâmetro que pode ser calculado com $\pm 5\%$ de precisão, conhecida a composição de ésteres. Uma vez que os ésteres metílicos saturados são os primeiros a precipitarem, a quantidade destes ésteres, palmitato de metila e estearato de metila, são os fatores determinantes para o ponto névoa (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

Ponto de entupimento de filtro a frio

O ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) de um combustível reflete o seu desempenho em clima frio. Em baixas temperaturas de operação, o combustível poderá tornar-se mais viscoso na linha de combustível, afetando o desempenho das bombas de combustível e os injetores (PANDEY, 2009).

Ponto de fulgor

O ponto de fulgor de um combustível é a temperatura na qual ele se inflama quando exposto a uma chama ou faísca (MEHER *et al.*, 2006), tornando-se uma propriedade importante do ponto de vista da segurança durante o armazenamento e transporte (CANAKCI e SANLI, 2008). Desta forma, o ponto de fulgor é um fator determinante para a classificação de inflamabilidade dos materiais. O ponto de fulgor típico de ésteres metílicos é maior que 200°C, classificando-os como “não-inflamável”. No entanto, durante a produção e purificação de biodiesel, nem todo o metanol pode ser removido, tornando o combustível inflamável e

mais perigoso para manipular e armazenar se o ponto de fulgor é reduzido a um valor abaixo de 130°C (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

Geralmente, o ponto de fulgor do biodiesel está em torno de 160°C, mas ele pode ser reduzido drasticamente se houver álcool residual no biodiesel. Portanto, o ponto de fulgor do biodiesel também pode ser usado como um mecanismo para limitar o nível de álcool não reagido e ainda remanescente no combustível, pois a presença de um elevado nível de álcool no biodiesel pode causar a deterioração acelerada das juntas de borracha natural (PANDEY, 2009).

O ponto de fulgor está relacionado com a sua volatilidade, que é uma característica de combustível importante para a partida e aquecimento de um motor. A combinação de alta viscosidade e baixa volatilidade de um combustível faz com que o motor frio exiba mal arranque, falhas de ignição e atraso da ignição. Um combustível com alto ponto de fulgor pode causar depósitos de carbono na câmara de combustão (CANAKCI e SANLI, 2008).

Como mostrado na Tabela 6, o ponto de fulgor de todas as matérias primas para o biodiesel é muito superior ao do diesel. Apesar do fato de que os pontos de fulgor de matérias primas são reduzidos por meio da transesterificação, elas ainda são superiores ao diesel, independentemente de o biodiesel ser proveniente de óleos vegetais de alta qualidade ou de matérias primas de baixo custo. No entanto, se eles são comparados uns com os outros, é visto que os pontos de fulgor de biodiesel a partir de matérias primas de baixo custo são superiores às dos óleos vegetais, uma vez que são relativamente compostos de ácidos graxos saturados (CANAKCI e SANLI, 2008).

Teor de água

Para B100, a quantidade de água é particularmente importante, pois pode reagir com os ésteres, formando AGL, além de provocar o aumento da corrosão e estimular o crescimento microbiano em tanques de armazenamento. A água é geralmente mantida fora do processo de produção, com exceção das matérias primas. No entanto, alguma água pode ser formada durante o processo pela reação do catalisador (hidróxido de potássio ou de potássio) com o álcool. Além disso, a água é deliberadamente adicionada durante o processo de lavagem para remover contaminantes do biodiesel. Este processo de lavagem deve ser seguido por um processo de secagem para garantir que o produto final atenderá ASTM D2709 (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

Índice de acidez

O índice de acidez é “A quantidade de base, expresso em miligramas de hidróxido de potássio por grama de amostra, necessária para titular uma amostra a um ponto final especificado.” O índice de acidez é uma medida direta de ácidos graxos livres no B100. Os AGL podem levar à corrosão e podem ser um sintoma de água no combustível. Normalmente, para um processo catalisado por base, o índice de acidez após a produção será baixo, já que o catalisador básico remove os AGL disponíveis. No entanto, a acidez pode aumentar com o tempo, levando a degradação do combustível devido o contato com o ar ou com a água (VAN GERPEN *et al.*, 2004). Assim, um índice de acidez elevado pode causar danos ao injetor e resultar em depósitos no sistema de combustível, além de afetar a vida útil das bombas e filtros (PANDEY, 2009).

Glicerol livre e glicerol total

Glicerol livre é o glicerol presente na forma molecular no combustível, sendo o resultado de separação incompleta dos produtos (éster e glicerol) proveniente da reação de transesterificação. Isso pode ser um resultado de uma lavagem ineficiente ou de outras técnicas que não separam efetivamente o glicerol do biodiesel (VAN GERPEN *et al.*, 2004). O excesso de glicerol livre no biodiesel cria uma mistura viscosa que pode obstruir os filtros de combustível e causar problemas de combustão no motor (PANDEY, 2009).

Se a reação de transesterificação for incompleta, as moléculas de glicerídeos (monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos) que ficaram na mistura de reação são adicionadas ao glicerol livre, resultando no glicerol total. Os baixos níveis de glicerol total garantem a alta conversão de óleo em ésteres monoalquílicos (PANDEY, 2009).

Temperatura de destilação

As características de destilação do biodiesel são bastante diferentes do diesel de petróleo. O biodiesel não contém nenhum componente altamente volátil e o combustível evapora-se apenas em temperaturas mais elevadas. O biodiesel tem cadeias moleculares de 16 a 18 carbonos, os quais têm pontos de ebulição próximos. O ponto de ebulição do biodiesel está, geralmente, entre 330 e 357°C (PANDEY, 2009).

3.3.2 Processo de produção

Os óleos vegetais possuem alta viscosidade, o que impede o uso direto como substituto do diesel de petróleo em motores diesel. Há varias formas de reduzir a viscosidade dos óleos vegetais. Um dos métodos mais comuns de reduzir a viscosidade dos óleos é chamado transesterificação, caracterizando-se como a técnica menos onerosa de transformar a grande estrutura molecular de óleos vegetais e gordura animal em moléculas menores do tipo requerido por motores de combustão a diesel normal (DEMIRBAS, 2008).

As principais formas de produção de biodiesel são a transesterificação dos triglicerídeos e esterificação dos ácidos graxos livres. Na reação de transesterificação, um triéster é convertido em três ésteres livres e glicerol (Figura 3), enquanto na reação de esterificação (Figura 4), um novo éster é criado (TURNER, 2005).

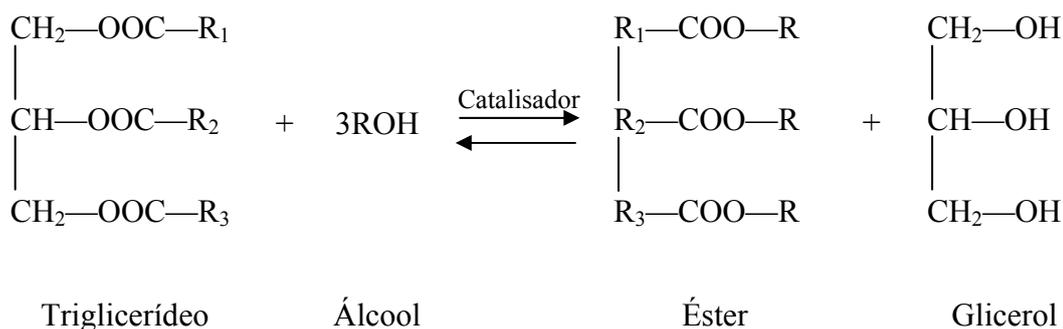


Figura 3 – Reação de transesterificação.

Fonte: adaptado de Demirbas (2008).

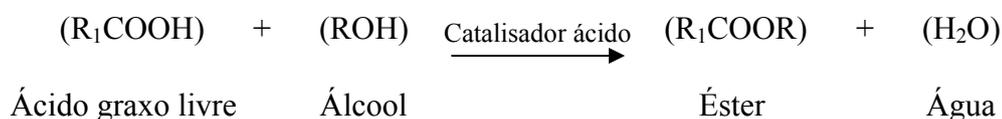


Figura 4 – Reação de esterificação.

Fonte: adaptado de Canakci e Sanli (2008).

A transesterificação é uma reação de equilíbrio, que é deslocado na direção do produto pela adição de um excesso de metanol, na presença de catalisador (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000) e, que consiste de uma série de reações reversíveis consecutivas. Os triglicerídeos são convertidos etapa por etapa em diglicerídeos, monoglicerídeos e, finalmente, em glicerol (Equações 1 - 3), em que um mol de ésteres alquílicos é removido em

cada etapa (DEMIRBAS, 2008). Normalmente, a razão molar de 6:1 é utilizada nos processos industriais para obtenção de rendimentos de ésteres metílicos superior a 98% em massa (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).



Vários aspectos, incluindo o tipo de catalisador (alcalino, ácido ou enzima), razão molar álcool/óleo, temperatura, pureza dos reagentes (principalmente, conteúdo de água) e o conteúdo de AGL influenciam o curso da transesterificação. Na transesterificação convencional de óleos vegetais e gorduras para produção de biodiesel, AGL e água sempre produzem efeitos negativos (DEMIRBAS, 2008).

Diversos estudos têm sido realizados com diferentes óleos como matéria prima, diferentes alcoóis (metanol, etanol, butanol), bem como catalisadores diferentes, incluindo alguns catalisadores homogêneos como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, ácido sulfúrico e, fluídos supercríticos e alguns catalisadores heterogêneos (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007). Em relação ao álcool utilizado no processo, o etanol é um álcool de preferência na reação de transesterificação em comparação com metanol, porque ele é derivado de produtos agrícolas e é renovável. No entanto, o metanol é preferido devido ao seu baixo custo e suas vantagens físicas e químicas (álcool polar e de cadeia curta) (BALAT e BALAT, 2010).

Para matérias primas com baixo teor de AGL emprega-se a reação catalisada por base, pois esta técnica resulta em melhores conversões em um tempo relativamente pequeno. Para matérias primas com alto teor de AGL, reação catalisada por ácido seguida pela reação de transesterificação é a técnica mais recomendada (HELWANI *et al.*, 2009). Canakci e Van Gerpen (2001) realizaram um estudo com matérias primas reais, incluindo a graxa amarela (12% de AGL) e gordura marrom (33% de AGL) empregando reação catalisada por ácido seguida pela reação de transesterificação e, concluíram que, o elevado teor de AGL de matérias primas pode ser reduzido para menos de 1%.

As reações catalisadas por base são finalizadas em torno de uma hora a temperatura ambiente. As reações de transesterificação catalisadas por ácidos ou enzimas requerem três a quatro dias para serem consideradas completas (TURNER, 2005). As reações catalisadas com enzimas, usando lipases como catalisador, não produzem reações colaterais, mas as lipases

são muito caras para produção em escala industrial e um processo de três etapas foi necessário para alcançar uma conversão de 95% (BALAT e BALAT, 2010). A reação de esterificação catalisada por ácido requer apenas duas horas para estar completa. Uma estratégia combinada chamada de processo em dois estágios pode ser usada para maximizar a quantidade de biodiesel produzido, conforme mostrado na Figura 5. O primeiro estágio é a esterificação dos ácidos graxos livres. O segundo estágio é a transesterificação catalisada por base. Esta técnica é muito empregada em óleos vegetais e gorduras animais com um alto conteúdo de AGL (TURNER, 2005).

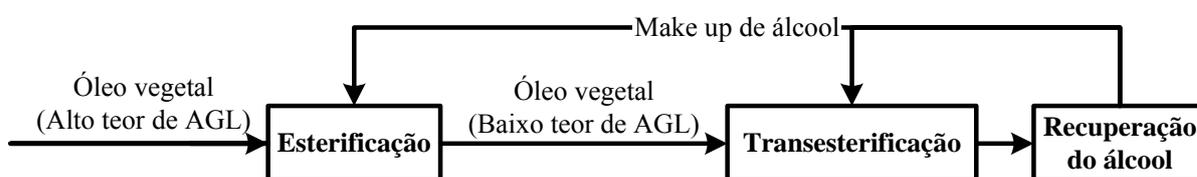


Figura 5 – Fluxograma do processo de produção de biodiesel em dois estágios.

3.3.2.1 Sistema catalisado por base

A reação de triglicerídeos usando hidróxido de sódio ou potássio como catalisadores a 60°C (se o metanol é o álcool utilizado), pressão atmosférica e razão molar de metanol/triglicerídeos (duas vezes maior comparado a estequiometria), tem sido realizada na indústria por décadas. Os processos que ocorrem em batelada atingem conversões de triglicerídeos em ésteres de 90-98% (GLISIC; SKALA, 2009).

Hidróxidos de metais alcalinos (KOH e NaOH) são mais baratos que alcóxidos metálicos, mas menos ativos. No entanto, eles são uma boa alternativa, uma vez que podem resultar nas mesmas conversões elevadas de óleos vegetais, simplesmente através do aumento da concentração de catalisador para 1 ou 2% (em mol). (HELWANI *et al.*, 2009). A concentração de catalisador alcalino na faixa de 0,5 a 1% em massa rende uma conversão de 94 a 99% de óleo vegetal em ésteres. As impurezas presentes no óleo também afetam os níveis de conversão. Sob as mesmas condições, quando óleo refinado é utilizado, é possível obter valores de conversão de 94 a 97%, enquanto que, Quando óleos vegetais brutos são utilizados, a conversão em ésteres gira em torno de 67 a 84%, pois os AGL presentes no óleo

vegetal bruto reagem com o catalisador. Porém, em condições de alta temperatura e pressão este problema pode ser resolvido (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

Geralmente, a temperatura da reação perto do ponto de ebulição do álcool é recomendada. No entanto, a reação pode ser realizada a temperatura ambiente. As reações ocorrem em baixas temperaturas (65°C) e em pressões moderadas (101,3-202,65 kPa). No entanto, estas condições moderadas de reação, exigem a remoção de AGL do óleo através de um refino ou pré-tratamento, que pode ser a esterificação (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). O pré-tratamento não é necessário se a reação é realizada sob alta pressão (9000 kPa) e temperatura elevada (240°C), onde a esterificação e transesterificação simultânea ocorrerá com o rendimento máximo obtido em temperaturas que variam de 60-80°C em uma proporção molar de 6/1 (BALAT e BALAT, 2010). Entretanto, o elevado consumo energético, um aumento significativo no custo do equipamento e as questões relacionadas com a segurança do processo, por exemplo, alta pressão e alta temperatura, poderiam tornar este processo restritivo (ZHANG *et al.*, 2003^a).

Os sistemas catalisados por bases são muito sensíveis à água e ao teor de AGL. A água, por exemplo, favorece a reação de saponificação, resultando no consumo do catalisador e na redução da eficiência catalítica, bem como a formação de gel, causando um aumento na viscosidade e dificuldades na separação (MA e HANA, 1999; ZHANG *et al.*, 2003^a). Na verdade, isto torna o uso de óleos residuais de cozinha, óleo bruto e óleo animal, substratos muito menos eficientes para o biodiesel, bem como muitas matérias primas que podem ter muitos AGL na faixa de 10-15% (em massa). Conseqüentemente, os ácidos graxos livres e a água precisam ser removidos, ou pelo menos reduzidos a níveis inferiores dos limites definidos, antes de serem usados na reação de transesterificação catalisada por base, conforme mostrado na Figura 6 (KIWJAROUN; TUBTIMDEE; PIUMSOMBOON, 2009).

Os materiais de partida usados na transesterificação catalisada por base devem atender certas especificações. Os triglicerídeos devem ter um baixo valor de acidez e todo material deve ser substancialmente anidro. Quando as condições da reação não são satisfeitas, o rendimento em ésteres é significativamente reduzido (MEHER *et al.*, 2006).

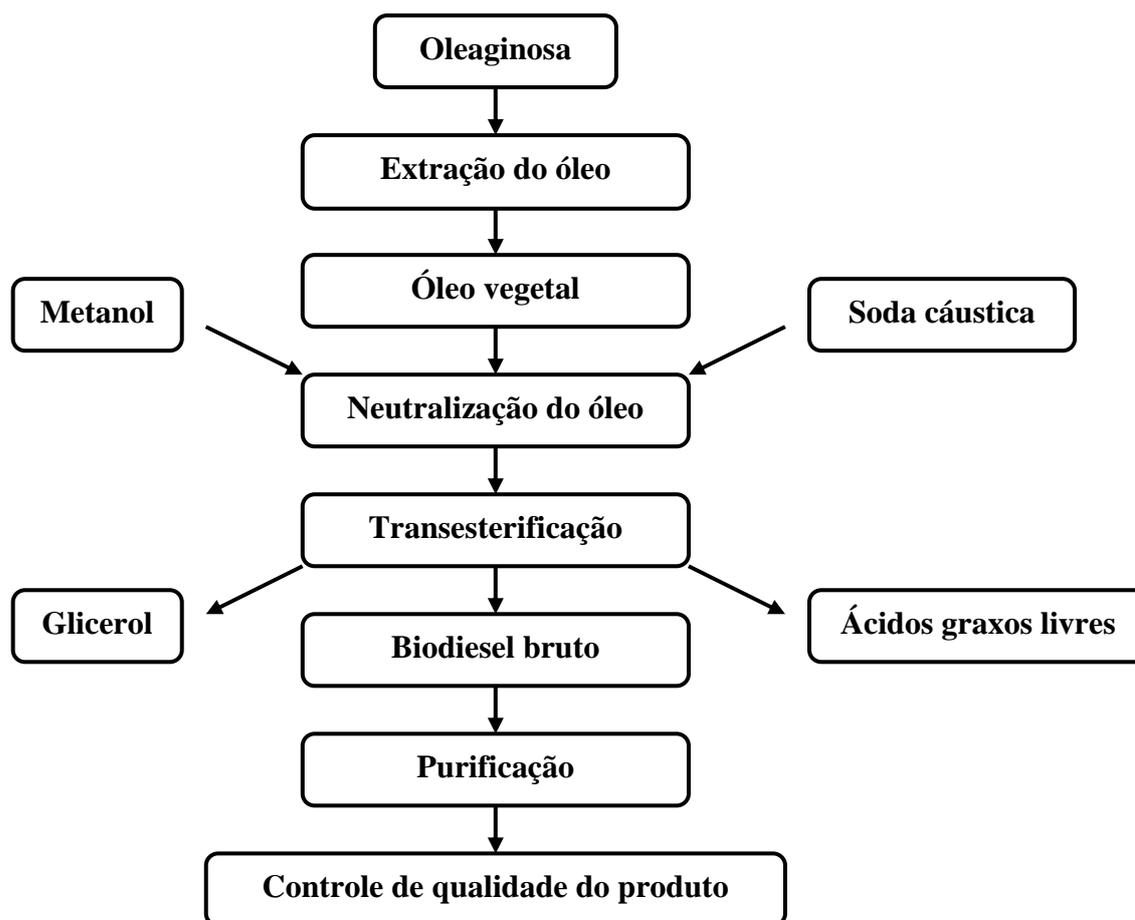


Figura 6 – Fluxograma do processo de produção de biodiesel através da catálise básica.
Fonte: adaptado de Demirbas (2008).

LOPES (2007) realizou experimentos com a gordura das amêndoas de murumuru como matéria prima para a produção de biodiesel através da reação de transesterificação com etanol por catálise homogênea usando catalisador básico para verificar a taxa de conversão da reação em relação a alguns parâmetros de processo, são eles: temperatura (50, 60 e 70°C), relação molar álcool/óleo (4,5/1, 6,8/1 e 9/1) e quantidade de catalisador (0,5; 0,75 e 1,0%). Os resultados mostraram que a razão molar álcool/óleo foi o parâmetro que mais influenciou a conversão da reação, obtendo-se uma conversão de 80% para a razão 9/1 e menos de 20% para a razão 4,5/1. Os outros parâmetros, temperatura e quantidade de catalisador não tiveram muita influência sobre a conversão quando comparados com os resultados da razão molar álcool/óleo.

SILVA (2008) produziu biodiesel de óleo da polpa do tucumã através da transesterificação com etanol por catálise homogênea usando catalisador básico em escala de laboratório, considerando-se os seguintes parâmetros de processo: razão molar álcool/óleo (4/1 e 8/1), temperatura (40, 50 e 60°C) e quantidade de catalisador (0,5 e 1%). Os resultados

mostraram que o parâmetro de maior influência sobre a taxa de conversão foi a razão molar, obtendo-se altas conversões com a razão molar de 8/1. Verificou-se também um aumento da taxa de conversão com o aumento da temperatura e da quantidade de catalisador de 0,5 para 1%. Os níveis mais altos dos três parâmetros resultaram em uma taxa de conversão superior a 60%.

3.3.2.2 Sistema catalisado por ácido

Atualmente, a maior parte do biodiesel produzido usa óleo de soja, metanol e um catalisador alcalino. O elevado valor do óleo de soja como produto alimentício torna a produção de um combustível com custo efetivo muito desafiador. Porém, há grandes quantidades de óleos e gorduras de baixo custo como gordura animal e resíduo de restaurantes que podem ser convergidos em biodiesel. O problema do processamento destes óleos e gorduras de baixo custo é que eles freqüentemente contêm grandes quantidades de AGL que não podem ser convertidos em biodiesel usando catalisador alcalino (DEMIRBAS, 2008).

Quando o nível de AGL está acima de 5%, os sabões formados durante a reação de transesterificação devido à presença de AGL, inibem a separação dos ésteres metílicos e glicerol e contribuem para a formação de emulsão durante a lavagem com água (VAN GERPEN, 2005). Desta forma, para a produção de biodiesel a partir de matérias primas de baixo custo existem alguns métodos alternativos em relação à catálise básica (CANAKCI e SANLI, 2008).

Muitos métodos de pré-tratamento têm sido propostos para reduzir o elevado teor de AGL presente nos óleos, incluindo destilação a vapor, extração líquido-líquido empregando álcool como solvente e, esterificação por catálise ácida. Porém, a destilação a vapor usada na redução do elevado teor de AGL requer a utilização de altas temperaturas e tem baixa eficiência. Devido à baixa solubilidade dos ácidos graxos livres em álcool, o método da extração empregando álcool como solvente requer uma grande quantidade de solvente. Comparado com os dois métodos anteriores, a esterificação por catálise ácida é considerado o melhor método quando se tem por finalidade reduzir o teor de AGL no óleo antes da transesterificação a biodiesel. (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

O processo de catálise ácida é uma reação de esterificação e, geralmente, é apontado como um pré-tratamento na produção de biodiesel. Através da esterificação, os ácidos graxos

livres são convertidos em ésteres (CANAKCI e SANLI, 2008). Por conseguinte, o óleo pré-tratado com baixos níveis de AGL pode ser transesterificado com um catalisador alcalino para converter os triglicerídeos em ésteres metílicos (VAN GERPEN, 2005).

A reação catalisada por ácido normalmente requer temperaturas superiores a 100°C e tempos de reação de 3-48 h têm sido relatados. Reações catalisadas por ácidos exigem a utilização de altas razões molares álcool/óleo, a fim de obter rendimentos satisfatórios e em tempos de reação prática. No entanto, os rendimentos em ésteres não aumentam, proporcionalmente, com a razão molar. Por exemplo, para metanólise do óleo de soja, utilizando ácido sulfúrico, a formação de ésteres foi nitidamente elevada de 77%, usando uma razão metanol/óleo de 3,3/1 para 87,8% com uma razão molar de 6/1. Razões molares superiores mostraram apenas melhora moderada, até atingir um valor máximo na razão 30:1 com 98,4% de ésteres formados. (BALAT e BALAT, 2010).

A relação molar de álcool e a quantidade de catalisador a ser utilizado na reação de esterificação são calculadas de acordo com o conteúdo de AGL presente na matéria prima. O principal obstáculo para a reação de esterificação é a formação de água, pois quando os AGL reagem com um álcool, o resultado é a formação de água e ésteres. A formação de água na reação de esterificação inibe a conversão de ésteres de AGL. O álcool utilizado para a reação tem baixa taxa de dispersão na matéria prima. Portanto, mais álcool deve ser utilizado e a mistura deve ser agitada vigorosamente (CANAKCI e SANLI, 2008).

Os ácidos sulfúrico, clorídrico e sulfônico são os catalisadores ácidos mais empregados, promovendo rendimentos muito elevados em ésteres alquílicos, mas as reações são lentas. A razão molar álcool/óleo é um dos principais fatores que influenciam a reação catalisada por ácido. Um excesso de álcool favorece a formação de ésteres alquílicos. Por outro lado, uma quantidade excessiva de álcool dificulta a recuperação do glicerol, de modo que o ideal de álcool/óleo tem de ser otimizada por simulação, considerando cada processo individual (DEMIRBAS, 2008).

Freedman *et al.* (1984) investigaram a transesterificação do óleo de soja com metanol usando 1% em massa de ácido sulfúrico concentrado (baseado na massa de óleo). Os autores encontraram que a 65°C e uma razão molar de metanol/óleo de 30/1 foram necessárias 69 h para obter uma conversão de óleo maior que 90% em ésteres metílicos. Além disso, os autores relatam que a concentração de AGL no óleo deve ser menor que 0,5% em massa, caso contrário, os AGL vão reagir com o catalisador básico para formar água e sabão. Canakci e Van Gerpen (1999) estudaram os efeitos da razão molar do álcool/óleo (óleo de soja), a temperatura de reação, a quantidade de catalisador e o tempo de reação sobre a conversão de

ésteres através da transesterificação catalisada por ácido. Os autores observaram que o aumento da conversão de ésteres poderia ser obtido em elevadas razões molares de álcool/óleo, aumento da temperatura de reação, aumento das concentrações de ácido sulfúrico e longos tempos de reação (apud ZHANG *et al.*, 2003).

Lepper e Friesenhagen (1986) recomendaram uma etapa de pré-tratamento para reduzir o conteúdo de AGL através de uma reação de esterificação com metanol na presença de um catalisador (ácido sulfúrico). Glicerol foi empregado como um agente líquido de arraste para purificar o óleo refinado. Após o tratamento, a fase óleo, com baixo teor de AGL (menor que 0,5% em massa) foi submetido à transesterificação catalisada por base. Ripmeester (1998) e McBrid (1999) conduziram reações de transesterificação em escala piloto do óleo de cozinha residual com um excesso de metanol na presença do ácido sulfúrico a 70°C. Uma razão molar mínima de metanol/óleo de 50:1 e concentrações de ácido de 1,5-3,5 mol% (baseado na mistura reacional) foram usados. A reação foi realizada na faixa de pressão de 170-180 kPa. Nestas condições, uma conversão de 97% de óleo em biodiesel foi atingida em 240 min (apud ZHANG *et al.*, 2003)

3.3.3 Separação e purificação do biodiesel

Um biodiesel de alta qualidade e economicamente viável pode ser alcançado quando o processo de separação adequado é aplicado (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011). Uma vez que a reação de transesterificação é concluída, existem dois produtos principais: ésteres (biodiesel) e glicerol (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Portanto, após a reação de transesterificação, a separação do biodiesel e do glicerol é a primeira etapa a ser realizada. Este processo de separação do biodiesel é baseado no fato de que o biodiesel e o glicerol produzidos são moderadamente solúveis mutuamente, e que não é sensível a diferença de densidade entre as fases de biodiesel (880 kg/m^3) e de glicerol (1050 kg/m^3 , ou mais). Mais ainda, essa diferença de densidade é suficiente para a aplicação de técnicas simples, como a sedimentação gravitacional ou centrifugação para a separação das duas fases (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011).

Após a separação das duas fases, tanto o biodiesel como o glicerol, estão contaminados com catalisador, álcool e óleo que não reagiram durante a etapa de transesterificação. Sabões que podem ser gerados durante o processo também contaminam as

fases de biodiesel e glicerol. De acordo com alguns autores, a fase de glicerol tende a conter um maior percentual de contaminantes do que o biodiesel, mas uma quantidade significativa de contaminantes também está presente no biodiesel. Portanto, o biodiesel bruto precisa ser purificado antes da utilização (LEUNG; WU; LEUNG, 2010), pois a vida útil dos motores que operam a diesel pode ser reduzida pelos altos níveis de contaminantes. A Tabela 7 mostra o efeito de cada impureza presente no biodiesel sobre os motores (BERRIOS e SKELTON, 2008).

Tabela 7 – Efeitos dos contaminantes presentes no biodiesel sobre os motores.

Contaminantes	Efeitos
AGL	Corrosão Baixa estabilidade a oxidação
Água	Hidrólise (formação de AGL), Corrosão Crescimento bacteriológico
Metanol	Baixos valores de densidade e viscosidade Baixo ponto de fulgor (sem problemas de transporte, estocagem e uso) Corrosão de peças de Al e Zn
Glicerídeos	Alta viscosidade Depósitos nos injetores (resíduos de carbono) Cristalização
Metais (sabões e catalisadores)	Depósitos nos injetores (resíduos de carbono) Bloqueio dos filtros (cinzas sulfatadas) Enfraquecimento do motor
Glicerol	Problemas de sedimentação Aumento nas emissões de aldeídos e acroleína

Fonte: adaptada de Berrios e Skelton (2008).

Existem dois métodos geralmente aceitos para purificar o biodiesel: lavagem úmida (lavagem com água) e lavagem seca. A lavagem com água é o método mais tradicional e é amplamente utilizado para remover os contaminantes químicos em excesso e resíduos da produção do biodiesel, pois há algum tempo tem-se provado que é possível atender as especificações empregando este método. No entanto, a adição de mais água ao processo oferece muitas desvantagens, incluindo o aumento do custo e tempo de produção. Além disso, significativa perda de produto pode ocorrer através da retenção pela água. Na lavagem seca, a água é substituída por uma resina de troca iônica ou pó de silicato de magnésio para neutralizar as impurezas. Ambos os métodos descritos estão sendo utilizados em plantas industriais (BERRIOS e SKELTON, 2008).

Uma vez que o glicerol e o álcool são altamente solúveis em água, a lavagem com água é muito eficaz para a remoção de ambos os contaminantes, podendo remover ainda os catalisadores residuais e os sabões (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Normalmente, o uso de água de lavagem quente pode resultar em elevado grau de pureza (99%). No entanto, a neutralização básica e a etapa de purificação que utiliza uma quantidade maior de água criam águas residuais adicionais, que são os pontos fracos desse processo (GLIŠIĆ e SKALA, 2009). A matéria prima para a água de lavagem é água destilada ou água morna amolecida (ligeiramente ácida). A água morna evita a precipitação de ésteres de ácidos graxos saturados e retarda a formação de emulsões com a aplicação de uma lavagem suave. Águas macias (levemente ácida) eliminam a contaminação de cálcio e magnésio e neutraliza o catalisador básico restante. Depois de lavar várias vezes, a fase de água torna-se clara, o que significa que os contaminantes foram removidos completamente. Em seguida, as fases de biodiesel e água são separadas por um funil de separação ou centrífugas (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

A secagem do biodiesel é uma etapa necessária para alcançar os limites rigorosos de especificação do biodiesel em relação ao valor do teor de água no produto purificado. O metanol não reagido após a reação de transesterificação deve ser removido antes da etapa de lavagem, minimizando a presença de álcool na água residuária de efluentes. No entanto, alguns processos removem o excesso de metanol após a lavagem (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011).

Rahayu e Mindaryani (2007) investigaram a lavagem do biodiesel através da extração com água. O processo mostrou que a lavagem do biodiesel através da extração com água em um tanque agitado composto apenas por uma etapa reduziu o teor de glicerol de 0,9331% para menos 0,09% por adição de água na proporção de 50% do volume de biodiesel. Quando a água foi de 300% do volume de biodiesel a concentração de glicerol foi inferior a 0,05%. Para atingir o padrão de exigência em relação ao conteúdo de glicerol presente no biodiesel, que deve ser inferior a 0,02%, a lavagem com água foi realizada em um processo composto de vários estágios. Também foi observado que a taxa de transferência de massa do glicerol presente no biodiesel para a água é afetada pela temperatura de extração e pela razão volumétrica solvente/biodiesel.

O alto consumo de energia e o custo para separar o catalisador homogêneo da mistura reacional têm atraído para a necessidade do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação, que são recicláveis e são facilmente separados da mistura reacional. Vários autores têm utilizado catalisadores heterogêneos com o objetivo de eliminar as etapas de neutralização e lavagem necessárias para os processos que utilizam catalisadores

homogêneos, mas foram confrontados com problemas graves, tais como maior temperatura da reação de transesterificação, tempo de reação e menor rendimento de ésteres. Uma avaliação da produção de biodiesel mostrou que, a reação homogênea catalisada por base é ainda muito favorável, apesar das dificuldades encontradas na separação e purificação do produto (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011).

A Figura 5 mostra um diagrama esquemático do processo de produção e purificação de do biodiesel. A primeira etapa do processo é a transesterificação do óleo com o álcool, na presença de um catalisador em um reator por aproximadamente 1h a 60°C, pressão de 1 atm e razão molar álcool/óleo de 6:1. Geralmente, plantas pequenas usam reatores em batelada, mas as plantas de porte superior (> 4 milhões de litros/ano) usam o processo de fluxo contínuo envolvendo o reator do tipo CSTR ou PFR. Há momentos em que a reação é realizada em duas etapas. Neste sistema, aproximadamente 80% do álcool juntamente com o catalisador é adicionado ao óleo no primeiro reator. Em seguida, o produto da reação vai para uma etapa de remoção do glicerol antes de entrar no segundo reator. O álcool remanescente (em torno de 20%) e o catalisador são adicionados neste reator. Este sistema permite uma reação completa com o potencial de usar menos álcool do que um sistema de única etapa (VAN GERPEN, 2005).

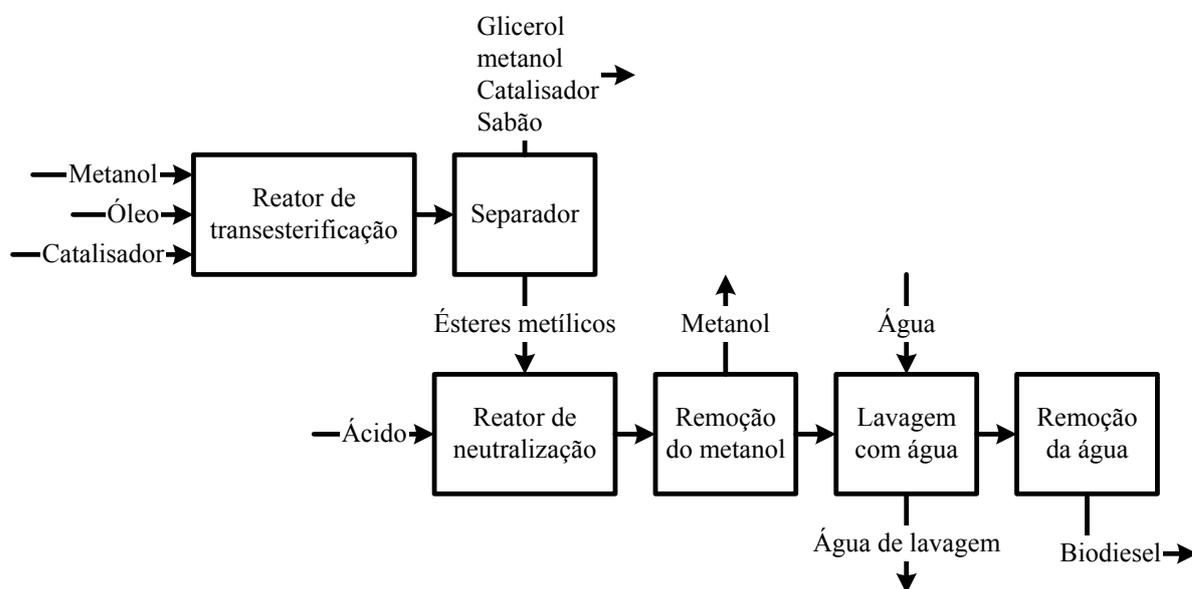


Figura 7 – Diagrama esquemático do processo de produção de biodiesel por catálise básica.
Fonte: adaptado de Van Gerpen (2005).

Após a separação do glicerol, a corrente rica em ésteres metílicos, que contém de 2 a 3% de metanol, uma pequena quantidade de catalisador básico e pequenas quantidades de di e monoglicerídeos é neutralizado com ácido antes da remoção do metanol. O metanol na corrente de ésteres metílicos é então retirado em um tanque flash que opera a vácuo ou um

evaporador de filme descendente antes da lavagem com água. A lavagem com água da corrente de ésteres metílicos remove sais e AGL. Qualquer água remanescente no biodiesel é removida durante a etapa de secagem final em um flash a vácuo. A água é também removida da corrente metanol, e o metanol remanescente pode ser reciclado para o processo (HUBER *et al.*, 2006).

O metanol que é removido dos ésteres metílicos tenderá a absorver qualquer água que tenha entrado no processo. Esta água deve ser removida em uma coluna de destilação antes de o metanol ser retornado ao processo. Esta etapa é mais difícil se um álcool como etanol ou isopropanol for usado, pois formam azeótropo com a água, sendo uma peneira molecular o equipamento usado para remover a água (VAN GERPEN, 2005).

Lhamas (2009) investigou o processo de purificação do biodiesel do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) refinado obtido por reação de transesterificação com etanol via catálise homogênea básica. O método utilizado para purificar o biodiesel consistiu na lavagem com água quente destilada e os parâmetros avaliados foram: temperatura da água (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). As propriedades, inicialmente analisadas foram teor de água, índice de acidez, viscosidade, densidade, rendimento e glicerol total. Os resultados mostraram que os parâmetros avaliados são importantes na obtenção de um biodiesel com qualidade dentro dos limites da ANP. Além disso, a temperatura da água de lavagem mostrou-se como o parâmetro que mais contribui no alcance dos parâmetros adequados.

Mota (2009) investigou os processos de separação e purificação da mistura reacional (ésteres/subprodutos) proveniente da reação de transesterificação do óleo de palma. O autor considerou as seguintes condições de processo: temperatura (40, 60 e 80°C), razão molar álcool/óleo (4,5/1, 6/1 e 7,5/1) e quantidade de catalisador (1%, 1,5% e 2%). O ótimo obtido experimentalmente foi uma concentração em ésteres etílicos de 99,7 % sob as seguintes condições reacionais: razão molar de 7,5/1, temperatura de 60°C e 2% de catalisador KOH.

3.3.4 Tratamento e recuperação das correntes secundárias

De acordo com Van Gerpen *et al.* (2004) há três correntes que devem ser tratadas como parte do processo global de produção do biodiesel. Essas correntes são:

1. O excesso de álcool que deve ser reciclado no processo;
2. O co-produto glicerol;
3. A corrente de água residual proveniente do processo.

3.3.4.1 Recuperação do álcool em excesso

É necessário reciclar álcool porque um excesso de metanol é utilizado para deslocar o equilíbrio da reação de transesterificação, tornando-se necessário a recuperação do álcool não utilizado. Quando o metanol é o álcool utilizado no processo, a sua recuperação contribui para a redução das emissões de metanol para a atmosfera, pois o metanol é altamente inflamável e tóxico. Além disso, o ponto de ebulição (64,7°C) do metanol é relativamente baixo, o que significa que é bastante volátil e pode ser removido do óleo, éster, e correntes aquosas por flash, seguido de recondensação (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

O metanol é completamente miscível com água e glicerol, mas apresenta uma baixa solubilidade em óleos e gorduras. É mais solúvel em ésteres, apesar de não ser totalmente miscível. A baixa solubilidade em óleos e gorduras é a razão para a solubilidade de fases limitada da reação de transesterificação em geral (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

3.3.4.2 Refino do glicerol

Embora o biodiesel seja o produto desejado a partir da reação de transesterificação, o refino do glicerol é também importante devido as suas inúmeras aplicações em diferentes produtos industriais, como hidratantes, sabões, cosméticos, medicamentos e outros produtos (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). De acordo com Whittington (2006) o glicerol pode até ser fermentado para produzir etanol. Isso significa que mais biocombustível pode ser produzido.

No refino químico o catalisador tende a se concentrar na fase de glicerol, devendo ser neutralizado. A etapa de neutralização leva à precipitação de sais. No refino físico, compostos graxos, insolúveis ou na forma de precipitado são removidos por filtração e/ou centrifugação. Esta remoção pode necessitar de ajuste de pH. Então, a água é removida por evaporação.

Todo o processamento físico é geralmente realizado em 65-93°C, onde o glicerol é menos viscoso, mas ainda estável. A purificação final do glicerol é completada por um processo de destilação a vácuo com injeção de vapor, seguido de branqueamento com carbono ativado. As vantagens desta abordagem é que esta é uma tecnologia bem estabelecida. A principal desvantagem é que o processo requer capital e energia intensivos. Destilação a vácuo de glicerol é mais adequada para operações que produzem quantidades superiores a 25 toneladas/dia (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

3.3.4.3 Água de processo

A água pode estar presente no processo como água dissolvida ou como gotículas de água dispersas. Embora o biodiesel seja insolúvel em água, ele retém mais água do que o diesel de petróleo, podendo conter até 1500 ppm de água dissolvida, enquanto o diesel de petróleo geralmente contém apenas 50 ppm. As normas para o diesel de petróleo (ASTM D975) e o biodiesel (ASTM D6751) limitam a quantidade de água a 500 ppm (KNOTHE *et al.*, 2005).

Por outro lado, a água suspensa é um problema para o equipamento de injeção de combustível, pois contribui para a corrosão do sistema de injeção de combustível. Finalmente, a água constitui um custo operacional para a planta tanto por causa do consumo quanto pelos custos de tratamento de água para a planta (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

3.4 ESTUDOS DE SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Embora a literatura apresente vasta aplicação dos simuladores aos processos químicos clássicos, o emprego de simuladores em processos relacionados à produção de biodiesel ainda é muito restrito, uma vez que poucos dados estão publicados na literatura. Além disso, inúmeras dificuldades são relatadas no tocante à caracterização da matéria prima empregada e também em relação a alguns equipamentos (TERIBELE, 2009). Os poucos trabalhos desenvolvidos na área de processo de produção de biodiesel com o auxílio de simuladores comerciais são brevemente descritos nos parágrafos seguintes desta seção.

De acordo com Sotoft *et al.* (2010) vários processos de escala industrial teórica tem sido simulado, mas normalmente faltam a estas simulações a incorporação de dados realísticos e o desempenho industrial atual para os balanços de massa e energia. Desta forma, alguns resultados da simulação como, por exemplo, consumo de água e fração residual, condizem muito pouco com a realidade. Como exemplo, Zhang *et al.* (2003a) realizaram uma simulação para quatro processos diferentes. A simulação incluiu unidades de extração líquido-líquido (lavagem com água) de uma corrente de biodiesel com fluxo de 1177,20 kg/h aplicando uma quantidade de água de 11 kg/h, o qual se sabe que essa razão água/biodiesel não condiz com a realidade de uma unidade de operação de produção de biodiesel. Os resultados da simulação levaram a uma subestimação do consumo de água total. Uma razão mássica de água/óleo (1/1) mais realista é usada por Santana *et al.* (2009) para um processo catalisado por NaOH empregando óleo de mamona como matéria prima e etanol.

Zhang *et al.* (2003a) projetaram e simularam no software de simulação de processos HYSYS.Plant quatro processos contínuos diferentes para produzir biodiesel a partir de óleos vegetais brutos e de óleo de cozinha residual. Os processos I e II foram realizados através da catálise básica, porém, as matérias primas eram diferentes. O processo I empregou óleo vegetal bruto e o processo II empregou óleo de cozinha residual. Os outros dois processos (III e IV) remanescentes foram realizados através da catálise ácida e ambos partiram do óleo de cozinha residual como matéria prima. Os autores realizaram uma análise técnica dos quatro processos e observaram que o processo via catálise básica usando óleo vegetal bruto necessitou de poucas e menores unidades de equipamentos de processo. Porém, o custo da matéria prima foi superior àquelas utilizadas nos outros processos. O processo via catálise ácida usando óleo de cozinha residual mostrou ser tecnicamente viável, tornando-se uma alternativa competitiva em relação à produção comercial de biodiesel através da catálise básica.

O óleo vegetal empregado como matéria prima por Zhang *et al.* (2003a) foi o óleo de canola. Como o ácido oléico é o principal ácido graxo presente no óleo de canola, a trioleína foi o triglicerídeo selecionado para representar o óleo de canola no simulador HYSYS. Conseqüentemente, o éster metil oleato ($C_{19}H_{36}O_2$) representou o biodiesel produzido. Um sumário das condições de operação das principais unidades de cada processo simulado por Zhang *et al.* (2003a) é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Sumário das condições operacionais das principais unidades simuladas por Zhang *et al.* (2003a).

Descrição da unidade	Condições de operação	Processos			
		I	II	III	IV
<i>Unidade de pré-tratamento</i>					
Reator (Esterificação)	Temperatura (°C)	-	70	-	-
	Pressão (kPa)	-	400	-	-
	Razão metanol/óleo	-	6/1	-	-
	Conversão (%)	-	100	-	-
Extrator líquido-líquido (Lavagem com glicerol)	Temperatura (°C)	-	42/45	-	-
	Pressão (kPa)	-	190/200	-	-
	Nº de estágios	-	3	-	-
Coluna de destilação (Recuperação do metanol)	Temperatura (°C)	-	28/69	-	-
	Pressão (kPa)	-	20/30	-	-
	Razão de refluxo	-	5	-	-
	Nº de estágios	-	5	-	-
	Pureza do destilado (%)	-	94	-	-
<i>Transesterificação</i>					
Reator (Transesterificação)	Temperatura (°C)	60	-	80	80
	Pressão (kPa)	400	-	400	400
	Razão metanol/óleo	6/1	-	50/1	-
	Conversão (%)	95	-	97	-
<i>Unidades de separação</i>					
Coluna de destilação (Recuperação do metanol)	Temperatura (°C)	28/122	-	81/116	81/116
	Pressão (kPa)	20/30	-	190/200	190/200
	Razão de refluxo	2	-	2	-
	Nº de estágios	5	-	5	-
	Pureza do destilado (%)	94	-	94	-
Extrator líquido-líquido (Lavagem com água)	Temperatura (°C)	50/60	-	50/60	-
	Pressão (kPa)	100/120	-	110/120	-
	Nº de estágios	4	-	-	-
Coluna de destilação (Purificação do biodiesel)	Temperatura (°C)	194/415	-	264/463	150/415
	Pressão (kPa)	10/20	-	40/50	10/20
	Razão de refluxo	2	-	-	3
	Nº de estágios	4	-	-	5
	Pureza do destilado (%)	99,65	-	-	99,5
Coluna de destilação (Purificação do glicerol)	Temperatura (°C)	56/112	-	53/107	46/114
	Pressão (kPa)	40/50	-	40/50	40/50
	Razão de refluxo	2	-	-	2
	Nº de estágios	4	-	-	5
	Pureza do glicerol (%)	92	-	-	85 ou 92

Fonte: adaptado de Zhang *et al.* (2003a).

Zhang *et al.* (2003b) realizaram uma comparação econômica dos quatro processos contínuos descritos acima. Além disso, uma análise de sensibilidade foi aplicada a fim de

avaliar fatores individuais na análise final e, os autores concluíram que a capacidade da planta, custo de matéria prima e preço final do biodiesel foram os principais fatores. Baseado na taxa de retorno, os autores determinaram que o tratamento com o catalisador básico funcionou melhor para a óleo de canola bruto como matéria prima, mas o processo catalisado por ácido, mesmo com tempo de processo muito mais lento, funcionou melhor para o óleo de cozinha residual. O processo de transesterificação básica de óleo residual de cozinha não foi tão rentável, principalmente, porque uma etapa de pré-tratamento (esterificação) foi necessária para reduzir o teor de ácidos graxos livres.

Zapata *et al.* (2007) abordaram dois processos contínuos de transesterificação alcalina de óleo bruto de palma para a produção de biodiesel, empregando o simulador de processos HYSYS™. O primeiro processo consistiu de um pré-tratamento de neutralização dos AGL e o segundo, emprega uma esterificação em condições ácidas. Para a realização da simulação, o óleo de palma bruto foi representado por três triglicerídeos (tripalmitina, trioleína e trilinoleína) de maior porcentagem no óleo, e a acidez do óleo foi representada pelo ácido palmítico, tendo como composição 47,14% (tripalmitina), 37,52% (trioleína), 11,54% (trilinoleína) e 3,8% (ácido palmítico). Conseqüentemente, os ésteres metílicos (metil palmitato, metil oleato e metil linoleato) correspondente a cada triglicerídeo representaram o biodiesel presente na mistura reacional. Os autores realizaram uma avaliação tecnológica para estabelecer uma análise comparativa entre os dois processos. A partir deste trabalho, concluiu-se que o gasto de matérias primas é maior para o processo com pré-neutralização dos ácidos graxos. Além disso, observou-se que o segundo processo, com esterificação prévia, gera maior quantidade de biodiesel para uma mesma quantidade de óleo bruto na entrada.

West *et al.* (2008) analisaram quatro processos contínuos de biodiesel no HYSYS. O processo I foi baseado em uma reação catalisada por base para converter um óleo vegetal residual contendo 5% (em massa) de AGL e que, por isso, passou por um pré-tratamento que empregou uma reação catalisada por ácido. O processo II foi baseado em uma catálise homogênea ácida usando um óleo de cozinha residual contendo 5% (em massa) de AGL. O processo III empregou uma catálise heterogênea ácida em um reator multifases e que foi alimentado por óleo vegetal residual, enquanto o processo IV usou um método supercrítico para converter óleo vegetal residual em biodiesel. Todos os processos seguiram o mesmo esquema geral. Neste trabalho, utilizou-se o óleo de canola como matéria prima, sendo que o triglicerídeo que o representou foi a trioleína e a acidez do óleo foi representada pelo ácido oléico. Conseqüentemente, o biodiesel produzido pela reação de transesterificação foi representado pelo metil oleato. Em uma primeira etapa, o óleo vegetal foi transesterificado e

depois é enviado para a etapa de purificação das correntes geradas no processo. A purificação das correntes consistiu das seguintes etapas: a recuperação de metanol por destilação, separação do glicerol; neutralização e remoção do catalisador (quando aplicável) e purificação dos ésteres metílicos por destilação. As condições operacionais das principais unidades de operação em cada processo são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Sumário de condições de operação das unidades de cada processo.

Descrição da unidade	Condições de operação	Processos			
		I	II	III	IV
<i>Unidade de pré-tratamento</i>					
Reator (Esterificação)	Temperatura (°C)	70	-	-	-
	Pressão (kPa)	400	-	-	-
	Razão metanol/óleo	6/1	-	-	-
	Conversão (%)	100	-	-	-
Coluna de destilação (Recuperação do metanol)	Pressão (kPa)	20	-	-	-
	Razão de refluxo	5	-	-	-
	Nº de estágios	5	-	-	-
	Pureza do destilado	99,5	-	-	-
<i>Transesterificação</i>					
Reator (Transesterificação)	Temperatura (°C)	60	80	60	350
	Pressão (kPa)	400	400	101,3	20×10 ³
	Razão metanol/óleo	6/1	50/1	4,5/1	42/1
	Conversão (%)	95	97	94	98
<i>Unidades de separação</i>					
Coluna de destilação (Recuperação do metanol)	Pressão C/R* (kPa)	20/30	101/111	40/50	101/105
	Razão de refluxo	2	2	3,99	3,42
	Nº de estágios	6	6	14	12
	Pureza do destilado	100	100	99,9	99,9
Coluna de destilação (Purificação do biodiesel)	Pressão C/R* (kPa)	10/15	10/15	101/111	101/111
	Razão de refluxo	2	2	2	2
	Nº de estágios	5	10	8	8
	Pureza final	99,97	99,65	99,9	99,65

Fonte: adaptado de West *et al.* (2008).

C/R*: Condensador/Reboiler.

Marchetti; Miguel; Errazu (2008) empregaram um simulador de processo para realizar o projeto conceitual e a simulação de três processos diferentes: (1) catálise homogênea básica com pré-esterificação ácida; (2) catálise homogênea ácida e (3) catálise heterogênea. Todos os processos foram propostos como processos contínuos com o objetivo de encontrar um projeto em escala industrial do processamento do óleo. A matéria prima utilizada na produção de biodiesel foi um óleo residual com 5% de AGL. Usando esses modelos foi possível analisar

cenários diferentes e avaliar a produtividade, o consumo de matérias primas, competitividade econômica, e os impactos ambientais de cada processo.

Santana *et al.* (2009) desenvolveram um trabalho em que uma usina de biodiesel que opera de forma contínua foi projetada e simulada no simulador HYSYS utilizando como matéria prima o óleo de mamona. O processo desenvolvido foi capaz de produzir biodiesel de alta pureza empregando um catalisador básico. Os fluxos de massa e energia, bem como o dimensionamento das unidades de operação foram utilizados para realizar uma avaliação econômica do processo. O investimento total, custo total de produção e o custo anual equivalente também foram calculados, considerando as flutuações dos preços das matérias primas e a etapa de purificação do glicerol. Neste trabalho, os autores representaram o óleo de mamona pelo triglicerídeo triricinoleína, pois este óleo é constituído principalmente pelo ácido ricinoleico, sendo o biodiesel representado pelo etil ricinoleato. Os resultados obtidos apontam para a positividade de produzir biodiesel a partir de óleo de mamona, podendo ser misturado com o diesel de petróleo ou com o biodiesel de outras fontes. Porém, o óleo de mamona custa mais do que os outros óleos vegetais usado para produzir biodiesel e, a separação do biodiesel/glicerol torna-se mais difícil devido à presença do grupo OH no ácido ricinoleico.

Lay *et al.* (2009) simularam um processo conceitual (com integração de massa e energia) de produção de biodiesel de óleo de soja.

Apostolakou *et al.* (2009) realizaram uma análise técnico-econômica de um processo que produz biodiesel a partir de óleos vegetais com o objetivo de investigar a dependência dos indicadores de rentabilidade críticas sobre a capacidade de produção. Neste trabalho, a trioleína foi o triglicerídeo que representou o óleo de colza empregado como matéria prima. As condições da reação de transesterificação foram: 60°C, pressão atmosférica, metanol como álcool, razão molar metanol/óleo de 6/1 e NaOH como catalisador. Foram utilizados dois reatores para a reação de transesterificação, onde a conversão assumida em cada reator foi de 90%, resultando em uma conversão total de 99%. As principais conclusões são que as plantas com capacidade menor que 15000 t/ano devem ser evitadas, pois as plantas de operação não podem ser úteis, enquanto apenas plantas com capacidade maior que 50000 t/ano a 80000 t/ano podem ser possíveis do ponto de vista econômico. Além disso, os resultados deste estudo justificam a tendência atual em construir plantas de biodiesel com capacidades significativamente maior que as plantas de média capacidade instaladas atualmente. Plantas pequenas e que já foram instaladas com capacidades na faixa de 10000-50000 t/ano serão extremamente difíceis para permanecerem competitivas.

Teribele (2009) simulou (ASPEN HYSYS) uma planta de produção de biodiesel via rota etílica a partir do óleo de dendê, a qual está montada em escala piloto no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará – UFPA. O autor estabeleceu uma metodologia para a representação do óleo vegetal no simulador com enfoque na composição em triglicerídeos. As propriedades termofísicas das substâncias envolvidas nas simulações e que não estavam na base de dados do simulador foram determinadas por métodos preditivos. As simulações foram desenvolvidas de acordo com os critérios de projeto da planta de processo tendo como referência os padrões mundialmente usados. Foram analisadas as condições de operação simuladas em cada etapa do processo e as composições das correntes do processo visando atingir as especificações desejadas. De acordo com os resultados obtidos, a simulação pode ser usada para acompanhamento da planta de produção de biodiesel e também em trabalhos de pesquisa futuros.

Kiwaroun; Tubtimdee; Piumsomboon (2009) investigaram um novo método de produção, o processo de metanol supercrítico, e seu desempenho ambiental foi comparado com o processo convencional catalisado por base utilizando a avaliação do ciclo de vida como ferramenta para a avaliação comparativa do processo de produção de biodiesel via catálise básica e via metanol supercrítico. As simulações foram realizadas para dois tipos de matéria prima: óleo palma refinado (OPR) e óleo de palma bruto (OPB). O OPR não apresentou AGL em sua composição, enquanto o OPB apresentou um teor de AGL de 3-6% (m/m). O produto do processo, uma mistura de vários ésteres metílicos de ácidos graxos (Biodiesel), foi determinado pela composição dos ácidos graxos presente nos triglicerídeos. Desta forma, o éster metil oleato foi usado para representar o biodiesel produzido. Os resultados obtidos mostram que tanto para o óleo de palma refinado como para o óleo de palma bruto, o processo supercrítico gerou um maior impacto ambiental, devido sua necessidade por grandes quantidades de metanol durante a reação.

Glišić; Lukic; Skala (2009) realizaram a análise de vários cenários (ASPEN PLUS) para a produção industrial de biodiesel sob elevada pressão e temperatura com o objetivo de reduzir o consumo de energia e otimizar a eficiência energética, onde foram assumidos diferentes graus de conversão do óleo de girassol (triglicerídeos). Na simulação, os triglicerídeos e o biodiesel foram representados pela trioléina e metil oleato, respectivamente. Os resultados obtidos indicaram que o consumo de energia (MJ/kg biodiesel) depende principalmente do grau de conversão de triglicerídeos, sendo quase 25% menor se o grau de conversão aumenta para 97% (em massa) de conversão. Significativa redução adicional do consumo de energia pode ser obtida em condições subcríticas, mas apenas após a diminuição

substancial da razão molar metanol/óleo (de 42 para 15), a qual requer a utilização de catalisadores adequados. Este estudo mostra que se o processo heterogêneo de síntese do biodiesel é realizado em condições subcríticas, logo, nova diminuição do consumo de energia é possível.

Takakura (2010) projetou e simulou (ASPEN HYSYS 2006) uma planta para a produção contínua de biodiesel de óleo de dendê, via rota etílica, com ênfase em alternativas de melhorias nas etapas de refino do óleo bruto e da separação e purificação do biodiesel. O óleo de dendê bruto (10% de acidez) foi representado pelos triglicerídeos: PPP, POP, PLiP, POS, POO, POLi, OOO, conforme descrito na literatura. O fluxograma do processo consistiu nas seguintes etapas: (1) desacidificação física do óleo bruto, a qual foi utilizada 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; (2) reação de transesterificação, a qual foi utilizado um reator de conversão a 101,3 kPa, 75°C, razão molar álcool/óleo de 6:1 e NaOH como catalisador. A conversão assumida no reator de transesterificação foi 98%. Os produtos da transesterificação são os ésteres etil palmitato, etil estearato, etil oleato e etil linoleato, que representaram o biodiesel nas simulações; (3) recuperação de etanol, a qual foi utilizada colunas de destilação fracionada de 10 pratos a vácuo tanto para a recuperação do álcool usado no processo de desacidificação do óleo bruto quanto para a retirada do excesso de álcool presente no meio reacional e (4) purificação do biodiesel (separação do glicerol), a qual se fez uso de uma coluna de extração líquido-líquido em contracorrente, empregando a água como solvente e que operou a 101,3 kPa e 70°C. A proposta de otimização das etapas de separação e purificação do biodiesel foi validada pelos valores atingidos na corrente de produto (biodiesel final) ao corresponder a algumas especificações da ANP.

Sotoft *et al.* (2010) realizaram a simulação (ASPEN PLUS 2006.5) e a análise econômica de um processo de biodiesel por via enzimática. Vários cenários foram investigados com diferentes escalas de produção (8 e 200 milhões kg biodiesel/ano), assim como o preço das enzimas. Para realizar este estudo, quatro cenários foram selecionados como relevante para a simulação e investigação. Eles combinaram variação no tamanho da produção e produção livre de solvente/cosolvente. O substrato é baseado no ácido oléico como a estrutura global do ácido graxo, onde o óleo de colza é representado pela trioleína e o biodiesel pelo éster metil oleato. Considerou-se que o óleo de colza não contém água ou AGL. De acordo com os resultados deste trabalho, o processo de produção empregando cosolvente tende a ser mais caro e não é uma opção viável, enquanto o processo livre de solvente é viável

para as produções superiores a 200 milhões kg biodiesel/ano, com o preço atual da enzima. Com o preço sugerido das enzimas no futuro, os processos de produção livre de solventes em pequena e grande escala mostraram-se viáveis. O preço do produto foi estimado em 0,73-1,49 €/kg de biodiesel com o preço atual da enzima e 0,05-0,75 €/kg com o preço das enzimas no futuro para o processo livre de solvente.

Aikins *et al.* (2010) realizaram o projeto e a análise técnico-econômica de um sistema integrado para a produção de biodiesel a partir do óleo de alga produzido via o seqüestro de CO₂ dos gases de combustão de uma usina. Logo, realizou-se a simulação do processo usando o ASPEN Plus para modelar uma reação de transesterificação em dois estágios catalisado por base aplicado na conversão do óleo de microalga (*Chlorella*) em biodiesel. O óleo de microalga foi caracterizado em termos da composição dos ácidos graxos individuais e triglicéridos. O teor de AGL foi assumido ser 0,05% (em massa), não necessitando de um pré-tratamento. Por simplificação, cada triglicérido foi representado como contendo três ácidos graxos livres idênticos, embora, na realidade, existem inúmeras combinações possíveis para os ácidos graxos que compõem cada triglicérido. Neste trabalho, o processo de produção de biodiesel consistiu das seguintes seções: composição da matéria prima, transesterificação em dois estágios, separação do glicerol e do biodiesel, recuperação do metanol, remoção do catalisador, lavagem com água (purificação do biodiesel) e purificação do glicerol. As condições da reação de transesterificação foram: 60°C, metanol como álcool, razão molar metanol/óleo de 6/1 e NaOH como catalisador. Foram analisados dois cenários diferentes, onde no primeiro cenário a conversão assumida em cada reator foi de 97,7% e no segundo a conversão assumida em cada reator foi de 70%. Para estimar os custos dos processos envolvidos neste trabalho, os autores empregaram o software ICARUS. Os resultados sugerem que, para o óleo de alga empregado no processo de produção de biodiesel analisado.

Todos os trabalhos descritos acima, com exceção para (ZHANG, 2003^a) (TERIBELE, 2009) e (TAKAKURA, 2010) incluíram a avaliação econômica dos processos e em todos eles a topologia do processo aparece como uma importante variável que determina as conclusões obtidas (Garcia *et al.*, 2010). Contudo, esses aspectos não foram o principal propósito do trabalho realizado por Garcia *et al.* (2010). Portanto, as simplificações propostas pelos autores foram realizadas a fim de prever as propriedades finais do biodiesel.

Garcia *et al.* (2010) simularam (Aspen HYSYS V 7.0) um processo contínuo de produção de biodiesel. O fluxograma do processo seguiu um esquema de transesterificação básica tradicional constituída pelas etapas de esterificação, transesterificação e purificação.

Um modelo cinético levou em consideração a concentração das diferentes espécies empregadas para simular o comportamento dos reatores CSTR e a distribuição do produto dentro do processo. O estudo analisa 13 dos 25 parâmetros incluídos nas especificações EN 14214/2003.

3.4.1 Modelagem termodinâmica do processo de produção do biodiesel

Embora a catálise básica homogênea seja um método de produção de biodiesel bem conhecido, a falta de dados de equilíbrio de fase gera muitas dificuldades na obtenção de condições ótimas. Tais dados de equilíbrio de fase são importantes, pois a produção de biodiesel envolve os seguintes processos de separação e purificação que são projetados sobre as bases da separação de fases: separação do biodiesel bruto a partir do sistema reacional, recuperação do metanol a partir do biodiesel bruto e de seus subprodutos, glicerol, e purificação do biodiesel. Porém, os dados de equilíbrio de fases disponíveis e requeridos para o projeto desses processos é limitado (KURAMOCHI *et al.*, 2009).

Em uma planta de produção de biodiesel, o equilíbrio líquido-vapor ocorre na purificação do glicerol, recuperação do álcool e em unidades de secagem do biodiesel. Sistemas binários contendo glicerol, ésteres de ácidos graxos e alcoóis estão presentes nas unidades de destilação, evaporação e separação flash de um processo de biodiesel clássico. A descrição correta do equilíbrio de fase que ocorrem nestas unidades é crucial para o projeto e otimização eficiente dos processos de purificação e recuperação (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

O equilíbrio líquido-líquido pode ser encontrado em varias unidades de processo durante os processos de produção e purificação do biodiesel, envolvendo óleos, ácidos graxos e ésteres, água, alcoóis e glicerol. O equilíbrio líquido-líquido pode ser encontrado no reator multifase, onde o glicerol formado é separado da fase constituída de ésteres de ácidos graxos e duas fases líquidas coexistem, uma rica em glicerol e outra rica em biodiesel. Outro ponto onde o equilíbrio líquido-líquido pode ser encontrado é na unidade de lavagem do biodiesel, onde a corrente rica em ésteres de ácidos graxos que sai do reator é lavada em um extrator líquido-líquido em contra corrente, empregando a água como solvente. A corrente refinado é composta de água saturada em biodiesel, enquanto o extrato é uma solução aquosa contendo os compostos polares. Portanto, torna-se necessário descrever o equilíbrio de fase dos sistemas de ácidos graxos/ésteres de ácidos graxos + água e ésteres de ácidos graxos + álcool

+ glicerol/água com o objetivo de projetar e operar as unidades de operação eficientemente (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Quando os dados de equilíbrio de fase para o processo de separação de interesse não está disponível, o método UNIFAC (UNIQUAC *Functional Group Activity Coefficients*) deve ser usado para prever o equilíbrio de fase (KURAMOCHI *et al.*, 2009), o qual aplica um método de contribuição de grupos para prever o coeficiente de atividade (γ) de misturas líquidas (FREDENSLUND; GMEHLING; RASMUNSEN, 1977). O método considera que a mistura não consiste de moléculas, mas de grupos funcionais. Diante da sua capacidade preditiva, já avaliada na literatura, o método UNIFAC é uma ferramenta obrigatória nos pacotes computacionais que realizam balanços simultâneos de massa e energia de processos químicos, conhecidos como simuladores de processos (AZEVEDO Jr. e ARAÚJO, 2004).

O método UNIFAC em sua forma original é consequência do trabalho conjunto entre duas instituições, a Universidade da Dinamarca (Lyngby-Dinamarca) e a Universidade de Oldenburg (Dortmund-Alemanha). A organização de dados experimentais de equilíbrio de fases do Dortmund Data Bank da Universidade de Oldenburg e sua constante atualização foram fundamentais para as diversas revisões e ampliações da matriz de parâmetros de interação de grupos do método UNIFAC original (AZEVEDO Jr., 2007).

Inicialmente, o método UNIFAC utilizava somente dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para a determinação dos parâmetros de interação de grupos, resultando em estimativas não muito precisas do coeficiente de atividade a diluição infinita (γ_i^∞) e do excesso de entalpia (H^E). Em 1993, baseados nas constantes atualizações do Dortmund Data Bank, Gmehling *et al.* (1993) ampliaram a aplicação do método UNIFAC modificada de Dortmund através da avaliação dos parâmetros de interação de grupos envolvendo além dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, de coeficiente de atividade a diluição infinita (γ_i^∞) e de excesso de capacidade calorífica (AZEVEDO Jr., 2007).

Kuramochi *et al.* (2009) selecionaram vários modelos e usaram para prever o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio líquido-líquido, os quais são necessários para projetar o processo de separação e purificação do biodiesel bruto. A aplicabilidade dos modelos UNIFAC para os processos de separação e purificação de biodiesel foram avaliados pela comparação dos dados de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido com os dados de equilíbrio experimentais. Uma comparação entre os dados experimentais e os resultados preditos revelou que os resultados pelos modelos UNIFAC original e UNIFAC-Dortmund estavam em melhor concordância com os dados experimentais, enquanto os outros modelos

não podem representar quantitativamente a pressão total devido a sua superestimação do coeficiente de atividade do metanol. Conseqüentemente, o modelo original e a UNIFAC-Dortmund foram mais favoráveis na predição do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas metanol-biodiesel e metanol/glicerol. Para os processos de recuperação do metanol a partir do biodiesel bruto e seu subproduto glicerol, tanto o modelo UNIFAC original como o modelo UNIFAC-Dortmund podem ser usados.

O simulador ASPEN HYSYS 2006 possui diversas opções de pacotes termodinâmicos para descrever o equilíbrio de fases da maioria dos processos aplicados na indústria química (TAKAKURA, 2010). No entanto, a presença de compostos polares tais como o metanol e glicerol no processo a ser simulado, restringe a variedade de pacotes termodinâmicos que podem ser utilizados a apenas dois pacotes, são eles: nom-random two liquid (NRTL) ou Quasi Universal Chemical (UNIQUAC), os quais demandam um grande cuidado na estimativa dos coeficientes binários quando ausentes. O método UNIFAC é normalmente usado para estimá-los (GARCIA *et al.*, 2010).

O modelo NRTL é uma extensão da equação de Wilson, que é capaz de representar os equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor (RODRÍGUEZ e GRANDA, 2005), e é um dos modelos que representam de forma mais adequada os sistemas que operam a baixas ou moderadas pressões (ASPEN ONE, 2006b). Confirmando os comentários descritos acima, os métodos de contribuição de grupo têm sido desenvolvidos para a predição de coeficientes de atividade da fase líquida, permitindo a predição de dados de equilíbrio de fases para as dezenas de milhares de misturas possíveis a partir das contribuições dos grupos relativamente poucos funcionais que compõem os compostos (SINNOTT, 2005). Portanto, caracterizando-se como o mais conhecido e eficiente método de contribuição de grupos aplicado para o cálculo do equilíbrio de fases e, (AZEVEDO Jr. e ARAÚJO, 2004) por ser provavelmente o mais útil para o projeto de processos, o método UNIFAC vem sendo incluído como uma sub-rotina na maioria dos programas de simulação e projeto (SINNOTT, 2005), inclusive no simulador ASPEN HYSYS 2006.

4 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

Neste capítulo, faz-se a caracterização do óleo de microalgas através de uma composição representativa de duas espécies de microalgas, bem como é realizado o projeto e a simulação do processo de produção de biodiesel de óleo de microalgas via catalise básica. O projeto e a simulação do processo de produção de biodiesel consideram ainda três propostas diferentes de pré-tratamento do óleo de microalgas, uma vez que a matéria prima deve estar em condições adequadas para a realização da catálise básica.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MICROALGA

A maior parte dos ácidos graxos naturais encontra-se esterificada com o glicerol, formando os chamados triglicerídeos (SCRIMGEOUR, 2005). Portanto, para representar o óleo de microalga e outras matérias primas o mais próximo da realidade no simulador, é necessário obter a composição em triglicerídeos do óleo ou da matéria prima em questão. Porém, a maioria das pesquisas que envolvem o estudo da composição do óleo de microalgas, cita sua composição e/ou perfil na forma esterificada, ou seja, na forma de seus ácidos graxos predominantes.

Diferente de muitos trabalhos envolvendo a composição do óleo de microalgas, Yu *et al.* (2009) desenvolveram uma pesquisa com a finalidade de determinar a quantidade acumulada e o perfil de triglicerídeos presentes nas microalgas *Phaeodactylum tricornutum* e *Thalassiosira pseudonana*, pois elas apresentam características promissoras como matéria prima para a produção de biodiesel devido as suas habilidades de produzir e estocar triglicerídeos. Além disso, de acordo com os mesmos autores, o rendimento em triglicerídeo da microalga *T. pseudonana* está na faixa de 14 a 18% do peso seco total, enquanto o rendimento em triglicerídeo da microalga *P. tricornutum* está em torno de 14% do peso seco total.

De acordo com a pesquisa realizada por Yu *et al.* (2009), os principais triglicerídeos detectados nas microalgas foram: 46:1, 46:2, 48:1, 48:4, 50:5, 52:6, e 52:7 (compreendendo quase 60% dos triglicerídeos identificados), tendo o ácido palmítico (16:0), ácido palmitoléico (16:1) e ácido mirístico (14:0) como os principais ácidos graxos substituintes.

No contexto do que foi discutido acima, selecionou-se o óleo das microalgas *Phaeodactylum tricornutum* e *Thalassiosira pseudonana* como matérias primas a serem empregadas no presente trabalho. De acordo com o trabalho de Yu *et al.* (2009), a Tabela 10 apresenta a nomenclatura dos ácidos graxos que fazem parte dos principais triglicerídeos extraídos do óleo das microalgas *Phaeodactylum tricornutum* e *Thalassiosira pseudonana*, conforme a Tabela 11.

Tabela 10 – Nomenclatura dos ácidos graxos.

Ácido graxo		Símbolo/Designação ^a	
Nome sistemático	Nome comum		
Tetradecanóico	Mirístico	M	C _{14:0}
Hexadecanóico	Palmítico	P	C _{16:0}
9-hexadecenóico	Palmitoléico	Po	C _{16:1}
7, 10-hexadecadienóico	-	Hd*	C _{16:2}
7, 10, 13-hexadecatrienóico	-	Ht*	C _{16:3}
9, 12, 15-octadecatrienóico	α-linolênico	Ln	C _{18:3}
6, 9, 12, 15-octadecatetraenóico	Estearidônico	Sd*	C _{18:4}
5, 8, 11, 14, 17-eicosapentaenóico	Eicosapentaenóico	Ep*	C _{20:5}
4, 7, 10, 13, 16, 19-docosahexaenóico	DHA	Dh*	C _{22:6}

*Símbolos propostos pelo autor.

^aC_{x,y}; x é o número de átomos de carbono; y é o número de ligações duplas.

Tabela 11 – Principais triglicerídeos extraídos do óleo de duas espécies de microalgas.

Grupos ^a	Triglicerídeos ^b	<i>T. pseudonana</i> <i>Silica-limitada</i>	<i>P. tricornutum</i> <i>Nitrato-limitado</i>
(46:1)	MPPo	+	+
(46:2)	MPoPo	+	+
(48:0)	PPP	+	+
(48:1)	PPPo	+	+
(48:2)	PPoPo	+	+
(48:3)	PoPoPo	+	+
(48:4)	PPoHt	+	+
(48:5)	MPoLn	+	+
	PoPoHt	+	+
	MPoSd	+	+
(50:4)	MMEp	+	+
	PPSd	+	+
(50:5)	PoPoLn	+	+
(50:6)	MPEp	+	+
	MPoEp	+	+
(52:5)	PPEp	+	+
(52:6)	PoPEp	+	+
(52:7)	PoPoEp	+	+
(52:8)	PHtEp	+	+
(54:9)	PSdSd	+	+
	PoHdEp	+	+
	PSdEp	+	+
(54:10)	PoSdEp	+	+
(56:10)	PEpEp	+	+
(56:11)	PoEpEp	+	+
(58:11)	PEpDh	+	+
(58:12)	PoEpDh	+	+

Fonte: adaptado de Yu *et al.* (2009).

As composições de triglicerídeos e ácidos graxos observadas nas amostras estão indicada por (+).

^a Os triglicerídeos são referidos como *x:y*, onde *x* = número de carbonos (exceto carbonos do glicerol) e *y* = número de ligações duplas.

^b Possível composição de ácidos graxos consistente com a composição de triglicerídeos.

Os triglicerídeos de maior percentagem mássica no óleo de microalga e que estão presentes na Tabela 11 são apresentados com destaque na Tabela 12. Os triglicerídeos em menor quantidade no óleo de microalga foram desprezados. Por acreditar que a composição apresentada na Tabela 12 é bastante representativa para o presente trabalho, o óleo de microalga foi caracterizado em termos de ácidos graxos individuais e triglicerídeos. A composição em triglicerídeos referente a cada espécie de microalga, apresentada na Tabela 12, foi assumida como a base para representar o óleo de microalga nas simulações do processo de produção de biodiesel. Além disso, assumiu-se que o óleo de microalga continha uma acidez de 10% em massa, expressa com o conteúdo dos ácidos palmítico e mirístico.

Tabela 12 – Porcentagem mássica dos triglicerídeos em maior quantidade nas duas espécies de microalgas.

Grupos	Triglicerídeos	Porcentagem mássica (%) ^a	
		<i>T. pseudonana</i> <i>Silica-limitada</i>	<i>P. tricornutum</i> <i>Nitrato-limitado</i>
(46:1)	MPPo	7,50	13,50
(46:2)	MPoPo	6,00	-
(48:1)	PPPo	10,50	21,00
(48:2)	PPoPo	12,00	26,00
(48:3)	PoPoPo	7,00	13,50
(48:4)	MPoLn	5,50	-
(50:5)	PoPoLn	7,00	-
(52:6)	PoPEp	8,00	-
(52:7)	PoPoEp	5,00	-
Total		68,50	74,00

Fonte: adaptado de Yu *et al.* (2009).

^a Os valores de porcentagem mássica para cada triglicerídeo são valores aproximados.

Através da porcentagem mássica apresentada na Tabela 12 e algumas considerações, uma corrente denominada “Óleo de microalga” foi criada com o intuito de alimentar a simulação do processo de produção de biodiesel. Neste trabalho, considerou-se que a composição representativa do óleo de microalga tanto da espécie *Phaeodactylum tricornutum* como da espécie *Thalassiosira pseudonana* apresentavam 3% de água e 10% de acidez, valor semelhante a 8,97 mg KOH/g, o qual foi determinado por Tran *et al.* (2010). Portanto, fez-se necessário normalizar o teor de óleo apresentado na Tabela 12 para que se alcançasse 100% com todos os componentes envolvidos no processo. Após a normalização do teor de óleo, obteve-se a corrente “Óleo de microalga” referente a cada espécie, a qual foi considerada a corrente de partida que iniciou as simulações do processo de produção de biodiesel no ASPEN HYSYS 2006.

A Tabela 13 apresenta a composição da corrente “Óleo de microalga” para a microalga *Phaeodactylum tricornutum*.

Tabela 13 – Composição da corrente “Óleo de microalga” (*P. tricornutum*).

Componentes	Fração mássica
H ₂ O	0,0300
Ácido palmítico	0,0800
Ácido mirístico	0,0200
MPPo	0,1587
PPPo	0,2469
PPoPo	0,3057
PoPoPo	0,1587

A Tabela 14 apresenta a composição da corrente “Óleo de microalga” para a microalga *Thalassiosira pseudonana*.

Tabela 14 – Composição da corrente “Óleo de microalga” (*T. pseudonana*).

Componentes	Fração mássica
H ₂ O	0,0300
Ácido palmítico	0,0800
Ácido mirístico	0,0200
MPPo	0,0953
MPoPo	0,0762
PPPo	0,1334
PPoPo	0,1524
PoPoPo	0,0889
MPoLn	0,0699
PoPoLn	0,0889
PoPEp	0,1016
PoPoEp	0,0635

4.2 SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Neste trabalho, o software comercial de simulação de processos ASPEN HYSYS 2006 foi utilizado para conduzir a análise de três alternativas de projeto de pré-tratamento do óleo de microalga com o objetivo de destiná-lo ao processo de produção de biodiesel via catálise básica e sua posterior purificação.

O ASPEN HYSYS 2006 oferece um alto grau de flexibilidade, pois há várias maneiras de realizar tarefas específicas. Esta flexibilidade, combinada com uma abordagem consistente e lógica de como esses recursos são aplicados, torna o HYSYS uma ferramenta de simulação de processos extremamente versátil (ASPEN ONE, 2006b). Além de simular o processo através da montagem de uma dada planta e especificação das propriedades referentes às correntes e operações unitárias da mesma, simuladores comerciais como o HYSYS, dispõem de extenso banco de dados contendo uma variedade de métodos para estimar as diversas propriedades das misturas e de ferramentas capazes de propiciar uma análise mais aprofundada do comportamento do processo devido a mudanças pontuais de projeto ou a ampliação de escala (MARQUINI *et al.*, 2006).

A simulação de processos é composto de várias etapas que devem ser seguidas sistematicamente. A primeira etapa no desenvolvimento da simulação do processo foi

selecionar os componentes envolvidos no processo, bem como selecionar o modelo termodinâmico. Em seguida, as unidades de operação, as condições de operação, a capacidade da planta e as condições de entrada devem ser selecionadas e especificadas.

4.2.1 Definição dos componentes

O processo de produção de biodiesel envolve uma variedade de compostos químicos. Alguns destes compostos foram definidos na Seção 4.1 com a caracterização da matéria prima (o óleo de microalga). Os outros componentes aparecem no decorrer do processo de transformação do óleo em biodiesel, assim como na sua purificação, onde tais componentes são: alcoóis (metanol ou etanol), glicerol, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e, ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos. Porém, na base de dados do HYSYS podem ser encontrados apenas os seguintes componentes: metanol, etanol, glicerol, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, água, ácido palmítico, ácido mirístico e os ésteres metílicos metil palmitato e metil miristato. De acordo com a Seção 4.1, o óleo de microalga referente a cada espécie foi representado pelos componentes presentes nas Tabelas 13 e 14. O produto da reação de transesterificação, o biodiesel, é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e, por este motivo, neste trabalho, o biodiesel foi representado por um conjunto de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos correspondente a cada triglicerídeo que compõem o óleo de microalga. Como a simulação foi baseada em uma matéria prima com certa quantidade ácido graxo livre, o ácido palmítico e o ácido mirístico foram especificados como os AGL presentes no óleo de microalga.

Os componentes que não estavam disponíveis na base de dados do HYSYS foram especificados como pseudo-compostos. Todos os triglicerídeos e a maioria dos ésteres metílicos e etílicos foram especificados desta forma. A especificação de um novo componente no HYSYS requer a entrada de uma série de propriedades, como a estrutura UNIFAC, ponto normal de ebulição, densidade, peso molecular e as propriedades críticas dos componentes. Os valores de densidade, ponto de ebulição, T_c , P_c e fator acêntrico (ω) foram obtidos a partir de um programa computacional denominado Phase Equilibria, o qual aplica o método de estimação através da contribuição de grupos (CONSTANTINO; GANI; O'CONNELL, 1995) para obter tais propriedades. As propriedades determinadas para os triglicerídeos e os ésteres (metílicos e etílicos), assim como suas estruturas da UNIFAC são mostradas na Tabela

15, 16 e 17, respectivamente. De acordo com Garcia *et al.* (2010) os triglicerídeos, assim como os ésteres de ácidos graxos são componentes cruciais no equilíbrio líquido-vapor, assim a estimação de suas propriedades deve ser realizada, cautelosamente, com a finalidade de obter a maior exatidão possível.

Tabela 15 – Propriedades estimadas para os triglicerídeos presentes nas simulações.

Triglicerídeo	Propriedades termofísicas dos triglicerídeos				
	T_b (K) ^a	T_c (K) ^a	P_c (bar) ^a	ω	ρ (kg/m ³)
MPPo	796,5452	915,3102	3,8210	2,1141	925,2000
PPoPo	795,9544	915,4700	3,8189	2,1044	929,2163
PPPo	804,0546	923,2155	3,6667	2,1678	922,4828
PPoPo	803,4851	923,0626	3,6647	2,1582	926,3323
PoPoPo	802,9141	922,9096	3,6628	2,1485	930,2326
MPoLn	802,3414	922,7564	3,6608	2,1388	934,1856
PoPoLn	809,0904	930,2029	3,5193	2,1825	933,8901
PoPEp	815,6237	937,3553	3,3906	2,2256	935,1346
PoPoEp	815,0856	937,2139	3,3889	2,2162	938,9463

Tabela 16 – Propriedades estimadas para os ésteres presentes nas simulações.

Ésteres	Propriedades termofísicas dos ésteres				
	NBP (K)	T_c (K)	P_c (bar)	ω	ρ (kg/m ³)
Metil palmitolato	579,2846	717,1580	12,5258	0,8776	855,8472
Metil α -linolenato	597,2062	738,9665	11,0696	0,9282	888,1049
Metil eicosapentaenato	613,6821	758,4291	9,8810	0,9780	902,7300
Etil palmitato	591,6826	729,2843	11,7981	0,9315	861,3300
Etil miristato	590,6977	705,1828	13,3801	0,8521	862,2300
Etil palmitolato	590,0686	728,8378	11,7788	0,9173	870,5300
Etil α -linolenato	607,1064	749,3587	10,4619	0,9672	886,4400
Etil eicosapentaenato	622,8323	767,7894	9,3800	1,0164	900,5100

Tabela 17 – Divisão dos grupos funcionais disponíveis pela UNIFAC para os novos componentes especificados no HYSYS.

Componentes	Grupos funcionais da UNIFAC				
	CH3	CH2	CH	CH=CH	CH2COO
<i>Triglicerídeos</i>					
MPPo	3	37	1	1	3
MPoPo	3	35	1	2	3
PPPo	3	39	1	1	3
PPoPo	3	37	1	2	3
PoPoPo	3	35	1	3	3
MPoLn	3	33	1	4	3
PoPoLn	3	33	1	5	3
PoPEp	3	33	1	6	3
PoPoEp	3	31	1	7	3
<i>Ésteres</i>					
Metil palmitolato	2	11	-	1	1
Metil α -linolenato	2	9	-	3	1
Metil eicosapentaenato	2	7	-	5	1
Etil palmitato	2	14	-	-	1
Etil miristato	2	12	-	-	1
Etil palmitolato	2	12	-	1	1
Etil α -linolenato	2	10	-	3	1
Etil eicosapentaenato	2	8	-	5	1

4.2.2 Seleção do pacote termodinâmico

Embora os modelos que descrevem as equações de estado tenham provado ser muito confiáveis na previsão das propriedades da maioria dos fluídos de hidrocarbonetos, devido uma ampla gama de condições de funcionamento, o emprego destes modelos é limitado a componentes essencialmente apolares ou levemente polares. Os modelos de atividade descrevem melhor os sistemas altamente não ideais como os sistemas polares (ASPEN ONE, 2006a).

Pela 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) e, considerando as características das substâncias envolvidas em todo o processo de produção de biodiesel sob investigação no presente trabalho, selecionou-se o pacote termodinâmico NRTL para ser usado como pacote de propriedades na simulação. O método UNIFAC com a matriz de parâmetros líquido-vapor e a matriz de

parâmetros líquido-líquido, presente na interface do próprio simulador, foi usado para prever o equilíbrio de fases entre os componentes das misturas presentes nas simulações, permitindo dessa forma, a determinação dos parâmetros de interação binária. No entanto, tanto o ácido sulfúrico como o hidróxido de sódio são eletrólitos fortes e seus comportamentos, incluindo seus coeficientes de interação com outros componentes, não podem ser determinados precisamente, transmitindo um grau de incerteza às simulações, os quais podem afetar a precisão dos resultados obtidos pela simulação (ZHANG, 2002).

4.2.3 Parâmetros cinéticos

Os reatores que envolvem as reações de esterificação e de transesterificação foram assumidos para operar continuamente e foram modelados como reatores de conversão. Neste trabalho, os monoglicerídeos e diglicerídeos intermediários foram negligenciados durante as reações.

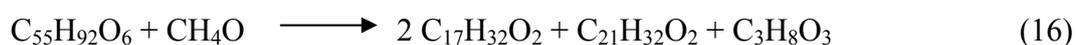
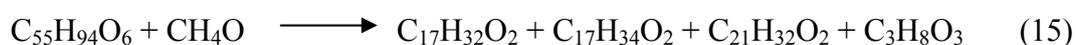
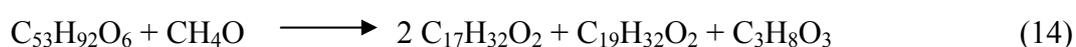
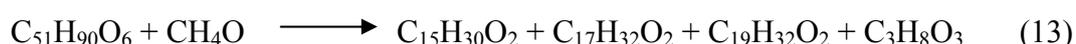
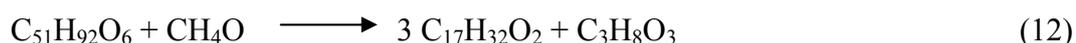
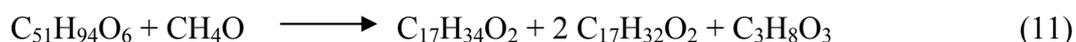
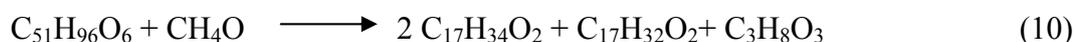
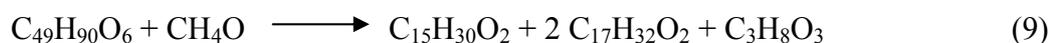
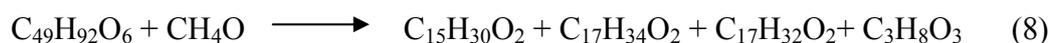
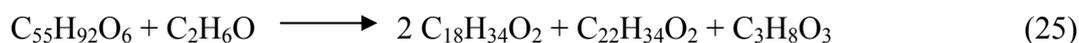
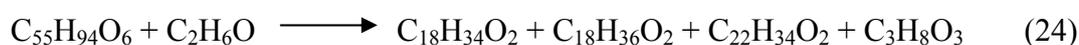
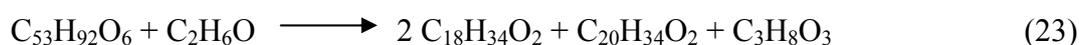
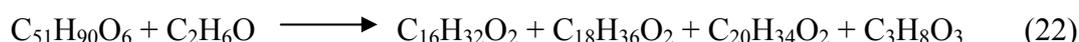
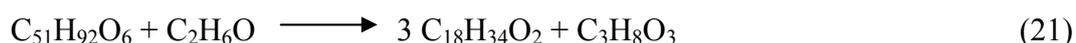
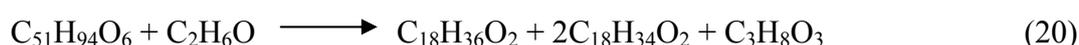
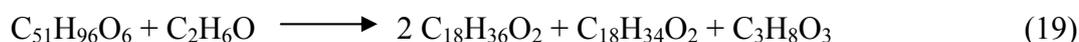
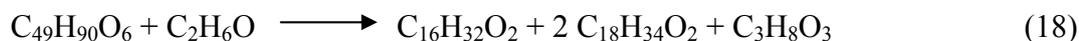
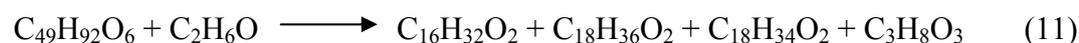
Uma vez representado o óleo de microalgas com os triglicerídeos e os ácidos graxos livres e, o produto (biodiesel) como uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos conforme apresentados nas Tabelas 15 e 16, é possível estabelecer todas as reações que podem ocorrer nas simulações do processo de produção de biodiesel propostas neste trabalho. Assim sendo, tem-se as seguintes equações estequiométricas:

Reações de esterificação com metanol:



Reações de esterificação com etanol:



Reações de transesterificação com metanol:*Reações de transesterificação com etanol:*

Os componentes (reagentes e produtos) presentes nas equações acima são representados por suas respectivas fórmulas moleculares. Portanto, com o objetivo de facilitar a identificação destes componentes envolvidos nas equações 4-25, a Tabela 18 mostra ao nome e a fórmula molecular de cada componente.

Tabela 18 – Nome e fórmula molecular dos componentes presentes nas equações estequiométricas.

Componentes	Fórmula molecular
Metanol	CH ₄ O
Etanol	C ₂ H ₆ O
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃
Ácido mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Metil miristato	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
Metil palmitato	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
Metil palmitolato	C ₁₇ H ₃₂ O ₂
Metil α -linolenato	C ₁₉ H ₃₂ O ₂
Etil miristato	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Etil palmitato	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Etil palmitolato	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Etil α -linolenato	C ₂₀ H ₃₄ O ₂
Metil eicosapentaenato	C ₂₁ H ₃₂ O ₂
Etil eicosapentaenato	C ₂₂ H ₃₄ O ₂
Triglicerídeo (M/Po/Po)	C ₄₉ H ₉₀ O ₆
Triglicerídeo (M/P/Po)	C ₄₉ H ₉₂ O ₆
Triglicerídeo (M/Po/Ln)	C ₅₁ H ₉₀ O ₆
Triglicerídeo (Po/Po/Po)	C ₅₁ H ₉₂ O ₆
Triglicerídeo (P/Po/Po)	C ₅₁ H ₉₄ O ₆
Triglicerídeo (P/P/Po)	C ₅₁ H ₉₆ O ₆
Triglicerídeo (Po/Po/Ln)	C ₅₃ H ₉₂ O ₆
Triglicerídeo (Po/P/Ep)	C ₅₅ H ₉₄ O ₆
Triglicerídeo (Po/Po/Ep)	C ₅₅ H ₉₂ O ₆

4.2.4 Determinação da capacidade da planta

Com o objetivo de ter uma base de comparação, a capacidade das três plantas/processos projetadas e simuladas no presente trabalho foi fixada em 73.500 toneladas de biodiesel por ano, semelhante às capacidades propostas em outros trabalhos publicados sobre a simulação da produção de biodiesel. Essa capacidade, traduzido para a alimentação de óleo de microalga, requer em torno de 8500 kg de óleo por hora, ao considerar que a planta opera em 3 turnos de 8 horas por dia e 360 dias durante o ano.

4.2.5 Método de predição de propriedades

O simulador de processos ASPEN HYSYS 2006 fornece valores das propriedades físicas, termodinâmicas e fluido dinâmicas como a densidade, capacidade térmica, viscosidade e o número de cetano, citando alguns exemplos. Outras propriedades como índice de iodo, ponto névoa, ponto de fluidez (PP) e ponto de entupimento do filtro a frio (CFPP) não são diretamente calculadas. A fim de prever as propriedades do biodiesel proveniente do óleo de microalga e produzido virtualmente no simulador de processos através da sua composição em triglicerídeos, alguns modelos de predição de propriedades do biodiesel têm sido desenvolvidos e publicados na literatura. Portanto, objetivando conhecer melhor as características do biodiesel produzido virtualmente nas simulações realizadas neste trabalho, selecionaram-se alguns modelos de predição conforme descrito abaixo:

Estimação de algumas propriedades

O número de cetano (NC), o ponto de fulgor (PF) e a viscosidade cinemática (μ) foram determinados por meio de equações empíricas.

O número de cetano da mistura de ésteres etílicos e metílicos foi estimado pelas equações desenvolvidas por Chang e Liu (2010). O número de cetano foi calculado de acordo com a equação 26:

$$NC = 4,201N_c - 20,077N_{DB} + 2,005 \quad (26)$$

Onde NC é o número de cetano, N_c é o número de átomos de carbono e N_{DB} é o número de ligações duplas dos ésteres metílicos de ácidos graxos puros.

O ponto de fulgor foi determinado pela equação empírica 27 de Catoire *et al.* (2006) e adaptado por GARCIA *et al.* (2009) conforme descrita baixo:

$$PF(K) = 0,3544 \times T_b^{1,14711} \times z^{-0,07677} \quad (27)$$

Onde z é o número de átomos de carbono e T_b é o ponto normal de ebulição da substância.

A viscosidade a 40°C dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi estimado pelas equações desenvolvidas por Chang e Liu (2010). A viscosidade foi calculada de acordo com a equação 28:

$$\mu [(cP) \text{ a } 40^{\circ}\text{C}] = 0,433N_c - 0,699N_{DB} - 3,648 \quad (28)$$

Onde μ é a viscosidade cinemática, N_c é o número de átomos de carbono e N_{DB} é o número de ligações duplas dos ésteres metílicos de ácidos graxos puros.

4.3 PROJETO DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

No desenvolvimento deste trabalho, três processos contínuos de produção de biodiesel via catálise básica a partir da composição representativa do óleo de duas espécies de microalgas foram projetados e simulados no ASPEN HYSYS 2006. Os três processos incluem as etapas de pré-tratamento do óleo de microalga, produção de biodiesel (reação de transesterificação) e, por último as etapas de separação e purificação do biodiesel. O pré-tratamento do óleo de microalga é a etapa que distingue um processo do outro, pois foram utilizadas três técnicas de pré-tratamento diferentes conforme mostrado na Tabela 15, sendo que para cada uma das técnicas de pré-tratamento, empregou-se uma composição representativa do óleo das microalgas *Phaeodactylum tricornutum* e *Thalassiosira pseudonana* em momentos distintos, dando origem a três processos para serem avaliados/investigados, cada um contendo dois casos de estudos (A e B) em função da espécie de microalga utilizada.

Um dos objetivos da aplicação de óleos provenientes de duas espécies de microalgas diferentes foi investigar o impacto da composição da matéria prima sobre o desempenho do processo de produção de biodiesel simulado no presente trabalho, bem como sobre as propriedades do produto final, o biodiesel, pois muitos autores têm representado os óleos aplicados na simulação apenas com um único e principal triglicerídeo neles presentes, sem se preocuparem com as dificuldades técnicas que podem estar sendo ocultadas ao representá-los desta forma.

Tabela 19 – Lista dos processos de produção de biodiesel projetados e simulados no ASPEN HYSYS 2006.

Etapa de pré-tratamento	Espécie de microalga	Nomenclatura	Casos
Esterificação com metanol	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	Processo 1	A
	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	Processo 1	B
Esterificação com etanol	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	Processo 2	A
	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	Processo 2	B
Desacidificação física	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	Processo 3	A
	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	Processo 3	B

Com a finalidade de facilitar a identificação dos processos simulados, optou-se por relacioná-los com a etapa de pré-tratamento e com a espécie de microalga selecionada conforme mostra a Tabela 19, uma vez que são estes itens que basicamente os diferencia um do outro. Porém, em todos os três processos, existem etapas subsequentes a etapa de pré-tratamento do óleo e, todos seguiram a mesma ordem de unidades de operação, as quais são todas comentadas de forma geral nos parágrafos seguintes.

Sabendo que a composição da matéria prima interfere na qualidade do produto e que os óleos das duas espécies apresentam um teor de água e AGL de 3% e 10%, respectivamente, torna-se necessário um pré-tratamento do óleo de microalga com a finalidade de remover ou reduzir o teor de água e AGL, o qual neste trabalho considera três propostas diferentes.

A fim de remover a água residual (3% em relação à massa de óleo) presente no óleo de microalgas, os três processos tiveram em seus projetos a inserção de uma unidade flash simples, a qual operou nas mesmas condições operacionais em todos os processos. Os estudos desenvolvidos por Garcia *et al.* (2010) é um dos poucos trabalhos de simulação de processos, para não dizer o único, que empregaram uma unidade flash para remover a água residual do óleo de girassol a 133°C e 20 kPa, motivando o emprego deste processo neste trabalho.

A primeira proposta, a qual dá origem ao Processo 1, emprega a esterificação com metanol. Este método tem sido empregado por alguns autores tanto a nível experimental em escala laboratorial como via simulação de processos para promover a redução ou até mesmo a eliminação total dos ácidos graxos livres presentes em óleos com elevado teor de acidez, somando à idéia de que este método auxilia no aumento do rendimento em biodiesel, visto que diferente de outros métodos como a neutralização de ácidos graxos livres, a reação de esterificação converte os ácidos graxos livres em ésteres metílicos ou etílicos dependendo do álcool utilizado. A nível de simulação de processos, Zhang *et al.* (2003a), Zapata *et al.* (2007), West *et al.* (2008), Marchetti; Miguel; Errazu (2008) e Garcia *et al.* (2010) realizaram seus estudos em relação ao processo de produção de biodiesel, com uma unidade de pré-tratamento

envolvendo a esterificação com metanol, obtendo-se no final do estudo resultados satisfatórios. Portanto, neste trabalho, optou-se como uma das propostas de pré-tratamento a esterificação com metanol a fim de comparar este método com os outros empregados nas duas propostas restantes.

Em relação à segunda proposta (Processo 2), esterificação com etanol, não se tem relatos na literatura do emprego desta técnica tanto a nível experimental como via simulação de processos, motivando desta forma sua utilização neste trabalho, visto que o etanol é um insumo proveniente de uma fonte renovável e produzido em larga escala quando se fala a nível de Brasil. Com isso, introduz-se uma forma ambientalmente amigável no que se refere à produção de biodiesel.

A terceira proposta (Processo 3) de pré-tratamento emprega a desacidificação física (processo de extração líquido-líquido), um método que consiste na extração dos ácidos graxos livres dos óleos com alcoóis e outros solventes que têm uma maior afinidade com os ácidos do que com os triglicerídeos (HUI, 1996), oferecendo uma alternativa para a remoção dos ácidos graxos livres quando estes estão em elevada quantidade no óleo vegetal (HAMM, 1983). Alguns trabalhos foram publicados a nível experimental utilizando este método, como por exemplo, os estudos realizados por Rodrigues (2005), Reipert (2005) e Navarro (2008), os quais empregaram a desacidificação de óleos vegetais através do processo de extração líquido-líquido com etanol como solvente. A nível de simulação de processos, Takakura (2009) realizou a desacidificação do óleo de palma bruto com 10% de acidez, 5% de ácido oléico e 5% de ácido palmítico, o qual empregou uma coluna de extração líquido-líquido, operando a 101,3 kPa e 30°C, com 10 pratos e etanol como solvente. Por esta razão, achou-se conveniente empregar a extração líquido-líquido empregando o etanol como solvente como mais uma proposta de pré-tratamento para o desenvolvimento deste trabalho, uma vez que a matéria prima considerada neste trabalho apresenta um elevado teor de ácidos graxos livres, conforme relatado na seção anterior.

O reator de esterificação nos processos 1 e 2 e a coluna de extração líquido no Processo 3 são as principais etapas na unidade pré-tratamento, enquanto o reator de transesterificação é a principal operação da unidade de produção de biodiesel em todos os processos. Como se tem pouca ou nenhuma informação sobre a cinética dos sistemas catalisados por ácido e sistemas catalisados por base, um reator de conversão modelado com 100% de conversão de ácidos graxos em ésteres foi usado para descrever a reação de esterificação e um reator de conversão modelado com 99% de conversão de triglicerídeos em ésteres foi usado para descrever a reação de transesterificação, onde se utilizou apenas as

relações estequiométricas da reação de esterificação e transesterificação tanto com metanol como etanol, uma vez que os parâmetros cinéticos do óleo de microalgas não foram encontrados na literatura. As condições operacionais da reação de esterificação e da reação de transesterificação são apresentadas na seção 5 e foram baseadas nos trabalhos desenvolvidos por Zhang *et al.* (2003a), Zapata *et al.* (2007), West *et al.* (2008), Marchetti; Miguel; Errazu (2008) e Garcia *et al.* (2010) quando se refere às reações e por Takakura (2009) quando se refere à desacidificação por extração líquido-líquido.

A destilação multi-estágio foi usada para a recuperação do álcool instalada apenas na unidade de pré-tratamento de cada processo. De acordo com as simulações realizadas por Zhang *et al.* (2003a) não é possível utilizar um tanque flash para recuperar o álcool quando se deseja obter um teor de biodiesel de acordo com as especificações da ASTM (>99,6% em massa). Porém, os estudos realizados neste trabalho mostram resultados diferentes daqueles obtidos por Zhang *et al.* (2003a), isto é, foi possível recuperar o álcool utilizando apenas um tanque flash na unidade de produção e purificação de biodiesel, fato que não ocorreu para a unidade pré-tratamento.

O processo de extração líquido-líquido não foi empregado apenas para promover a remoção dos ácidos graxos livres no Processo 3. Este método também foi solicitado quando se fez necessário remover as impurezas (álcool, água, catalisador, entre outros) do óleo desacidificado por meio da esterificação através da lavagem com glicerol e, quando se fez necessário separar o biodiesel de outros componentes indesejáveis como, metanol óleo não reagido e catalisador através da lavagem com água. O emprego destes métodos para a remoção de impurezas foi motivado por trabalhos publicados na literatura. Os trabalhos desenvolvidos por Zhang *et al.* (2003a) e Garcia *et al.* (2010) foram os trabalhos base para que a extração líquido-líquido empregando glicerol fosse aplicada no presente trabalho, onde o primeiro usou uma coluna de extração líquido-líquido com 3 estágios teóricos, 110 kg/h de glicerina como agente de arraste a 45°C e 200 kPa e o segundo utilizou a mesma técnica, porém, a 25°C e 410 kPa, com 1 estágio teórico para remover água e catalisador dos seus respectivos óleos. Os trabalhos desenvolvidos por Zhang *et al.* (2003a), Zapata *et al.* (2007) e Garcia *et al.* (2010) foram os trabalhos base para a aplicação do processo de extração líquido-líquido neste trabalho. Enquanto, Zhang *et al.* (2003a) utilizaram uma coluna de extração líquido em que água a 25°C e 11 kg/h foi utilizada como agente de arraste, com 4 estágios teóricos a 60°C e 110kPa, Zapata *et al.* (2007) necessitaram de 1120 kg/h de água, 7 estágios teóricos, 35°C e 195 kPa e, Garcia *et al.* (2010) usaram um fluxo mássico de água de 30% em relação à massa de óleo, 25°C e 410 kPa.

Por último, empregou-se uma unidade flash para remover a água residual presente nos ésteres e que é proveniente da unidade de lavagem com água, sendo que este método foi baseado no trabalho desenvolvido por Garcia *et al.* (2010) que utilizaram uma unidade flash a 130°C e 20 kPa para realizar a remoção da água residual presente nos ésteres metílicos. Como os ésteres metílico e etílicos que formam o biodiesel são suscetíveis a decomposição térmica acima de 250°C (GOODRUM, 2002), foi necessário realizar uma operação a vácuo no tanque flash com a finalidade de manter a temperatura desses componentes abaixo da referida temperatura de degradação.

O número de pratos das colunas de destilação e de extração líquido-líquido foi definido a partir de diversas variações no número de pratos, na razão de refluxo e na taxa de destilado, verificando-se em primeiro lugar a convergência para os dados inseridos, pressão e temperatura e, depois, as condições das correntes de saída da coluna. Desta forma, determinou-se o número de pratos, a razão de refluxo e taxa de destilado, bem como as condições operacionais para cada simulação.

Em todas as simulações realizadas no presente trabalho, não se levou em consideração a eficiência dos estágios referentes às colunas de extração líquido-líquido e destilação, deixando-se fixa em 100%. Além disso, todos os equipamentos utilizados nos três processos tiveram suas condições operacionais especificadas a fim de alcançar ou exceder o teor de biodiesel, bem como o maior número possível de parâmetros regulamentados pela ANP. Soma-se a isso o fato de que, os equipamentos e suas respectivas condições operacionais tiveram como objetivo secundário reduzir o consumo de energia, matérias primas e outros insumos necessários a realização dos processos.

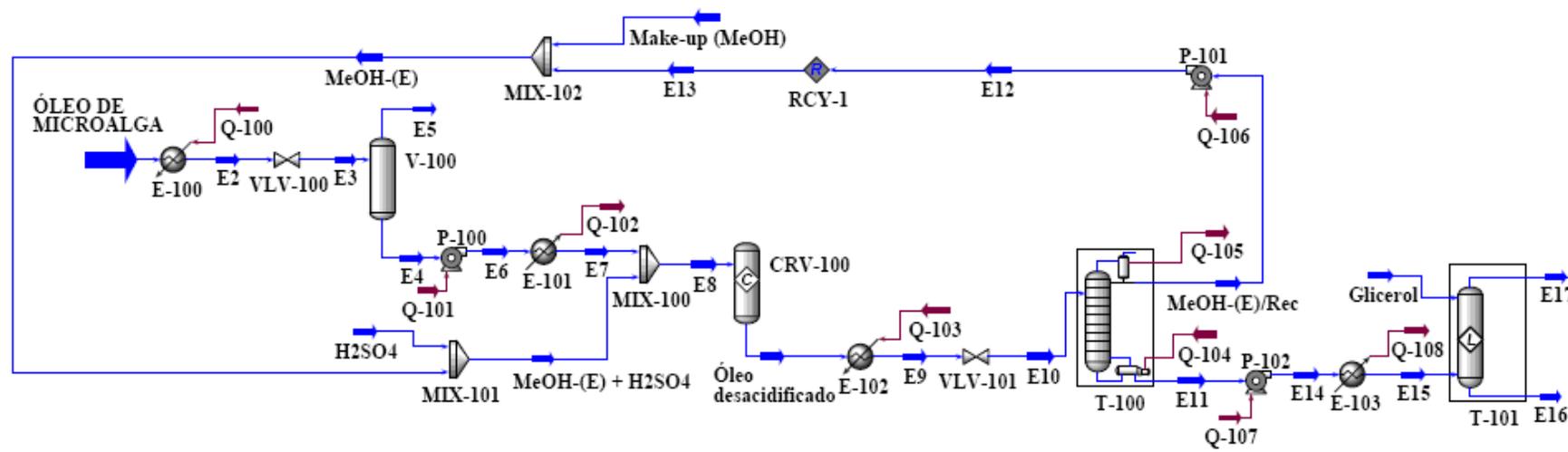
Nas subseções disponibilizadas abaixo, é possível visualizar os fluxogramas com os respectivos comentários dos três processos de produção de biodiesel.

4.3.1 Fluxograma do Processo 1

O fluxograma que representa o Processo 1 é o mesmo para os casos A e B, sendo que a diferença entre os dois casos é que foram utilizados os óleos das microalgas *Phaeodactylum tricorutum* e *Thalassiosira pseudonana* em momentos diferentes. Portanto, por mais que os casos A e B sejam diferentes em relação à matéria prima, os mesmos empregam o mesmo processo, podendo ser acompanhados através do fluxograma mostrado na Figura 8, o qual

apresenta as correntes e os equipamentos (Tabela 20) utilizados na simulação do processo de produção de biodiesel. Na Figura 8, o fluxograma foi dividido em duas etapas: (a) *Esterificação com metanol*, representando a etapa de pré-tratamento do óleo de microalga e (b) *Transesterificação com metanol*, representando a etapa de produção de biodiesel via transesterificação com metanol, assim como as etapas de separação e a purificação do biodiesel produzido.

Esterificação com metanol



Transesterificação com metanol

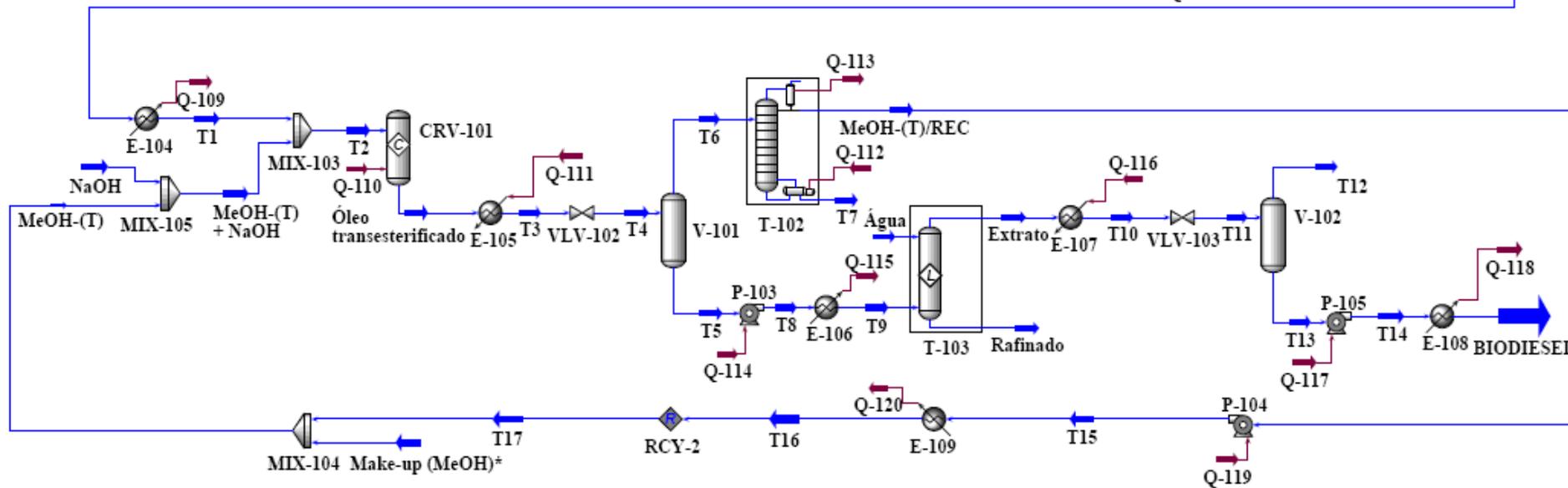


Figura 8 – Fluxograma do Processo 1.

Tabela 20 – Sumário dos principais equipamentos presentes no fluxograma do Processo 1.

Tipo de equipamentos	Unidades	Código	Descrição
<i>Pré-tratamento do óleo</i>			
Reator	1	CRV-100	Reação de esterificação
Bombas	3	P-100	
		P-101	
		P-102	
Válvulas	2	VLV-100	
		VLV-101	
Misturadores	3	MIX-100	
		MIX-101	
		MIX-102	
Trocadores de calor	4	E-100	
		E-101	
		E-102	
Separador flash	1	V-100	Remoção de água
Coluna de destilação	1	T-100	Recuperação de álcool
Coluna de extração líquido-líquido	1	T-101	Remoção das impurezas
Unidade de operação lógica	1	RCY-1	
<i>Produção, separação e purificação do biodiesel</i>			
Reatores	1	CRV-101	Reação de transesterificação
Bombas	3	P-103	
		P-104	
		P-105	
Válvulas	2	VLV-102	
		VLV-103	
Misturadores	3	MIX-103	
		MIX-104	
		MIX-105	
Trocadores de calor	6	E-104	
		E-105	
		E-106	
		E-107	
Separador flash	2	E-108	
		E-109	
Separador flash	2	V-101	Remoção de álcool
		V-102	Remoção de impurezas
Coluna de destilação	1	T-102	Recuperação de álcool
Coluna de extração líquido-líquido	1	T-103	Lavagem com água
Unidade de operação lógica	1	RCY-2	

De acordo com o que foi descrito na Seção 4.1, a simulação do processo de produção de biodiesel realizado neste trabalho inicia com a corrente “Óleo de microalga” (veja a Figura 6). Para a simulação do Processo 1 empregando duas matérias primas diferentes, primeiro foi utilizada a composição que representa o óleo da espécie *P. tricornutum* (Caso A) e depois a composição que representa o óleo da espécie *T. pseudonana* (Caso A) conforme as Tabelas 13 e 14, respectivamente. Os óleos das duas espécies apresentam um teor de água e AGL de 3% e 10%, respectivamente, tornando-se necessário um pré-tratamento do óleo de microalga com a finalidade de remover ou reduzir o teor de água e AGL.

A unidade de pré-tratamento projetada e simulada para os dois processos inclui as seguintes etapas: (1) remoção de água; (2) reação de esterificação; (3) recuperação do metanol e (4) lavagem com glicerol. A unidade de produção, separação e purificação do biodiesel projetada e simulada para os dois processos inclui as seguintes etapas: (1) reação de transesterificação; (2) recuperação do metanol; (3) lavagem com água e (4) remoção de água de lavagem.

As condições operacionais dos principais equipamentos envolvidos no fluxograma do Processo 1 são sumarizadas na Tabela 21.

4.3.2 Fluxograma do Processo 2

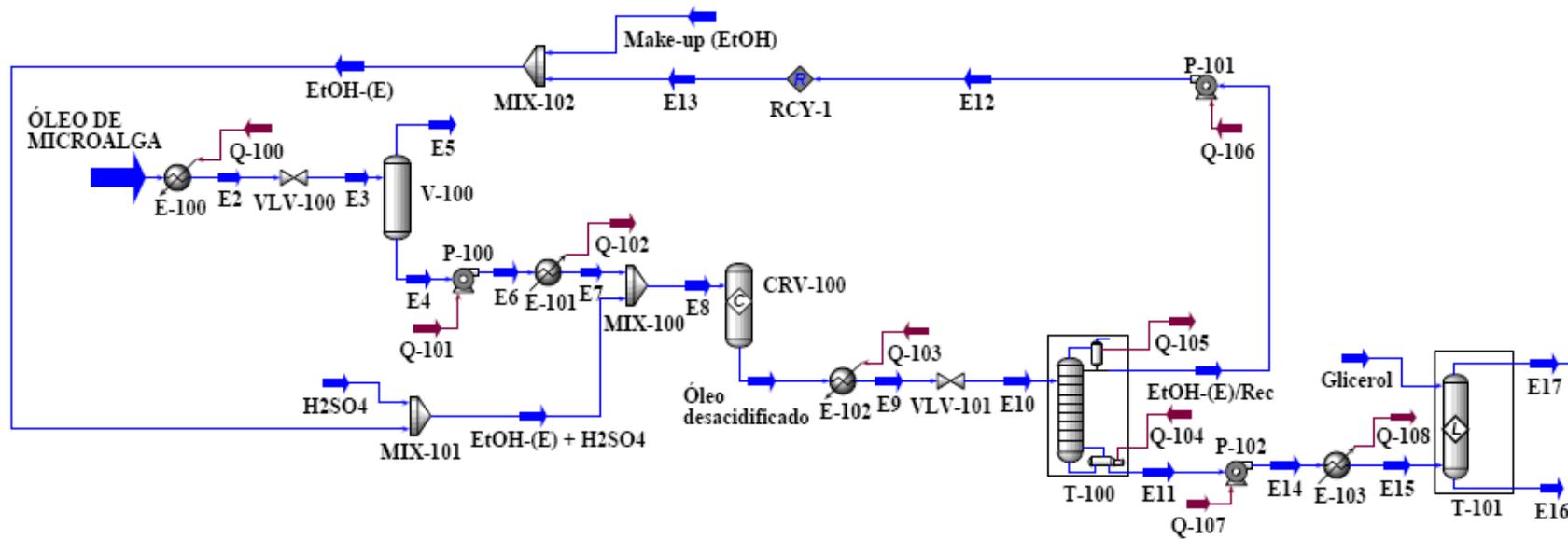
O fluxograma do Processo 2 é muito similar ao Processo 1 descrito acima, porém emprega o etanol tanto na etapa de pré-tratamento como na etapa de produção do biodiesel. Além disso, o Processo 2 também apresenta dois casos, uma vez que se fez uso do óleo das microalgas *Phaeodactylum tricornutum* (Caso A) e *Thalassiosira pseudonana* (Caso B) em momentos distintos. O Caso A consistiu no emprego de uma composição representativa do óleo da microalga *P. tricornutum* como ponto de partida para todo o processo de produção de biodiesel, aplicando como álcool o etanol. O Caso B ocorreu da mesma forma que Caso A, porém empregou-se uma composição representativa do óleo da microalga *T. pseudonana*.

O fluxograma do Processo 2 é mostrado na Figura 9, onde todo o processo de produção de biodiesel desde o pré-tratamento da matéria prima até a purificação do produto final pode ser acompanhado. Na Figura 9, o fluxograma do Processo 2 foi dividido em duas etapas: (a) *Esterificação com etanol*, representando o pré-tratamento do óleo de microalga e (b) *Transesterificação com etanol*, representando a etapa de produção de biodiesel via

transesterificação com etanol, assim como as etapas de separação e a purificação do biodiesel produzido, finalizando todo o processo com a corrente “Biodiesel”.

Os equipamentos selecionados para compor o fluxograma mostrado na Figura 9 são os mesmos que foram empregados no fluxograma do Processo 1 (veja a Figura 8) e são sumarizados na Tabela 20.

Esterificação com etanol



Transesterificação com etanol

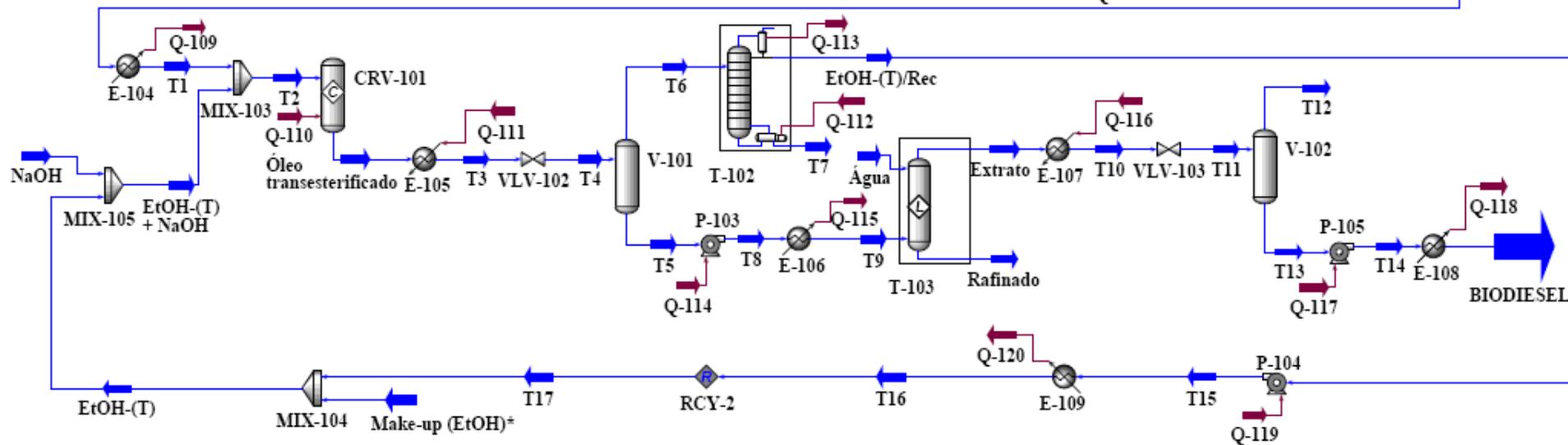


Figura 9 – Fluxograma do Processo 2.

Para a simulação do Processo 2, primeiro foi utilizada a composição que representa o óleo da espécie *P. tricornutum* (Caso A) e depois a composição que representa o óleo da espécie *T. pseudonana* (Caso B) conforme as Tabelas 13 e 14, respectivamente. Os óleos das duas espécies apresentam um teor de água e AGL de 3% e 10%, respectivamente, tornando-se necessário um pré-tratamento do óleo de microalga com a finalidade de remover ou reduzir o teor de água e AGL.

A unidade de pré-tratamento projetada e simulada para o Processo 2 inclui as seguintes etapas: (1) remoção de água; (2) reação de esterificação; (3) recuperação do etanol e (4) lavagem com glicerol. A unidade de produção, separação e purificação do biodiesel projetada e simulada para os dois processos inclui as seguintes etapas: (1) reação de transesterificação; (2) recuperação do etanol; (3) lavagem com água e (4) remoção de água de lavagem.

As condições operacionais dos principais equipamentos envolvidos no fluxograma do Processo 2 são resumidamente listadas na Tabela 21.

Tabela 21 – Sumário das condições operacionais dos principais equipamentos presentes nos fluxogramas dos processos 1 e 2.

Equipamentos/Código	Condições operacionais	Processos	
		1	2
V-100	Temperatura (°C)	109	109
	Pressão (kPa)	50	50
CVR-100	Temperatura (°C)	63,8	75
	Pressão (kPa)	101,3	101,3
	Conversão (%)	100	100
T-100	Pressão (kPa)	70	70
	Nº de estágios	6	6
T-101	Temperatura (°C)	25	25
	Pressão (kPa)	101,3	101,3
	Nº de estágios	6	6
	Fluxo mássico do glicerol (kg/h)	6000	6000
CVR-101	Temperatura (°C)	64,65	78,25
	Pressão (kPa)	101,3	101,3
	Conversão (%)	99	99
V-101	Temperatura (°C)	92	86,5
	Pressão (kPa)	40	40
T-102	Pressão (kPa)	40	40
	Nº de estágios	3	3
T-103	Temperatura (°C)	25	25
	Pressão (kPa)	101,3	101,3
	Nº de estágios	10	10
	Fluxo mássico de água (kg/h)	9292 ^a /9367 ^b	10139
V-102	Temperatura (°C)	146	146
	Pressão (kPa)	40	40

^a Caso A.^b Caso B.

4.3.3 Fluxograma do processo 3

Diferente dos processos 1 e 2 que empregaram a técnica da reação de esterificação em meio ácido como pré-tratamento do óleo de microalga com a finalidade de reduzir ou até mesmo eliminar os AGL, o processo 3 foi baseado na desacidificação física como técnica de pré-tratamento do óleo.

A Figura 10 mostra o fluxograma do processo 3, onde podem ser visualizados as correntes e os equipamentos (Tabela 22) que foram selecionados para projetar e simular o processo de produção de biodiesel proveniente do óleo de microalga. Na Figura 10, o fluxograma do processo 3 foi dividido em duas etapas: (a) *Desacidificação física*, representando a etapa de pré-tratamento do óleo de microalga e (b) *Transesterificação com etanol*, representando a etapa de produção de biodiesel via transesterificação com etanol, assim como as etapas de separação e a purificação do biodiesel produzido, finalizando todo o processo com a corrente “Biodiesel”.

Tabela 22 – Sumário dos principais equipamentos presentes no fluxograma do processo 3.

Tipo de equipamentos	Unidades	Código	Descrição
<i>Pré-tratamento do óleo</i>			
Bombas	2	P-100 P-101	
Válvulas	2	VLV-100 VLV-101	
Misturadores	1	MIX-100	
Trocadores de calor	3	E-100 E-101 E-102	
Separador flash	1	V-100	Remoção de água
Coluna de extração líquido-líquido	1	T-100	Desacidificação física
Coluna de destilação	1	T-101	Recuperação de álcool
Unidade de operação lógica	1	RCY-1	
<i>Produção, separação e purificação do biodiesel</i>			
Reator	1	CRV-100	Reação de transesterificação
Bombas	3	P-102 P-103 P-104	
Válvulas	2	VLV-102 VLV-103	
Misturadores	3	MIX-101 MIX-102 MIX-103	
Trocadores de calor	6	E-103 E-104 E-105 E-106 E-107 E-108	
Separador flash	2	V-101 V-102	Remoção de álcool Remoção de impurezas
Coluna de destilação	1	T-102	Recuperação de álcool
Coluna de extração líquido-líquido	1	T-103	Lavagem com água
Unidade de operação lógica	1	RCY-2	

A simulação do processo 3 mostrado na Figura 10 consiste de dois casos de estudos, casos A e B. o Caso A empregou a composição que representa o óleo da espécie *P. tricornutum* e, o Caso B utilizou a composição que representa o óleo da espécie *T. pseudonana* conforme mostrado nas Tabelas 13 e 14, respectivamente. Por apresentarem um teor de água e AGL de 3% e 10%, respectivamente, fez-se uso da desacidificação física como

técnica de pré-tratamento do óleo das duas espécies de microalga com a finalidade de remover ou reduzir o teor de água e AGL. Neste trabalho, a desacidificação física consiste na utilização de uma coluna de extração líquido-líquido, empregando-se o etanol como solvente.

A unidade de pré-tratamento projetada e simulada para os processo 3 inclui as seguintes etapas: (1) remoção de água; (2) desacidificação física e (3) recuperação do etanol. A unidade de produção, separação e purificação do biodiesel projetada e simulada para os processos 5 e 6 inclui as seguintes etapas: (1) reação de transesterificação; (2) recuperação do etanol; (3) lavagem com água e (4) remoção de água de lavagem.

As condições operacionais dos principais equipamentos envolvidos no fluxograma do processo 3 são resumidamente listadas na Tabela 23.

Tabela 23 – Sumário das condições operacionais dos principais equipamentos presentes no fluxograma do processo 3.

Equipamentos/código	Condições operacionais	Processo 3
V-100	Temperatura (°C)	109
	Pressão (kPa)	50
T-100	Temperatura (°C)	25
	Pressão (kPa)	101,3
	Nº de estágios	10
	Fluxo mássico do etanol (kg/h)	8250
T-101	Pressão (kPa)	70
	Nº de estágios	6
CVR-100	Temperatura (°C)	78,25
	Pressão (kPa)	101,3
	Conversão (%)	99
V-101	Temperatura (°C)	87
	Pressão (kPa)	40
T-102	Pressão (kPa)	40
	Nº de estágios	3
T-103	Temperatura (°C)	25
	Pressão (kPa)	101,3
	Nº de estágios	10
	Fluxo mássico de água (kg/h)	8209 ^a /8366 ^b
V-102	Temperatura (°C)	146
	Pressão (kPa)	40

^a Caso A.

^b Caso B.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS SIMULADOS

Nesta seção, faz-se uma descrição detalhada dos fluxogramas dos processos anteriores. Em paralelo à descrição são apresentados os resultados das principais correntes dos fluxogramas para cada um dos três processos simulados pelo ASPEN HYSYS 2006, considerando as duas matérias primas diferentes, isto é, os casos A e B, bem como é realizada uma análise comparativa entre tais processos. A descrição dos fluxogramas e a apresentação dos resultados são feitas por etapas de acordo com a divisão estabelecida na Seção 4.3 e que são sumarizadas na Tabela 24.

Tabela 24 – Sumário das etapas que constitui cada processo simulado.

Processo 1	Processo 2	Processo 3
Remoção de água	Remoção de água	Remoção de água
Reação de esterificação	Reação de esterificação	Desacidificação física
Recuperação do metanol	Recuperação do etanol	Recuperação do etanol
Lavagem com glicerol	Lavagem com glicerol	-
Reação de transesterificação	Reação de transesterificação	Reação de transesterificação
Recuperação do metanol	Recuperação do etanol	Recuperação do etanol
Lavagem com água	Lavagem com água	Lavagem com água
Remoção de água de lavagem	Remoção de água de lavagem	Remoção de água de lavagem

Para simplificar a visualização e o entendimento dos resultados, as frações mássicas dos triglicerídeos que representam o óleo de microalga nas correntes dos processos simulados foram somadas e o valor obtido substituiu as frações mássicas dos triglicerídeos individuais através do componente *TG*. Da mesma maneira, foi feito para os ésteres metílicos e/ou etílicos de ácidos graxos que representam o biodiesel nas simulações, os quais foram somados e o valor obtido substituiu as frações mássicas dos ésteres através do componente denominado *Biodiesel*. A composição mássica das correntes com todos os triglicerídeos e ésteres visualizados de forma individual pode ser acompanhada nas tabelas que estão em Anexo.

5.1.1 Descrição do Processo 1

5.1.1.1 Remoção de água

De acordo com a Figura 10, para remover o conteúdo de água presente na corrente “Óleo de microalga”, esta corrente é primeiramente aquecida (E-100) a 110°C e 101,3 kPa, resultando na corrente “E2”, que logo é despressurizada para 50 kPa (VLV-100), gerando a corrente “E3” que alimenta o flash (V-100) a 109°C e 50 kPa. As correntes de saída do V-100 são: corrente “E5”, composta basicamente de água e, a corrente “E4”, que representa o óleo com uma pequena quantidade de água, uma vez que a mesma foi removida quase que na sua totalidade na corrente “E5”. Este fato pode ser constatado através da Tabela 27, onde são apresentados os resultados das principais correntes envolvidas na etapa de *Remoção de água* e, a qual mostra de forma resumida as condições operacionais (temperatura, pressão e fluxo mássico) das correntes, bem como as frações mássicas dos componentes.

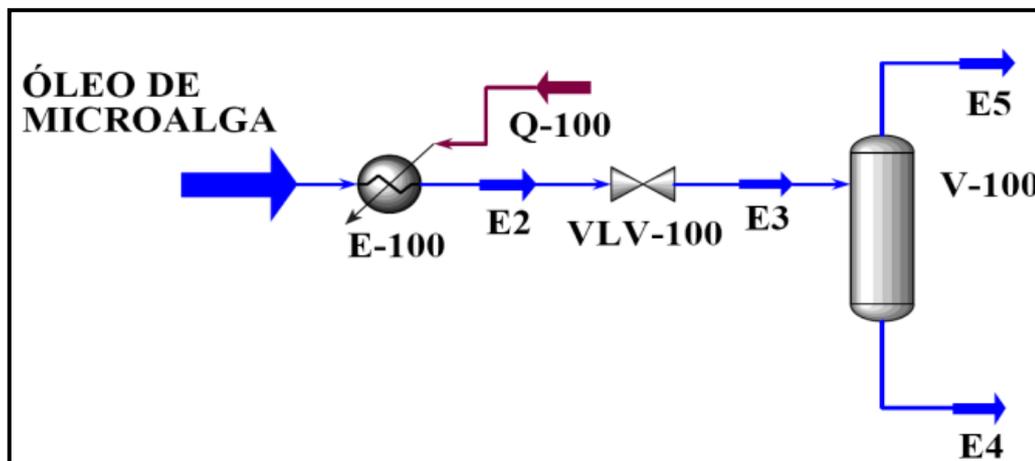


Figura 11 – Etapa de remoção de água do Processo 1.

Na Tabela 25, verifica-se que independente do óleo utilizado na etapa de *Remoção de água* os valores obtidos são muito semelhantes entre si (veja os valores das correntes “E4” para os casos A e B), visto que as condições operacionais empregadas foram as mesmas para os dois casos. As condições operacionais de pressão e temperatura (109°C e 50 kPa) do flash possibilitaram a remoção de 251,5 kg/h (valor médio) de água proveniente do óleo de microalga, deixando o mesmo com um valor médio de 0,045% de água, o que representa em torno de 3, 71 kg/h de água presente no óleo de microalga (corrente “E4”).

Tabela 25 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de remoção de água do Processo 1.

	Correntes do Caso A		Correntes do Caso B	
	Óleo de microalga	E4	Óleo de microalga	E4
Condições operacionais				
Temperatura (°C)	25	109	25	109
Pressão (kPa)	101,3	50	101,3	50
Vazão mássica (kg/h)	8500	8248	8500	8248
Composição (Fração mássica)				
Metanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0300	0,0004	0,0300	0,0005
Ácido palmítico	0,0800	0,0824	0,0800	0,0824
Ácido mirístico	0,0200	0,0206	0,0200	0,0206
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
TG	0,8700	0,8966	0,8700	0,8965

Após a remoção de água, o óleo, representado pela corrente “E4”, foi direcionado a um conjunto de equipamentos auxiliares para então alimentar o reator CVR-100 (reação de esterificação), onde ocorre a remoção dos os ácidos graxos livres.

5.1.1.2 Reação de esterificação

Na Figura 8, observa-se que há reposição de metanol puro (corrente “Make-up (MeOH)”), a qual se mistura a corrente “E13” de metanol reciclado no misturador MIX-102, resultando na corrente “MeOH-(E)”, que é adicionada a corrente “H₂SO₄” no misturador MIX-101, obtendo-se a corrente “MeOH-(E) + H₂SO₄”. Paralelamente, e conforme mostra a Figura 12, a corrente “E4” é bombeada (P-100) e resfriada (E-101) a 71°C antes de se unir a corrente “MeOH-(E) + H₂SO₄”, formando a corrente “E8” que é direcionada ao reator CRV-100 (reação de esterificação com metanol) para a remoção de AGL presentes no óleo de microalga. O CRV-100 opera a 63,8°C (temperatura próxima da temperatura de ebulição do metanol a 101,3 kPa) e 101,3 kPa, 1% de H₂SO₄ em relação a massa de óleo e razão molar metanol/óleo de 6/1.

A formação dos ésteres metílicos metil miristato e metil palmitato ocorre ao definir um valor de conversão da reação de 100%. Ao assumir uma conversão de 100% no reator

CRV-100, a corrente “Óleo desacidificado” não contém nenhum teor de ácidos graxos livres, resultando na obtenção de 8,57% de ésteres metílicos tanto para o Caso A como para o Caso B, conforme mostrado na Tabela 26. As reações de esterificação dos AGL com o metanol e a formação dos seus respectivos produtos são mostradas nas equações 4 e 5. Os principais produtos formados na reação de esterificação são representados pela corrente “Óleo desacidificado”, a qual é constituída de óleo de microalga desacidificado, ésteres metílicos, metanol, traços de água e catalisador (H_2SO_4). Além disso, na Tabela 26, verifica-se que não há diferenças significativas entre os casos A e B em relação às condições operacionais, fluxo mássico e composição em fração mássica das correntes “E8” e “Óleo desacidificado”.

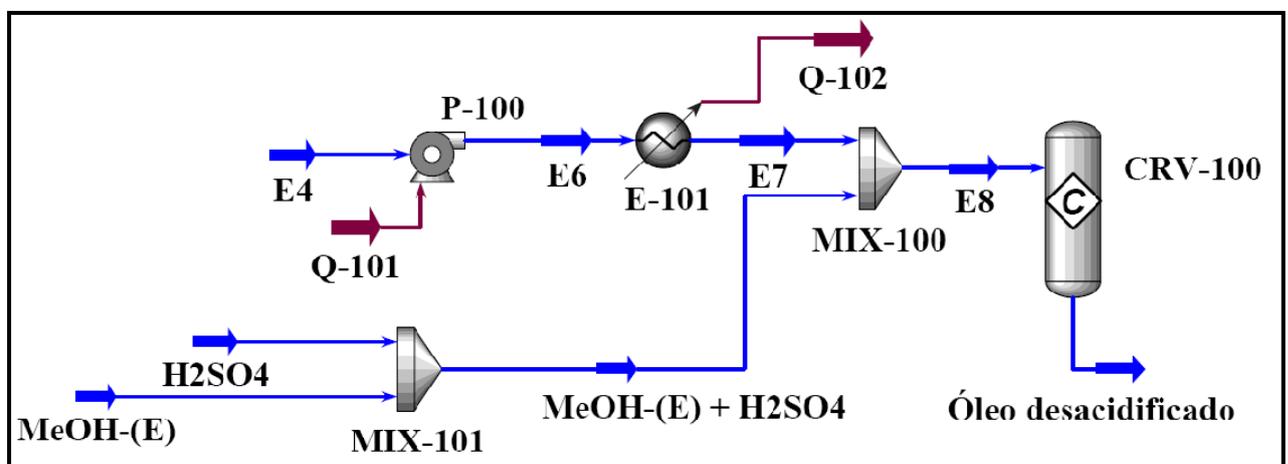


Figura 12 – Etapa da reação de esterificação do Processo 1.

Tabela 26 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de reação de esterificação do Processo 1.

	Correntes do Caso A		Correntes do Caso B	
	E8	Óleo desacidificado	E8	Óleo desacidificado
Condições operacionais				
Temperatura ($^{\circ}C$)	64,65	63,78	64,25	63,75
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	10475	10475	10475	10475
Composição (Fração mássica)				
Metanol	0,2038	0,1934	0,2035	0,1931
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H_2O	0,0010	0,0069	0,0013	0,0072
Ácido palmítico	0,0649	0,0000	0,0649	0,0000
Ácido mirístico	0,0162	0,0000	0,0162	0,0000
H_2SO_4	0,0081	0,0081	0,0081	0,0081
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0857	0,0000	0,0857
TG	0,7059	0,7059	0,7059	0,7059

Apesar de Zhang *et al.* (2003a) terem realizado uma reação de esterificação a pressão acima da pressão atmosférica com 400 kPa, estes autores empregaram uma temperatura (60°C) e razão molar metanol/óleo de 6/1 sob um óleo de cozinha residual contendo 6% de ácidos graxos livres semelhantes as utilizadas neste trabalho. Além disso, como os autores consideraram uma conversão de 100% no reator, mesma conversão deste aplicada neste trabalho, porém com um teor maior de AGL, todos os ácidos graxos livres foram convergidos em ésteres metílicos, resultando em uma corrente contendo a mistura reacional em 5,2% de ésteres metílicos. Zapata *et al.* (2007) realizaram uma reação de esterificação (60°C e 265 kPa) do óleo de palma bruto, em que ácido palmítico catalisado por 1% (baseado no fluxo total do óleo bruto) de H₂SO₄ puro produziu metil palmitato e água. Os autores assumiram uma conversão de ácido palmítico no reator de 99,3%. A mistura reacional sai do reator com uma composição em porcentagem mássica de 3,9% de metil palmitato, 0,026% de ácido palmítico, 0,26% de água, 0,98% de H₂SO₄ e a porcentagem restante estava constituída por triglicerídeos.

O único trabalho publicado na literatura até a finalização deste trabalho envolvendo a simulação do processo de produção de biodiesel de óleo de microalgas foi o desenvolvido por Aikins *et al.* (2010), porém estes autores não fizeram uso de nenhum método de pré-tratamento do óleo em seus estudos, visto que os mesmos consideraram que o óleo de microalga continha apenas 0,05% de ácidos graxos livres e o restante, 95,5%, de triglicerídeos.

5.1.1.3 Recuperação do metanol

Conforme apresentado na Figura 13, após a remoção dos AGL do óleo, a corrente “Óleo desacidificado” é aquecida a 75°C (E-102) e despressurizada (VLV-101) para 70 kPa, resultando na corrente “E10”, que é direcionada para a coluna de destilação T-100 a fim de recuperar o excesso de metanol. A coluna de destilação T-100 opera a 70 kPa, com 6 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 1, resultando nas correntes “MeOH-(E)/Rec” e “E11”.

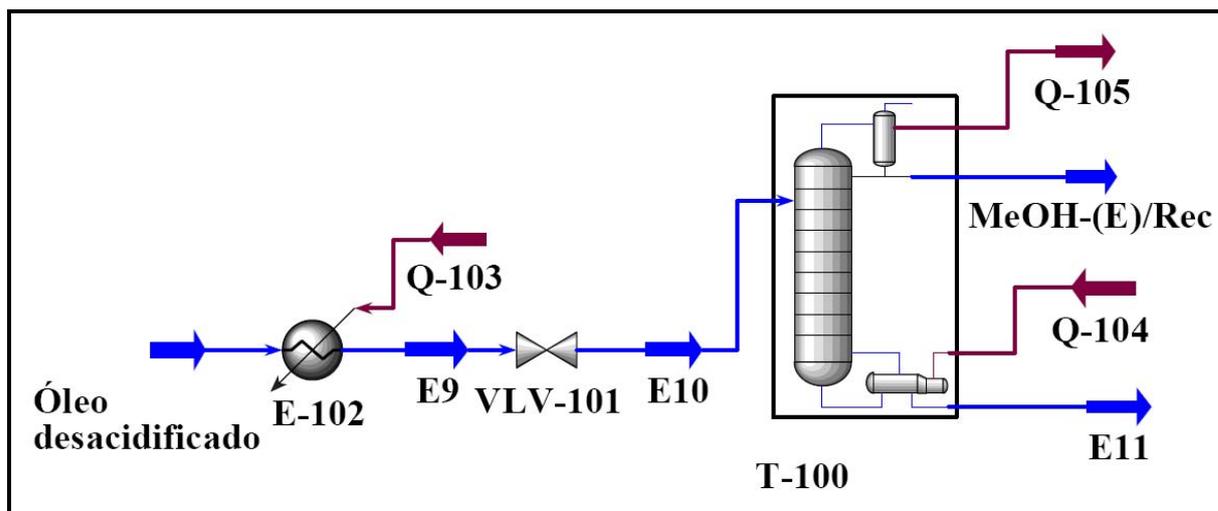


Figura 13 – Etapa de recuperação do metanol dos processos 1 e 2.

Na Tabela 27, constata-se que a 55,5°C e 70 kPa, tanto para o Caso A como para o Caso B, que 97,4% do excesso de metanol é recuperado na corrente de destilado “MeOH-(E)/Rec”, a qual contém metanol e traços de água. Em seguida, o metanol recuperado na corrente “MeOH-(E)/Rec” é bombeado (P-101) e reciclado para o reator CRV-100 (veja a Figura 8). A nível de comparação, Zhang *et al.* (2003a) empregaram uma coluna de destilação com cinco estágios teóricos e razão de refluxo igual a 5, recuperando 94% do total de metanol que alimenta a coluna. Esta corrente de destilado contém 99,94% de metanol e, 0,06% de água.

Tabela 27 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de recuperação de metanol do Processo 1.

	Correntes do Caso A			Correntes do Caso B		
	E10	MeOH-(E)/Rec	E11	E10	MeOH-(E)/Rec	E11
Condições operacionais						
Temperatura (°C)	69,41	55,47	91,14	69,25	55,51	92,23
Pressão (kPa)	70	70	70	70	70	70
Vazão mássica (kg/h)	10475	1981	8494	10475	1981	8494
Composição (Fração mássica)						
Metanol	0,1934	0,9961	0,0062	0,1931	0,9964	0,0061
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0069	0,0039	0,0076	0,0072	0,0036	0,0077
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0081	0,0000	0,0100	0,0081	0,0000	0,0100
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0857	0,0000	0,1057	0,0857	0,0000	0,1056
TG	0,7059	0,0000	0,8705	0,7059	0,0000	0,8706

A corrente “E11”, representando a corrente de fundo da coluna T-100, contém em sua composição óleo de microalga desacidificado, metanol não recuperado, ésteres metílicos, água e H₂SO₄, nas proporções apresentadas na Tabela 27, onde se verifica também que, não há diferenças significativas entre os casos A e B em relação às condições operacionais, bem como nas vazões mássicas e composição (frações mássicas) das correntes envolvidas, nesta etapa de *Recuperação de metanol*. A 70°C e 30 kPa, a corrente de fundo obtida nas simulações de Zhang *et al.* (2003a) é constituída por 75% de glicerol, 8% de metanol, 7% de ácido sulfúrico, 7% de óleo e 3% de água.

No presente trabalho, a etapa de recuperação do metanol que faz parte da unidade pré-tratamento é realizada antes da lavagem com glicerol, diferente do trabalho desenvolvido por Zhang *et al.* (2003a) que primeiro realizam a lavagem com glicerol e, em seguida, efetuaram a recuperação do metanol.

5.1.1.4 Lavagem com glicerol

As impurezas (água, catalisador, metanol não reagido), resultante do reator CRV-100 e ainda presentes no óleo pré-tratado (desacidificado) via reação de esterificação, devem ser removidos antes da reação de transesterificação via catálise básica ser inicializada. Para tal efeito, e de acordo com o fluxograma da etapa de *Lavagem com glicerol* mostrado na Figura 14, a corrente “E11” é bombeada (P-102) e resfriada (E-103) a 25°C, resultando na corrente “E15”, a qual é enviada para a coluna de extração líquido-líquido T-101, unidade operacional destinada à remoção das impurezas. A coluna T-101 opera a 25°C, 101,3 kPa e com 6 estágios teóricos, usando como solvente o glicerol a 25°C, 101,3 kPa e fluxo mássico de 6000 kg/h. As correntes “E16” e “E17” são as correntes de saída da coluna T-101.

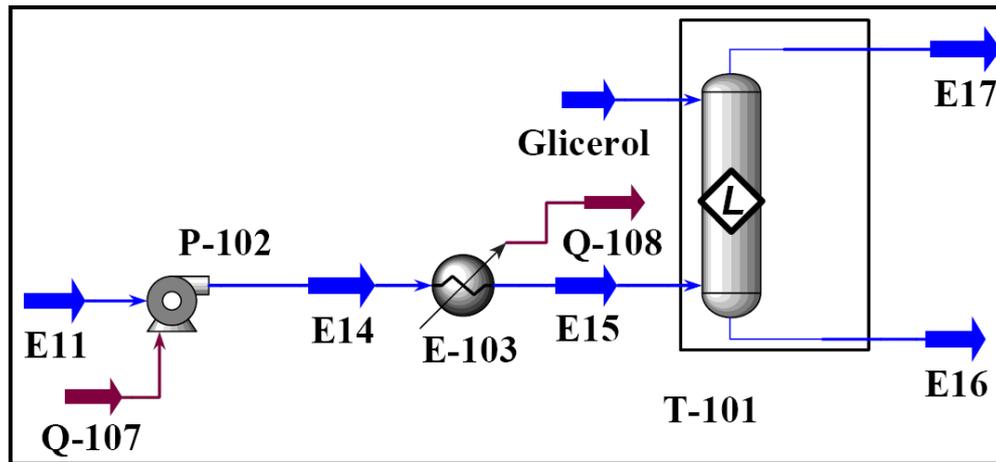


Figura 14 – Etapa de lavagem com glicerol do Processo 1.

A corrente “E16” contém metanol, água e catalisador, componentes considerados impurezas, além de pequenas quantidades de óleo e ésteres metílicos, nas proporções apresentadas na Tabela 28. Enquanto que, a corrente “E17” é constituída apenas por triglicerídeos, ésteres metílicos e traços de glicerol, tornando-se possível direcioná-la para a unidade de produção, separação e purificação de biodiesel.

Tabela 28 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de lavagem com glicerol.

	Correntes do Caso A			Correntes do Caso B		
	E15	Glicerol	E17	E15	Glicerol	E17
Condições operacionais						
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	8494	6000	8206	8494	6000	8248
Composição (Fração mássica)						
Metanol	0,0062	0,0000	0,0000	0,0061	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	1,0000	0,0007	0,0000	1,0000	0,0007
H ₂ O	0,0076	0,0000	0,0000	0,0077	0,0000	0,0000
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0100	0,0000	0,0000	0,0100	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,1057	0,0000	0,1092	0,1056	0,0000	0,1087
TG	0,8705	0,0000	0,8900	0,8705	0,0000	0,8906

Ao avaliar a Tabela 28, observa-se que, apesar das condições das correntes de alimentação (correntes “E15” e “Glicerol”) da coluna T-101 serem praticamente idênticas em relação as suas condições de operação, fluxo mássico e composição em fração mássica, a corrente de saída “E17” do Caso A apresenta um fluxo mássico inferior em 42 kg/h (0,51%)

em relação ao fluxo da corrente “E17” do Caso B. Soma-se a isso, o fato de que, o Caso A, exibe perdas de 1,23% do óleo na corrente “E16”, enquanto no Caso B registra-se perdas de 0,67% de óleo de microalga, podendo ser a razão da diferença de 42 kg/h entre os dois casos. Este fato pode ser explicado com base na própria composição do óleo de microalga empregado neste trabalho, pois enquanto o Caso A utilizou um óleo de microalga representado por quatro triglicerídeos, o Caso B utilizou um óleo de microalga representado por nove triglicerídeos.

Pela adição de 6000 kg/h de glicerol a 25°C e 101,3 kPa, é possível remover todo o conteúdo de metanol, água e H₂SO₄ do óleo das duas espécies de microalga, resultando em uma corrente de topo (corrente “E17”) com 0,07% de glicerol, 10,92% de ésteres metílicos e 89% de óleo para o Caso A e, uma corrente de topo (corrente “E17”) com 0,07% de glicerol, 10,87% de ésteres metílicos e 89,06% de óleo para o Caso B. A corrente de fundo, representada pela corrente “E16” é constituída por 0,84% de metanol não reagido, 95,32% de glicerol, 1,02% de água, 1,35% de H₂SO₄, 1,45% de óleo e traços de ésteres no Caso A e, 0,83% de metanol não reagido, 95,96% de glicerol, 1,04% de água, 1,36% de H₂SO₄, 0,79% de óleo e traços de ésteres no Caso B.

No Gráfico 1, observa-se que uma pequena quantidade de óleo de microalga tanto da espécie *P. tricornutum* (Caso A) como da espécie *T. pseudonana* (Caso B) é perdida na corrente de fundo (corrente “E16”). Além disso, nota-se que os triglicerídeos constituídos por ácidos graxos saturados que compõem cada óleo analisado, são mais facilmente extraídos pelo glicerol, fato que pode ter levado a uma diferença, entre os casos A e B, de 42 kg/h no fluxo mássico da corrente “E17”.

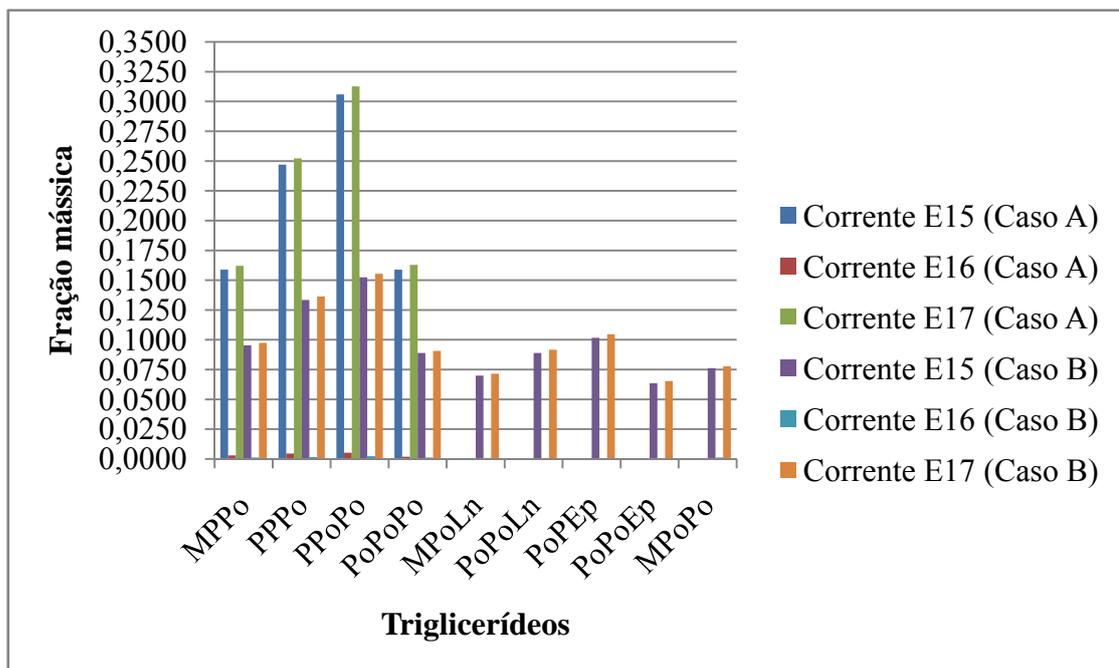


Gráfico 1 – Frações mássicas dos triglicerídeos que fazem parte das correntes da coluna T-101 do Processo 1.

Está claro que a composição do óleo afeta o desempenho do processo (aqui avaliado por técnica de simulação). Portanto, a simulação, projeto e otimização de processo de produção de biodiesel, bem como de outros processos químicos devem empregar uma composição que retrate o elenco dos principais constituintes da matéria prima empregada.

5.1.1.5 Reação de transesterificação

Uma vez pré-tratado, o óleo de microalga, agora representado pela corrente “E17” mostrada na Figura 15, é aquecida (E-104) a 82,3°C, resultando na corrente “T1”. Em seguida, a corrente “T1”, mistura-se à corrente “MeOH-(T) + NaOH”, constituída de metanol e catalisador (NaOH) no MIX-103, dando origem à corrente “T2”, que alimenta o reator CVR-101, onde ocorre a reação de transesterificação, empregando NaOH como catalisador e metanol como álcool, é realizada a 64,65°C (temperatura de ebulição do metanol a 101,3 kPa), 101,3 kPa e com as relações mássicas de 1% de NaOH em relação a massa de óleo e razão molar metanol/óleo de 6/1.

A corrente “Óleo transesterificado” é a mistura reacional resultante do reator CRV-101, a qual é constituída dos ésteres metílicos metil miristato, metil palmitato e metil palmitolato, componentes que representam o biodiesel quando o Processo 1 é simulado com a composição do óleo da microalga *P. tricornutum* e os ésteres metílicos metil miristato, metil palmitato e metil palmitolato, metil α -linolenato e metil eicosapentaenato, componentes que representam o biodiesel quando o Processo 1 é simulado com a composição do óleo da microalga *T. pseudonana*.

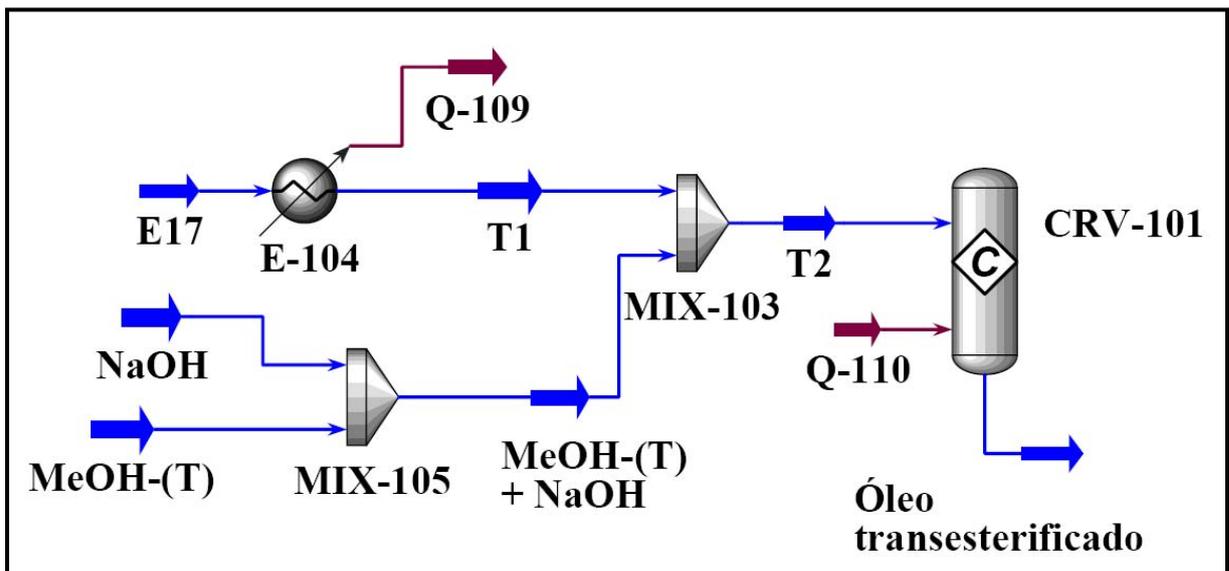


Figura 15 – Etapa da reação de transesterificação do Processo 1.

Um valor de conversão da reação de 99% é definido e as reações de transesterificação dos triglicerídeos (equações 8–16) produzem os resultados mostrados na Tabela 29. Além dos ésteres metílicos formados, a corrente “Óleo transesterificado” também contém em sua composição metanol não reagido, glicerol, uma pequena quantidade de óleo não reagido e catalisador, sendo esta corrente enviada a etapas subseqüentes de separação e purificação com o objetivo de se obter uma corrente de biodiesel de acordo com as especificações da ANP.

Tabela 29 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa da reação de transesterificação.

	Correntes do Caso A		Correntes do Caso B	
	T2	Óleo transesterificado	T2	Óleo transesterificado
Condições operacionais				
Temperatura (°C)	64,65	64,65	64,65	64,65
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	10053	10053	10095	10095
Composição (Fração mássica)				
Metanol	0,1753	0,0886	0,1746	0,0888
Glicerol	0,0006	0,0832	0,0006	0,0823
H ₂ O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0085	0,0085	0,0084	0,0084
Biodiesel	0,0892	0,8125	0,0888	0,8132
TG	0,7265	0,0073	0,7276	0,0073

Zhang *et al.* (2003) realizaram a reação de transesterificação empregando uma razão molar de metanol/óleo de 6/1, 1% de hidróxido de sódio (baseado na massa do óleo), 60°C e 400 kPa. Os autores assumem que 95% de óleo são convertidos em biodiesel, resultando em uma corrente representando a mistura reacional constituída por 9,2% de metanol, 4,1% de óleo, 77,9% de ésteres metílicos, 8,1% de glicerol e 0,8% de NaOH. Zapata *et al.* (2007) realizaram uma reação de transesterificação a 65°C e 470 kPa, razão molar álcool/óleo de 9,8/1 para obter uma conversão total de triglicerídeos, ou seja, 100% de conversão. A corrente de saída do reator apresenta fluxo mássico de 1649 kg/h, contendo as seguintes porcentagens mássicas: 71,38% de ésteres metílicos (biodiesel), 0,019% de ácido palmítico, 0,1365% de NaOH, 7,4345% de glicerol, 21,02% de metanol e 0,034% de água.

Diferente de Zhang *et al.* (2003) e Zapata *et al.* (2007), Aikins *et al.* (2010) realizaram a reação de transesterificação via catalise básica com metanol do óleo de microalgas a pressão atmosférica, temperatura de 60°C, razão molar álcool/óleo de 6/1 e NaOH como catalisador, condições que são muito semelhantes às empregadas no presente texto. No entanto, diferente do trabalho desenvolvido nesta dissertação, Aikins *et al.* (2010) utilizaram dois reatores de transesterificação conforme descrito por Tanaka (1981), onde dois casos de estudos foram considerados. O primeiro caso assumiu uma conversão de 97,7% em cada reator e o segundo assumiu uma conversão de 70% em cada reator.

5.1.1.6 Recuperação do metanol

De acordo com o fluxograma do Processo 1 (Figura 8), a recuperação do metanol é realizada considerando primeiro o flash (V-101) e depois a coluna de destilação (T-102). Este arranjo foi selecionado como uma solução para a não convergência do simulador, pois ao submeter a mistura reacional diretamente a coluna de destilação, variando-se tanto as condições de entrada da alimentação como as condições operacionais da coluna, houve dificuldade de convergência da coluna.

Conseqüentemente, e conforme mostra a Figura 16, para se recuperar o metanol, primeiramente, aquece-se (E-105) a mistura reacional (corrente “Óleo transesterificado”) a 100°C e reduz-se a pressão (VLV-102) de 101,3 kPa para 40 kPa, resultando na corrente “T4”, a qual é direcionada para o flash (V-101), unidade operacional com o objetivo de remover/recuperar o metanol presente na mistura reacional. O V-101 opera a 91,7°C e 40 kPa, gerando duas correntes de saída, uma corrente de fundo (“T5”) e uma corrente de topo (“T6”).

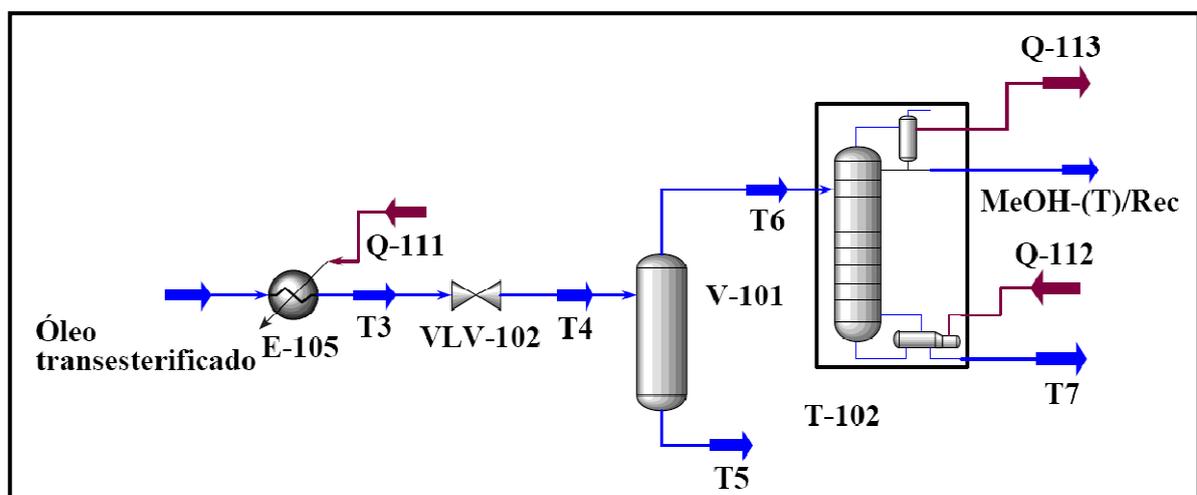


Figura 16 – Etapa da recuperação do metanol do Processo 1.

Apesar da corrente “T6” ser constituída em maior parte por metanol, esta corrente ainda contém traços de glicerol e ésteres metílicos, nas proporções apresentadas na Tabela 30, sendo necessário direcionar a corrente “T6” para a coluna de destilação (T-102), a qual opera a 40 kPa e com 3 estágios teóricos, resultando na corrente “MeOH-(T)/Rec”. As condições da alimentação (corrente “T6”) e as condições operacionais da coluna T-102 permitem a obtenção de metanol puro (corrente “MeOH-(T)/Rec”), enquanto, a corrente “T5” contém todos os resíduos, nas proporções apresentadas na Tabela 30, antes presente na corrente “T6”. Com as informações contidas na Tabela 30, tem-se que 0,04% da quantidade total de ésteres

metílicos que entram no V-101 são perdidos na corrente “T6” tanto para Caso A como para o Caso B, ou seja, não há uma perda significativa desses componentes para a corrente “T6”.

Por fim, a corrente “MeOH-(T)/Rec” é bombeada (P-104) e reciclada, juntando-se a uma corrente adicional de metanol puro “Make-up (MeOH)*” a fim de atingir a quantidade de metanol necessária para a reação de transesterificação ocorrer novamente e quantas vezes for requerida, visto que é um processo contínuo.

Tabela 30 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de recuperação do metanol.

	Correntes do Caso A			Correntes do Caso B		
	T4	T6	MeOH-(T)/Rec	T4	T6	MeOH-(T)/Rec
Condições operacionais						
Temperatura (°C)	91,74	91,74	42,57	91,74	91,74	42,57
Pressão (kPa)	40	40	70	40	40	70
Vazão mássica (kg/h)	10053	762	737	10095	769	737
Composição (Fração mássica)						
Metanol	0,0886	0,9945	1,0000	0,0888	0,9940	1,0000
Glicerol	0,0832	0,0008	0,0000	0,0823	0,0008	0,0000
H ₂ O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0085	0,0000	0,0000	0,0084	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,8125	0,0047	0,0000	0,8132	0,0052	0,0000
TG	0,0073	0,0000	0,0000	0,0073	0,0000	0,0000

Na Tabela 30, observa-se que as condições de operação, os fluxos mássicos e as composições em fração mássica das correntes “T4” e T6 do Caso A, apresentam pequenas diferenças em relação às mesmas correntes do Caso B. Primeiramente, o fluxo mássico da corrente “T4” do Caso A é de 10053 kg/h, enquanto o fluxo mássico da corrente “T4” para o Caso B é de 10095 kg/h. No Caso A, 85,05% do metanol presente na corrente “T4” é removido utilizando o flash (V-101) a 92°C e 40 kPa, resultando na corrente “T6”. No Caso B, 85,25% do metanol em excesso presente na corrente “T4” é removido utilizando o flash (V-101) nas mesmas condições operacionais do Caso A.

Como a corrente “T6” contém traços de glicerol e ésteres metílicos, utiliza-se uma coluna de destilação T-102 a fim de remover estas impurezas e, conseqüentemente, obter uma corrente de metanol recuperado puro. O resultado da utilização da coluna T-102 é uma corrente de metanol puro como pode ser observado na Tabela 30. Porém, torna-se perceptível

que o emprego da T-102, neste caso, é desnecessário, uma vez que a corrente “T6” apresenta quantidades traços das impurezas mencionadas, resultando em custos operacionais e de insumos dispensáveis para tal fim. Portanto, o melhor arranjo para o Processo 1, considerando os casos A e B, seriam aqueles em que a corrente “T6” é enviada diretamente para a bomba (P-104) com a finalidade de que o metanol seja reutilizado no processo, dispensando a utilização de uma coluna de destilação.

Para recuperar o excesso de metanol, Zapata *et al.* (2007) utilizaram uma coluna de destilação, com 26 estágios teóricos e uma razão de refluxo igual a dois e, especificou-se uma pressão de 130 kPa no refulvedor e uma queda de pressão de 29 kPa no topo da coluna, resultando na separação de 99,4% do metanol que ingressa na coluna e recircula puro ao sair na corrente de topo. Aikins *et al.* (2010) além de realizar a etapa de recuperação do metanol após a separação do glicerol a partir do FAME, necessitaram de apenas 6 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 1,5 na coluna de destilação. Enquanto estes dois trabalhos empregaram uma coluna de destilação para recuperar o metanol, o presente trabalho fez diferente ao usar um tanque flash para realizar a mesma etapa, uma vez que se alcançou resultados satisfatórios.

5.1.1.7 Lavagem com água

A fim de purificar os ésteres metílicos (biodiesel) produzidos, a corrente “T5” (ésteres metílicos e outros produtos provenientes da mistura reacional) mostrada na Figura 17, que sai na base do flash é bombeada (P-103) e resfriada (E-106), resultando na corrente “T9”, a qual é direcionada para a coluna de extração líquido-líquido T-103 que opera a 25°C, 101,3 kPa e com 10 estágios teóricos. A coluna T-103 é empregada para remover os componentes indesejáveis (metanol, NaOH, glicerol e óleo não reagido) presentes na mistura reacional, principalmente, o glicerol, utilizando-se a água como solvente para arrastar tais componentes. Os fluxos mássicos de água utilizado nos casos A e B são 9292 kg/h e 9367 kg/h, respectivamente. Neste processo de purificação, os ésteres metílicos (biodiesel) estão concentrados no topo da coluna de extração líquido-líquido e são representados pela corrente “Extrato”, enquanto que o glicerol e outras impurezas arrastadas pela água se concentram na parte inferior da coluna, corrente “Refinado”.

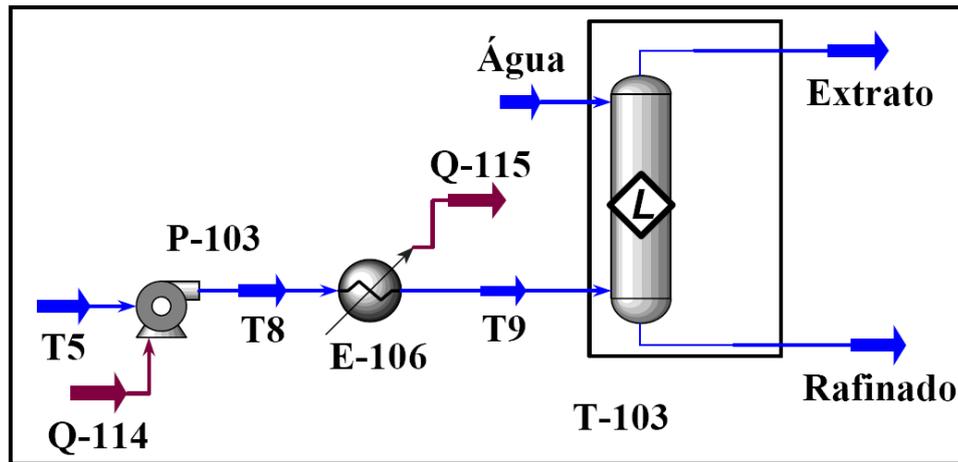


Figura 17 – Etapa de lavagem com água do Processo 1.

De acordo com a Tabela 31, tem-se que a remoção dos componentes residuais (metanol, glicerol, NaOH e triglicerídeos não reagidos) da corrente “T9” requer uma quantidade de água três vezes superior ao seu próprio fluxo mássico tanto no Caso A como no Caso B, sendo necessário um total de 27876 kg/h e 27981 kg/h de água, respectivamente. O resultado da adição de água é uma corrente de extrato com 33,17% de água, 66,41% de biodiesel e 0,41% de triglicerídeos não reagidos para o Caso A e uma corrente de extrato com 32,89% de água, 66,71% de biodiesel e 0,4% de triglicerídeos não reagidos para o Caso B, ou seja, não há diferenças significativas entre as correntes de tais processos.

Tabela 31 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de lavagem com água.

	Correntes do Caso A			Correntes do Caso B		
	T9	Água	Extrato	T9	Água	Extrato
Condições operacionais						
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	42,57
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	9292	27876	12293	9326	27981	12295
Composição (Fração mássica)						
Metanol	0,0143	0,0000	0,0000	0,0141	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0899	0,0000	0,0000	0,0891	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0000	1,0000	0,3317	0,0000	1,0000	0,3289
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0091	0,0000	0,0000	0,0091	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,8787	0,0000	0,6641	0,8798	0,0000	0,6671
TG	0,0079	0,0000	0,0041	0,0079	0,0000	0,0040

A corrente de fundo “Refinado” que sai da coluna T-103 com um fluxo mássico de 24874 kg/h no Caso A apresenta em sua composição 0,54% de metanol, 3,36% de glicerol e 95,67% de água, 0,34% de NaOH e 0,09% de triglicerídeos não reagido. No Caso B, a corrente “Refinado” sai com um fluxo mássico de 25012 kg/h e apresenta em sua composição 0,53% de metanol, 3,32% de glicerol, 95,71% de água, 0,34% de NaOH e 0,09% de triglicerídeos não reagidos. Portanto, os casos A e B apresentam valores de fração mássicas muito semelhantes entre si. Além disso, tem-se que mais de 95% da água adicionada para realizar a lavagem estava presente na corrente “Refinado” tanto do Caso A como do Caso B, resultado proveniente da elevada quantidade de água empregada no processo de lavagem.

Diferente deste trabalho, Zhang *et al.* (2003) empregaram uma coluna de lavagem com água com quatro estágios teóricos visando separar glicerol, metanol e catalisador do biodiesel pela adição de 11 kg/h de água a 25°C, enquanto nas simulações realizadas por Zapata *et al.* (2007) foram necessários quatro estágios teóricos, 120 kPa para recuperar todo o fluxo mássico de metil ésteres proveniente da mistura reacional, utilizando 2522 kg/h de água como solvente extrator. De acordo com Zhang *et al.* (2003), a soma das quantidades de óleo não convergido, metanol e água na corrente de topo da coluna, a qual representa o biodiesel lavado, são menores do que 6%, o que não ocorreu no presente trabalho, em que a soma destes componentes é de 33,61%, onde a maioria é água. As simulações indicaram que a adição da quantidade adequada de água pode levar à quase completa separação entre o biodiesel e a fase com glicerol. Aikins *et al.* (2010) também utilizam a lavagem com água. Porém, para tal fim os autores utilizaram decantadores no lugar da coluna de extração líquido-líquido, alcançando desta forma uma corrente com 99,65% de biodiesel.

Não houve convergência da coluna de extração líquido-líquido T-103 empregada para realizar a lavagem com água quando se utilizou quantidades de água inferiores a razão mássica de 1/1. Foram realizadas simulações empregando razões mássicas água/T9 de 1/1 e 2/1 e obteve-se convergência, porém, ao avaliar os resultados de tais simulações não foi alcançada a completa remoção dos componentes residuais presentes no biodiesel, diferente de quando foi utilizada a razão mássica de 3/1. Portanto, essa razão mássica foi a razão mínima encontrada que removeu todos os componentes residuais do produto desejado, o biodiesel.

5.1.1.8 Remoção de água de lavagem

Para finalizar a etapa de purificação do biodiesel, a água residual presente na corrente “Extrato” devido sua adição como solvente na coluna T-103 deve ser removida com a finalidade de obter uma corrente de biodiesel de acordo com as especificações estabelecida pela ANP. Para isso, a corrente “Extrato” (Figura 18), é aquecida (E-107) a 150°C e depois tem sua pressão reduzida (VLV-103) de 101,3 kPa para 40 kPa, resultando na corrente “T11”, que é enviada para o flash (V-102) a 146°C e 40 kPa, uma condição de operação adequada para o biodiesel, visto que a sua degradação só ocorre a temperaturas superiores a 250°C (GOODRUM, 2002).

Para determinar os parâmetros de qualidade do biodiesel produzido e que são especificados pela ANP é importante que o mesmo esteja em condições de pressão e temperatura ambiente, isto é, 101,3 kPa e 25°C. Por isso, a corrente “T13”, é bombeada (P-105) e resfriada (E-108) até 25°C, resultando na corrente de interesse, corrente “Biodiesel”.

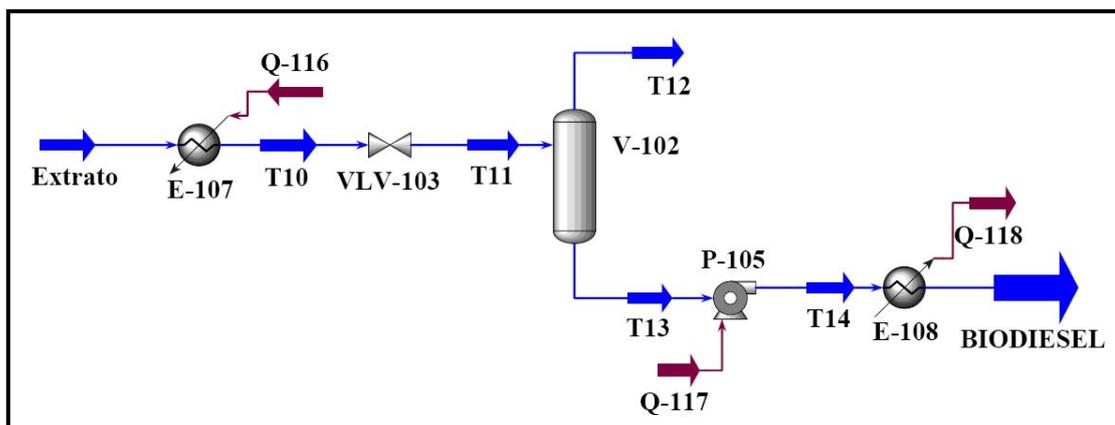


Figura 18 – Etapa de remoção de água de lavagem do Processo 1.

Avaliando-se os valores apresentados na Tabela 32, tem-se que as condições de pressão e temperatura empregadas no flash (V-102) foram adequadas, visto que as duas correntes de biodiesel obtidas como produto final apresentaram 99,28% e 99,30% de ésteres metílicos (biodiesel) para os casos A e B, respectivamente, resultando na quase completa remoção de água residual. Além disso, remove-se através da corrente “T12”, 99,92% da água total presente na corrente “T11”, tanto no Caso A como no Caso B. No entanto, as mesmas condições que favorecem a remoção de água, também favorecem a perda de 8,09% e 8,52% de ésteres metílicos na corrente “T12” nos casos A e B, respectivamente. Em fluxo mássico, é perdido um total de 661 kg/h no Caso A e 699 kg/h no Caso B. Isto significa que em torno de

5711 toneladas de biodiesel serão perdidos por ano (360 dias) ao considerar três turnos/dia (8 horas para cada turno) de trabalho.

Tabela 32 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de remoção de água de lavagem.

	Correntes do Caso A		Correntes do Caso B	
	T11	Biodiesel	T11	Biodiesel
Condições operacionais				
Temperatura (°C)	146	25	146	25
Pressão (kpa)	40	101,3	40	101,3
Vazão mássica (kg/h)	12293	7558	12295	7558
Composição (Fração mássica)				
Metanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,3317	0,0004	0,3289	0,0004
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,6641	0,9928	0,6671	0,9930
TG	0,0041	0,0067	0,0040	0,0066

Diferentemente do presente trabalho, Zhang *et al.* (2003) utilizaram uma coluna de destilação (T-104) com quatro estágios teóricos e razão de refluxo igual a 2 com o objetivo de remover os componentes residuais (metanol e água) do biodiesel. O biodiesel obtido na corrente de topo como um líquido destilado (194°C e 10 kPa) continha em sua composição 0,03% de água e 99,7% de biodiesel e óleo não reagido, com fluxo mássico de 52 kg/h, foi separado na corrente de fundo da coluna. Garcia *et al.* (2010) submeteram uma corrente contendo 0,37% de óleo não reagido 0,14% de NaOH, 1,02% de metanol, 97,79% de ésteres metílicos e 0,54% de ácidos graxos livres a uma separação empregando um flash que opera a 130°C e 20 kPa, resultando em um biodiesel contendo 0,38% de óleo não reagido 0,14% de NaOH, 0,07% de metanol, 98,85% de ésteres metílicos e 0,54% de ácidos graxos livres. São removidos 94% e 0,72% da quantidade total de água e ésteres metílicos que alimentam o tanque flash, respectivamente.

5.1.2 Descrição do Processo 2

5.1.2.1 Remoção de água

A etapa de *Remoção de água* que compõe o Processo 2 é realizada de maneira similar a etapa de *Remoção de água* do Processo 1 em relação às condições operacionais dos equipamentos e às condições de operação das correntes materiais.

A Tabela 33 apresenta os resultados das principais correntes envolvidas na etapa de *Remoção de água* do Processo 2, onde nota-se que, independente do óleo utilizado, os valores obtidos são muito semelhantes, uma vez que as condições operacionais empregadas foram as mesmas para os casos A e B. As condições operacionais de pressão e temperatura (109°C e 50 kPa) do flash possibilitam a remoção, através da corrente “E5”, de 251,5 kg/h (valor médio) de água proveniente do óleo de microalga, implicando na retirada de 98,66% da água total que presente no óleo de microalga. O resultado da remoção de 98,66% da água é a obtenção de um óleo contendo em torno de 0,045% de água nos casos A e B.

Tabela 33 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de remoção de água do Processo 2.

	Correntes do Caso A		Correntes do Caso B	
	Óleo de microalga	E4	Óleo de microalga	E4
Condições operacionais				
Temperatura (°C)	25	109	25	109
Pressão (kPa)	101,3	50	101,3	50
Vazão mássica (kg/h)	8500	8248	8500	8248
Composição (Fração mássica)				
Etanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0300	0,0004	0,0300	0,0005
Ácido palmítico	0,0800	0,0824	0,0800	0,0824
Ácido mirístico	0,0200	0,0206	0,0200	0,0206
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
TG	0,8700	0,8966	0,8700	0,8965

5.1.2.2 Reação de esterificação

Antes de serem adicionados no reator CVR-100, a corrente “Make-up (EtOH)” de etanol puro adicional e a corrente “E13” de etanol reciclado são misturados no MIX-102, resultando na corrente “EtOH-(E)”, a qual se une à corrente “H₂SO₄” no misturador MIX-101, obtendo-se a corrente “EtOH-(E) + H₂SO₄”, conforme mostra a Figura 19. Simultaneamente, a corrente “E4” é bombeada (P-100) e resfriada (E-101) a 85°C, antes de se unir à corrente “EtOH-(E) + H₂SO₄”, formando a corrente “E8”. Esta corrente, constituída por reagentes ou compostos necessários à reação de esterificação, é direcionada ao reator CRV-100 (reação de esterificação com etanol), unidade operacional que tem como objetivo principal remover os AGL presentes no óleo de microalga e que opera a 75°C (temperatura próxima da temperatura de ebulição do etanol a 101,3 kPa) e 101,3 kPa, com as seguintes condições operacionais: 1% de H₂SO₄ em relação a massa de óleo e razão molar etanol/óleo de 6/1.

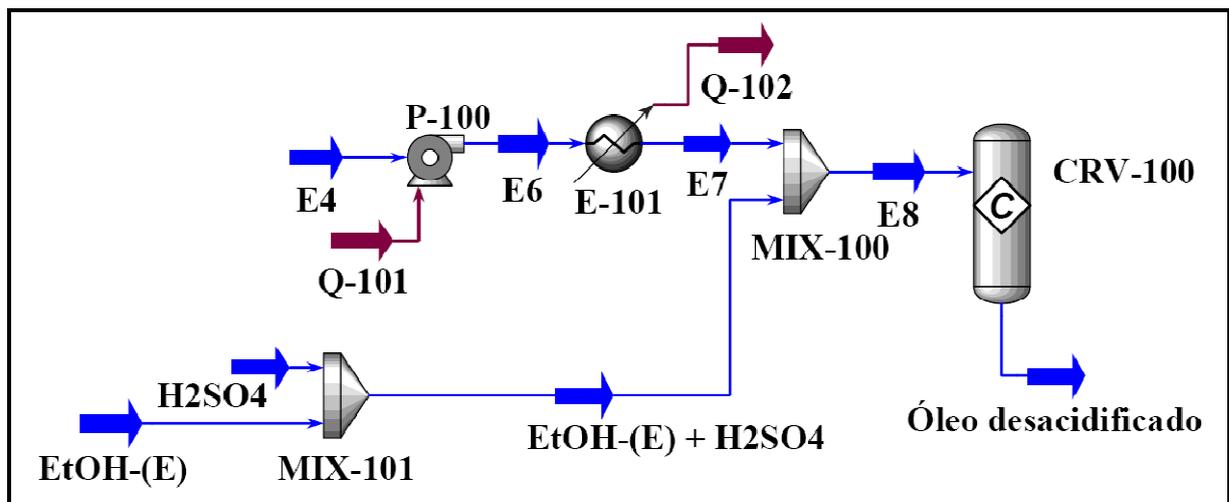


Figura 19 – Etapa da reação de esterificação do Processo 2.

A formação dos ésteres etílicos etil miristato e etil palmitato ocorre ao definir um valor de conversão da reação de 100%. Ao assumir uma conversão de 100% no reator CRV-100, a corrente “Óleo desacidificado” não contém ácidos graxos livres, resultando na obtenção de 9,01% e 9,02% de ésteres etílicos nos casos A e B, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 34. As reações de esterificação dos AGL com o etanol e a formação dos seus respectivos produtos são mostradas nas equações 6 e 7. Os principais produtos formados na reação de esterificação estão presentes na corrente “Óleo desacidificado”, a qual é constituída de óleo de microalga desacidificado, ésteres etílicos, etanol, traços de água e catalisador

(H₂SO₄). Além disso, na Tabela 34, verifica-se que não há diferenças significativas em relação às condições operacionais, fluxo mássico e composição em fração mássica das correntes “E8” e “Óleo desacidificado” entre os casos A e B.

Tabela 34 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de reação de esterificação do Processo 2.

	Correntes do Caso A		Correntes do Caso B	
	E8	Óleo desacidificado	E8	Óleo desacidificado
Condições operacionais				
Temperatura (°C)	78,25	75,43	78,25	74,23
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	10475	10475	10475	10475
Composição (Fração mássica)				
Etanol	0,1907	0,1758	0,1947	0,1797
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0141	0,0201	0,0102	0,0160
Ácido palmítico	0,0649	0,0000	0,0649	0,0000
Ácido mirístico	0,0162	0,0000	0,0162	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0081	0,0081	0,0081	0,0081
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0901	0,0000	0,0902
TG	0,7059	0,7059	0,7059	0,7059

5.1.2.3 Recuperação de etanol

Realizada a remoção dos AGL do óleo, a corrente “Óleo desacidificado” mostrada na Figura 20, é aquecida (E-102) a 90°C e despressurizada de 101,3 kPa para 70 kPa, resultando na corrente “E10”, que é direcionada para a coluna de destilação T-100 para recuperar o etanol não reagido. A coluna de destilação T-100 opera a 70 kPa, com 6 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 1, resultando nas correntes “EtOH-(E)/Rec” e “E11”.

Na Tabela 35, observa-se que, a 69°C e 70 kPa, a maior parte do etanol que alimenta a coluna T-100 é recuperado na corrente de destilado “EtOH-(E)/Rec”, que contém em sua composição etanol e uma pequena quantidade de água. Nota-se também, que tanto no Caso A como no Caso B um pouco mais de 97% do etanol não reagido na corrente “E10” e que alimenta a coluna T-100 é recuperado na corrente “EtOH-(E)/Rec”. Posteriormente, o etanol recuperado na corrente “EtOH-(E)/Rec” é bombeado (P-101) para o reator CRV-100 (Reciclo).

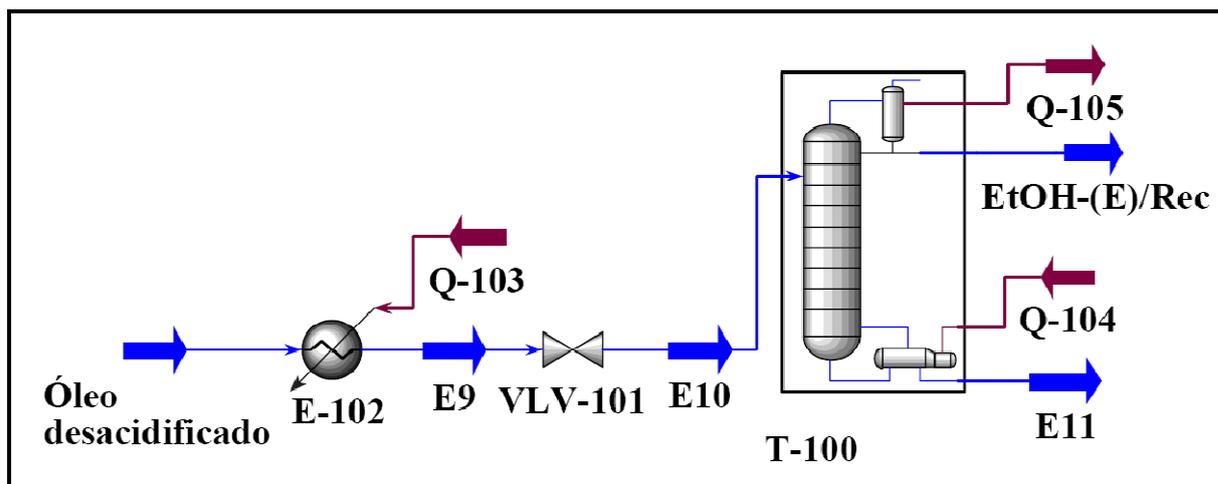


Figura 20 – Etapa de recuperação de etanol do Processo 2.

A corrente “E11”, representando a corrente de fundo da coluna T-100, contém óleo de microalga desacidificado, etanol não recuperado, ésteres etílicos, água e H_2SO_4 , nas quantidades apresentadas na Tabela 35. Os valores desta tabela também informam que os fluxos mássicos e a composição em frações mássicas das correntes “E10”, “EtOH-(E)/Rec” e “E11” dos casos A e B são muito semelhantes.

Tabela 35 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de recuperação do etanol.

	Correntes do Caso A			Correntes do Caso B		
	E10	EtOH-(E)/Rec	E11	E10	EtOH-(E)/Rec	E11
Condições operacionais						
Temperatura (°C)	84,26	69,17	95,58	84,57	69,10	90,85
Pressão (kPa)	70	70	70	70	70	70
Vazão mássica (kg/h)	10475	1940	8535	10475	1945	8530
Composição (Fração mássica)						
Etanol	0,1758	0,9254	0,0054	0,1797	0,9272	0,0048
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H_2O	0,0201	0,0746	0,0077	0,0160	0,0728	0,0076
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H_2SO_4	0,0081	0,0000	0,0100	0,0081	0,0000	0,0100
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0901	0,0000	0,1105	0,0902	0,0000	0,1108
TG	0,7059	0,0000	0,8664	0,7059	0,0000	0,8669

5.1.2.4 Lavagem com glicerol

Nesta etapa, as impurezas (água, catalisador, etanol), resultante do reator CRV-100 e ainda presentes no óleo pré-tratado (desacidificado) via a reação de esterificação, devem ser removidos antes da reação de transesterificação via catálise básica ser inicializada. Para tal efeito, a corrente “E11” (Figura 20), é bombeada (P-102) e resfriada (E-103) a 25°C, resultando na corrente “E15”, a qual é enviada para a coluna de extração líquido T-101, unidade operacional destinada à remoção das impurezas. A coluna T-101 opera a 25°C, 101,3 kPa e com 6 estágios teóricos, usando como solvente o glicerol a 25°C, 101,3 kPa e fluxo mássico de 6000 kg/h. As correntes “E16” e “E17” são as correntes de produto da coluna T-101.

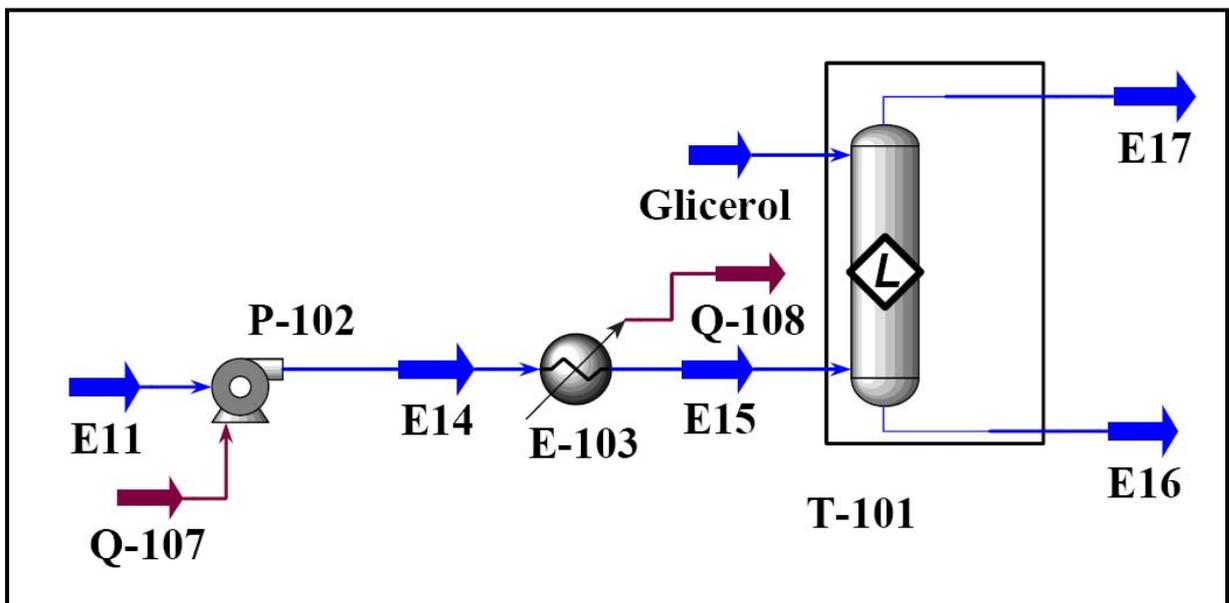


Figura 21 – Etapa de lavagem com glicerol do Processo 2.

A corrente “E16” contém etanol, água e catalisador, componentes considerados impurezas, além de pequenas quantidades de óleo e ésteres etílicos, nas quantidades apresentadas na Tabela 36. Por outro lado, observa-se que pela adição de 6000 kg/h de glicerol a 25°C e 101,3 kPa, é possível remover todo o conteúdo de água e H_2SO_4 do óleo das duas espécies de microalga, tornando-se possível direcioná-la para a unidade de produção, separação e purificação de biodiesel.

Tabela 36 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de lavagem com glicerol.

	Correntes do Caso A			Correntes do Caso B		
	E15	Glicerol	E17	E15	Glicerol	E17
Condições operacionais						
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	8535	6000	8384	8530	6000	8387
Composição (Fração mássica)						
Etanol	0,0054	0,0000	0,0044	0,0048	0,0000	0,0043
Glicerol	0,0000	1,0000	0,0017	0,0000	1,0000	0,0018
H ₂ O	0,0077	0,0000	0,0000	0,0076	0,0000	0,0000
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0100	0,0000	0,0000	0,0100	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,1105	0,0000	0,1125	0,1108	0,0000	0,1127
TG	0,8664	0,0000	0,8814	0,8669	0,0000	0,8813

Apesar do glicerol remover a água e o H₂SO₄, observa-se que o etanol se distribui nas duas correntes de saída da coluna T-101, de tal forma que, no Caso A, 79% do etanol que alimenta a coluna através da corrente “E15” permanece na corrente “E17” e, no Caso B, 88% do etanol que alimenta a coluna através da corrente “E15” permanece na corrente “E17”. O restante do etanol é obtido na corrente de fundo “E16” com 21% e 12%, respectivamente, para os casos A e B.

No Gráfico 2, observa-se que uma pequena quantidade de óleo de microalga tanto da espécie *P. tricornutum* (Caso A) como da espécie *T. pseudonana* (Caso B) é perdida na corrente de fundo (corrente “E16”). Além disso, nota-se que a fração mássica dos triglicerídeos que compõem a corrente “E16” é muito semelhante. Porém, ao comparar a perda de cada triglicerídeo na corrente “E16”, verifica-se que alguns triglicerídeos são extraídos em maior quantidade do que outros e, como a quantidade de óleo perdido é muito pequena, este fator não influencia de forma significativa a lavagem com glicerol quando etanol é o álcool empregado na reação de esterificação, pois a perda total de óleo de microalga na corrente “E16” é de 0,06%, no Caso A e, 0,04%, no Caso B.

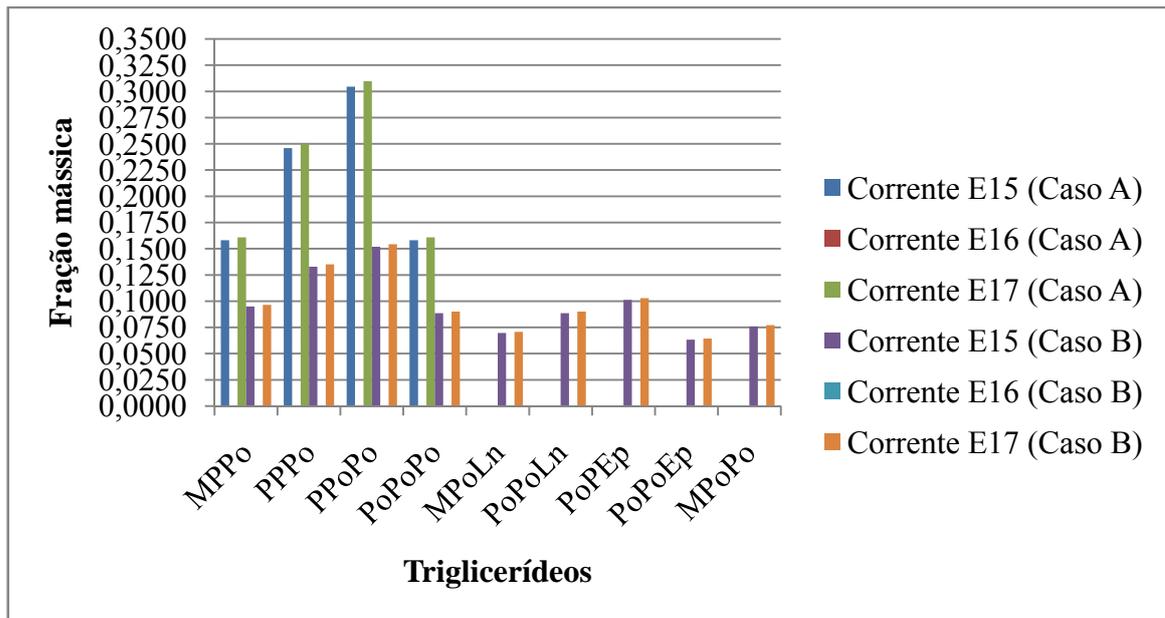


Gráfico 2 – Frações mássicas dos triglicerídeos que fazem parte das correntes da coluna T-101 no Processo 2.

5.1.2.5 Reação de transesterificação

Uma vez pré-tratado, o óleo de microalga, agora representado pela corrente “E17” (Figura 22), é aquecida (E-104) a 107°C no Caso A e 141 C no Caso B, resultando na corrente “T1” para ambos os casos. Em seguida, a corrente “T1”, mistura-se a corrente “EtOH-(T) + NaOH” constituída de etanol e catalisador (NaOH) no MIX-103, dando origem a corrente “T2”, que alimenta o reator CVR-101, onde a reação de transesterificação, empregando NaOH como catalisador básico e etanol como álcool, é realizada a 78,25°C (temperatura de ebulição do etanol a 101,3 kPa), 101,3 kPa e com as relações mássicas de 1% de NaOH em relação a massa de óleo e razão molar etanol/óleo de 6/1.

A corrente “Óleo transesterificado” é a mistura reacional resultante do reator CVR-101, a qual é constituída dos ésteres etílicos etil miristato, etil palmitato e etil palmitolato, componentes que representam o biodiesel quando o Processo 2 é simulado com a composição do óleo da microalga *P. tricornutum* e os ésteres etílicos etil miristato, etil palmitato e etil palmitolato, α -linolenato e etil eicosapentaenato, componentes que representam o biodiesel quando o Processo 2 do óleo da microalga *T. pseudonana*.

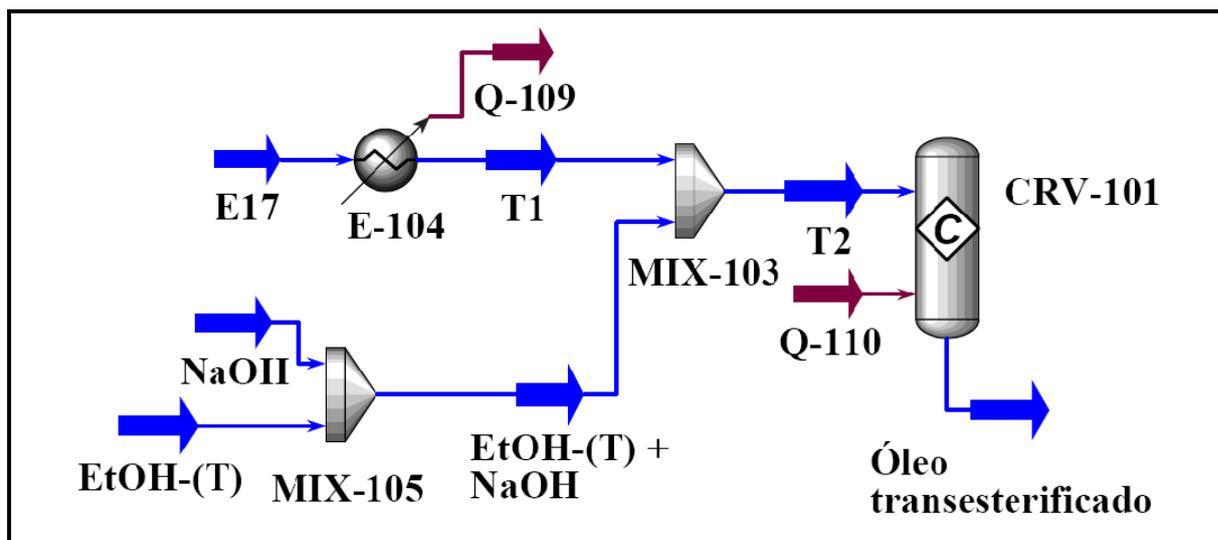


Figura 22 – Etapa da reação de transesterificação do Processo 2.

Um valor de conversão de 99% é definido e as reações de transesterificação dos triglicerídeos (equações 11-25) com o etanol produzem os resultados mostrados na Tabela 37, em que, observa-se que os valores de fluxo mássico e de composição em fração mássica das correntes “T2” e “Óleo desacidificado” dos casos A e B são semelhantes entre si.

Tabela 37 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa da reação de transesterificação.

	Correntes do Caso A		Correntes do Caso B	
	T2	Óleo transesterificado	T2	Óleo transesterificado
Condições operacionais				
Temperatura (°C)	78,25	78,25	78,25	78,25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	10971	10971	10969	10969
Composição (Fração mássica)				
Etanol	0,2313	0,1158	0,2309	0,1166
Glicerol	0,0013	0,0784	0,0013	0,0775
H ₂ O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0077	0,0077	0,0077	0,0077
Biodiesel	0,0860	0,7913	0,0861	0,7914
TG	0,6736	0,0067	0,6739	0,0067

Além dos ésteres etílicos formados, a corrente “Óleo transesterificado” também contém em sua composição etanol não reagido, glicerol, uma pequena quantidade de óleo não reagido e catalisador, sendo esta corrente enviada a etapas subsequentes de separação e

purificação com o objetivo de se obter uma corrente de biodiesel de acordo com as especificações da ANP.

Teribele (2009) realizou uma reação de transesterificação via catalise básica com etanol de óleo de palma neutralizado, com etanol na proporção molar álcool/óleo de 6:1, 1% em massa em relação ao óleo de hidróxido de sódio (NaOH) e uma conversão estipulada de 96%. O meio reacional deste trabalho foi mantido em 75 C e 101,3 kPa durante a transesterificação, resultando em uma corrente de efluente (mistura reacional) com composição em porcentagem mássica de 7,8% de glicerol, 12,7% de etanol, 0,7% de NaOH e 2,8% de triglicerídeos e 75,7% de ésteres etílicos. O trabalho desenvolvido por Teribele (2009) confirma a seleção das condições operacionais empregadas nesta dissertação em relação à reação de transesterificação, uma vez o trabalho do referido autor é baseado na simulação de dados obtidos da planta piloto de produção de biodiesel de óleo de palma, montada no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará – UFPA.

5.1.2.6 Recuperação de etanol

A etapa de *Recuperação etanol* pode ser acompanhando na Figura 23. Primeiramente, a mistura reacional (corrente “Óleo desacidificado”) é aquecida a 100°C (E-105) e despressurizada (VLV-102) de 101,3 kPa para 40 kPa, resultando na corrente “T4”, a qual é direcionada para o flash (V-101) a fim de remover/recuperar o etanol presente na mistura reacional. O vaso V-101 opera a 86,5°C e 40 kPa, gerando duas correntes de produto, uma corrente de fundo (“T5”) e uma corrente de topo (“T6”).

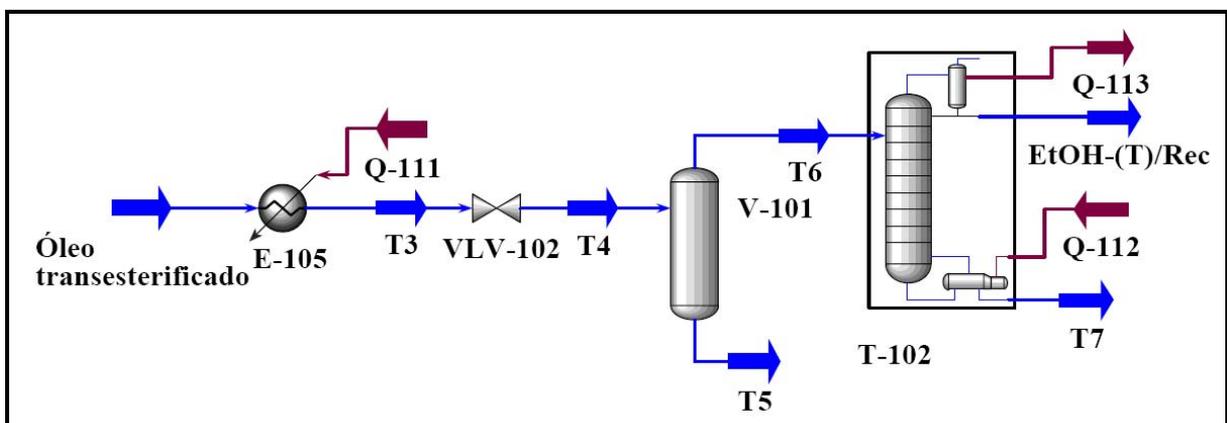


Figura 23 – Etapa de recuperação de etanol do Processo 2.

Apesar da corrente “T6” ser constituída em maior parte por etanol, esta corrente contém traços de ésteres etílicos, como pode ser constatado na Tabela 38. Por este motivo, torna-se necessário direcionar a corrente “T6” para a coluna de destilação T-102, a qual opera a 40 kPa e com 3 estágios teóricos, resultando na corrente “EtOH-(T)/Rec”. As condições da alimentação (corrente “T6”) e as condições operacionais da coluna T-102 permitem através da corrente “EtOH-(T)/Rec” a obtenção de etanol puro, enquanto a corrente “T5” contém todos os resíduos, nas quantidades apresentadas na Tabela 38, antes presente na corrente “T6”.

Tabela 38 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de recuperação de etanol.

	Correntes do Caso A			Correntes do Caso B		
	T4	T6	EtOH-(T)/Rec	T4	T6	EtOH-(T)/Rec
Condições operacionais						
Temperatura (°C)	86,54	86,54	56,42	86,75	86,75	56,42
Pressão (kPa)	40	40	40	40	40	40
Vazão mássica (kg/h)	10971	850	829	10969	872	829
Composição (Fração mássica)						
Etanol	0,1158	0,9966	1,0000	0,1166	0,9966	1,0000
Glicerol	0,0784	0,0003	0,0000	0,0775	0,0003	0,0000
H ₂ O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0077	0,0000	0,0000	0,0077	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,7913	0,0030	0,0000	0,7914	0,0031	0,0000
TG	0,0067	0,0000	0,0000	0,0067	0,0000	0,0000

Os valores dispostos na Tabela 38, também mostram que no Caso A, 66, 69% do etanol presente na corrente “T4” é removido utilizando o flash (V-101) a 86°C e 40 kPa, resultando na corrente “T6”. No Caso B, 67,96% do etanol em excesso presente na corrente “T4” é removido utilizando o flash (V-101) nas mesmas condições operacionais Caso A. Soma-se a isso, o fato de que, um valor médio de 0,03% da quantidade total de ésteres etílicos que alimentam o V-101 é perdido na corrente “T6” tanto no Caso A como no Caso B, ou seja, não há perdas significativas desses componentes para a corrente “T6”.

Como a corrente “T6” contém traços de glicerol e ésteres etílicos, utiliza-se uma coluna de destilação T-102 a fim de remover estas impurezas e, conseqüentemente, obter etanol recuperado puro. O resultado da utilização da coluna T-102 é uma corrente de etanol puro como pode ser observado na Tabela 38. Entretanto, observa-se que o emprego da T-102,

neste caso, é desnecessário, uma vez que a corrente “T6” apresenta traços das impurezas mencionadas, resultando em custos operacionais e em insumos dispensáveis para tal fim. Além disso, 17 kg/h de etanol foram perdidos na corrente de fundo (corrente “T7”) da coluna T-102. Portanto, o melhor arranjo para o Processo 2, devem ser aqueles em que a corrente “T6” é enviada diretamente para a bomba (P-104) com a finalidade de que o etanol seja reutilizado no processo, dispensando a utilização da coluna de destilação.

Para finalizar esta etapa, a corrente “EtOH-(T)/Rec” é bombeada (P-104) e reciclada, juntando-se a uma corrente adicional de etanol puro “Make Make-up (EtOH)*” a fim de atingir a quantidade de etanol necessária para a reação de transesterificação ocorrer novamente e quantas vezes for requerida, visto que é um processo contínuo.

5.1.2.7 Lavagem com água

A fim de purificar os ésteres etílicos (biodiesel) produzidos, a corrente “T5” (ésteres etílicos e outros produtos provenientes da mistura reacional) mostrada na Figura 24, é bombeada (P-103) e resfriada (E-106) a 25°C, resultando na corrente “T9”, a qual é direcionada para a coluna de extração líquido-líquido T-103 e que opera a 25°C, 101,3 kPa e com 10 estágios teóricos. A coluna T-103 é empregada para remover os componentes indesejáveis (etanol, NaOH, glicerol e óleo não reagido) presentes na mistura reacional, principalmente o glicerol, onde utiliza-se água como solvente para arrastar tais componentes. Os fluxos mássicos de água utilizado nos casos A e B são 10121 kg/h e 9883 kg/h, respectivamente. Neste processo de purificação, os ésteres etílicos (biodiesel) estão concentrados no topo da coluna de extração líquido-líquido e são representados pela corrente “Extrato”, enquanto que o glicerol e outras impurezas arrastadas pela água se concentram na parte inferior da coluna, corrente “Refinado”.

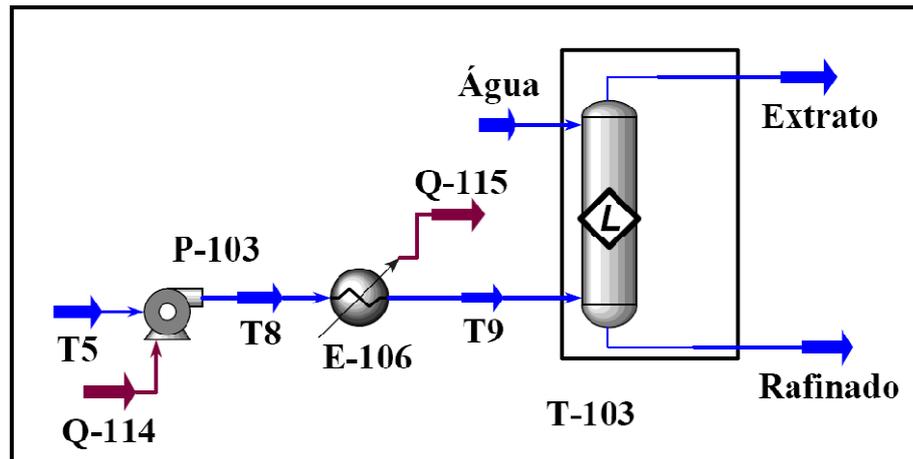


Figura 24 – Etapa de lavagem com água do Processo 2.

Com o objetivo de remover todos os componentes residuais (etanol, glicerol, NaOH e triglicerídeos não reagidos) da corrente “T9” é necessário utilizar uma razão mássica água/T9 de 1/1 tanto no Caso A como no Caso B, sendo necessário um total de 10121 kg/h e 10097 kg/h de água, respectivamente. O resultado da adição de água é uma corrente de extrato e uma corrente de refinado, contendo os componentes que estão dispostos na Tabela 39, onde se verifica também que não há diferenças significativas entre os valores das correntes dos casos A e B. Além disso, tem-se que um valor médio de 59% do fluxo mássico da corrente “Água” sai na corrente “Refinado” tanto no Caso A como no Caso B.

Tabela 39 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de lavagem com água.

	Correntes do Caso A			Correntes do Caso B		
	T9	Água	Extrato	T9	Água	Extrato
Condições operacionais						
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	10121	10121	12867	10097	10097	12799
Composição (Fração mássica)						
Etanol	0,0418	0,0000	0,0000	0,0406	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0850	0,0000	0,0000	0,0842	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0000	1,0000	0,3207	0,0000	1,0000	0,3172
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0084	0,0000	0,0000	0,0084	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,8575	0,0000	0,6742	0,8595	0,0000	0,6778
TG	0,0073	0,0000	0,0051	0,0073	0,0000	0,0050

Teribele (2009) realizou o processo de lavagem com água empregando uma coluna de extração líquido-líquido com 3 estágios teóricos. A quantidade de água adicionada ao sistema

para a remoção do glicerol e do etanol residual foi simulada de forma a minimizar sua aplicação, mantendo o biodiesel dentro das especificações desejadas. De acordo com o autor as simulações indicaram que a coluna apresentou vantagem ao remover o glicerol e o etanol, o que era esperado uma vez que existe transferência de massa contínua entre as fases ao longo da coluna.

5.1.2.8 Remoção de água de lavagem

Para finalizar a etapa de purificação do biodiesel, a água de lavagem presente na corrente “Extrato” devido sua adição como solvente na coluna T-103 deve ser removida para obter uma corrente de biodiesel de acordo com as especificações estabelecida pela ANP. Para isso, a corrente “Extrato”, conforme mostra a Figura 25, é aquecida (E-107) a 150°C e depois teve sua pressão reduzida (VLV-103) de 101,3 kPa para 40 kPa, resultando na corrente “T11”, que é enviada para o flash (V-102) operando a 146°C e 40 kPa, uma condição de operação adequada para o biodiesel, visto que a sua degradação só ocorre a temperaturas superiores a 250°C (GOODRUM, 2002).

Para determinar os parâmetros de qualidade do biodiesel produzido e que são especificados pela ANP, é importante que o mesmo esteja em condições de pressão e temperatura ambiente, isto é, 101,3 kPa e 25°C. Por isso, a corrente de saída do flash (V-102), “T13”, é bombeada (P-105) e resfriada (E-108) a 25°C, resultando na corrente de interesse, corrente “Biodiesel”.

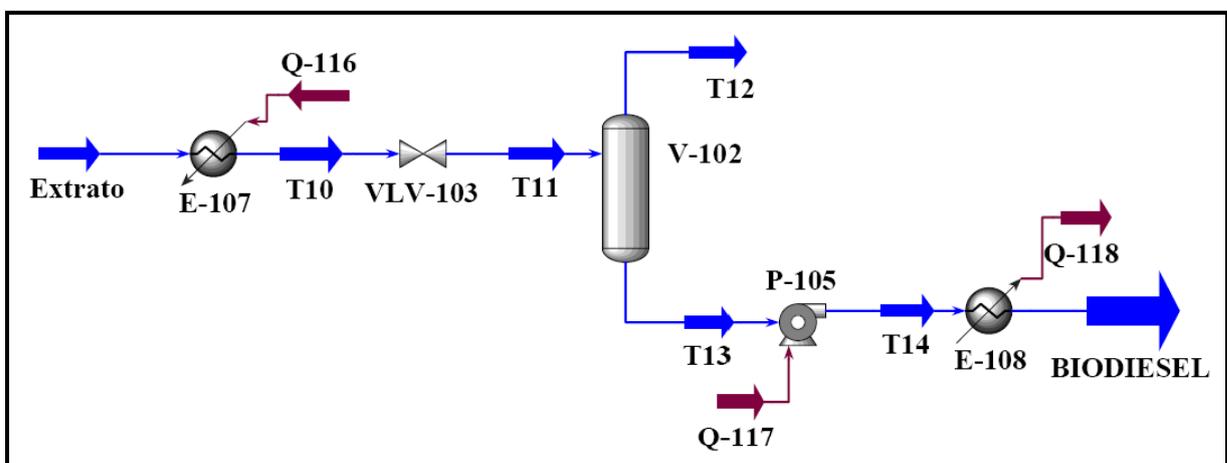


Figura 25 – Etapa de recuperação de etanol do Processo 2.

Observa-se na Tabela 40, que as condições de pressão e temperatura empregadas no flash (V-102) foram adequadas, visto que as duas correntes de biodiesel obtidas como produto final apresentam 99,15% e 99,16% de ésteres etílicos (biodiesel) nos caso A e B, respectivamente, resultando na quase completa remoção de água residual. A corrente “T12” remove 99,92% da água total presente na corrente “T11”, tanto no Caso A como no Caso B. No entanto, as mesmas condições que favorecem a remoção de água quase que por completa da água, também favorecem a perda de 8,44% e 8,34% de ésteres etílicos na corrente “T12” dos casos A e B, respectivamente. Em fluxo mássico é perdido um total de 733 kg/h no Caso A e 724 kg/h no Caso B. Isto significa que em torno de 6300 toneladas de biodiesel serão perdidos por ano (360) ao considerar 3 turnos/dia (8 horas para cada turno) de trabalho.

Tabela 40 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de remoção de água de lavagem.

	Correntes do Caso A		Correntes do Caso B	
	T11	Biodiesel	T11	Biodiesel
Condições operacionais				
Temperatura (°C)	146	25	146	25
Pressão (kPa)	40	101,3	40	101,3
Vazão mássica (kg/h)	12867	8010	12799	8019
Composição (Fração mássica)				
Etanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,3207	0,0004	0,3172	0,0004
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,6742	0,9915	0,6778	0,9916
TG	0,0051	0,0081	0,0050	0,0080

5.1.3 Descrição do Processo 3

5.1.3.1 Remoção de água

Acompanhando a Figura 26, para remover o conteúdo de água presente na corrente “Óleo de microalga”, esta corrente é primeiramente aquecida (E-100) a 110°C na pressão de

101,3 kPa, resultando na corrente “D1”, que logo é despressurizada (VLV-100) para 50 kPa, gerando a corrente “D2”, a qual alimenta o flash (V-100), unidade operacional que remove a água do óleo e que opera a 109°C e 50 kPa. As correntes de saída do V-100 são: corrente “D4” composta basicamente de água e a corrente “D3” que representa o óleo com uma pequena quantidade de água, uma vez que a mesma é removida quase que na sua totalidade na corrente “D4”.

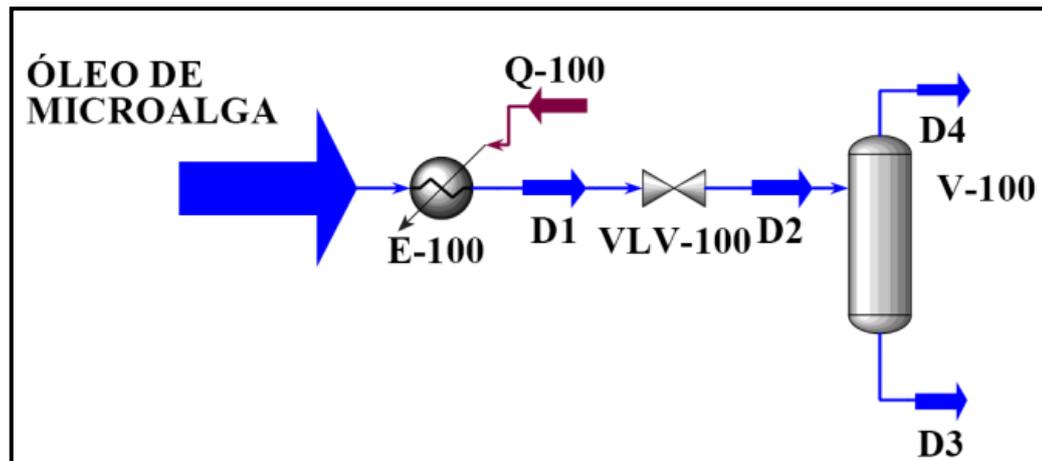


Figura 26 – Etapa de remoção de água do Processo 3.

Na Tabela 41, nota-se que independente do óleo utilizado na etapa de *Remoção de água* os valores obtidos são muito semelhantes, uma vez que as condições operacionais empregadas são as mesmas para os casos A e B. As condições operacionais de pressão e temperatura (109°C e 50 kPa) do flash (V-100) permitem a remoção, através da corrente “D4”, de 251 kg/h (valor médio) de água proveniente do óleo de microalga, resultando na retirada de 98,66% da água total presente no óleo de microalga. O resultado da remoção de 98,66% da água é a obtenção de um óleo contendo em torno de 0,045% de água nos casos A e B.

Tabela 41 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de remoção de água do Processo 3.

	Correntes do Caso A		Correntes do Caso B	
	Óleo de microalga	D3	Óleo de microalga	D3
Condições operacionais				
Temperatura (°C)	25	109	25	109
Pressão (kPa)	101,3	50	101,3	50
Vazão mássica (kg/h)	8500	8248	8500	8248
Composição (Fração mássica)				
Etanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0300	0,0004	0,0300	0,0005
Ácido palmítico	0,0800	0,0824	0,0800	0,0824
Ácido mirístico	0,0200	0,0206	0,0200	0,0206
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
TG	0,8700	0,8966	0,8700	0,8965

Após a remoção de água, o óleo, representado pela corrente “D3”, é direcionado a um conjunto de equipamentos auxiliares até entrar na Coluna T-100 (coluna de extração líquido-líquido) para remover os ácidos graxos livres empregando a desacidificação física.

5.1.3.2 Desacidificação física

Antes de serem adicionados na coluna de extração líquido-líquido (T-100), a corrente “Make-up (EtOH)” de etanol puro adicional e a corrente “D12” de etanol reciclado são misturados no MIX-100, resultando na corrente “EtOH-(D)”, a qual é apresentada na Figura 26. Simultaneamente, a corrente “D3” é bombeada (P-100) e resfriada (E-101) a 25°C, gerando a corrente “D6”, a qual é direcionada para a coluna T-100, a fim de remover os AGL presentes no óleo de microalga. A coluna T-100 opera a 25°C, 101,3 kPa e com 10 estágios teóricos, empregando etanol como solvente e razão mássica alimentação/solvente de 1/1, resultando, neste caso, em um fluxo mássico de 8248 kg/h, o mesmo fluxo da corrente “D6”, corrente que representa a alimentação da coluna de extração líquido-líquido.

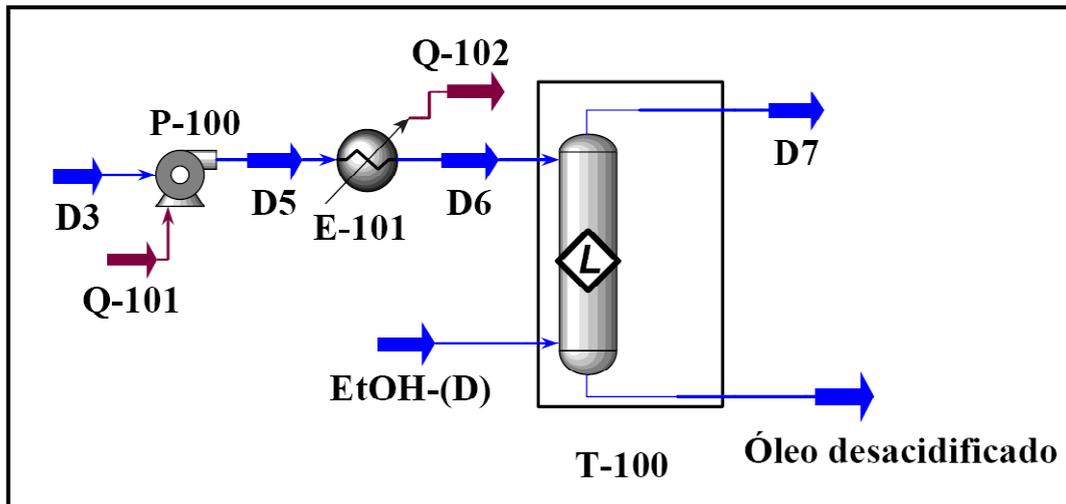


Figura 27 – Etapa de desacidificação física do Processo 3.

A partir dos valores fornecidos na Tabela 42, verifica-se que a adição de 8250 kg/h de etanol permite a retirada dos ácidos graxos livres presente no óleo das duas espécies de microalga, dando origem a corrente “óleo desacidificado”, que é constituída por 7,42% de etanol, 92,95% de óleo e traços de água e ácido palmítico no Caso A e, valores semelhantes no Caso B. Porém, enquanto a corrente de “Óleo desacidificado” no Caso A apresenta um fluxo mássico de 7246 kg/h, a mesma corrente no Caso B atinge um fluxo mássico de 7406 kg/h, resultando em uma diferença de 160 kg/h. A etapa de desacidificação por extração líquido-líquido causa uma perda de 9,31% de óleo de microalga no Caso A e 7,34% de óleo de microalga no Caso B. Portanto, como houve uma perda maior de óleo no Caso A, pode-se dizer que isso ocasiona a diferença no fluxo mássico da corrente de “Óleo desacidificado” de 160 kg/h referente aos dois casos.

Tabela 42 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de desacidificação física do Processo 3.

	Correntes do Caso A		Correntes do Caso B	
	D6	Óleo desacidificado	D6	Óleo desacidificado
Condições operacionais				
Temperatura (°C)	25	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	8248	7246	8248	7406
Composição (Fração mássica)				
Etanol	0,0000	0,0742	0,0000	0,0746
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0004	0,0002	0,0005	0,0002
Ácido palmítico	0,0824	0,0001	0,0824	0,0000
Ácido mirístico	0,0206	0,0000	0,0206	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
TG	0,8966	0,9255	0,08965	0,9251

De acordo com o Gráfico 3, verifica-se que os triglicerídeos se distribuem de forma diferente quando se compara os dois casos, inclusive aqueles que iniciam com a mesmo conteúdo em fração mássica, como é o caso dos triglicerídeos MPPo e PoPoPo, pois ambos iniciam com o mesmo conteúdo em fração mássica, porém o triglicerídeo MPPo composto por dois ácidos graxos saturados são mais extraídos, ou seja, são mais perdidos na corrente “Extrato”, ainda que em pequenas quantidades do que o PoPoPo que é composto por três ácidos graxos insaturados. Situação semelhante ocorre com os triglicerídeos PoPoPo e PoPoLn, em que se verifica que apesar de partirem do mesmo conteúdo em fração mássica, o PoPoPo é levemente mais extraído na corrente “Extrato” do que o PoPoLn.

Enquanto o Caso A apresenta valores de fração mássica em torno de 0,02, o caso B apresenta valores que em sua maioria se mantém menores que 0,01. Apesar de não ser uma diferença tão significativa, isso pode ter gerado a perda de óleo de microalga de 9,31% no Caso A e 7,34% no Caso B. Soma-se a isso, o fato de que a perda não é proporcional ao conteúdo inicial de triglicerídeo na composição, pois apesar do triglicerídeo MPPo iniciar com um teor inferior aos triglicerídeos PPPo e PPOPo nos dois casos, tem-se que o MPPo é o triglicerídeo mais arrastado ou perdido quando comparado com os outros três triglicerídeos que compõem o óleo de microalga ao se obter valores de 11,13% de MPPo, 9,78% de PPPo, 8,57% de PPOPo e 8,17% de PoPoPo perdidos na corrente “Extrato”.

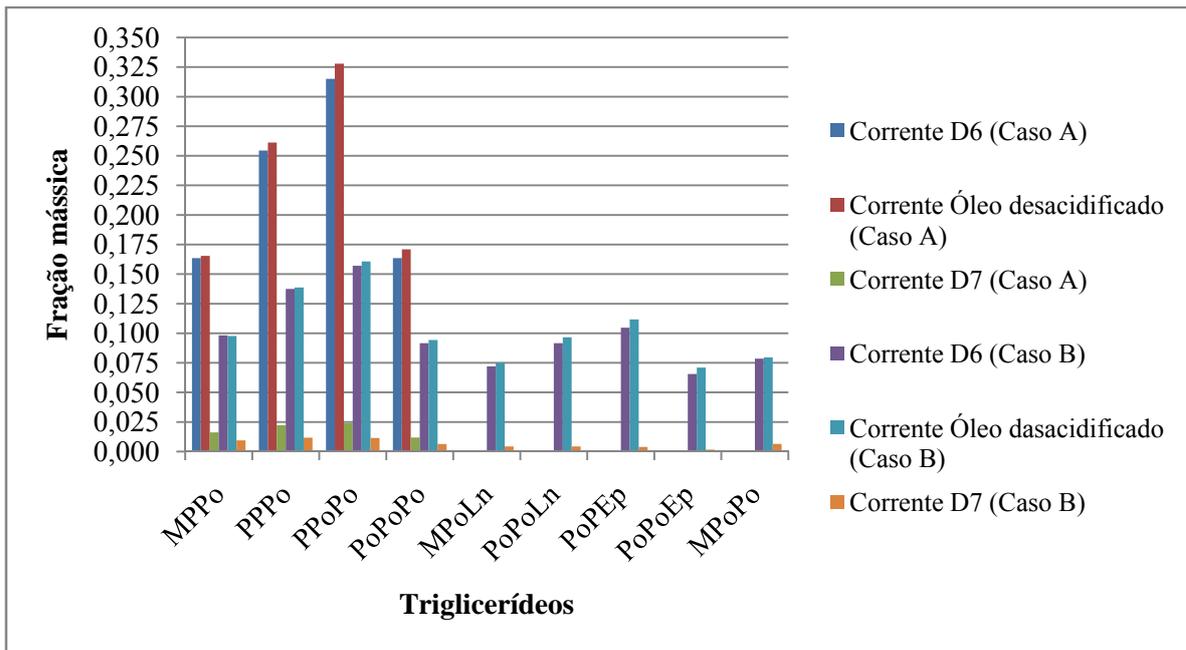


Gráfico 3 – Frações mássicas dos triglicerídeos que fazem parte das correntes da coluna T-100 no Processo 3.

Mais uma vez, está claro que a composição do óleo afeta o desempenho do processo, sendo determinante na obtenção de resultados diferentes, como é o caso do teor de óleo desacidificado entre os casos A e B. Portanto, a fim de realizar um estudo mais acurado dos processos envolvidos no HYSYS, as simulações envolvendo a produção de biodiesel, bem como outros processos químicos devem empregar uma composição que retrate o elenco dos principais constituintes da matéria prima empregada, pois a simplificação da representação do óleo pode ocultar informações importantes a respeito do projeto do processo.

Sabendo que o processo de extração líquido-líquido tem sido empregado como um processo alternativo a desacidificação de óleos vegetais a nível experimental, Takakura (2009) realizou o processo de desacidificação do óleo de palma bruto com 10% de acidez, 5% de ácido oléico e 5% de ácido palmítico empregando uma coluna de extração líquido-líquido e, utilizando etanol anidro como solvente. As condições operacionais da coluna foram de 101,3 kPa, 30°C e 10 pratos. Nas correntes de entrada da coluna (T-100), foi utilizada a relação mássica de 1/1,5 óleo/etanol. Resultados semelhantes foram obtidos para os processos simulados nesta dissertação, onde o resultado do processo de desacidificação obtido por Takakura (2009) foi um óleo completamente separado dos ácidos graxos livres e que permaneceu 6,63% de etanol no mesmo. Isto não é um problema, pois a quantidade de etanol remanescente pode ser aproveitada na etapa de reação de transesterificação que necessita ser realizada com excesso de etanol.

5.1.3.3 Recuperação de etanol

Após a remoção dos AGL do óleo, a coluna de destilação (T-101) é empregada no processo para recuperar o etanol presente na corrente de topo (“D7”) que sai da coluna T-100, conforme apresentada na Figura 28. A coluna de destilação T-101 opera a 70 kPa, com 6 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 1, resultando nas correntes “EtOH/Rec” e “D9”.

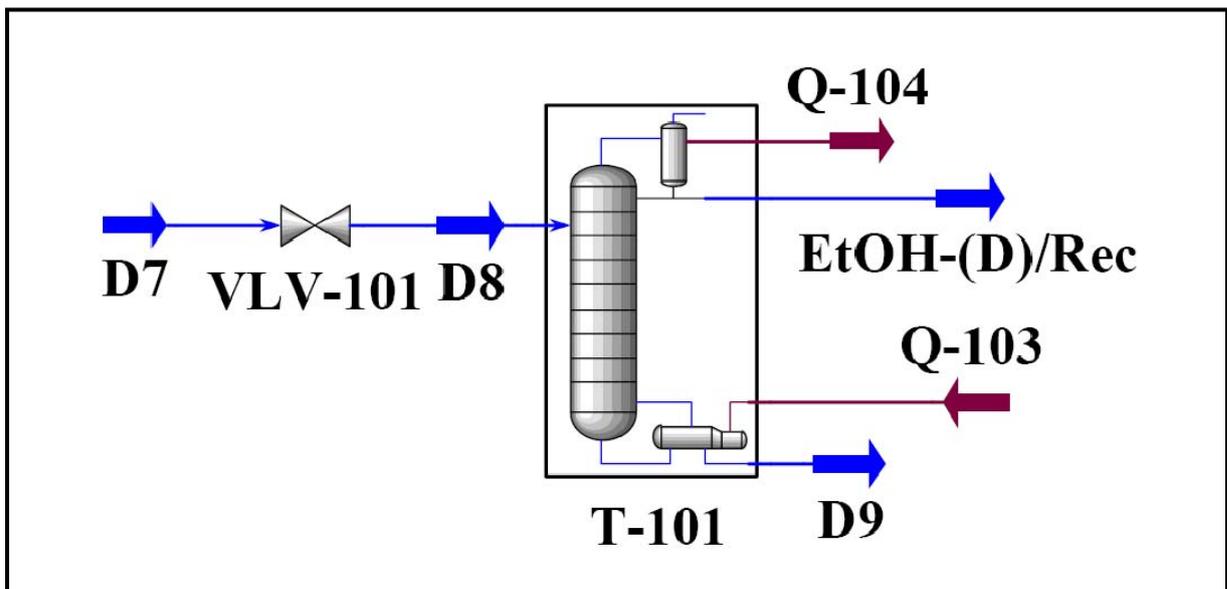


Figura 28 – Etapa de recuperação de etanol do Processo 3.

A 69°C e 70 kPa, a maior parte do etanol que alimenta a coluna T-100 é recuperado na corrente de destilado “EtOH/Rec”, a qual contém em sua composição etanol e traços de água, nas quantidades apresentadas na Tabela 43. O etanol recuperado na corrente “EtOH-(E)/Rec” é bombeado (P-101) e reciclado para a coluna T-100. Paralelamente, a corrente “Óleo desacidificado”, que contém em sua composição óleo de microalga desacidificado, etanol não recuperado e traços de água, é enviada para a unidade de produção, separação e purificação de biodiesel.

Na Tabela 43, nota-se também, que tanto no Caso A como no Caso B, um pouco mais de 98% do etanol utilizado em excesso e que alimenta a coluna T-101 através da corrente “D8”, é recuperado na corrente “EtOH-(D)/Rec”. No Caso A, a corrente “D9” sai com um fluxo de 1673 kg/h e é constituída por 8,09% de etanol, 50,76% de ácidos graxos livre, 41% de óleo e traços de água. O Caso B, sai com 1513 kg/h e apresenta em sua corrente “D9” uma

composição de 7,97% de etanol, 56,13% de ácidos graxos livres, 35,89% de óleo e traços de água.

Tabela 43 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de recuperação do etanol do Processo 3.

	Correntes do Caso A			Correntes do Caso B		
	D8	EtOH-(D)/Rec	D9	D8	EtOH-(D)/Rec	D9
Condições operacionais						
Temperatura (°C)	25	69,11	82,63	25	69,11	84,47
Pressão (kPa)	70	70	70	70	70	70
Vazão mássica (kg/h)	9250	7576	1673	9090	7581	1510
Composição (Fração mássica)						
Etanol	0,8320	0,9979	0,0809	0,8454	0,9983	0,0775
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0018	0,0021	0,0001	0,0015	0,0017	0,0001
Ácido palmítico	0,0735	0,0000	0,4061	0,0747	0,0000	0,4499
Ácido mirístico	0,0184	0,0000	0,1016	0,0187	0,0000	0,1125
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
TG	0,0744	0,0000	0,4114	0,0598	0,0000	0,3500

Takakura (2009) também empregou uma coluna de destilação fracionada na etapa de separação do etanol proveniente do processo de desacidificação do óleo de palma bruto. A coluna operou a 80 kPa, 29,99°C, 70% de eficiência, 10 pratos e razão de refluxo igual a 2. O solvente recuperado na corrente de topo da coluna foi reutilizado, uma parte na desacidificação e outra parte no reator de conversão, além de conseguir recuperar 99,90% do fluxo total de etanol que alimenta a coluna de destilação.

5.1.3.4 Reação de transesterificação

Após todo o processo de pré-tratamento baseado na desacidificação física, obtém-se a corrente “Óleo desacidificado”. Acompanhando a Figura 29, antes da reação de transesterificação ser realizada, a corrente “Óleo desacidificado” é aquecida (E-103) a 85°C, resultando na corrente “T1”. Em seguida, a corrente “T1”, mistura-se a corrente “EtOH-(T) + NaOH”, que é constituída de etanol e catalisador (NaOH) no MIX-102, dando origem a

corrente “T2”, que alimenta o reator (CVR-100). Neste ocorre a reação de transesterificação a 78, 25°C (temperatura de ebulição do etanol a 101,3 kPa), 101,3 kPa, empregando NaOH como catalisador básico e etanol como álcool e, com relação mássica de 1% de NaOH em relação a massa de óleo e razão molar etanol/óleo de 6/1.

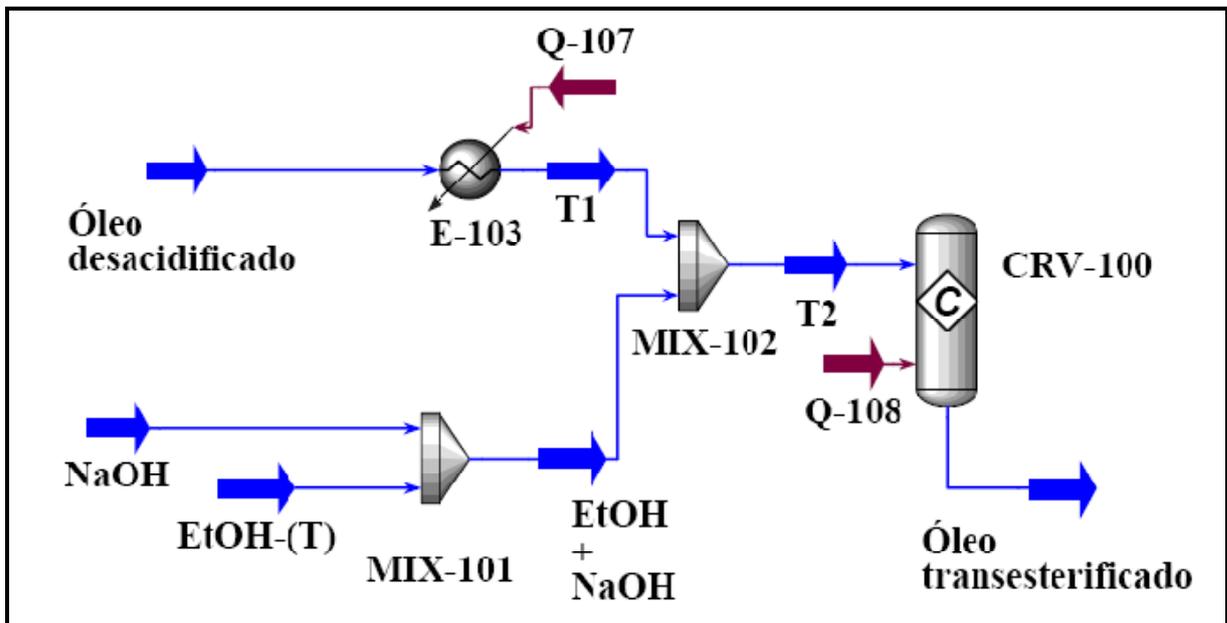


Figura 29 – Etapa da reação de transesterificação do Processo 3.

A corrente “Óleo transesterificado” é a mistura reacional resultante do reator (CVR-100), a qual é constituída dos ésteres etílicos etil miristato, etil palmitato e etil palmitolato, componentes que representam o biodiesel quando o Processo 3 é simulado com a composição do óleo da microalga *P. tricornutum* e os ésteres etílicos etil miristato, etil palmitato e etil palmitolato, α -linolenato e etil eicosapentaenato, componentes que representam o biodiesel quando o Processo 3 é simulado com a composição do óleo da microalga *T. pseudonana*.

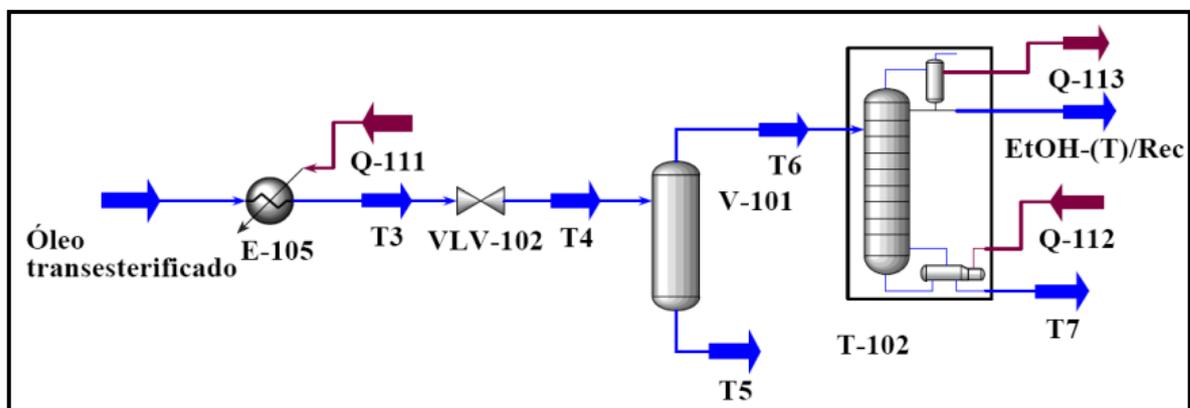
Um valor de conversão de 99% é definido e as reações de transesterificação dos triglicerídeos dos triglicerídeos (equações 11 a 25) com o etanol produzem os resultados mostrados na Tabela 44. Além dos ésteres etílicos formados, a corrente “Óleo transesterificado” também contém etanol não reagido, glicerol, uma pequena quantidade de óleo não reagido, traços de água e catalisador, sendo esta corrente enviada a etapas subseqüentes de separação e purificação com o objetivo de se obter uma corrente de biodiesel de acordo com as especificações da ANP.

Tabela 44 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa da reação de transesterificação do Processo 3.

	Correntes do Caso A		Correntes do Caso B	
	T2	Óleo transesterificado	T2	Óleo transesterificado
Condições operacionais				
Temperatura (°C)	78,25	78,25	78,25	78,25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	9130	9130	9274	9274
Composição (Fração mássica)				
Etanol	0,2567	0,1307	0,2527	0,1275
Glicerol	0,0000	0,0841	0,0000	0,0834
H ₂ O	0,0006	0,0006	0,0005	0,0005
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0080	0,0080	0,0079	0,0079
Biodiesel	0,0000	0,7693	0,0000	0,7733
TG	0,7347	0,0073	0,7389	0,0074

5.1.3.5 Recuperação do etanol

De acordo com a Figura 30, para recuperar o etanol, primeiramente, a mistura reacional (corrente “Óleo desacidificado”) é aquecida (E-104) a 100°C e despressurizada (VLV-102) de 101,3 kPa para 40 kPa, resultando na corrente “T4”, a qual é direcionada para o flash V-101, com o objetivo de remover/recuperar o etanol presente na mistura reacional. O V-101 opera a 87°C e 40 kPa, gerando duas correntes de saída, uma corrente de fundo (“T5”) e uma corrente de topo (“T6”).

**Figura 30** – Etapa de recuperação do etanol do processo 3.

Apesar da corrente “T6” ser constituída em maior parte por etanol, esta corrente contém traços de ésteres etílicos, como pode ser constatado na Tabela 38. Por este motivo, torna-se necessário direcionar a corrente “T6” para a coluna de destilação T-102, a qual opera a 40 kPa e com 3 estágios teóricos, resultando na corrente “EtOH-(T)/Rec”. As condições da alimentação (corrente “T6”) e as condições operacionais da coluna T-102 permitem através da corrente “EtOH-(T)/Rec” a obtenção de etanol puro, enquanto a corrente “T5” contém todos os resíduos, nas quantidades apresentadas na Tabela 38, antes presente na corrente “T6”.

Os valores dispostos na Tabela 38, também mostram que no Caso A, 66, 69% do etanol presente na corrente “T4” é removido utilizando o flash (V-101) a 86°C e 40 kPa, resultando na corrente “T6”. No Caso B, 67,96% do etanol em excesso presente na corrente “T4” é removido utilizando o flash (V-101) nas mesmas condições operacionais Caso A. Soma-se a isso, o fato de que, um valor médio de 0,03% da quantidade total de ésteres etílicos que alimentam o V-101 é perdido na corrente “T6” tanto no Caso A como no Caso B, ou seja, não há perdas significativas desses componentes para a corrente “T6”.

Apesar da corrente “T6” ser constituída em maior parte por etanol, esta corrente ainda contém traços de componentes indesejáveis como ésteres etílicos, glicerol e água, como pode ser visualizado na Tabela 45, sendo necessário direcionar a corrente “T6” para a coluna de destilação (T-102), a qual opera a 40 kPa, com 3 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 1, resultando na corrente “EtOH-(T)/Rec”. As condições da alimentação (corrente “T6”) e as condições operacionais da coluna T-102 permitem, através da corrente “EtOH-(T)/Rec”, a obtenção de etanol com traços de água, enquanto a corrente “T5” contém todos os resíduos, nas quantidades apresentadas na Tabela 45, antes presente na corrente “T6”.

Analisando a Tabela 45, também se observa que no Caso A, 76,68% do etanol presente na corrente “T4” é removido utilizando o flash (V-101) a 87°C e 40 kPa, resultando na corrente “T6”. No Caso B, 76,26% do etanol em excesso presente na corrente “T4” é removido utilizando o V-101 nas mesmas condições operacionais do Caso A. Além disso, tem-se que um valor médio de 0,03% da quantidade total de ésteres etílicos, que alimentam o V-101, é perdido na corrente “T6” dos casos A e B, ou seja, não há perda significativa desses componentes para a corrente “T6”.

Tabela 45 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de recuperação do etanol do processo 3.

	Correntes do Caso A			Correntes do Caso B		
	T4	T6	EtOH-(T)/Rec	T4	T6	EtOH-(T)/Rec
Condições operacionais						
Temperatura (°C)	87,20	87,20	56,41	87,28	87,28	56,41
Pressão (kPa)	40	40	40	40	40	40
Vazão mássica (kg/h)	9130	922	892	9274	908	893
Composição (Fração mássica)						
Etanol	0,1307	0,9926	0,9959	0,1275	0,9929	0,9963
Glicerol	0,0841	0,0003	0,0000	0,0834	0,0003	0,0000
H ₂ O	0,0006	0,0041	0,0041	0,0005	0,0037	0,0037
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0080	0,0000	0,0000	0,0079	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,7693	0,0030	0,0000	0,7733	0,0031	0,0000
TG	0,0073	0,0000	0,0000	0,0074	0,0000	0,0000

Como a corrente “T6” contém traços de glicerol, ésteres etílicos e água, utiliza-se uma coluna de destilação (T-102) a fim de remover estas impurezas e, conseqüentemente, obter uma corrente de etanol recuperado puro. O resultado da utilização da coluna T-102 é uma corrente de etanol com 99,59% de pureza, como pode ser constatado na Tabela 45. Entretanto, observa-se que o emprego da T-102, neste caso, é desnecessário, uma vez que a corrente “T6” apresenta quantidades traços das impurezas mencionadas, resultando em custos operacionais e em insumos dispensáveis para tal fim. Além disso, 2,8% (25,5 kg/h de etanol) do etanol total que alimenta a coluna são perdidos na corrente de fundo (corrente “T7”). Portanto, o melhor arranjo para o Processo 3, devem ser aqueles em que a corrente “T6” é enviada diretamente para a bomba (P-103) com a finalidade de que o etanol seja reutilizado nos processos, dispensando a utilização da coluna de destilação.

Finalmente, a corrente “EtOH-(T)/Rec” é bombeada (P-103) e reciclada, juntando-se a uma corrente adicional de etanol puro “Make Make-up (EtOH)*” com a finalidade de atingir a quantidade de etanol necessária para a reação de transesterificação ocorrer novamente e quantas vezes for requerida, visto que é um processo contínuo.

5.1.3.6 Lavagem com água

Seguindo o fluxograma apresentado na Figura 31, a fim de purificar os ésteres etílicos (biodiesel) produzidos, a corrente “T5” (ésteres etílicos e outros produtos provenientes da mistura reacional) que sai na base do flash, é bombeada (P-103) e resfriada (E-106) a 25°C, resultando na corrente “T9”, a qual é direcionada para a coluna de extração líquido-líquido (T-103) que opera a 25°C, 101,3 kPa e com 10 estágios teóricos. A coluna T-103 é empregada para remover os componentes indesejáveis (etanol, NaOH, glicerol e óleo não reagido) presentes na mistura reacional, principalmente o glicerol, onde utiliza-se água como solvente para arrastar tais componentes. Os fluxos mássicos de água utilizado nos casos A e B são 8209 kg/h e 8366 kg/h, respectivamente. Neste processo de purificação, os ésteres etílicos (biodiesel) estão concentrados no topo da coluna de extração líquido-líquido e são representados pela corrente “Extrato”, enquanto que o glicerol e outras impurezas arrastadas pela água se concentram na parte inferior da coluna, corrente “Refinado”.

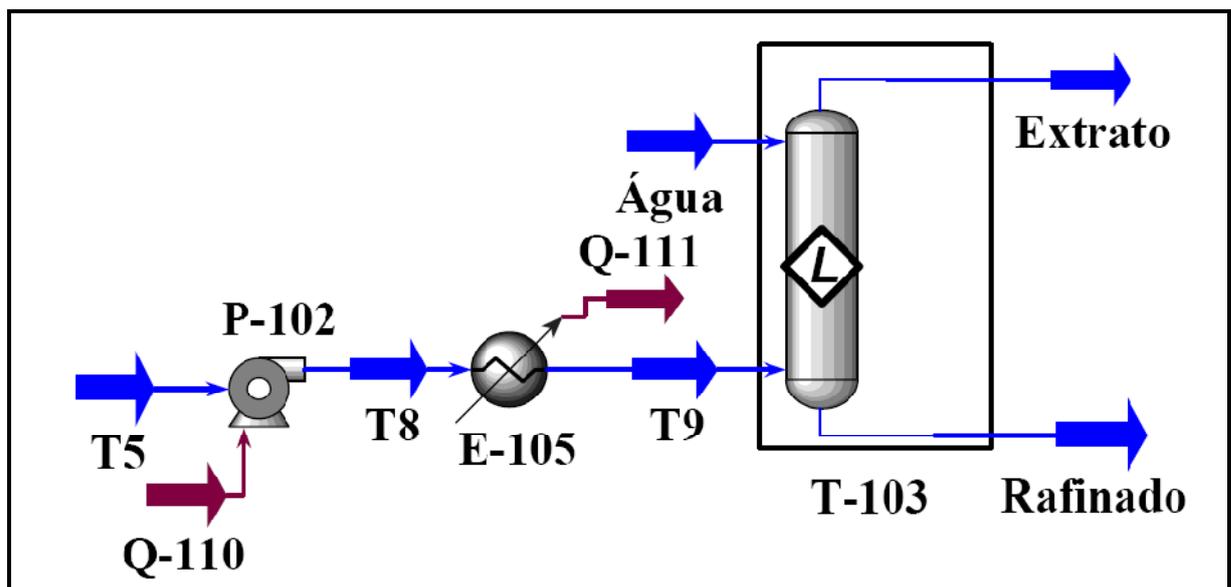


Figura 31 – Etapa de lavagem com água do Processo 3.

Na Tabela 46, verifica-se que é necessário utilizar uma razão mássica água/T9 de 1/1 tanto no Caso A como no Caso B, sendo requerido um total de 8209 kg/h e 8366 kg/h de água, respectivamente. O resultado da adição de água é uma corrente de extrato e uma corrente de refinado, contendo os componentes e suas respectivas frações mássicas que estão na Tabela 46, onde nota-se também que não há diferenças significativas entre os valores das

correntes dos dois casos. Além disso, tem-se que um valor médio de 59% do fluxo mássico da corrente “Água” sai na corrente “Refinado” tanto no Caso A como no Caso B.

Tabela 46 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de lavagem com água dos processos 5 e 6.

	Correntes do Caso A			Correntes do Caso B		
	T9	Água	Extrato	T9	Água	Extrato
Condições operacionais						
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	8209	8209	10415	8366	8366	10580
Composição (Fração mássica)						
Etanol	0,0339	0,0000	0,0000	0,3335	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0935	0,0000	0,0000	0,0925	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0002	1,0000	0,3204	0,0002	1,0000	0,3169
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0089	0,0000	0,0000	0,0087	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,8553	0,0000	0,6739	0,8568	0,0000	0,6774
TG	0,0082	0,0000	0,0057	0,0082	0,0000	0,0057

Assim como as simulações realizadas para o processo 3, Takakura (2009) empregou uma coluna de extração líquido-líquido em contracorrente, utilizando a água como solvente com o objetivo de remover o glicerol, porém, as condições operacionais para a retirada do glicerol foram: 10 pratos, a corrente de água foi alimentada a temperatura de 70°C e a pressão de 101,3 kPa e, a corrente contendo ésteres etílicos e glicerol foi alimentada na temperatura de 30°C e a pressão de 101,3 kPa, resultando em uma corrente de topo com 3,25% de triglicerídeos, 21,67% de água, 74,69% de ésteres etílicos, 0,39% de NaOH.

5.1.3.7 Remoção de água de lavagem

Acompanhando a Figura 32, para finalizar a etapa de purificação do biodiesel, a água de lavagem presente na corrente “Extrato” devido sua adição como solvente na coluna T-103 precisa ser removida para se obter uma corrente de biodiesel de acordo com as especificações estabelecida pela ANP. Para isso, a corrente “Extrato” é aquecida (E-106) a 150°C e depois despressurizada (VLV-103) de 101,3 kPa para 40 kPa, resultando na corrente “T11”, a qual é

enviada para o flash (V-102), operando a 146°C e 40 kPa, uma condição de operação adequada para o biodiesel, visto que a sua degradação só ocorre a temperaturas superiores a 250°C (GOODRUM, 2002).

Para determinar os parâmetros de qualidade do biodiesel produzido e que são especificados pela ANP é importante que o mesmo esteja em condições de pressão e temperatura ambiente, isto é, 101,3 kPa e 25°C. Por isso, a corrente de saída do V-102, “T13”, é bombeada (P-105) e resfriada (E-108) a 25°C, resultando na corrente de interesse, corrente “Biodiesel”. A Tabela 49 apresenta os resultados das principais correntes envolvidas na etapa de remoção de água de lavagem do Processo 3.

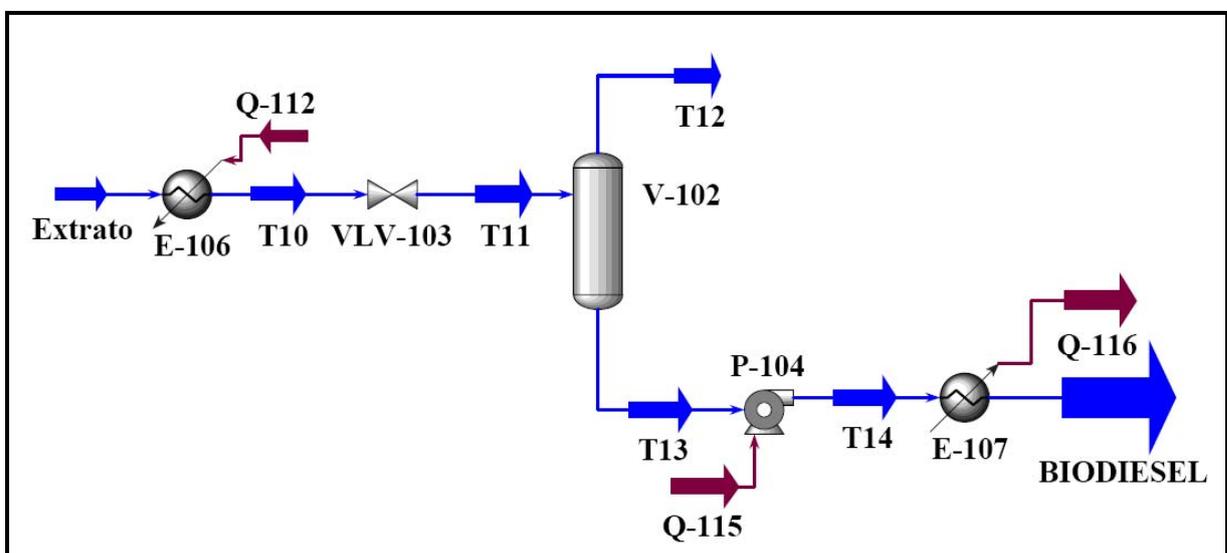


Figura 32 – Etapa de remoção de água de lavagem do Processo 3.

A partir da Tabela 47, nota-se que as condições de pressão e temperatura empregadas no flash (V-102) são adequadas, visto que as duas correntes de biodiesel obtidas como produto final apresentam 99,04% e 99,16% de ésteres etílicos (biodiesel) nos casos A e B, respectivamente, resultando na quase completa remoção de água residual, pois é removida através da corrente “T12” 99,92% da água total presente na corrente “T11”, tanto no Caso A como no Caso B. No entanto, as mesmas condições que favorecem a remoção de água quase que por completa, também favorecem a perda de 8,42% e 8,31% de ésteres etílicos na corrente “T12” dos casos A e B, respectivamente. Em fluxo mássico foi perdido um total de 591 kg/h no Caso A e 596 kg/h no Caso B. Isto significa que em torno de 5128 toneladas de biodiesel serão perdidos por ano (360 dias) ao considerar 3 turnos/dia (8 horas para cada turno) de trabalho.

Tabela 47 – Resultados das principais correntes envolvidas na etapa de remoção de água de lavagem do Processo 3.

	Correntes do Caso A		Correntes do Caso B	
	T11	Biodiesel	T11	Biodiesel
Condições operacionais				
Temperatura (°C)	146	25	146	25
Pressão (kPa)	40	101,3	40	101,3
Vazão mássica (kg/h)	10415	6490	10580	6634
Composição (Fração mássica)				
Etanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,3204	0,0004	0,3169	0,0004
Ácido palmítico	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,6739	0,9904	0,6774	0,9905
TG	0,0057	0,0091	0,0057	0,0090

Takakura (2009) e Garcia *et al.* (2010) também realizaram a retirada do excesso de água através de um vaso flash, em que as condições de operação foram: temperatura de 130°C para ambos os estudos, pressão de 26,30 kPa para o primeiro trabalho e 20 kPa para o segundo, resultando em uma composição em porcentagem mássica de 95,22% e mais de 97% de biodiesel, respectivamente. Apesar da quantidade de água a ser removida dos processos simulados por Takakura (2009) e Garcia *et al.* (2010) ser menor do que a utilizada no Processo 3 desta dissertação, as condições operacionais empregadas por tais autores são muito semelhantes ou até mesmo um pouco mais exigentes, como por exemplo, a pressão de operação do tanque flash.

5.2 ANÁLISE COMPARATIVA DOS PROCESSOS SIMULADOS

5.2.1 Insumos utilizados nos processos

De acordo com os resultados das simulações realizadas neste trabalho, tem-se na Tabela 48 os valores correspondentes a parâmetros anuais como a produção anual de biodiesel, perda anual de biodiesel, perda anual de óleo e a quantidade anual de álcool

necessário como make up para manter um processo contínuo de pré-tratamento do óleo a produção de biodiesel em cada processo, considerando que a planta de cada processo opera em 3 turnos de 8 horas por dia durante 360 dias.

Verifica-se a partir da Tabela 48 que apesar das seis simulações partirem da mesma quantidade de óleo “bruto”, ou seja, 8500 kg/h, o Caso A do Processo 3 é o que mais perde óleo entre as seis ao perder 5947 toneladas/ano, resultando no caso de estudo que produz a menor quantidade de biodiesel, com 57318 toneladas/ano. Em contra partida, o Caso B do Processo 2, seguido do Caso A para o mesmo processo, são os casos que menos perdem óleo de microalga ao serem perdidos apenas 26 toneladas/ano no caso B e 41 toneladas/ano no Caso A, resultando em uma produção de biodiesel de 69284 e 69206 toneladas/ano, respectivamente. O que ajuda o os casos A e b do Processo 2 a obter tais resultados é fato de que este processo emprega a reação de esterificação com etanol como técnica de pré-tratamento, pois além desta técnica converter os ácidos graxos livres em biodiesel auxiliando em um maior rendimento em ésteres etílicos, esta técnica necessita de uma etapa de lavagem com glicerol para remover as impurezas ainda presentes no óleo de microalga, como é mostrado na Seção 5.1.2.4.

Tabela 48 – Parâmetros anuais referentes às seis simulações.

Parâmetros anuais	Processos 1		Processos 2		Processos 3	
	A	B	A	B	A	B
Perda anual de óleo (Toneladas)	788	427	41	26	5947	4691
Produção anual de biodiesel (Toneladas)	65301	65301	69206	69284	56073	57318
Perda anual de biodiesel (Toneladas)	5709	6043	6329	6251	5105	5146
Make up anual de álcool (Toneladas)	10248	10249	16183	16114	13700	13552
Quantidade anual de água de lavagem (Toneladas)	240849	241756	87445	87238	70926	72282

No entanto, o Caso A do Processo 3, o qual emprega a técnica da desacidificação por extração líquido-líquido, apesar de não necessitar da etapa de lavagem com glicerol, pois o óleo desacidificado por esta técnica não apresenta impurezas, perde uma quantidade significativa de óleo ao utilizar uma razão mássica solvente/alimentação de 1/1 de solvente/alimentação.

Para realizar as reações de esterificação e transesterificação com álcool em excesso nos Processos 1 e 2 e, desacidificação por extração líquido-líquido com etanol como solvente

e reação de transesterificação com álcool também em excesso no Processo 3 é necessário uma certa quantidade de make up do álcool empregado em cada processo. Os caso A e B do Processo 2, são os processos que precisam realizar um make up em maior quantidade com 16183 e 16114 toneladas/ano, respectivamente, uma vez que tais processo apresentam uma carga maior de óleo de microalga em virtude da menor perda de óleo. Diferentemente do Processo 2, o Processo 1 é o que precisa de uma quantidade menor de make up, obtendo-se valores em torno de 10248 toneladas/ano de make up nos dois casos de estudo, uma vez que estes apresentam uma carga menor de óleo de microalga em função da perda maior de óleo. Para o Processo 3, observou-se um comportamento diferente, pois em função da grande quantidade de óleo perdido, esperavasse que uma quantidade de make up bem menor do que nos outros processos. Porém, depois do Processo 2, o Processo 3 é o processos que mais necessita de make up, obtendo valores de 13700 e 13552 toneladas/ano nos casos A e B, respectivamente.

No que se refere à perda de biodiesel, verifica-se que o emprego do flash para remover a água de lavagem residual presente no biodiesel gera um menor rendimento em biodiesel, pois são perdidas toneladas do produto final junto com a água na corrente de topo do flash, conforme mostra a Tabela 48.

Analisando a Tabela 48 para os processos 1, 2, e 3, os resultados indicam mais uma vez que a composição que representa o óleo de referencia ou em estudo influencia de forma direta os resultados de cada processo, pois ao empregar uma corrente denominada “Óleo de microalga”, corrente que representa um óleo proveniente da microalga *T. pseudonana*, obtém-se resultados distintos daquela que representa um óleo proveniente da *P. tricornutum*. Este fato é bem ilustrado na etapa de lavagem com glicerol, em que é possível acompanhar a distribuição dos triglicerídeos, nas correntes de saída, da coluna de extração líquido-líquido.

Os Gráficos 4 e 5 apresentam a perda óleo através dos triglicerídeos que compõem a corrente “E16”, onde é possível constatar o efeito da composição do óleo sobre o processo como um todo, mesmo que essa composição seja relevante em um único equipamento (etapa de produção) de vários que existem no processo.

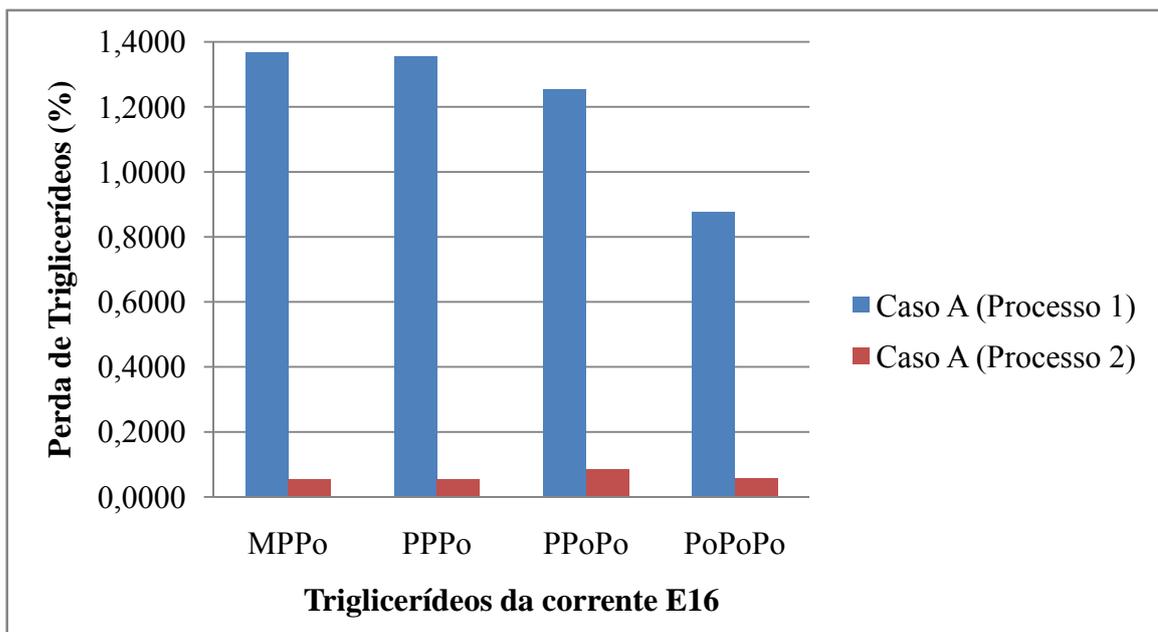


Gráfico 4 – Perda de triglicerídeos na corrente “E16” dos processos 1 e 2.

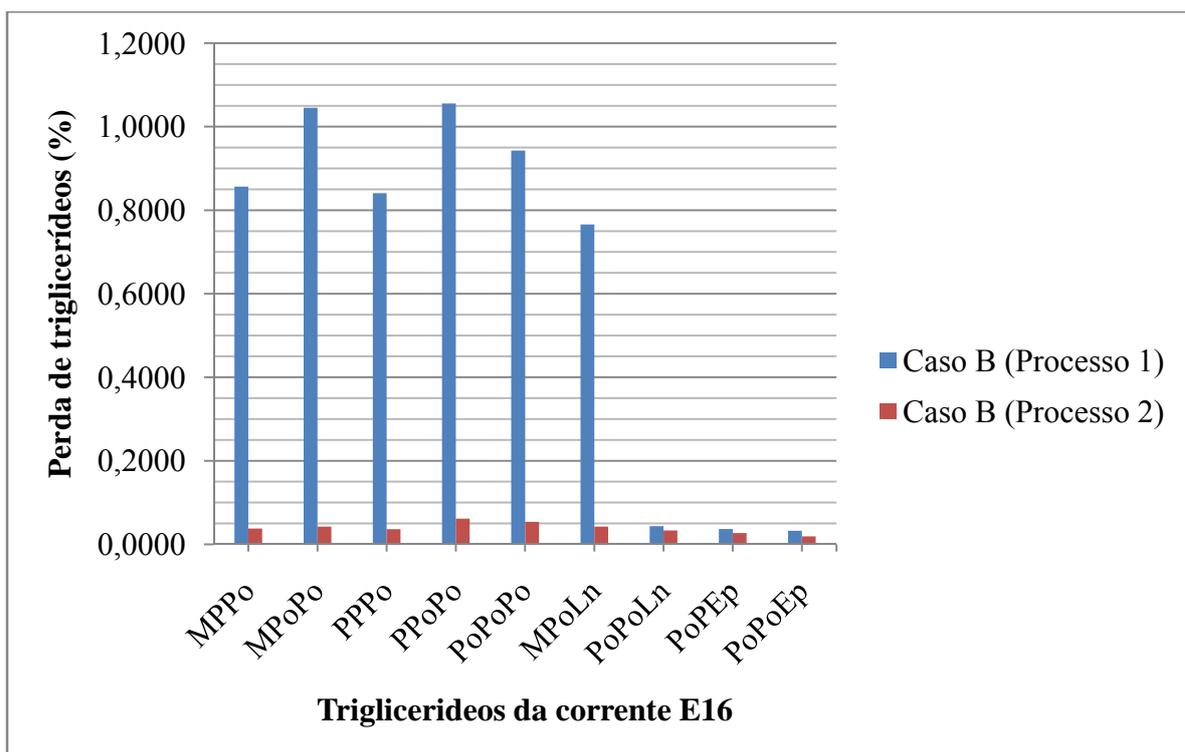


Gráfico 5 – Perda de triglicerídeos na corrente “E16” dos processos 1 e 2.

De acordo com os Gráficos 4 e 5, observa-se, no Processo 1 que, enquanto o Caso A apresenta uma perda em triglicerídeos na faixa de 0,8% a 1,4%, aproximadamente, o Caso B apresenta um perda em triglicerídeos na faixa de 0,8% a 1,05%, aproximadamente, uma diferença aparentemente muito pequena mais que ao contabilizar gera diferenças

significativas, pois enquanto o Caso A perde 788 toneladas/ano de óleo, o Caso B perde 427 toneladas/ano. O mesmo foi constatado para os casos A e B do Processo 2, porém em uma proporção menor. No Processo 2, o Caso A perde em triglicerídeos de 0,05% a 0,08%, aproximadamente e, o Caso B perde em triglicerídeos de 0,01% a 0,06%. Da mesma forma que o Processo 1, estas quantidades parecem ser muito pequenas, mas isso gera uma perda de 41 toneladas/ano para o Caso A (Processo 2) e uma perda de 26 toneladas/ano para o Caso B (Processo2).

Outra constatação retirada da Tabela 48 e dos Gráficos 4 e 5, é que o Processo 1, o qual emprega metanol como álcool nas reações de esterificação e transesterificação, perdem muito mais óleo do que o Processo 2, o qual empregam etanol nas mesmas reações.

Quanto à quantidade de água, constata-se a partir da Tabela 49 que os casos de estudo A e B do Processo 1 são os que exigem a maior quantidade de água entre os seis casos com 240849 e 241756 toneladas/ano, respectivamente, dando origem à propriedades que estão dentro dos limites estabelecidos pela ANP. Os casos A e B do Processo 3 foram os processos que exigiram a menor quantidade de água com 70926 e 72282 toneladas/ano. Esse resultado pode ter sido influenciado pela natureza do álcool empregado nas simulações e pela quantidade de mistura reacional a ser purificada, pois quando se compara processos que utilizam alcoóis diferentes entre si, como por exemplo, o caso A dos Processos 1 e 2, verifica-se que apesar do Processo 2 ter perdido menos óleo, ou seja, produzir maior quantidade de mistura reacional, este processo necessita de uma quantidade menor de água, indicando que o álcool empregado, neste caso etanol, causou tal efeito. Enquanto o Processo 1 exige uma razão mássica água/T9 de 3/1, o Processo 2 exige uma razão mássica de 1/1. Porém, quando se compara o Caso A dos Processos 2 e 3, tem-se que o Processo 3 necessita de uma quantidade de água menor do que o Processo 2, uma vez que a quantidade da mistura reacional a ser purificada também é menor.

5.2.2 Qualidade do biodiesel obtido nas simulações

Os valores das propriedades do biodiesel obtido para as seis simulações são apresentados na Tabela 49, onde se verifica que todas as propriedades alcançaram os limites especificados pela ANP, exceto para glicerol total. Isto indica que para obter a propriedade

glicerol total dentro dos limites especificados pela ANP é necessário a adição de uma quantidade maior de água ao processo de lavagem. O número de cetano determinado para os casos A e B do Processo 1 resultam em valores distintos, em que o número de cetano do Caso A é maior do que o Caso B. Isto se explica pelo fato de que o Caso A utiliza um óleo de microalga representado por triglicerídeos que são compostos por uma quantidade maior de ácidos graxos insaturados do que o Caso B, como por exemplo PoPoPo, MPoLn, PoPoLn, PoPEp e PoPoEp, conforme descrito por Demirbas (2008).

Portanto, demonstra-se que é fundamental realizar um estudo detalhado de plantas envolvendo unidades de pré-tratamento de óleo bruto e produção de biodiesel a fim de determinar não somente as condições operacionais que devem ser empregadas nos equipamentos, mas também determinar as vantagens e desvantagem de se utilizar uma determinada tecnologia.

Tabela 49 – Valores de propriedades do biodiesel obtido nas seis simulações.

Propriedade	Processo 1		Processo 2		Processo 3		Limites (ANP)
	A	B	A	B	A	B	
Massa específica a 20°C (Kg/m ³)	862,5	864,00	862,5	866,1	863,2	867,3	850-900
Visc. Cinemática a 40°C (mm ² /s)	3,72	3,26	-	-	-	-	3,0-6,0
Teor de Água (mg/Kg), Máx.	423	420	401	397	400	396	500
Ponto de fulgor (°C), Mín.	152	157	-	-	-	-	100
Sódio + Potássio (mg/kg)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5
Teor de éster (% massa) Mín.	99,28	99,30	99,15	99,16	99,04	99,05	96,5
Índice de Acidez (mg KOH/g), Máx.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,09	0,50
Glicerol livre (% massa), Máx.	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Glicerol total (% massa), Máx.	0,67	0,66	0,81	0,80	0,91	0,90	0,25
Triacilglicerol (% massa)	0,67	0,66	0,81	0,80	0,91	0,90	Anotar
Metanol ou Etanol (% massa), máx.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20
Número de Cetano	64	41	-	-	-	-	Anotar

5.2.3 Unidade de pré-tratamento

Como relatado na seção 4.3, há um número de diferenças chaves entre os processos 1, 2 e 3. A primeira diferença se refere à técnica de remoção de ácidos graxos livres presente no óleo. Enquanto os processos 1 e 2 usam a esterificação como técnica de pré-tratamento o Processo 3 emprega a desacidificação física (processo de extração líquido-líquido do óleo antes de ser transformado em ésteres metílicos ou etílicos. A segunda maior diferença é o resultado do emprego desta técnicas, em que a desacidificação física leva vantagem em relação ao número de etapas necessário na unidade pré-tratamento, pois enquanto os processos 1 e 2 precisam de um etapa de lavagem com glicerol o Processo 3 não requer esta etapa. Isto se deve ao fato de que a reação de esterificação necessita de mais insumos durante a realização do processo do que a desacidificação física. Além disso, disso a esterificação gera alguns componentes indesejáveis, como a água, por exemplo, que juntos com os insumos como catalisadores são removidos na etapa de lavagem com glicerol, no caso desta dissertação.

No presente trabalho, todos os processos com suas respectivas técnicas de pré-tratamento permitiram a obtenção de óleo de microalga desacidificado. Portanto, as condições empregadas nos três processos projetados e simulados se mostraram adequadas, resultando em um óleo com qualidades apropriadas para ser submetido à unidade seguinte: unidade de produção e purificação do biodiesel.

5.2.4 Unidade de produção e purificação do biodiesel

Os resultados das simulações dos processos de produção de biodiesel indicam a viabilidade técnica de se produzir biodiesel via catálise básica do óleo microalga com a maioria dos parâmetros de qualidade (massa específica viscosidade cinemática, teor de água, ponto de fulgor, teor de sódio e potássio, teor de éster, índice de acidez, glicerol livre, triacilglicerol, teor de metanol ou etanol e número de cetano) dentro dos padrões exigidos pela ANP. As equações empíricas que foram empregadas para calcular de número de cetano, ponto de fulgor e viscosidade cinemática, mostraram-se apropriadas para o cálculo destes

parâmetros, resultando na determinação de parâmetros que são importantes para caracterizar o produto obtido, o biodiesel, neste caso, tanto a nível experimental como a via simulação de processos. Porém, são poucos os trabalhos que tem contribuído com tais informações quando se fala na caracterização do biodiesel obtido via simulação de processos.

Neste trabalho, as considerações realizadas, tais como a presença de água e ácidos graxos livres no óleo de microalgas, assim como a seleção de composições representativas do óleo, foram motivadas pela tentativa de tentar reproduzir o máximo possível um processo real, inclusive investigando a flexibilidade dos três processos no que se refere à utilização de diferentes composições do óleo de microalga, uma vez que foram empregadas composições representativas do óleo de duas espécies de microalgas. Os resultados desta investigação se mostraram extremamente positivos, visto que não foi necessário alterar de forma drástica as condições operacionais dos equipamentos envolvidos nas plantas para se obter uma corrente de biodiesel de acordo com as especificações da ANP.

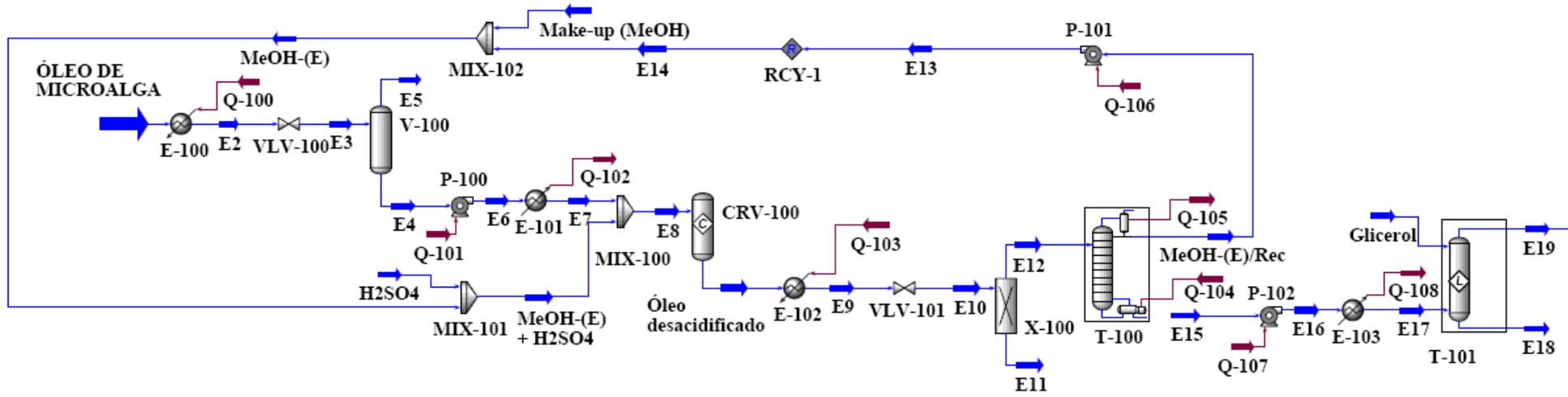
De acordo com os resultados obtidos através das simulações, a quantidade de biodiesel que é perdido na corrente “Refinado” na etapa de lavagem com água, nos processos 1, 2 e 3, gira em torno de apenas 0,0034%, 0,0470% e 0,0268%, respectivamente. Portanto, perde-se uma quantidade muito pequena de biodiesel em todos os três processos, sendo que apesar do Processo 1 exigir uma quantidade maior de água (3 vezes mais que a massa da corrente a ser lavada) é o que menos perde biodiesel, na referida etapa. Porém, de acordo com os comentários anteriores, na etapa de remoção da água residual empregando um tanque flash, perde-se uma quantidade significativa de biodiesel. Este fato ocorreu em todos os processos e, se deve a aplicação de condições operacionais de pressão e temperatura ligeiramente severas para deixar a corrente de biodiesel com o teor de água dentro das especificações estabelecidas pela ANP.

5.3 MODIFICAÇÃO DOS PROCESSOS SIMULADOS

Nesta seção, faz-se algumas modificações dos três fluxogramas de produção de biodiesel a partir de óleo de microalga. Portanto, é possível verificar nas Figuras 33, 34 e 35 o arranjo final do Processo 1, Processo 2 e Processo 3, respectivamente.

As diferenças básicas destes fluxogramas em relação aqueles que foram discutidos anteriormente são: adição de um separador de correntes, nos processos 1 e 2, a fim de remover o ácido sulfúrico, pois a presença deste componente na etapa de recuperação do álcool (T-100/Coluna de destilação) pode alterar os resultados gerados pelo pacote termodinâmico devido a uma inconsistência conceitual; remoção da coluna de destilação (T-102), uma vez que na seção anterior chegou-se a conclusão de que a mesma não era necessária nas três alternativas de processo de produção de biodiesel simulado no presente trabalho.

Esterificação com metanol



Transesterificação com metanol

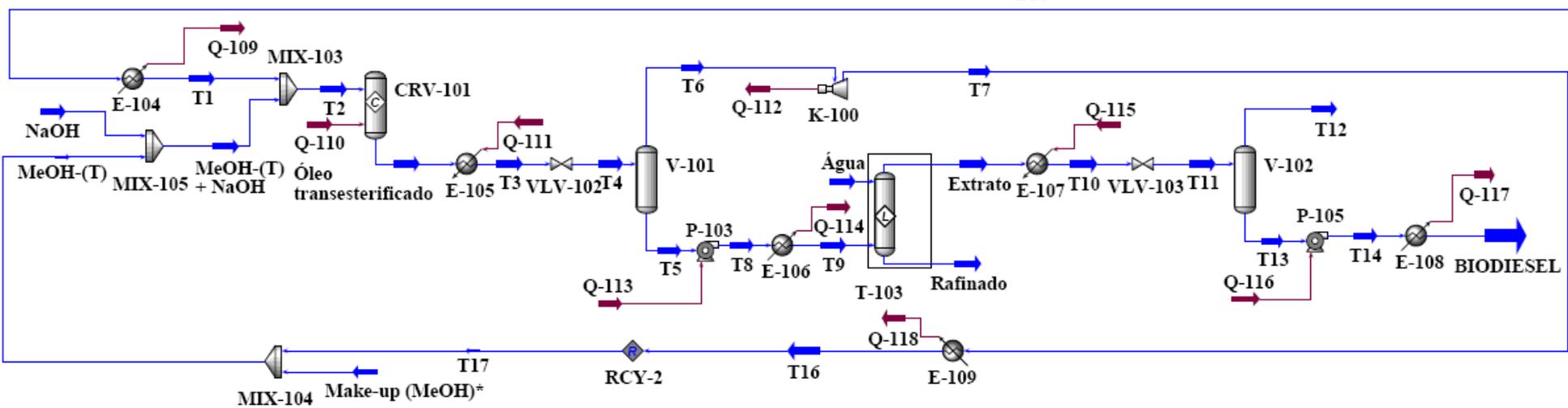


Figura 33 – Fluxograma modificado do Processo 1.

Na Tabela 50, tem-se os resultados das principais correntes do Processo 1 que tiveram seus valores de vazão mássica e composição alterados após as modificações, onde verifica-se que a corrente E19 apresenta as mesmas condições de pressão e temperatura da corrente E17 que é a corrente correspondente no Processo 1 antes da modificação. No entanto, apesar de seus valores de vazão mássica e composição serem levemente menores do que os resultados da simulação anterior, nota-se que houve redução na quantidade de glicerol necessária para realizar a lavagem da corrente que alimenta a coluna de extração líquido-líquido, passando de 6000 kg/h para 1000 kg/h. Além disso, a quantidade de biodiesel gerada assim como sua composição dada em fração mássica não é muito distinta da quantidade de biodiesel gerada antes da modificação. O mesmo é observado para os processos 2 e 3 em relação a quantidade de glicerol requerido e biodiesel gerado nos mesmos, conforme apresentado nas Tabelas 51 e 52.

Tabela 50 – Resultados das principais correntes do Processo 1 modificado.

	Correntes do Processo 1						
	E17	E18	E19	T9	Extrato	Rafinado	Biodiesel
Condições operacionais							
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	8409	1261	8149	9231	12200	1328	7510
Composição (Fração mássica)							
Metanol	0,0062	0,0413	0,0000	0,0143	0,0000	0,0053	0,0000
Glicerol	0,0000	0,7884	0,0007	0,0899	0,0000	0,0333	0,0000
H ₂ O	0,0077	0,0515	0,0000	0,0000	0,3315	0,9571	0,0004
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0092	0,0000	0,0034	0,0000
Biodiesel	0,1067	0,0004	0,1101	0,8787	0,6644	0,0002	0,9929
TG	0,8794	0,1184	0,8892	0,0078	0,0041	0,0009	0,0067

Tabela 51 – Resultados das principais correntes do Processo 2 modificado.

	Correntes do Processo 2						
	E17	E18	E19	T9	Extrato	Rafinado	Biodiesel
Condições operacionais							
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	8706	1621	8085	9231	12371	6923	7699
Composição (Fração mássica)							
Etanol	0,0347	0,1479	0,0077	0,0327	0,0000	0,0456	0,0000
Glicerol	0,0000	0,6051	0,0024	0,0866	0,0000	0,1207	0,0000
H ₂ O	0,0076	0,0405	0,0000	0,0000	0,3210	0,8199	0,0004
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0088	0,0000	0,0123	0,0000
Biodiesel	0,1084	0,0432	0,1080	0,8644	0,6739	0,0005	0,9914
TG	0,8494	0,1633	0,8819	0,0074	0,0051	0,0012	0,0082

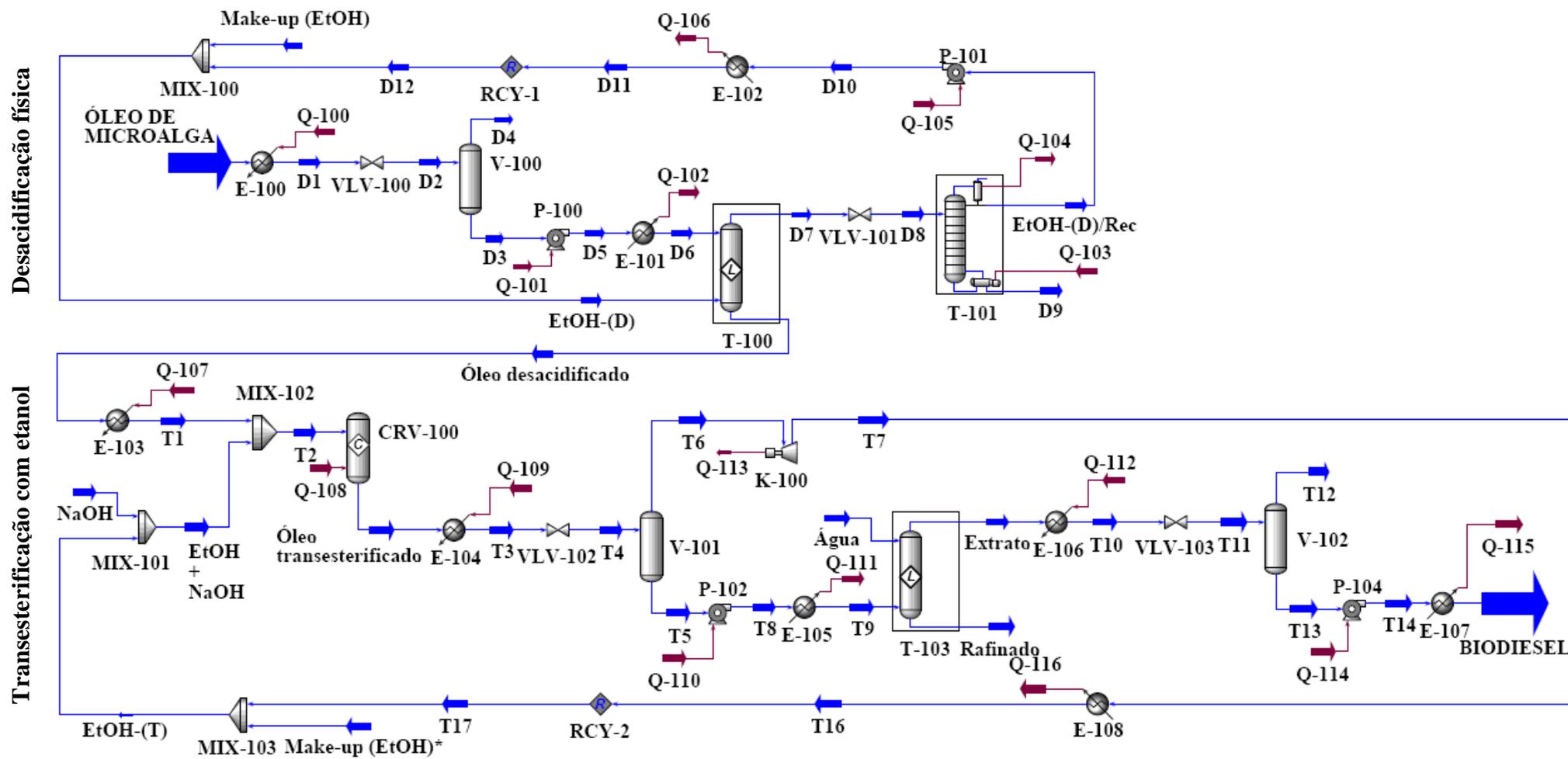


Figura 35 – Fluxograma modificado do processo 3.

Tabela 52 – Resultados das principais correntes do Processo 3 modificado.

	Correntes do Processo 3				
	Água	T9	Extrato	Rafinado	Biodiesel
Condições operacionais					
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	8210	8210	10422	5998	6491
Composição (fração mássica)					
Etanol	0,0000	0,0339	0,0000	0,0464	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0935	0,0000	0,1280	0,0000
H ₂ O	1,0000	0,0002	0,3207	0,8118	0,0004
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0089	0,0000	0,0121	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,8553	0,6736	0,0005	0,9904
TG	0,0000	0,0082	0,0057	0,0013	0,0091

É importante salientar que a todos os comentários realizados nas seções anteriores continuam valendo, uma vez que as referidas alterações não invalidam os resultados anteriormente obtidos.

6 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÃO

Neste trabalho, três fluxogramas de produção e purificação de biodiesel a partir de óleo de microalga foram projetados e simulados (ASPEN HYSYS 2006) para duas espécies de microalgas: *T. pseudonana* e *P. tricornutum*. Os três fluxogramas simulados foram: (1) produção de biodiesel considerando o pré-tratamento do óleo de microalga via reação de esterificação com metanol; (2) produção de biodiesel considerando o pré-tratamento do óleo de microalga via reação de esterificação com etanol e (3) produção de biodiesel considerando o pré-tratamento do óleo de microalga via desacidificação física.

É importante destacar a tentativa deste trabalho em selecionar uma composição em triglicerídeos que representasse de forma mais fiel possível a composição do óleo de microalga, pois a maioria dos autores que tem realizado simulações de plantas de produção de biodiesel, como por exemplo, Zhang *et al.* (2003a), West *et al.* (2008), Marchetti; Miguel; Errazu (2008), Santana *et al.* (2009), Apostolakou *et al.* (2009), incluído Aikins *et al.* (2010), que assim como nesta dissertação, também simulou a produção de biodiesel de óleo de microalgas, entre os outros realizaram simulações representando o óleo de estudo por apenas um triglicerídeo, o que estava presente no óleo em maior quantidade mássica. No entanto, diferente de todos estes trabalhos, o estudo realizado nesta dissertação considerou o óleo de duas espécies de microalgas (*T. pseudonana* e *P. tricornutum*), a primeira com quatro triglicerídeos e a segunda com nove triglicerídeos para representar o óleo, mostrando que a composição do óleo pode afetar o desempenho do processo, sendo determinante na obtenção de resultados diferentes.

Apesar dos três processos partirem da mesma quantidade de óleo “bruto” (8500 kg/h), o Caso A do Processo 3 foi o que mais perdeu óleo entre os seis casos de estudo ao perder 5947 toneladas/ano, resultando no processo que deu origem a menor quantidade de biodiesel, com 57318 toneladas/ano. Em contra partida, os casos A e B do Processo 2 foram os que menos perderam óleo de microalga ao serem perdidos apenas 26 toneladas/ano no Caso B e 41 toneladas/ano no Caso A, resultando em uma produção de biodiesel de 69284 e 69206 toneladas/ano, respectivamente. Os casos do Processo 2 foram os que precisaram

realizar um make up em maior quantidade com 16183 (Caso A) e 16114 toneladas/ano (Caso B), uma vez que tais casos apresentavam uma carga maior de óleo de microalga em virtude da menor perda de óleo nestes processos. Diferentemente dos casos do Processo 2, os casos do Processos 1 foram os que precisaram de uma quantidade menor de make up, obtendo-se valores em torno de 10248 toneladas/ano de make up nos dois casos. Para o Processo 3, observou-se um comportamento diferente, pois em função da grande quantidade óleo perdida no processo esperava-se que uma quantidade de make up bem menor do que nos outros processos. Porém, depois do Processo 2, o Processo 3 foi o processo que mais necessitou de make up, obtendo-se valores de 13700 (Caso A) e 13552 toneladas/ano (Caso B), respectivamente.

O emprego de um tanque flash em substituição a coluna de destilação com o objetivo de remover a água de lavagem residual presente no biodiesel resultou em um rendimento reduzido em biodiesel, pois foram perdidas toneladas do produto final junto com a água na corrente de topo do flash. O Processo 1 foi o que exigiu a maior quantidade de água entre os três com 240849 (Caso A) e 241756 toneladas/ano (Caso B). O Processo 3 foi o processo que exigiu a menor quantidade de água com 70926 (Caso A) e 72282 toneladas/ano (Caso B). Outra constatação foi que o Processo 1, o qual empregou metanol como álcool nas reações de esterificação e transesterificação, perdeu muito mais óleo do que o Processo 2, o qual empregou etanol nas mesmas reações.

O resultado do emprego das técnicas de pré-tratamento consideradas no presente trabalho é que, a desacidificação física leva vantagem em relação ao número de etapas necessário na unidade pré-tratamento, pois comprada com as outras técnicas é a única que não necessita da etapa de lavagem com glicerol, reduzindo, desta forma, a quantidade de equipamentos inseridos no processo. Além disso, todos os processos com suas respectivas técnicas de pré-tratamento permitiram a obtenção de óleo de microalga desacidificado, resultando em um óleo com qualidades apropriadas para ser submetido à unidade de produção e purificação do biodiesel.

Os resultados das simulações dos processos de produção de biodiesel indicam a viabilidade técnica de se produzir biodiesel via catálise básica do óleo microalga com a maioria dos parâmetros de qualidade dentro dos padrões exigidos pela ANP, incluído parâmetros como o número de cetano, ponto de fulgor e viscosidade cinemática que são importantes para caracterizar o biodiesel obtido, mas, poucos trabalhos tem contribuído com

tais informações quando se fala na caracterização do biodiesel obtido via simulação de processos.

6.2 SUGESTÕES

Baseado no desenvolvimento do presente trabalho, algumas sugestões de trabalho futuros são dadas abaixo:

- Realizar simulações da etapa de purificação do biodiesel empregando uma coluna de destilação para remover a água de lavagem;
- Realizar simulações do processo de produção de biodiesel a partir de óleo de microalga envolvendo além da purificação do biodiesel (produto principal), a purificação do catalisador, do glicerol e de outros efluentes que são originados neste processo;
- Realizar a análise de viabilidade econômica do processo de produção de biodiesel a partir de óleo de microalga, considerando que a representação do óleo no simulador influencia de forma direta a obtenção dos resultados;
- Agregar a idéia de biorrefinaria para simular os processos de produção de biodiesel a partir de óleo de microalga;
- Utilizar a destilação reativa;
- Analisar a estabilidade térmica dos constituintes do óleo nas operações submetidas à elevação de temperaturas.

7 REFERÊNCIAS

AHMAD, A. L.; YASIN, N. H. M.; DEREK, C. J. C.; LIM, J. K.. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 15, pag. 584-593, 2011.

AIKINS, G. P.; NADIM, A.; EL-HALWAGI, M. M.; MAHALEC, V. Design and analysis of biodiesel production from algae grown through carbon sequestration. *Clean Techn Environ Policy*. V. 12, pag. 239-254, 2010.

ALLEN, C. A. W.; WATTS, K. C.; ACKMAN, R. G.; PEGG, M. J. Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuels from Their Fatty Acid Ester Composition. *Fuel*. V. 78. Pag. 1319-1326, 1999.

AMIN, S. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Conversion and Management*. V. 50, pag. 1834-1840, 2009.

APOSTOLAKOU, A. A.; KOOKOS, I. K.; MARAZIOTI, C.; ANGELOPOULOS, K.C. Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. *Fuel Processing Technology*. V. 90, pag. 1023-1031, 2009.

ASPEN ONE. **ASPEN HYSYS: Simulation Basis**. Cambridge, M. A, AspenTech, 2006a.

ASPEN ONE. **ASPEN HYSYS: User's Guide**. Cambridge, M. A, AspenTech, 2006b.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*. V. 36, pag. 437-443, 2011.

AZEVEDO Jr., C. M.; ARAÚJO, M. E. **PEFAC – Ambiente Computacional para a Predição de Dados de Equilíbrio de Fases Empregando o Método UNIFAC**. In: *XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Anais. CD-ROM. Curitiba: 2004.

AZEVEDO Jr., C. M. **Avaliação das Revisões e/ou Atualizações do Método UNIFAC Original e UNIFAC Modificado para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Isotérmicos e Isobáricos – PEFAC 2007**. 2007, 23 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*. V. 87, pag. 1815-1835, 2010.

BAMGBOYE, A. I, HANSEN, A. C. Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition. *Int Agrophys*. V. 22, pag. 21-9, 2008.

BERRIOS, M.; SKELTON, R.L. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*. V. 144, pag. 459-465. (2008).

BRASIL. ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N°7, de 19 de março de 2008.**

BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 14, pag. 557-577, 2010.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *American Society of Agricultural Engineers*. V. 44, pag. 1429-1436, 2001.

CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *J Ind Microbiol Biotechnol*, V. 35, pag. 431-441, 2008.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*. V. 25, pag. 294-306, 2007.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends Biotechnol*. V. 26, pag. 126-131, 2008.

CONSTANTINOU, 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, pag 11-22, 1995.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel - A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**. Springer. 2008.

DERMIBAS, A. **Biorefineries for biomass upgrading facilities**. Springer, 2010.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conver. Manage*. V. 42, pag. 1357-1378, 2001.

DENG, X.; LI, Y.; FEI, X. Microalgae: A promising feedstock for biodiesel. *African Journal of Microbiology Research*. V. 3, pag. 1008-1014, 2009.

DRAPCHO, C. M.; NHUAN, N. P.; WALKER, T. H. **Biofuels Engineering Process Technology**. The McGraw-Hill Companies, Inc. 2008.

FARGIONE, J.; HILL, J.; TILMAN, D.; POLASKY, S.; HAWTHORNE, P. Land Clearing and the Biofuel Carbon Debt. *Science*. V. 319, pag. 1235, 2008.

FERNANDO, S.; HALL, C.; JHA, S. NO_x reduction from biodiesel fuels. *Energy Fuels*. V. 20, pag. 376-382, 2006.

FRANCISCO, E. C.; NEVES, D. B.; LOPES, E. J.; FRANCO, T. T. Microalgae as feedstock for biodiesel production: Carbon dioxide sequestration, lipid production and biofuel quality. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* V. 85, pag. 395-403, 2010.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUNSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC. Elsevier Ed., Amsterdam, 1977.

GARCÍA, M.; GONZALO, A.; SÁNCHEZ, J. L., ARAUZO, J.; PEÑA, J. A. Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends. *Bioresource Technology*. V. 101, pag. 4431-4439, 2010.

GLIŠIĆ, S. B.; SKALA, D. U. Design and optimisation of purification procedure for biodiesel washing. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. V. 15, pag. 159-168, 2009.

GLIŠIĆ, S.; LUKIC, I.; SKALA, D. Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale. *Bioresource Technology*. V. 100, pag. 6347-6354, 2009.

GOODRUM, J. W. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass Bioenergy*. V. 22, pag. 205-211, 2002.

GOUVEIA, L.; OLIVEIRA, A. C. Microalgae as a raw material for biofuels production. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* V. 36, pag. 269-274, 2009.

GREENWELL, H. C.; LAURENS, L. M. L.; SHIELDS, R. J.; LOVITT, R. W.; FLYNN, K. J. Placing microalgae on the biofuels priority list: a review of the technological challenges. *J. R. Soc. Interface*, 2009.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*. V. 33, pag. 1646-1653, 2008.

HARUN, R.; SINGH, M.; FORDE, G. M.; DANQUAH, M. K. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 14, pag. 1037-1047, 2010.

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*. V. 90, pag. 1502-1514, 2009.

HUANG, G.; CHEN, F.; WEI, D., ZHANG, X.; CHEN, G. Biodiesel production by microalgal biotechnology. *Applied Energy*. V. 87, pag. 38-46, 2010.

HU, Q.; SOMMERFELD, M.; JARVIS, E.; GHIRARDI, M.; POSEWITZ, M.; SEIBERT, M.; DARZINS, A. Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances. *The Plant Journal*. V. 54, pag. 621-639, 2008.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* V. 106, pag. 4044-4098.

KARMEE, S. K.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresour. Technol.* V. 96, pag. 1425-1429, 2005.

KHAN, S. A.; R.; HUSSAIN, M. Z.; PRASAD, S.; BANERJEE, U. C. Prospects of biodiesel production from microalgae in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 13, pag., 2361-2372, 2009.

KHANAL, S. K.; SURAMPALLI, R. Y.; ZHANG, T. C.; LAMSAL, B. P.; TYAGI, R. D.; KAO, C. M. **Bioenergy and Biofuel from Biowastes and Biomass**. ASCE Publications. USA, 2010. Site: Google livros visitado no dia: 27/12/2010 as 17:45 h.

KIWJAROUN, C.; TUBTIMDEE, C.; PIUMSOMBOON, P. LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. *Journal of Cleaner Production*. V. 17, pag. 143-153, 2009.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. The Biodiesel Handbook. AOCS Press. Champaign, Illinois, 2005.

Krisnangkura K. A. Simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* V. 63, pag. 552-553, 1986.

KRISNANGKURA, K; YIMSUWAN, T.; PAIRINTRA, R. An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. *Fuel*. V. 85, pag. 107-113, 2006.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* V. 83, pag. 823-833, 2006.

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

LHAMAS, D. E. L. **Investigação do processo de purificação do biodiesel do óleo de palma (*Elaeis guineensis*)**. 2009. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

LI, Q.; DU, W.; LIU, D. Perspectives of microbial oils for biodiesel production. *Appl Microbiol Biotechnol*. V. 80, pag. 749-756, 2008.

LOPES, J. P. N. **Transesterificação da gordura das amêndoas de murumuru com etanol para a produção de biodiesel**. 2007. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* V. 70, pag. 1-15, 1999.

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

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*. V. 89, pag. 740-748, 2008.

MARQUINI, M. F.; MARIANI, D. C.; MEIRELLES, A. J. A.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M. **Simulação e análise de um sistema industrial de colunas de destilação de etanol utilizando o simulador HYSYS**. In: *XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Anais. Santos: 2006.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 14, pag. 217-232, 2010.

MEHER, L.C.; SAGAR, D. V.; S.N. NAIK. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 10, pag. 248-268, 2006.

MENG, X.; YANG, J.; XU, X.; ZHANG, L.; NIE, Q.; XIAN, M. Biodiesel production from oleaginous microorganisms. *Renewable Energy*. V. 34, pag. 1-5, 2009.

MIAO, X.; WU, Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresour Technol*. V. 97, pag. 841–846, 2006.

MOTA, S. A. P. **Estudo do processo de separação e purificação da transesterificação do óleo de palma (*elaeis guineensis, jacq*)**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

MYINT, L. L.; EL-HALWAGI, M. M. Process analysis and optimization of biodiesel production from soybean oil. *Clean Techn Environ Policy*. V. 11, pag.263-276, 2009.

OLIVEIRA, M. B.; RIBEIRO, V.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Modeling phase equilibria relevant to biodiesel production: a comparison of g^E models, cubic EoS– g^E and association EoS. *I & EC Research*. V. 50, pag. 2348–2358.

PAHL G. **Biodiesel: growing a new energy economy**. Vermont (USA): Chelsea Green Publishing Company; 2008.

PANDEY, A. **Handbook of plant-based biofuels**. CRC Press Taylor & Francis Group. 2009.

PATIL, V.; TRAN, K. Q.; GISELRØD, H. R. Towards Sustainable Production of Biofuels from Microalgae. *Int. J. Mol. Sci*. V. 9, pag. 1188-1195, 2008.

PUHAN, S.; VEDARAMAN, N.; RAMBRAHAMAN, B.V.; NAGARAJAN, G. Mahua (*Madhuca indica*) seed oil: a source of renewable energy in India. *J. Sci. Ind. Res*. V. 64, pag. 890-896, 2005.

PULZ, O; GROSS, W. Valuable products from biotechnology of microalgae. *Applied Microbiology and Biotechnology*. V 65, pag. 635-648, 2004.

RADMANN, E. M.; COSTA, J. A. V. Conteúdo lipídico e composição de ácidos graxos de microalgas expostas aos gases CO₂, SO₂ e NO. *Quim. Nova*, V. 31, V. 7, pag. 1609-1612, 2008.

RAHAYU, S. S.; MINDARYANI, A. Optimization of biodiesel washing by water extraction. em: Proceedings of the world congress on engineering and computer science 2007. WCECS 2007, 24-26 de outubro, 2007, San Francisco, USA.

RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresour Technol.* V. 100, pag. 261-268, 2009.

RCC – ROSCOFF CULTURE COLLECTION. Station Biologique de Roscoff–Palnkton Group. Disponível em: <<http://www.sb-roscoff.fr/Phyto/RCC>>. Acesso em 24/02/2011.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of Fatty Acids. In: Fereidoon Shahidi. *Bailey's industrial oil and fat products*. Sixth Edition. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.

RODRÍGUEZ, S. L.; GRANDA, A. B. V. **Simulación y optimización avanzadas en la industria química y de procesos: HYSYS**. Tercera edición. Editora: Susana Luque Rodríguez. España Universidad de Oviedo, Oviedo. 2005.

RUTZ, D.; JANSSEN, R. **BioFuel Technology Handbook**. Published by WIP Renewable Energies. Germany. 2007.

SANTANA, G. C. S.; MARTINS, P. F.; SILVA, N. L.; BATISTELLA, C. B.; FILHO, R. M.; MACIEL, M. R. W. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. *Chemical Engineering Research and Design*. 2009.

SHEEHAN, J.; DUNAHAY, T.; BENEMANN, J.; ROESSLER, P. 1998. A Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program–Biodiesel from Algae. *National Renewable Energy Laboratory (NREL) Report: NREL/TP-580-24190*. Golden, CO.

SILVA, S. N. D. **Processo de transesterificação do óleo da polpa de tucumã (*Astrocaryum vulgare*) com etanol para produção de biodiesel**. 2008. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

SINGH, B. P. **Industrial crops and uses**. UK, 2010.

SINGH, S.P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 14, pag. 200-216, 2010.

SINNOTT, R. K. **Chemical Engineering Design**. Coulson & Richardson's Chemical Engineering. Volume 6, Fourth Edition. 2005. Elsevier Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP 30 Corporate Drive, MA 01803.

SMITH, B.; GREENWELL, H. C.; A. WHITING. Catalytic upgrading of tri-glycerides and fatty acids to transport biofuels. *Energy & Environmental Science*. V. 2, pag. 262-271, 2009.

SOTOFT, L. F.; RONG, B. G.; CHRISTENSEN, K. V.; NORDDAHL, B. Process simulation and economical evaluation of enzymatic biodiesel production plant. *Bioresource Technology*. V. 101, pag. 5266-5274, 2010.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 4. Pag. 111-133, 2000.

Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels, ASTM Standards D6751.

SINGH, A; OLSEN, S. I.; NIGAM, P. S. A viable technology to generate third-generation biofuel. *J Chem Technol Biotechnol*. 2011.

ASTM. 2005. "ASTM Standards Related to Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels." (no livro: Biofuels Engineering Process Technology)

TAKAKURA, A. K. **Simulação do processo contínuo de produção e purificação de biodiesel de óleo de palma bruto**. 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

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**. 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

The Design of a Portable Biodiesel Plant. **Department of Chemical & Biological Engineering**. 2005.

TRINDADE, T.; PALMEIRA, V.; SILVA, J. M.; ANASTÁCIO, P. **Modelação e Simulação de Unidades Processuais: Introdução à Simulação de Processos (Modulo 1)**. Instituto Superior de Engenharia da Lisboa Departamento de Engenharia Química. 2004.

TURNER, T. L. **Modeling and Simulation of Reaction Kinetics for Biodiesel Production**. A thesis submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University, In partial fulfillment of the Requirements for the degree of Master of Science In Mechanical Engineering Raleigh, NC 2005.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B., PRUSZKO, R., CLEMENTS, D., KNOTHE, G. 2004. Biodiesel production technology. National Renewable Energy Laboratory. 1617 Cole Boulevard, Golden, CO. Paper contract No. DE-AC36-99-GO10337.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*. V. 86, pag. 1097-1107, 2005.

WEST, A. H.; POSARAC D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. *Bioresource Technology*. V. 99, pag. 6587-6601, 2008.

WIJFFELS, R. H. Potential of sponges and microalgae for marine biotechnology. *Trends Biotechnol.* V. 26, pag. 26-31, 2007.

WILLIAMS, P. J. B.; LAURENS, L. M. L. Microalgae as biodiesel & biomass feedstocks: Review & analysis of the biochemistry, energetics & economics. *Energy Environ. Sci.* V. 3, pag. 554-590, 2010.

WHITTINGTON, T. **Biodiesel production and use by farmers: is it worth considering?** Western Australia: Department of Agriculture and Food; 2006.

XU, H.; MIAO, X.; WU, Q. High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters. *Journal of Biotechnology*. V. 126, pag. 499-507, 2006.

YU, E. T.; ZENDEJAS, F. J.; LANE, P. D.; GAUCHER, S.; SIMMONS, B. A.; LANE, T. W. Triacylglycerol accumulation and profiling in the model diatoms *Thalassiosira pseudonana* and *Phaeodactylum tricorutum* (Baccilariophyceae) during starvation. *J Appl Phycol.* V. 21, pag 669-681, 2009.

ZHANG, Y. **Design and economic assessment of biodiesel production from waste cooking oil**. A thesis submitted to the Faculty of Graduate and Postdoctoral Studies in partial

fulfillment of the requirements for the degree of Master of Applied Science, Chemical Engineering in the Department of Chemical Engineering University of Ottawa, Canada, 2002.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from óleo de cozinha residual: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.* V. 89, pag. 1-16, 2003a.

ZHANG, Y., DUBE, M. A., McLEAN, D. D., KATES, M. Biodiesel production from óleo de cozinha residual: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresour. Technol.* V. 90, pag. 229-240, 2003b.

ANEXO

Tabela 53 – Resultados completos das principais correntes envolvidas no Processo 1.

	Correntes do Processo 1									
	Óleo de microalga	E4	E8	Óleo desacidificado	E10	MeOH-(E)/Rec	E11	E15	Glicerol	E17
Condições operacionais										
Temperatura (°C)	25	109	64,65	63,78	69,41	55,47	91,14	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	50	101,3	101,3	70	70	70	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	8500	8248	10475	10475	10475	1981	8494	8494	6000	8206
Composição (Fração mássica)										
Metanol	0,0000	0,0000	0,2038	0,1934	0,1934	1,0000	0,0062	0,0062	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0007
Água	0,0300	0,0004	0,0010	0,0069	0,0069	0,0000	0,0076	0,0076	0,0000	0,0219
Ácido palmítico	0,0800	0,0824	0,0649	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0200	0,0206	0,0162	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0081	0,0081	0,0081	0,0000	0,0100	0,0100	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Miristato de metila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0172	0,0172	0,0000	0,0212	0,0212	0,0000	0,0219
Palmitato de metila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0685	0,0685	0,0000	0,0844	0,0844	0,0000	0,0873
Palmitolato de metila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MPPo	0,1587	0,1635	0,1288	0,1288	0,1288	0,0000	0,1588	0,1588	0,0000	0,1621
PPPo	0,2469	0,2544	0,2003	0,2003	0,2003	0,0000	0,2471	0,2471	0,0000	0,2523
PPoPo	0,3057	0,3150	0,2481	0,2481	0,2481	0,0000	0,3059	0,3059	0,0000	0,3127
PoPoPo	0,1587	0,1635	0,1288	0,1288	0,1288	0,0000	0,1588	0,1588	0,0000	0,1629

Tabela 53 – Continuação.

	Correntes do Processo 1									
	T2	Óleo transesterificado	T4	T6	MeOH-(T)/Rec	T9	Água	Extrato	T11	Biodiesel
Condições operacionais										
Temperatura (°C)	64,65	64,65	91,74	91,74	42,57	25	25	25	146	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	40	40	40	101,3	101,3	101,3	40	101,3
Vazão mássica (kg/h)	10053	10053	10053	762	737	9292	27876	12293	12293	7558
Composição (Fração mássica)										
Metanol	0,1753	0,0886	0,0886	0,9945	1,0000	0,0143	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0006	0,0832	0,0832	0,0008	0,0000	0,0899	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,3313	0,3313	0,0004
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0085	0,0085	0,0085	0,0000	0,0000	0,0091	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Miristato de metila	0,0179	0,0588	0,0588	0,0004	0,0000	0,0636	0,0000	0,0481	0,0481	0,0690
Palmitato de metila	0,0713	0,3393	0,3393	0,0006	0,0000	0,3670	0,0000	0,2774	0,2774	0,4330
Palmitolato de metila	0,0000	0,4144	0,4144	0,0037	0,0000	0,4481	0,0000	0,3386	0,3386	0,4908
MPPo	0,1323	0,0013	0,0013	0,0000	0,0000	0,0014	0,0000	0,0007	0,0007	0,0012
PPPo	0,2059	0,0021	0,0021	0,0000	0,0000	0,0022	0,0000	0,0012	0,0012	0,0019
PPoPo	0,2552	0,0026	0,0026	0,0000	0,0000	0,0028	0,0000	0,0015	0,0015	0,0024
PoPoPo	0,1330	0,0013	0,0013	0,0000	0,0000	0,0014	0,0000	0,0008	0,0008	0,0012

Tabela 54 – Resultados completos das principais correntes envolvidas no Processo 2.

	Correntes do Processo 2									
	Óleo de microalga	E4	E8	Óleo desacidificado	E10	MeOH-(E)/Rec	E11	E15	Glicerol	E17
Condições operacionais										
Temperatura (°C)	25	109	64,65	63,75	69,30	55,50	92,21	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	50	101,3	101,3	70	70	70	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	8500	8248	10475	10475	10475	1981	8494	8494	6000	8248
Composição (Fração mássica)										
Metanol	0,0000	0,0000	0,2038	0,1934	0,1934	0,9964	0,0061	0,0061	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0007
Água	0,0300	0,0005	0,0011	0,0069	0,0069	0,0036	0,0077	0,0077	0,0000	0,0000
Ácido palmítico	0,0800	0,0824	0,0649	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0200	0,0206	0,0162	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0081	0,0081	0,0081	0,0000	0,0100	0,0100	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Miristato de metila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0172	0,0172	0,0000	0,0212	0,0212	0,0000	0,0218
Palmitato de metila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0684	0,0684	0,0000	0,0844	0,0844	0,0000	0,0869
Palmitolato de metila	0,0000	0,00000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Linolenato de metila	0,0000	0,00000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Eicosapentaenato de metila	0,0000	0,00000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MPPo	0,0953	0,0982	0,0773	0,0783	0,0783	0,0000	0,0954	0,0954	0,0000	0,0974
MPoPo	0,0762	0,0785	0,0618	0,0618	0,0618	0,0000	0,0762	0,0762	0,0000	0,0777
PPPo	0,1334	0,1375	0,1082	0,1082	0,1082	0,0000	0,1335	0,1335	0,0000	0,1363
PPoPo	0,1524	0,1570	0,1236	0,1236	0,1236	0,0000	0,1525	0,1525	0,0000	0,1554
PoPoPo	0,0889	0,0916	0,0721	0,0721	0,0721	0,0000	0,0889	0,0889	0,0000	0,0907
MpoLn	0,0699	0,0720	0,0567	0,0567	0,0567	0,0000	0,0689	0,0689	0,0000	0,0715
PoPoLn	0,08889	0,0916	0,0721	0,0721	0,0721	0,0000	0,0889	0,0889	0,0000	0,0916
PoPEp	0,1016	0,1047	0,0824	0,0824	0,0824	0,0000	0,1017	0,1017	0,0000	0,1047
PoPoEp	0,0635	0,0654	0,0515	0,0515	0,0515	0,0000	0,0635	0,0635	0,0000	0,0654

Tabela 54 – Continuação.

	Correntes do Processo 2									
	T2	Óleo transesterificado	T4	T6	MeOH-(T)/Rec	T9	Água	Extrato	T11	Biodiesel
Condições operacionais										
Temperatura (°C)	64,65	64,65	91,74	91,74	42,57	25	25	25	146	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	40	40	40	101,3	101,3	101,3	40	101,3
Vazão mássica (kg/h)	10095	10095	10095	769	737	93,26	27981	12295	12295	7558
Composição (Fração mássica)										
Metanol	0,1746	0,0888	0,0888	0,9940	1,0000	0,0142	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0006	0,0823	0,0823	0,0008	0,0000	0,0891	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,3286	0,3286	0,0004
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0084	0,0084	0,0084	0,0000	0,0000	0,0091	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Miristato de metila	0,0178	0,0797	0,0797	0,0006	0,0000	0,0862	0,0000	0,0654	0,0654	0,0939
Palmitato de metila	0,0710	0,2419	0,2419	0,0004	0,0000	0,2618	0,0000	0,1986	0,1986	0,3100
Palmitolato de metila	0,0000	0,3930	0,3930	0,0036	0,0000	0,4251	0,0000	0,3224	0,3224	0,4676
Linolenato de metila	0,0000	0,0474	0,0474	0,0003	0,0000	0,0513	0,0000	0,0389	0,0389	0,0580
Eicosapentaenato de metila	0,0000	0,0512	0,0512	0,0003	0,0000	0,0554	0,0000	0,0420	0,0420	0,0634
MPPo	0,0795	0,0008	0,0008	0,0000	0,0000	0,0009	0,0000	0,0004	0,0004	0,0007
MPoPo	0,0635	0,0006	0,0006	0,0000	0,0000	0,0007	0,0000	0,0003	0,0003	0,0005
PPPo	0,1114	0,0011	0,0011	0,0000	0,0000	0,0012	0,0000	0,0006	0,0006	0,0010
PPoPo	0,1269	0,0013	0,0013	0,0000	0,0000	0,0014	0,0000	0,0007	0,0007	0,0012
PoPoPo	0,0741	0,0007	0,0007	0,0000	0,0000	0,0008	0,0000	0,0004	0,0004	0,0007
MpoLn	0,0584	0,0006	0,0006	0,0000	0,0000	0,0006	0,0000	0,0003	0,0003	0,0005
PoPoLn	0,0748	0,0007	0,0007	0,0000	0,0000	0,0008	0,0000	0,0004	0,0004	0,0007
PoPEp	0,0855	0,0009	0,0009	0,0000	0,0000	0,0009	0,0000	0,0005	0,0005	0,0008
PoPoEp	0,0534	0,0005	0,0005	0,0000	0,0000	0,0006	0,0000	0,0003	0,0003	0,0005

Tabela 55 – Resultados completos das principais correntes envolvidas no processo 3.

	Correntes do processo 3									
	Óleo de microalga	E4	E8	Óleo desacidificado	E10	EtOH-(E)/Rec	E11	E15	Glicerol	E17
Condições operacionais										
Temperatura (°C)	25	109	78,25	75,43	84,26	69,17	95,58	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	50	101,3	101,3	70	70	70	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	8500	8248	10475	10475	10475	1940	8535	8535	6000	8384
Composição (Fração mássica)										
Etanol	0,0000	0,0000	0,1907	0,1758	0,1758	0,9254	0,0054	0,0054	0,0000	0,0044
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0017
Água	0,0300	0,0004	0,0141	0,0201	0,0201	0,0746	0,0057	0,0057	0,0000	0,0000
Ácido palmítico	0,0800	0,0824	0,0649	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0200	0,0206	0,0163	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0081	0,0081	0,0081	0,0000	0,0100	0,0100	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Miristato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0182	0,0182	0,0000	0,0223	0,0223	0,0000	0,0227
Palmitato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0719	0,0719	0,0000	0,0882	0,0882	0,0000	0,0898
Palmitolato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MPPo	0,1587	0,1635	0,1288	0,1288	0,1288	0,0000	0,1580	0,1580	0,0000	0,1608
PPPo	0,2469	0,2544	0,2003	0,2003	0,2003	0,0000	0,2459	0,2459	0,0000	0,2502
PPoPo	0,3057	0,3150	0,2481	0,2481	0,2481	0,0000	0,3044	0,3044	0,0000	0,3096
PoPoPo	0,1587	0,1635	0,1288	0,1288	0,1288	0,0000	0,1580	0,1580	0,0000	0,1608

Tabela 55 – Continuação.

	Correntes do processo 3									
	T2	Óleo transesterificado	T4	T6	EtOH-(T)/Rec	T9	Água	Extrato	T11	Biodiesel
Condições operacionais										
Temperatura (°C)	78,25	78,25	86,54	86,54	56,42	25	25	25	146	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	40	40	40	101,3	101,3	101,3	40	101,3
Vazão mássica (kg/h)	10971	10971	10971	850	829	10121	10121	12867	12867	8010
Composição (Fração mássica)										
Etanol	0,2313	0,1158	0,1158	0,9966	1,0000	0,0418	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0013	0,0784	0,0784	0,0003	0,0000	0,0850	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,3207	0,3207	0,0004
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0077	0,0077	0,0077	0,00000	0,0000	0,0084	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Miristato de etila	0,0174	0,0575	0,0575	0,0000	0,0000	0,0623	0,0000	0,0490	0,0490	0,0690
Palmitato de etila	0,0686	0,3298	0,3298	0,0011	0,0000	0,3574	0,0000	0,2810	0,2810	0,4165
Palmitolato de etila	0,0000	0,4040	0,4040	0,0016	0,0000	0,4378	0,0000	0,3442	0,3442	0,5060
MPPo	0,1229	0,0012	0,0012	0,0000	0,0000	0,0013	0,0000	0,0009	0,0009	0,0015
PPPo	0,1912	0,0019	0,0019	0,0000	0,0000	0,0021	0,0000	0,0014	0,0014	0,0023
PPoPo	0,2366	0,0024	0,0024	0,0000	0,0000	0,0026	0,0000	0,0018	0,0018	0,0029
PoPoPo	0,1229	0,0012	0,0012	0,0000	0,0000	0,0013	0,0000	0,0009	0,0009	0,0015

Tabela 56 – Resultados completos das principais correntes envolvidas no processo 4.

	Correntes do processo 4									
	Óleo de microalga	E4	E8	Óleo desacidificado	E10	EtOH-(E)/Rec	E11	E15	Glicerol	E17
Condições operacionais										
Temperatura (°C)	25	109	78,25	74,50	84,57	69,10	90,85	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	50	101,3	101,3	70	70	70	101,3	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	8500	8248	10475	10475	10475	1867	8608	8608	6000	8192
Composição (Fração mássica)										
Etanol	0,0000	0,0000	0,1947	0,1797	0,1797	0,9449	0,0138	0,0138	0,0000	0,0040
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0017
Água	0,0300	0,0005	0,0102	0,0160	0,0160	0,0551	0,0075	0,0075	0,0000	0,0000
Ácido palmítico	0,0800	0,0824	0,0649	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0200	0,0206	0,0162	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0081	0,0081	0,0081	0,0000	0,0099	0,0099	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Miristato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0182	0,0182	0,0000	0,0222	0,0222	0,0000	0,0213
Palmitato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0720	0,0720	0,0000	0,0876	0,0876	0,0000	0,0814
Palmitolato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Linolenato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Eicosapentaenato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MPPo	0,0953	0,0982	0,0773	0,0773	0,0773	0,0000	0,0941	0,0941	0,0000	0,0986
MPoPo	0,0762	0,0785	0,0618	0,0618	0,0618	0,0000	0,0752	0,0752	0,0000	0,0788
PPPo	0,1334	0,1375	0,1082	0,1082	0,1082	0,0000	0,1317	0,1317	0,0000	0,1381
PPoPo	0,1524	0,1570	0,1236	0,1236	0,1236	0,0000	0,1505	0,1505	0,0000	0,1542
PoPoPo	0,0889	0,0916	0,0721	0,0721	0,0721	0,0000	0,0878	0,0878	0,0000	0,0901
MpoLn	0,0699	0,0720	0,0567	0,0567	0,0567	0,0000	0,0690	0,0690	0,0000	0,0712
PoPoLn	0,08889	0,0916	0,0721	0,0721	0,0721	0,0000	0,0878	0,0878	0,0000	0,0908
PoPEp	0,1016	0,1047	0,0824	0,0824	0,0824	0,0000	0,1003	0,1003	0,0000	0,1040
PoPoEp	0,0635	0,0654	0,0515	0,0515	0,0515	0,0000	0,0627	0,0627	0,0000	0,0657

Tabela 56 – Continuação.

	Correntes do processo 4									
	T2	Óleo transesterificado	T4	T6	EtOH-(T)/Rec	T9	Água	Extrato	T11	Biodiesel
Condições operacionais										
Temperatura (°C)	78,25	78,25	86,75	86,75	56,42	25	25	25	146	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	40	40	40	101,3	101,3	101,3	40	101,3
Vazão mássica (kg/h)	10774	10774	10774	891	829	9883	9883	12516	12516	7838
Composição (Fração mássica)										
Etanol	0,2348	0,1199	0,1199	0,9966	1,0000	0,0408	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0013	0,0779	0,0779	0,0003	0,0000	0,0849	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,3175	0,3175	0,0004
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0079	0,0079	0,0079	0,0000	0,0000	0,0086	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Miristato de etila	0,0162	0,0775	0,0775	0,0005	0,0000	0,0844	0,0000	0,0666	0,0666	0,0934
Palmitato de etila	0,0619	0,2298	0,2298	0,0008	0,0000	0,2504	0,0000	0,1976	0,1976	0,2912
Palmitolato de etila	0,0000	0,3847	0,3847	0,0015	0,0000	0,4193	0,0000	0,3309	0,3309	0,4839
Linolenato de etila	0,0000	0,0460	0,0460	0,0002	0,0000	0,0501	0,0000	0,0395	0,0395	0,0588
Eicosapentaenato de etila	0,0000	0,0497	0,0497	0,0001	0,0000	0,0541	0,0000	0,0427	0,0427	0,0642
MPPo	0,0750	0,0007	0,0007	0,0000	0,0000	0,0008	0,0000	0,0006	0,0006	0,0009
MPoPo	0,0599	0,0006	0,0006	0,0000	0,0000	0,0007	0,0000	0,0004	0,0004	0,0007
PPPo	0,1050	0,0010	0,0010	0,0000	0,0000	0,0011	0,0000	0,0008	0,0008	0,0013
PPoPo	0,1173	0,0012	0,0012	0,0000	0,0000	0,0013	0,0000	0,0009	0,0009	0,0014
PoPoPo	0,0685	0,0007	0,0007	0,0000	0,0000	0,0007	0,0000	0,0005	0,0005	0,0008
MpoLn	0,0541	0,0005	0,0005	0,0000	0,0000	0,0006	0,0000	0,0004	0,0004	0,0006
PoPoLn	0,0690	0,0007	0,0007	0,0000	0,0000	0,0008	0,0000	0,0005	0,0005	0,0008
PoPEp	0,0741	0,0008	0,0008	0,0000	0,0000	0,0009	0,0000	0,0006	0,0006	0,0010
PoPoEp	0,0500	0,0005	0,0005	0,0000	0,0000	0,0005	0,0000	0,0004	0,0004	0,0006

Tabela 57 – Resultados completos das principais correntes envolvidas no processo 5.

	Correntes do processo 5							
	Óleo de microalga	D3	D6	Óleo desacidificado	D8	EtOH-(D)/Rec	T2	Óleo transesterificado
Condições operacionais								
Temperatura (°C)	25	109	25	25	25	69,11	78,25	78,25
Pressão (kPa)	101,3	50	101,3	101,3	70	70	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	8500	8248	8248	7248	9250	7576	9128	9128
Composição (Fração mássica)								
Etanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0742	0,8320	0,9979	0,2567	0,1307
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0841
Água	0,0300	0,0004	0,0004	0,0002	0,0018	0,0021	0,0006	0,0006
Ácido palmítico	0,0800	0,0824	0,0824	0,0001	0,0735	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido mirístico	0,0200	0,0206	0,0206	0,0000	0,0184	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0080	0,0080
Miristato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0429
Palmitato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2839
Palmitolato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4425
MPPo	0,1587	0,1635	0,1635	0,1654	0,0162	0,0000	0,1313	0,0013
PPPo	0,2469	0,2544	0,2544	0,2613	0,0222	0,0000	0,2074	0,0021
PPoPo	0,3057	0,3150	0,3150	0,3279	0,0241	0,0000	0,2603	0,0026
PoPoPo	0,1587	0,1635	0,1635	0,1709	0,0119	0,0000	0,1357	0,0014

Tabela 57 – Continuação.

	Correntes do processo 5							
	T4	T6	EtOH-(T)/Rec	T9	Água	Extrato	T11	Biodiesel
Condições operacionais								
Temperatura (°C)	87,20	87,20	56,41	25	25	25	146	25
Pressão (kPa)	40	40	40	101,3	101,3	101,3	40	101,3
Vazão mássica (kg/h)	9128	921	893	8207	8207	10403	10403	6491
Composição (Fração mássica)								
Etanol	0,1307	0,9926	0,9959	0,0339	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0841	0,0003	0,0000	0,0935	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0006	0,0041	0,0041	0,0002	1,0000	0,3204	0,3204	0,0004
Ácido palmítico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0080	0,0000	0,0000	0,0089	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Miristato de etila	0,0429	0,0002	0,0000	0,0477	0,0000	0,0376	0,0376	0,0529
Palmitato de etila	0,2839	0,0010	0,0000	0,3156	0,0000	0,2487	0,2487	0,3682
Palmitolato de etila	0,4425	0,0018	0,0000	0,4920	0,0000	0,3877	0,3877	0,5693
MPPo	0,0013	0,0000	0,0000	0,0015	0,0000	0,0010	0,0010	0,0016
PPPo	0,0021	0,0000	0,0000	0,0023	0,0000	0,0016	0,0016	0,0026
PPoPo	0,0026	0,0000	0,0000	0,0029	0,0000	0,0020	0,0020	0,0032
PoPoPo	0,0014	0,0000	0,0000	0,0015	0,0000	0,0010	0,0010	0,0017

Tabela 58 – Resultados completos das principais correntes envolvidas no processo 6.

	Correntes do processo 6							
	Óleo de microalga	D3	D6	Óleo desacidificado	D8	EtOH-(D)/Rec	T2	Óleo transesterificado
Condições operacionais								
Temperatura (°C)	25	109	25	25	24,85	69,11	78,25	78,25
Pressão (kPa)	101,3	50	101,3	101,3	70	70	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	8500	8248	8248	7405	9094	7581	9274	9274
Composição (Fração mássica)								
Etanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0744	0,8455	0,9983	0,2527	0,1275
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0834
Água	0,0300	0,0005	0,0005	0,0002	0,0015	0,0017	0,0005	0,0005
Ácido palmítico	0,0800	0,0824	0,0824	0,0001	0,0747	0,0000	0,0001	0,0001
Ácido mirístico	0,0200	0,0206	0,0206	0,0000	0,0187	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0079	0,0079
Miristato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0653
Palmitato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1803
Palmitolato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4205
Linolenato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0511
Eicosapentaenato de etila	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0561
MPPo	0,0953	0,0982	0,0982	0,0977	0,0095	0,0000	0,0780	0,0008
MPoPo	0,0762	0,0785	0,0785	0,0795	0,0064	0,0000	0,0635	0,0006
PPPo	0,1334	0,1374	0,1374	0,1388	0,0117	0,0000	0,1108	0,0011
PPoPo	0,1524	0,1570	0,1570	0,1608	0,0115	0,0000	0,1284	0,0013
PoPoPo	0,0889	0,0916	0,0916	0,0943	0,0063	0,0000	0,0753	0,0008
MpoLn	0,0699	0,0720	0,0720	0,0749	0,0043	0,0000	0,0598	0,0006
PoPoLn	0,0889	0,0916	0,0916	0,0967	0,0044	0,0000	0,0772	0,0008
PoPEp	0,1016	0,1047	0,1047	0,1118	0,0039	0,0000	0,0892	0,0009
PoPoEp	0,0636	0,0656	0,0656	0,0710	0,0017	0,0000	0,0567	0,0006

Tabela 58 – Continuação.

	Correntes do processo 6							
	T4	T6	EtOH-(T)/Rec	T9	Água	Extrato	T11	Biodiesel
Condições operacionais								
Temperatura (°C)	87,28	87,28	56,41	25	25	25	146	25
Pressão (kPa)	40	40	40	101,3	101,3	101,3	40	101,3
Vazão mássica (kg/h)	9274	908	893	8366	8366	10580	10580	6634
Composição (Fração mássica)								
Etanol	0,1275	0,9929	0,9963	0,0335	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Glicerol	0,0834	0,0003	0,0000	0,0925	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0005	0,0037	0,0037	0,0002	1,0000	0,3169	0,3169	0,0004
Ácido palmítico	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
Ácido mirístico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0079	0,0000	0,0000	0,0087	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Miristato de etila	0,0653	0,0004	0,0000	0,0723	0,0000	0,0572	0,0572	0,0800
Palmitato de etila	0,1803	0,0006	0,0000	0,1998	0,0000	0,1579	0,1579	0,2324
palmitolato de etila	0,4205	0,0017	0,0000	0,4659	0,0000	0,3683	0,3683	0,5378
Linolenato de etila	0,0511	0,0002	0,0000	0,0566	0,0000	0,0448	0,0448	0,0665
Eicosapentaenato de etila	0,0561	0,0002	0,0000	0,0622	0,0000	0,0492	0,0492	0,0738
MPPo	0,0008	0,0000	0,0000	0,0009	0,0000	0,0006	0,0006	0,0009
MPoPo	0,0006	0,0000	0,0000	0,0007	0,0000	0,0005	0,0005	0,0008
PPPo	0,0011	0,0000	0,0000	0,0012	0,0000	0,0009	0,0009	0,0014
PPoPo	0,0013	0,0000	0,0000	0,0014	0,0000	0,0010	0,0010	0,0016
PoPoPo	0,0008	0,0000	0,0000	0,0008	0,0000	0,0006	0,0006	0,0009
MpoLn	0,0006	0,0000	0,0000	0,0007	0,0000	0,0005	0,0005	0,0007
PoPoLn	0,0008	0,0000	0,0000	0,0009	0,0000	0,0006	0,0006	0,0009
PoPEp	0,0009	0,0000	0,0000	0,0010	0,0000	0,0007	0,0007	0,0011
PoPoEp	0,0006	0,0000	0,0000	0,0006	0,0000	0,0004	0,0004	0,0007