CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

PEDRO LUCAS ATTICO FORTINI

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA SEMENTE DE SOJA COM COSSOLVENTE

São Bernardo do Campo

2016

PEDRO LUCAS ATTICO FORTINI

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA SEMENTE DE SOJA COM COSSOLVENTE

Dissertação de Mestrado, apresentado ao Centro Universitário da FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, orientado pela Profª. Drª. Maristhela P. de Araújo Marin e co-orientado pelo Prof. Dr. Newton Libanio Ferreira.

São Bernardo do Campo

2016

Attico Fortini, Pedro Lucas.
DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA SEMENTE DE SOJA COM COSSOLVENTE / Pedro Lucas Attico Fortini. São Bernardo do Campo, 2016.
151 f.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Maristhela Marin.

1. Transesterificação. 2. Biodiesel. 3. Cossolvente. I. Marin, Maristhela, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Pedro Lucas Attico Fortini **Matrícula:** 414307-9

Título do Trabalho: Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel a partir da semente de soja com cossolvente.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof.ª Dr.ª Maristhela Passoni de Araújo Marin

Data da realização da defesa: 30/09/2016

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

_____

_____

_____

_____

_____

São Bernardo do Campo, 30 / 09 / 2016.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof.ª Dr.ª Maristhela Passoni de Araújo Marin Ass.: _____

Prof.ª Dr.ª Adriana Célia Lucarini Ass.: _____

Prof. Dr. Roberto Guardani Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus familiares e amigos por todo o apoio e paciência demonstrados nas horas difíceis durante a realização deste trabalho.

Ao Centro Universitário da FEI pela oportunidade de cursar o mestrado em Engenharia Química e desenvolver esse projeto.

Meu agradecimento também aos professores, em especial à orientadora Prof.ª Dra. Maristhela Marin, ao co-orientador Prof. Dr. Newton Libanio e também ao professor Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi, por todo o direcionamento e conhecimentos fornecidos.

RESUMO

Devido previsão de esgotamento da energia gerada por combustíveis de fontes não renováveis, o desenvolvimento de processos para gerar biocombustíveis se torna necessário. Neste contexto, no presente projeto foi proposto o desenvolvimento de um processo de produção de biodiesel associado à tecnologia de extração com solvente em duas fases. A extração do óleo de soja foi realizada com hexano e metanol. Após a extração, a solução óleo-hexano obtida foi transesterificada por catálise básica sem a remoção do hexano (cossolvente) para facilitar a mistura dos reagentes, acelerar a reação e facilitar a separação do glicerol. No desenvolvimento do projeto, em uma primeira etapa foi estudado a separação dos ácidos graxos livres (AGL) do óleo de soja com soluções de hexano, metanol e água. Além disso foi determinado também a quantidade de hexano necessário para a formação de uma fase, a conversão e cinética da reação de transesterificação com cossolvente. Com base nos resultados experimentais foi possível determinar a constante cinética para ambas as condições, com cossolvente e sem cossolvente. A constante cinética do ensaio com cossolvente foi aproximadamente 4 vezes maior do que o ensaio sem solvente, mostrando que a limitação da transferência de massa foi superada. Na etapa de desenvolvimento do processo determinou-se que o melhor modelo a ser utilizado foi o UNIFAC para a etapa de remoção dos ácidos graxos livres e o modelo UNIFAC-DMD para as demais operações do processo. Determinou-se que a relação ótima é de 3 kg de hexano por kg de óleo e 5,4 kg de metanol por kg de óleo, para que a concentração de ácidos graxos livres fosse menor que 0,5% em base mássica. Na de transesterificação utilizou-se a razão molar de 6 mol de metanol por mol de óleo e uma concentração mássica 0,75% de NaOH em relação ao óleo e utilizou-se a relação mássica de 1,49 kg de hexano por kg de óleo, suficiente para o equilíbrio de fases dos reagentes. Após as separações e refinos obteve-se 0,941 kg de biodiesel por kg de óleo alimentado no processo, com características físico-químicas de acordo com as especificações da ANP. Obteve-se também 0,0985 kg de glicerol por kg de óleo alimentado no processo, tendo este uma pureza de 99%.

Palavras-chaves: Transesterificação. Biodiesel. Cossolvente.

ABSTRACT

Due to the expected depletion of the energy that is generated by non renewable fuel sources, the process development to generate biofuels is needed. Within this context, in this project was proposed the development of a process to produce biodiesel associated with a two-phases solvent extraction technology. After the extraction, the oil-hexane solution that was obtained was transesterified with basic catalysis without the hexane removal, to make easier the reactants mixture, accelerate the reaction and to make easier the glycerol separation. In the process development, the first step was the study of the free fat acids removal from the soy oil with a solutions of hexane, methanol and water. Furthermore was determined the amount of hexane needed to make one phase, the reaction yield, the reaction kinetics with and without cossolvent. With the experiments results it was possible to determine the kinetics constant for both conditions. The constant related to the test with cossolvent was approximately 4 times greater than the test without solvent, showing that the mass transfer limitation was overcome. It was determined too that the best thermodynamic model to be used and with it simulate the process with *Aspen Plus® software*. The seed fed in the process was extracted with a hexane, methanol and water solution with a mass proportion of 3:5.4:1 (hexane:methanol:oil), to separate the free fat acids from the crude oil. The reaction happened with alkali homogeneous catalysis in the presence of hexane (co-solvent), it promotes the partial solubilization of the alcohol and increases the reaction rate. It was used a molar ratio of methanol:oil of 6:1 and a mass ratio of 0.75% of NaOH and 1.49 of hexane in relation to the oil. After the purification, it was obtained 0.941 kg of biodiesel per kg of oil fed to the process, and it meets the ANP regulations in some of the physicochemical proprieties. It was obtained also 0.0985 kg of glycerin per kg of oil fed to the process with 99% purity.

Key-words: Transesterification. Biodiesel. Co-solvent.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeito do tipo de catalisador na reação de transesterificação. 24
Tabela 2 - Constantes cinéticas a diferentes temperaturas da reação de transesterificação com cossolvente. 29
Tabela 3 - Tabela das constantes cinética da reação de transesterificação. 29
Tabela 4 - Composição dos ácidos graxos de algumas matérias-primas. 31
Tabela 5 - Tabela da quantidade de solvente utilizada em cada ensaio de extração. 46
Tabela 6 - Tabela da quantidade dos componentes utilizada em cada ensaio de análise do equilíbrio hexano-metanol-óleo. 50
Tabela 7 - Tabela da quantidade dos componentes utilizada em cada ensaio de transesterificação. 52
Tabela 8 - Programa de temperatura da coluna do CG-FID 53
Tabela 9 - Tabela da concentração do padrão injetado. 54
Tabela 10 - Tabela das quantidades injetadas em cada ensaio. 54
Tabela 11 – Massas das alíquotas para o ensaio cinético da reação de transesterificação com cossolvente. 58
Tabela 12 - Massas das alíquotas para o ensaio cinético da reação de transesterificação sem cossolvente. 59
Tabela 13 - Resultado da remoção dos AGL por extração com cossolvente. 70
Tabela 14 - Resultados dos modelos termodinâmicos da formação de uma fase. 71
Tabela 15 - Resultado da análise de I.S. 72
Tabela 16 - Resultado da análise do I.A. 73
Tabela 17 - Resultados médios da mínima quantidade de hexano necessário para formação de uma fase. 73
Tabela 18 - Resultados da formação de uma fase com adição de hexano. 74
Tabela 19 - Tabela da quantidade de biodiesel produzido na reação de transesterificação. 75
Tabela 20 - Tempo de retenção dos padrões de ésteres metílicos. 76
Tabela 21 - Tabela de dados da solução de padrão injetada. 76
Tabela 22 - Tabela de resultados da conversão de cada ensaio de transesterificação. ... 77
Tabela 23 - Massa de alíquotas retiradas do ensaio cinético da reação de transesterificação com cossolvente. 78

Tabela 24 – Massa de alíquotas retiradas do ensaio cinético da reação de transesterificação sem cossolvente. 78
Tabela 25 - Tabela da concentração dos reagente e produtos da cinética com cossolvente..... 79
Tabela 26 - Tabela da concentração dos reagente e produtos da cinética sem cossolvente..... 80
Tabela 27 - Tabela das constantes cinética da reação de transesterificação para diferentes temperatura, com e sem solvente. 83
Tabela 28 - Tabela da concentração dos TG e AGL. 84
Tabela 29 - Alimentação de solvente para a remoção dos AGL. 85
Tabela 30 - Alimentação de reagente e catalisador no reator. 86
Tabela 31 - Perfil do reator de transesterificação. 87
Tabela 32 - Calor fornecido no aquecimento. 88
Tabela 33 - Calor removido no resfriamento..... 89
Tabela 34 - Perfil de temperatura da COL-1. 89
Tabela 35 - Perfil de temperatura da COL-2. 89
Tabela 36 - Especificação o biodiesel. 98
Tabela 37 - Dados da amostra 1 102
Tabela 38 – Dados da amostra 2..... 103
Tabela 39 – Dados da amostra 3..... 103
Tabela 40 – Dados da amostra 4..... 104
Tabela 41 - Dados da alíquota de 0,5 minutos. 111
Tabela 42 - Dados da alíquota de 1 minutos 112
Tabela 43 - Dados da alíquota de 2 minutos 112
Tabela 44 - Dados da alíquota de 3 minutos 112
Tabela 45 - Dados da alíquota de 4 minutos 113
Tabela 46 - Dados da alíquota de 5 minutos 113
Tabela 47 - Dados da alíquota de 10 minutos 113
Tabela 48 - Dados da alíquota de 15 minutos 114
Tabela 49 - Dados da alíquota de 20 minutos 114
Tabela 50 - Dados da alíquota de 25 minutos 114
Tabela 51 - Dados da alíquota de 30 minutos 115
Tabela 52 - Dados da alíquota de 40 minutos 115
Tabela 53 - Dados da alíquota de 50 minutos 115

Tabela 54 - Dados da alíquota de 60 minutos 116
Tabela 55 - Dados da alíquota de 0,5 minutos. 121
Tabela 56 - Dados da alíquota de 1 minutos 122
Tabela 57 - Dados da alíquota de 2 minutos 122
Tabela 58 - Dados da alíquota de 3 minutos 123
Tabela 59 - Dados da alíquota de 4 minutos 123
Tabela 60 - Dados da alíquota de 5 minutos 124
Tabela 61 - Dados da alíquota de 10 minutos 124
Tabela 62 - Dados da alíquota de 15 minutos 124
Tabela 63 - Dados da alíquota de 20 minutos 125
Tabela 64 - Dados da alíquota de 25 minutos 125
Tabela 65 - Dados da alíquota de 30 minutos 125
Tabela 66 - Dados da alíquota de 40 minutos 126
Tabela 67 - Dados da alíquota de 50 minutos 126
Tabela 68 - Dados da alíquota de 60 minutos 126
Tabela 69 - Correntes do processo de produção de biodiesel..... 130
Tabela 70 - Correntes do processo de produção de biodiesel..... 141

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Participação das matrizes renováveis no setor energético 16
Figura 2 - Consumo de energia no setor de transporte por matriz energética. 17
Figura 3 - Reação genérica de transesterificação. 22
Figura 4 - Gráfico da conversão da reação de transesterificação com o tempo. 22
Figura 5 - Conversão da reação de transesterificação na presença de cossolvente ao longo do tempo de diferentes concentrações de catalisador. 28
Figura 6 - Prensa de rosca. a) tubo de drenagem; b) rosca sem-fim; 33
Figura 7 - Diagrama de distribuição dos AGL nas fases óleo e álcool para o óleo de algodão. 35
Figura 8 - Diagrama da seletividade para o óleo de algodão. 35
Figura 9 - Diagrama da remoção dos AGL do óleo de soja. 62
Figura 10 - Diagrama da transesterificação do óleo de soja. 65
Figura 11 - Diagrama da purificação do biodiesel. 68
Figura 12 - Diagrama do refino do glicerol. 69
Figura 13 - Comparação de alguns modelos termodinâmicos para a separação dos AGL com o obtido experimentalmente. 72
Figura 14 - Comparação de alguns modelos termodinâmicos para o equilibrio de fase do óleo, metanol e hexano com o dados obtido experimentalmente. 74
Figura 15 - Gráfico da concentração de óleo pelo tempo da reação de transesterificação com e sem cossolvente. 81
Figura 16 - Gráfico do ajuste de Runge-Kutta para a reação de transesterificação com cossolvente para α igual a 2 e β igual a 0. 82
Figura 17 - Gráfico do ajuste de Runge-Kutta para a reação de transesterificação sem cossolvente para α igual a 2 e β igual a 0. 82
Figura 18 - Gráfico da concentração de AGL no óleo após a remoção com metanol. ... 85
Figura 19 - Conversão da reação pelo comprimento do reator. 87
Figura 20 - Cromatograma da solução de padrão 101
Figura 21 - Cromatograma da amostra 1 101
Figura 22 – Cromatograma da amostra 2 101
Figura 23 – Cromatograma da amostra 3 102
Figura 24 – Cromatograma da amostra 4 102
Figura 25 - Cromatograma da alíquota de 0,5 minutos. 108

Figura 26 - Cromatograma da alíquota de 1 minutos. 108
Figura 27 - Cromatograma da alíquota de 2 minutos. 108
Figura 28 - Cromatograma da alíquota de 3 minutos. 108
Figura 29 - Cromatograma da alíquota de 4 minutos. 109
Figura 30 - Cromatograma da alíquota de 5 minutos. 109
Figura 31 - Cromatograma da alíquota de 10 minutos. 109
Figura 32 - Cromatograma da alíquota de 15 minutos. 109
Figura 33 - Cromatograma da alíquota de 20 minutos. 110
Figura 34 - Cromatograma da alíquota de 25 minutos. 110
Figura 35 - Cromatograma da alíquota de 30 minutos. 110
Figura 36 - Cromatograma da alíquota de 40 minutos. 110
Figura 37 - Cromatograma da alíquota de 50 minutos. 111
Figura 38 - Cromatograma da alíquota de 60 minutos. 111
Figura 39 - Cromatograma da alíquota de 0,5 minutos. 118
Figura 40 - Cromatograma da alíquota de 1 minutos. 118
Figura 41 - Cromatograma da alíquota de 2 minutos. 118
Figura 42 - Cromatograma da alíquota de 3 minutos. 118
Figura 43 - Cromatograma da alíquota de 4 minutos. 119
Figura 44 - Cromatograma da alíquota de 5 minutos. 119
Figura 45 - Cromatograma da alíquota de 10 minutos. 119
Figura 46 - Cromatograma da alíquota de 15 minutos. 119
Figura 47 - Cromatograma da alíquota de 20 minutos. 120
Figura 48 - Cromatograma da alíquota de 25 minutos. 120
Figura 49 - Cromatograma da alíquota de 30 minutos. 120
Figura 50 - Cromatograma da alíquota de 40 minutos. 120
Figura 51 - Cromatograma da alíquota de 50 minutos. 121
Figura 52 - Cromatograma da alíquota de 60 minutos. 121
Figura 54 - Diagramaa do Processo de produção de biodiesel..... 128

LISTA DE SIMBOLOS

a_{ij} - Parâmetro binário de energia característica para o modelo UNIFAC entre os grupos i e j

a_{ij} - Não aleatoriedade da mistura entre i e j

$A_{a,i}$ - Área do pico do cromatograma para a amostra do componente i

$A_{p,i}$ - Área do pico do cromatograma para o padrão do componente i

c_i - Concentração do componente i

$c_{i,t}$ - Concentração do componente i em um tempo t

$c_{p,i}$ - Concentração do padrão do componente i

f_i - Fator de correção para o componente i

g^E - Energia de Gibbs em excesso

g_{ij} - Energia característica para o modelo NRTL entre os compostos i e j

IA - Índice de acidez

IA_o - Índice de acidez de referência

IA_n - Índice de acidez de um ensaio n

IE - Índice de ésteres

IS - Índice de saponificação

k - Constante cinética

m_i - Massa do componente i

$\dot{m}_i$ - Vazão mássica do componente i

M_i - Massa molar da molécula i

$\overline{M}_i$ - Massa molar média da molécula i

n_{bio} - Número de mols de biodiesel

q_i - Parâmetro dependente da área superficial externa da molécula para o modelo UNIQUAC

q_i' - Parâmetro dependente da área superficial de interação externa da molécula para o modelo UNIQUAC

r_i - Parâmetro dependente do tamanho molecular para o modelo UNIQUAC

R - Constante dos gases

R_n - Redução porcentual do índice de acidez de um ensaio n

t - Tempo

T - Temperatura

U_{ij} - Energia característica para o modelo UNIFAC entre os grupos i e j

V_{al} - Volume da alíquota

v_i - Volume molar

V_i - Volume do componente i

x_i - Fração molar do componente i na mistura

X_i - Fração molar do grupo i na mistura para o modelo UNIFAC

X - Conversão da reação

α - Expoente da concentração de óleo na cinética da transesterificação

β - Expoente da concentração de metanol na cinética da transesterificação

γ_i - Coeficiente de atividade do composto i

Λ_{ij} - Parâmetro da equação de Wilson

λ_{ij} - Energia característica para o modelo de Wilson entre os compostos i e j

τ_{ij} - Parâmetro binário de energia característica para o modelo UNIQUAC entre os componentes i e j

$\%_{a,i}$ - Porcentagem do composto i na amostra

SUMÁRIO

1 **INTRODUÇÃO** 15
2 **OBJETIVOS** 19
3 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 20
3.1 BIODIESEL 20
3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO 21
3.2.1 **Reação de Transesterificação com cossolvente** 25
3.3 MATÉRIA PRIMA 30
3.3.1 **Extração** 32
3.4 MODELO TERMODINÂMICO 37
4 **METODOLOGIA** 45
4.1 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM HEXANO E METANOL E DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE AGL REMOVIDOS E MODELAGEM EM *SOFTWARE* 45
4.1.1 **Materiais** 45
4.1.2 **Métodos** 45
4.1.2.1 Determinação do Índice de Acidez (IA) 47
4.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA DO ÓLEO DE SOJA 48
4.2.1 **Materiais** 48
4.2.2 **Método** 48
4.2.2.1 Determinação do Índice de Saponificação (IS) 49
4.3 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE MÍNIMA NECESSÁRIA DE HEXANO PARA REAÇÃO MONOFÁSICA E SIMULAÇÃO EM *SOFTWARE* 50
4.3.1 **Materiais** 50
4.3.2 **Método** 50
4.4 TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA DO ÓLEO DE SOJA 51
4.4.1 **Materiais** 51
4.4.2 **Procedimento experimental para a reação de transesterificação** 51
4.4.3 **Análise da conversão do óleo em ésteres** 52

4.5 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE CINÉTICA E DA ORDEM DE REAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA DO ÓLEO DE SOJA 56
4.5.1 **Materiais** 56
4.5.2 **Procedimento experimental para a reação** 56
4.6 SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE EXTRAÇÃO UTILIZANDO COSSOLVENTE 60
4.7 SIMULAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO 62
4.8 SIMULAÇÃO DA ETAPA DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL. 66
4.9 SIMULAÇÃO DO REFINO DO GLICEROL 68
5 **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 70
5.1 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM METANOL COMO COSSOLVENTE E ANÁLISE DO MODELO TERMODINÂMICO 70
5.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA DO ÓLEO DE SOJA 72
5.3 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE MÍNIMA NECESSÁRIA DE HEXANO PARA REAÇÃO MONOFÁSICA E ANÁLISE TERMODINÂMICA 73
5.4 TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA DO ÓLEO DE SOJA 75
5.5 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EM MEIO BÁSICO 77
5.6 SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL . 84
6 **CONCLUSÃO** 91
7 **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS** 93
REFERENCIAS 94
APÊNDICE A - Cromatogramas e dados da transesterificação do óleo de soja..... 100
APÊNDICE B – Exemplificação dos cálculos de conversão com os dados do CG.... 105
APÊNDICE C – Cromatogramas e dados da cinética da transesterificação com solvente 107
APÊNDICE D – Cromatogramas e dados da cinética da transesterificação sem solvente 117
APÊNDICE E – Diagrama do processo de obtenção do biodiesel 127
APÊNDICE F – Correntes do processo de produção do biodiesel. 129

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são uma fonte de energia não renovável e são as principais fontes de energia de todos os países e, devido a alta demanda energética suas reservas estão se esgotando.

Outro problema apresentado devido ao consumo destes combustíveis é o aumento da concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera. O que segundo pesquisas realizadas e copiladas pelo Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), no Quinto Relatório de Avaliação (Fifth assessment report), estão relacionadas com o aumento da temperatura média global, derretimento do gelo e da neve e, como consequência deste último, o aumento do nível do mar (IPCC, 2014).

Foi observado também um aumento na ocorrência e intensidade de eventos extremos, como secas, enchentes, inundações, ciclones e incêndios florestais. Estes eventos impactam diretamente no abastecimento de água e rendimento da agricultura (IPCC, 2014).

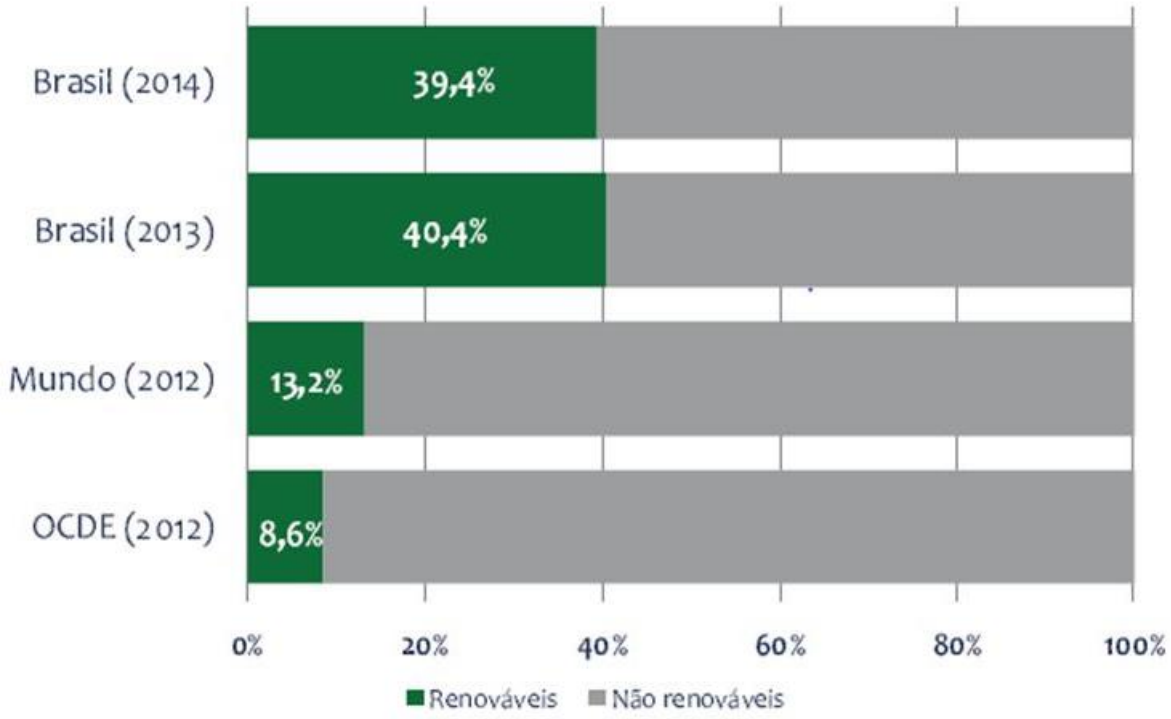
Como previsão para o futuro existe o risco de extinção de espécies de plantas e animais, que não conseguem mudar de área geográfica rapidamente, e dos animais sensíveis à variação da acidez dos oceanos. Nas áreas urbanas, a mudança climática está projetada para aumentar os riscos de tempestades, os deslizamentos de terra, a poluição do ar, a seca e a escassez de água (IPCC, 2014).

Estes são apenas alguns dos impactos já observados e esperados do aquecimento global, que reforçam a necessidade de se obter alternativas renováveis e ambientalmente amigáveis. Atualmente a pesquisa de combustíveis renováveis já desenvolveu diversas alternativas, porém sua aplicação não é interessante devido ao seu elevado custo em relação a fontes não renováveis.

No Brasil a participação de fontes renováveis no setor energético representa aproximadamente 40%, sendo que no mundo esse número é na ordem de 13% (Figura 1). Este valor é expressivamente maior no Brasil devido a dois fatores: a grande disponibilidade de rios que permitem a geração de energia hidroelétrica, responsável por 11,5% do total de energia gerada; e pelo incentivo na pesquisa e desenvolvimento do etanol a partir da cana-de-açúcar, que além de competir com a gasolina como combustível de veículos de pequeno porte, sua biomassa também é utilizada como fonte

de energia para as indústrias e representa 15,7% da oferta total de energia no Brasil (EPE, 2015).

Figura 1 - Participação das matrizes renováveis no setor energético



Fonte: EPE, 2015.

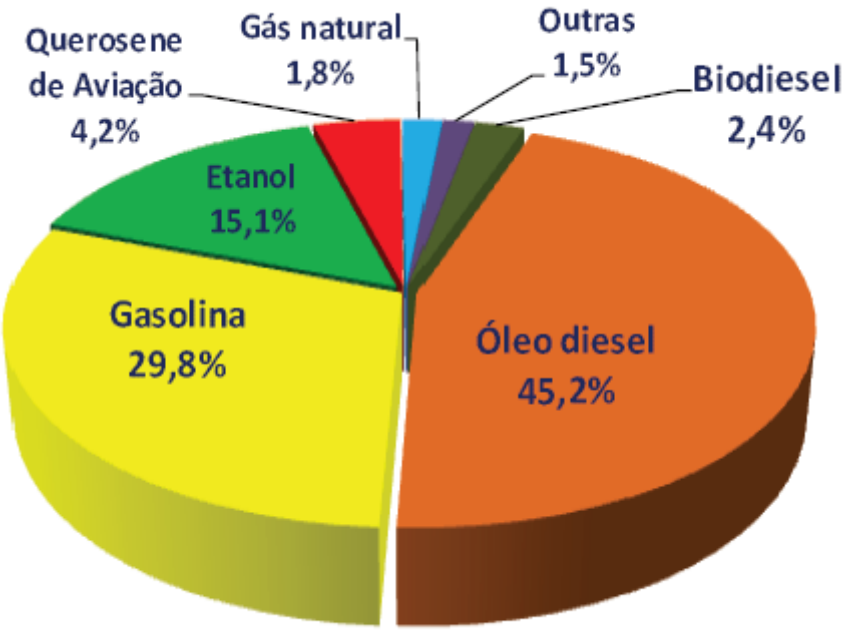
As principais fontes não renováveis que são utilizadas no Brasil são os derivados de petróleo, estes são responsáveis por 39,4% do total utilizado, valor exatamente igual a soma de todas as fontes renováveis no Brasil. Os principais componentes do petróleo que são utilizados como fonte de energia são o óleo diesel, a gasolina e o gás liquefeito de petróleo (GLP) que representam respectivamente: 18,8%; 9,7% e 3,1% do total de energia utilizada no Brasil (EPE, 2015).

O GLP é utilizado como gás de cozinha no setor residencial brasileiro e apresenta uma fração pequena em relação a gasolina e o diesel. Estes dois são a principal matriz energética do setor de transporte brasileiro, o primeiro é utilizado em veículos automotores de pequeno porte, e tem como alternativa renovável o etanol, já o segundo é utilizado em veículos de grande porte e tem como alternativa o biodiesel.

É possível observar na Figura 2 que as fontes não renováveis representam mais de 80% do consumo de energia no setor de transporte, e que o etanol já possui uma participação expressiva no mercado, ou seja, é competitivo economicamente com a

gasolina. O mesmo ainda não ocorre com o biodiesel, que representa apenas 2,4% do consumo total neste setor (EPE, 2015).

Figura 2 - Consumo de energia no setor de transporte por matriz energética.



Fonte: EPE, 2015.

É evidente que existe espaço para o crescimento do uso do biodiesel, e diversas pesquisas já confirmaram que este é miscível com o diesel de petróleo e também pode ser usado puro. Apesar das vantagens apresentadas, o problema essencial que acaba impedindo que este combustível tenha uma participação maior é o seu elevado custo em relação ao diesel (KNOTHE, 2005).

A principal rota utilizada para a produção de biodiesel no país é através da catálise homogênea básica utilizando óleo de soja refinado e metanol. Quando se utiliza o óleo refinado o custo da matéria-prima representa 70 a 80% do custo total do processo (ZANG et al., 2003 apud SHI e BAO, 2008). A principal forma de reduzir o custo do processo que veem sendo estudada é a utilização de matérias-primas com custo reduzido, como óleos não refinados ou óleos usados. Porém com a utilização de matérias-primas de menor custo cria-se um problema para a reação de transesterificação básica, que é comumente utilizada, devido a presença de maior concentração de ácidos graxos livres (AGL). Para remediar este problema a acidez dos óleos deve ser corrigida

ou deve-se utilizar outras formas de catálise, que não a básica, que não apresentem problemas com a presença destes compostos (HASS; FOGLIA, 2005).

Neste contexto no presente projeto é proposto estudar um processo de produção de biodiesel associado a tecnologia de extração com solvente em duas fases utilizando modelagem e simulação. A extração do óleo é realizada com hexano e metanol que retira os AGL e outras impurezas. Após a extração a solução óleo-hexano obtida é transesterificada com metanol em catálise homogênea básica obtendo como produto o biodiesel. Esta metodologia pode representar um avanço, pois significa que o biodiesel pode ser produzido a partir do óleo não refinado, o que representa uma relativa economia de energia e também com cossolvente, o hexano, que dissolve parcialmente o álcool, auxiliando no aumento da taxa de reação.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste projeto é estudar o método de produção de biodiesel associado a tecnologia de extração com solvente em duas. A solução óleo de soja-hexano obtida do processo de extração será transesterificada com metanol em catálise homogênea básica.

Como objetivos específicos tem-se:

a) Estudo experimental da extração do óleo em duas fases, para verificar o teor de remoção dos AGL do óleo com metanol;
b) Estudo experimental da reação de transesterificação sem cossolvente e com cossolvente para obter dados cinéticos;
c) Construção do modelo para descrever e simular o processo utilizando o *software Aspen Plus®;*

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item serão descritas as informações obtidas na literatura sobre os diversos métodos de produção de biodiesel, além dos processos de obtenção de óleo a partir de semente. Também será descrito os modelos termodinâmicos mais utilizados que representam alguns fenômenos físico-químicos.

3.1 BIODIESEL

O Biodiesel é definido como o produto da reação entre óleo vegetal ou gordura animal com um álcool na presença de um catalisador, esta reação é denominada transesterificação, ou seja, o biodiesel é uma mistura de alquilésteres dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos (TG). Uma característica importante apresentada por esse combustível é sua total miscibilidade com o Diesel de petróleo em todas as proporções, isto permitiu que muitos países o utilizem com aditivo e também para reduzir o consumo de petróleo. Outras características, por exemplo a viscosidade, irão depender do tipo de matéria prima utilizadas já que cada uma irá possuir um perfil de ácidos graxos diferente com características físico-químicas diferentes (KNOTHE, 2005).

Segundo Knothe (2005) diversos óleos vegetais e animais foram investigados como alternativa ao diesel de petróleo muito antes da crise dos anos 70 e 80. Um dos registros mais antigos disso foi feito por Rudolf Diesel no seu livro intitulado "Combustíveis Líquidos". Diesel discursa sobre a exposição de Paris em 1900, onde a companhia francesa Otto operou com sucesso um pequeno motor diesel utilizando óleo de amendoim. Ele comenta também que este funcionou tão bem que apenas algumas pessoas sabiam sobre a mudança no combustível e que o motor não teria sofrido nenhuma mudança para se adaptar, porém em sua biografia escrita pelos autores Nitske e Wilson (1965), eles dizem que o motor teria sido construído especificamente para a utilização deste óleo.

O principal problema que o óleo apresenta ao ser utilizado como combustível é a sua alta viscosidade cinemática. Isto causa uma má atomização do combustível na câmera de combustão e resulta em alguns problemas operacionais como depósitos e obstrução de peças do motor. Segundo Knothe (2005) desde a crise de 1970 quatro soluções estão sendo investigadas: transesterificação, pirólise, diluição com diesel de petróleo e microemulsificação.

Schwab, Bagdt e Freedman (1987) investigaram estas quatro soluções utilizando: óleo de girassol e de *Carthamus tinctorius* para a diluição em diesel de petróleo; óleo de soja para pirolise e microemulsificação com butanol, hexanol e octanol; óleo de girassol para transesterificação com metanol, etanol e butanol. Segundo o autor a diluição foi apenas parcialmente hábil em fornecer um combustível que passasse no teste de 200 h da Engine Manufacturer's Association (EMA), que é um teste de operação de um motor a diesel por 200 horas onde se analisam diversos fatores. Já a microemulsificação conseguiu fornecer um combustível que passasse no mesmo teste. A pirólise acabou por fornecer um Diesel com melhores caracteristícas e que se compara ao Diesel Nº2 e a transesterificação produziu um combustível alternativo que pode substituir com sucesso o Diesel.

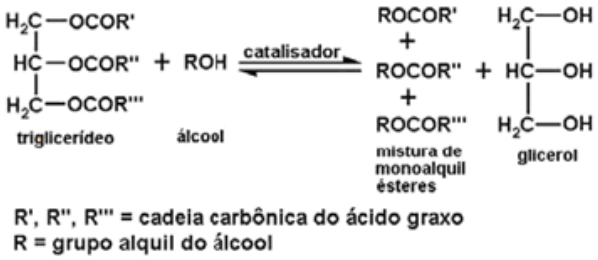
Devido as características do biodiesel a transesterificação é o método de redução da viscosidade cinemática mais estudado ultimamente. Este método já é relativamente bem desenvolvido, porém todas as diversas tentativas estudas acabam caindo no mesmo problema: a competitividade do preço do biodiesel com os derivados de petróleo. O principal responsável é a matéria-prima utilizada que segundo Shi e Bao (2008) constitui de 70 a 85% do custo do biodiesel mesmo quando se utiliza o óleo refinado mais barato.

A ANP (Agente Nacional do Petróleo, Gás Nautral e Biocombustíveis) regulamenta a especificação do biodiesel através da resolução ANP Nº 45, de 25 de outubro de 2014. Na Tabela 36 no anexo A são apresentados os valores das propriedades físico-químicas para o biodiesel (BRASIL, 2014).

3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é a reação entre os triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta. O éster mais comumente produzido no processo de produção de biodiesel são os metílicos, devido ao metanol ser o álcool com menor custo. Além disso eles tendem a ter uma menor viscosidade cinemática em relação aos outros ésteres. Ainda sim, diversas pesquisas foram feitas utilizando alcoóis de 1 a 4 carbonos, a Figura 3 apresenta a reação genérica de transesterificação (GERPEN; KNOTHE, 2005).

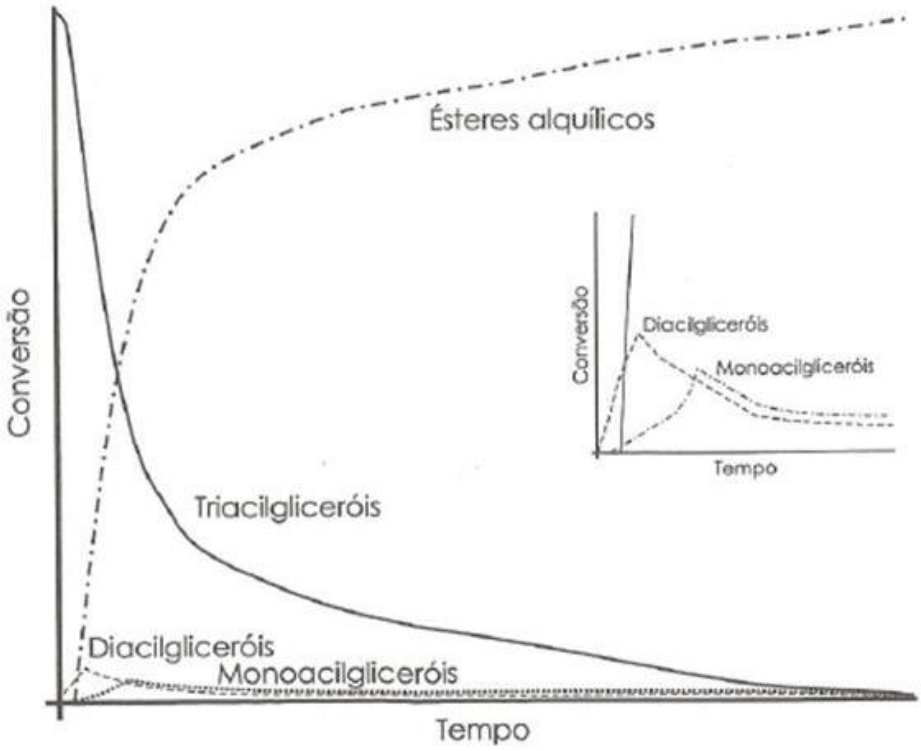
Figura 3 - Reação genérica de transesterificação.



Fonte: Autor: "Adaptado de:" Gerpen e Knothe, 2005.

Como pode ser observado, como produto dessa reação são obtidos os ésteres alquílicos e o glicerol. Di e monoglicerídeos são formados como intermediários da reação de transesterificação, pois esta ocorre em etapas. A Figura 4 retrata qualitativamente a conversão versus o tempo de residência da reação, levando em conta os intermediários. Os detalhes como a concentração final dos produtos e reagentes e dos intermediários, variam para cada reação dependendo das condições empregadas. Este gráfico também poderia ser indicado em função da concentração dos reagentes no tempo ao invés da conversão.

Figura 4 - Gráfico da conversão da reação de transesterificação com o tempo.



Fonte: Autor Adaptado de:" Gerpen e Knothe, 2005.

A princípio a reação de transesterificação é uma reação reversível, porém na formação de biodiesel a reação de volta não ocorre, pois, o glicerol produzido não é miscível no produto, levando a um sistema de duas fases. A miscibilidade tem um papel muito importante nesta reação pois as matérias primas, óleo e metanol, são imiscíveis. Devido a este fenômeno existe um atraso na formação do biodiesel, como pode ser observado na Figura 4 (GERPEN; KNOTHE, 2005).

A presença de umidade e AGL na matéria-prima afeta diretamente a conversão da reação de transesterificação quando utilizado catálise básica. As matérias-primas e o catalisador utilizados devem ser completamente anidros e o contato prolongado do catalisador com o ar atmosférico reduzem sua eficácia (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Quanto maior a quantidade de AGL presente no óleo, menor é o rendimento da reação de transesterificação. Ao se utilizar um óleo contendo mais de 4% de AGL o sabão formado produz um gel que impossibilita a separação dos produtos, sendo assim impraticável nestas condições. Já em óleos contendo entre 0,5% a 4% apesar do decréscimo na conversão é possível a separação dos produtos, mas deve-se levar em conta o consumo do catalisador (GERPEN; KNOTHE, 2005).

A ausência de umidade é essencial para a reação, pois pode ocorrer a hidrólise dos ésteres metílicos (biodiesel) em AGL. Analogamente, pode ocorrer a hidrólise dos TG, que também são ésteres, em AGL. A Equação 1 demonstra a hidrólise do biodiesel em AGL. Este é um fator que deve ser levado em conta ao se utilizar reações consecutivas, pois a neutralização do ácido pela base produz água.

$$R - COOCH_3 + H_2O \rightarrow R - COOH + CH_3OH \quad (1)$$

Apesar de óleos refinados não possuírem AGL ou umidade, ainda sim existe a formação de sabão durante a transesterificação. Na Tabela 1 é apresentado dados sobre os efeitos de diferentes catalisadores na conversão da reação e pureza do biodiesel, assim como valores de saponificação. É possível perceber que com a utilização da soda como catalisador existe a saponificação de aproximadamente 5,5% dos TG.

Tabela 1 - Efeito do tipo de catalisador na reação de transesterificação.

Catalisador	Hidróxido de sódio	Hidróxido de potássio	Metóxido de sódio	Metóxido de potássio
Pureza do biodiesel (% mássica)	99,71	99,76	99,72	99,52
Seletividade do biodiesel (% mássica)	86,71	91,67	99,33	98,46
Saponificação dos triglicerídeos (% molar)	5,65	3,46	0,04	0,13
Ésteres metílicos no glicerol (% molar)	6,04	3,00	0,11	0,43
Perda total (% molar)	11,69	6,46	0,15	0,56

Fonte: Autor "Adaptado de:" Vicente, Martínez e Aracil (2004).

O tipo de catalisador utilizado na reação de transesterificação é um dos principais parâmetros a serem definidos. A grande maioria dos processos industriais utilizam a catálise homogênea básica devido a alta conversão, tempo de reação curto, baixa temperatura e o custo do catalisador (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Porém a desvantagem se dá no fato de que esta é muito sensível a presença de AGL o que pode afetar o rendimento da reação. Já a catálise homogênea ácida tem como vantagem a esterificação dos AGL em biodiesel, fato que não ocorre com catalisador básico. Assim, para matériais-primas com alto teor de AGL a catálise ácida se mostra mais adequada apesar do maior tempo de reação necessário e equipamentos mais caros.

De modo a se minimizar os problemas com os AGL presentes no óleo e ainda assim ter uma reação de transesterificação com um bom tempo de reação, podem ser utilizados os dois tipos de catálise para a produção do biodiesel. Primeiramente, apenas os AGL são esterificados em catálise ácida em biodiesel de modo a se reduzir sua concentração até o limite aceitável para a catálise básica, e então, adiciona-se a base para neutralizar o ácido restante e transesterificar os TG.

Soluções de alcóxidos e seu álcool correspondente (feitos por reação direta com o metal e o álcool ou por eletrólise) tem vantagem sobre a utilização de hidróxidos pois a reação apresentada na Equação 2 não ocorre, logo garante-se que o sistema contenha o mínimo de água possível. Esta equação representa a formação do alcóxido que é responsável pela transesterificação ao se usar bases como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH). O uso de alcóxidos geram um glicerol com maior pureza, porém são consideravelmente mais caros que os hidróxidos. Os catalisadores (alcóxidos e hidróxidos) são higroscópicos, portanto, precauções como utilizar uma

atmosfera de nitrogênio para prevenir o contato com umidade devem ser tomadas (GERPEN; KNOTHE, 2005).

$$R - OH + XOH \rightarrow R - OX + H_2O \quad (2)$$

Existem outros métodos que são estudados para a produção de biodiesel, entre eles se destacam a utilização de metanol supercrítico, cuja principal vantagem é não necessitar de catalisador para a reação e ser possível converter tanto os AGL quanto os TG em biodiesel. A grande desvantagem é o alto gasto energético para se operar um reator em tais temperaturas e pressões (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Outra possibilidade que se estuda também é a utilização de enzimas para a transesterificação. O grande problema é o custo das enzimas, sua desativação e o meio complexo que deve ser utilizado. Pode-se utilizar também líquidos iônicos como catalisador da reação, o grande problema é a sua difícil obtenção e por consequência alto custo (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Além do tipo de catalisador utilizado, outros fatores que afetam a reação são: a razão molar metanol/óleo, temperatura e tempo de reação.

A 32 ºC, a reação de transesterificação tem um rendimento de 99% em 4 horas, usando catálise básica. A 60ºC, usando uma relação molar de álcool:óleo de 6:1, com óleo refinado a reação foi completa em 1 hora. Apesar da possibilidade do óleo bruto ser transesterificado, o rendimento da reação é reduzido devido a gomas, AGL e outros materiais estranhos. Os parâmetros para a conversão completa em 1 hora se tronaram um padrão de referência para a reação básica de transesterificação (GERPEN; KNOTHE, 2005).

3.2.1 Reação de Transesterificação com cossolvente

A adição de cossolventes como o tetrahidrofurano (THF) e o éter metil terc-butílico (MTBE) na reação foi reportada por diversos autores por acelerar significativamente a transesterificação do óleo vegetal, devido a solubilização do metanol no óleo. Os cossolventes são utilizados para superar a limitação de solubilidade entre os reagentes nos estágios iniciais da reação, criando assim uma única fase. Essa técnica também é aplicável para o uso com outros alcoóis e para o pré-tratamento com catálise ácida. Contudo, a razão molar de álcool:óleo e outros parâmetros podem ser

afetados pela adição do solvente, como a complexidade adicional devido a recuperação do solvente, e os perigos na utilização dos solventes THF e MTBE (GERPEN; KNOTHE, 2005).

Shi e Bao (2008) utilizaram hexano como cossolvente para acelerar a reação de transesterificação do óleo de colza com metanol em catálise básica (NaOH). Estes autores propunham a extração do óleo de colza com solventes, sendo um apolar (hexano) e um polar (metanol), de forma que o óleo ficava dissolvido na fase apolar e as impurezas presentes na oleaginosa (glucosinalatos, colóides, AGL e corantes) ficassem dissolvidos na fase polar. A solução óleo-hexano, obtida da extração com solvente em duas fases é que era transesterificada. Esta metodologia apresenta um grande avanço pois significa que o biodiesel pode ser produzido sem a etapa da separação do solvente e da etapa de refino do óleo vegetal, o que será discutido no próximo capítulo. Os autores investigaram diversos fatores como a agitação, tempo de reação, temperatura e concentração de metanol e catalisador. Sua pesquisa mostrou que sem agitação a conversão em 60 minutos foi de 74,5% enquanto com agitação foi de 84,5%. Apesar da reação acontecer sem agitação, o que não ocorre no caso sem solvente, a agitação é necessária para se obter altas conversões. Isto se deve a formação do glicerol, que devido as suas características polares forma uma segunda fase que arrasta o catalisador e o metanol.

A temperatura de reação e a concentração de catalisador seguiu o mesmo padrão da reação sem a presença de cossolvente. Já a concentração de metanol considerada ótima foi a de 9:1 em relação molar ao óleo, a razão para isto se deve a menor concentração do metanol devido a adição do hexano. Em 10 minutos de reação a conversão já era de 85%, alcançando o equilíbrio ao 120 minutos e conversão de 98,2%.

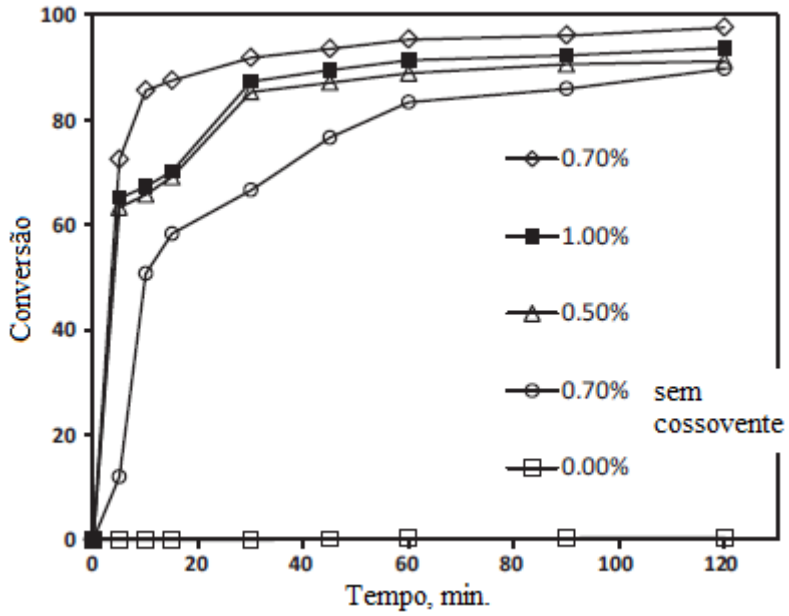
Foi observado também que devido a presença do hexano a viscosidade do sistema foi reduzida e a separação da fase contendo biodiesel da fase contendo glicerol foi facilitada. Além disso a quantidade de água necessária para a lavagem do biodiesel decresceu com o aumento da quantidade de hexano utilizada (SHI; BAO, 2008).

Qian, Shi e Yun (2010) também estudaram os efeitos da adição do hexano na reação de transesterificação básica com NaOH, utilizando óleo de pinhão manso que foi extraído com uma solução de hexano e metanol. Os autores analisaram os mesmos parâmetros que Shi e Bao (2008), com exceção da agitação que foi sempre constante. Qian, Shi e Yun (2010) analisaram também o efeito da quantidade de hexano adicionada durante a reação.

Foi observado que uma razão mássica hexano/óleo igual a 3 proporcionou boas condições reacionais, pois acima desse valor havia uma diminuição na conversão da reação e para valores menores havia um aumento na quantidade de água utilizada na etapa de purificação do biodiesel. Os outros parâmetros analisados foram semelhantes ao do artigo de Shi e Bao (2008), apenas a concentração de metanol foi de 7:1 em relação molar ao óleo. O equilíbrio da reação foi alcançado aos 120 minutos e conversão de 98,2% igual ao do outro artigo, apesar do início da reação não ter sido tão rápido. Além disso, os autores também analisaram as principais propriedades do biodiesel produzido, e todas atenderam as especificações da ASTM (QIAN; SHI; YUN, 2010).

Encimar, Pardal e Sánchez (2016) também analisaram a influência da adição de cossolvente na reação de transesterificação propondo diferentes tipos de solventes. Os autores analisaram o dietiléter (DEE), dibutiléter (diBE), terc-butil-metiléter (tBME), diisopropiléter (diIPE) e o tetrahidrofurano (THF), sendo que o único que foi considerado satisfatório foi o DEE, devido ao sucesso da solubilização do metanol, e devido a diferença dos pontos de ebulição do solvente e do metanol o que propicia a separação entre eles e o reuso. Assim como na pesquisa de Shi e Bao (2008) a concentração molar ótima foi de 9 mol de álcool para 1 mol de óleo. A temperatura utilizada foi menor do que utilizada normalmente, isto devido ao ponto de ebulição do DEE, ainda assim a conversão, mesmo a temperatura ambiente, foi alta. De 30 a 40 ºC a reação apresentou a maior velocidade de reação. Com a presença do solvente a conversão no equilíbrio foi aumentada em 6%, sendo que as diferentes quantidades de solvente analisadas não apresentaram muita diferença. Como pode ser observada na Figura 5 a conversão da reação na presença de cossolvente no início da reação é maior do que sem cossolvente, o que mostra a influência positiva do uso de cossolvente (ENCIMAR; PARDAL; SÁNCHEZ, 2016).

Figura 5 - Conversão da reação de transesterificação na presença de cossolvente ao longo do tempo de diferentes concentrações de catalisador.



Fonte: Autor "Adaptado de:" Encimar, Pardal e Sanchez (2016)

Além dessas análises os autores também investigaram a velocidade de reação. A reação de transesterificação ocorre em etapas, sendo que os triglicerídeos são consumidos e intermediários são formados e consumidos para produzir os ésteres metílicos. Ao se considerar a reação global (Figura 3), 1 mol de óleo reage com 3 mols de metanol para se formar os 3 mols de biodiesel e um mol de glicerol. Os autores definiram o modelo cinético como pseudo-primeira ordem em relação aos TG devido a alta concentração de metanol. A linearização é apresentada na Equação 3 (ENCIMAR; PARDAL;SÁNCHEZ, 2016):

$$\ln(1 - X) = -kt \tag{3}$$

A constante cinética foi determinada para temperaturas de 20 ºC até 40 ºC, os dados apresentaram uma tendência linear nos primeiros 30 minutos de reação, após o equilíbrio a tendência não é mantida. A Tabela 2 apresenta os valores das constantes cinéticas (k) determinadas para as diferentes temperaturas de ensaio realizado pelo autor, até 30 minutos de reação, utilizando como cossolvente o Di-etil éter (DEE).

Tabela 2 - Constantes cinéticas a diferentes temperaturas da reação de transesterificação com cossolvente.

Temperatura (ºC)	k (min^{-1})	R^2
20	0,0537	0,99
27	0,070	0,99
30	0,081	0,99
35	0,0914	0,99
40	0,0985	0,99

Fonte: Autor "Adaptado de:" Encimar; Pardal; Sánchez, 2016.

Outros trabalhos apresentam o estudo da cinética da reação de transesterificação sem a presença de cossolvente. Nestes trabalhos a cinética é estudada para cada triglicerídeo presente no óleo e levando em conta seus intermediários. Stamenkovic, et al. (2008) por exemplo, em seu estudo de transesterificação do óleo de girassol, propõe uma simplificação semelhante a de Encimar, Pardal e Sanchez (2016), mas a reação ocorre em 3 etapas devido a imiscibilidade inicial entre o óleo e o metanol. Na primeira etapa a conversão dos TG é limitada pela transferência de massa, já que existe a formação de duas fases. a segunda fase é regido pela cinética da reação e a última etapa é o equilíbrio dos reagentes e produtos. Os autores consideram que a reação seja de pseudo-segunda ordem na segunda etapa onde o expoente do metanol é igual a zero e o do óleo igual a 2. O autor determina a constante cinética para 3 temperaturas diferentes, 10 ºC, 20 ºC e 30 ºC, essas constantes são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Tabela das constantes cinética da reação de transesterificação.

Temperatura (ºC)	k (L/(mol*min)
10	0,188
20	0,359
30	0,854

Fonte: Autor "Adaptado de:" Stamenkovic et al. (2008)

Como pode ser observado na Tabela 3 a velocidade de reação aumenta com o aumento da temperatura. Apesar das constantes cinéticas da Tabela 2 serem menores do que as da Tabela 3, não se pode concluir que a reação de transesterificação sem a

presença de cossolvente seja mais rápida. Essa comparação só poderia ser realizada se a ordem de reação fosse a mesma.

3.3 MATÉRIA PRIMA

Óleos vegetais refinados e gorduras animais de alta qualidade podem ser transesterificadas diretamente, obtendo-se alta eficiência e um bom rendimento. Porém, devido aos esforços de se obter uma matéria-prima de alta qualidade, que muitas vezes é caracterizada como óleo alimentar, agrega-se um alto valor à elas. Dos dois tipos de matéria-prima a gordura animal é mais barata, devido a ser um subproduto da agropecuária. Porém, a gordura animal contém um alto teor de ácidos graxos saturados em relação aos óleos vegetais, o que pode levar a precipitação e a um mal desempenho do motor em climas frios (HASS; FOGLIA, 2005).

Segundo Hass e Foglia (2005) óleos e gorduras com menos de 0,5% de AGL em base mássica não requerem nenhuma compensação ao se produzir biodiesel em catálise básica. E que durante sua produção e refino já foram tomadas as devidas atenções a impurezas como acidez, fosfolipídios (gomas) e outros. Durante a transesterificação os sais de sódio ou potássio, bem como, os sais dos AGL (sabão) serão formados em baixa quantidade e serão removidos durante a purificação do produto.

Óleos vegetais não refinados também podem ser utilizados, desde que as gomas sejam removidas. Esta impureza atrapalha na lavagem do biodiesel bruto, levando a um aumento do custo do processo. Matéria-prima não refinada e degomada possue um custo de 10 a 15% menor do que a matéria-prima refinada. Outros processos de refino do óleo como a clarificação e a desodorização são considerados irrelevantes para a produção do biodiesel.

Existe uma relação inversamente proporcional entre a quantidade de AGL no óleo vegetal e seu preço. Portanto é interessante a utilização de matérias-primas de menor qualidade para a redução do custo final do produto. Porém para matérias-primas com um teor de AGL entre 0,5% a 4%, em massa, a transesterificação básica não é um processo tão direto. Devido a reação do catalisador com os AGL é necessário que seja adicionado um excesso de base, de modo a compensar seu consumo (HASS; FOGLIA, 2005).

Já para matérias-primas contendo um teor acima de 4% de AGL é impraticável a transesterificação básica. Isto devido ao grande consumo de base, a dificuldade em se

retirar o sabão e a emulsificação da fase biodiesel e glicerol o que dificulta a separação das fases e também em uma considerável perda de rendimento da reação (HASS; FOGLIA, 2005).

A maior parte dos óleos vegetais e gorduras animais são solúveis em compostos orgânicos como hidrocarbonetos, éter e acetona. Já a solubilidade dos AGL em álcool é maior do que a dos TG correspondentes, o que gera a possibilidade de remoção dos AGL por extração com cossolvente ou aplicação de uma etapa de extração líquido-líquido com álcool (THOMAS, 2011).

Outro cuidado necessário é analisar a composição dos TG presentes no óleo. Um exemplo disso é o biodiesel produzido a partir do óleo de rícino, que devido a alta concentração de ácido ricinoléico ($C_{18}H_{34}O_3$) possui um valor de viscosidade cinemática que supera os limites permitidos pela ANP (MAIA et al., 2006).

Na Tabela 4 é apresentado a composição dos ácidos graxos presentes nos TG de algumas matérias-primas e também o Índice de Saponificação (I.S.). As letras L, M, P, S, O, Li, Ln correspodem respectivamente aos ácidos graxos láurico, mirístico, palmítico, oleico, linoleico, e linolênico. Abaixo de cada letra é indicado o número de carbonos presentes no ácido graxo e também o número de insaturações. Por exemplo o ácido graxo láurico (L) possui 12 carbonos e nenhuma insaturação.

Tabela 4 - Composição dos ácidos graxos de algumas matérias-primas.

Óleo	**Índice de Saponificação**	**Composição média dos ácidos graxos**						
		L C12:0	M C14:0	P C16:0	S C18:0	O C18:1	Li C18:2	Ln C18:3
Palma1	186-206	1,4	39,7	4,9	44,5	9,0	0	0
Soja1	189-195	0	0	11,8	4,6	21,8	53,1	8,0
Girassol1	110-143	0	0	5,5	3,9	28,5	59	0
Pinhão manso2	196,3	0	0,1	14,2	7,0	44,7	32,8	0,2

Fonte: Autor "Adaptado de:" THOMAS, 2011 (1) e RATHORE, 2015 (2).

O óleo de soja é a principal matéria-prima utilizada no Brasil. A semente de soja contém entre 17 a 22% de óleo e entre 40 a 45% de material proteico. As condições climáticas afetam diretamente o conteúdo de óleos e proteínas, sendo que a semeadura

tardia, e um clima fresco e úmido tendem a reduzir a quantidade de óleo e de proteína (THOMAS, 2011).

O óleo de soja é normalmente extraído com hexano após a moagem da semente. Este óleo bruto contém entre 0,5 a 1% de AGL e aproximadamente 2,5% de fosfolipídios, que são removidos por hidratação com 2 a 3% de água a 70-80 ºC e após com ácido fosfórico para facilitar as etapas seguintes. Após estas etapas, o óleo é submetido a processos de neutralização, branqueamento e desodorização (THOMAS, 2011).

Destacam-se como principais produtores desta oleaginosa os Estados Unidos, Brasil e Argentina.

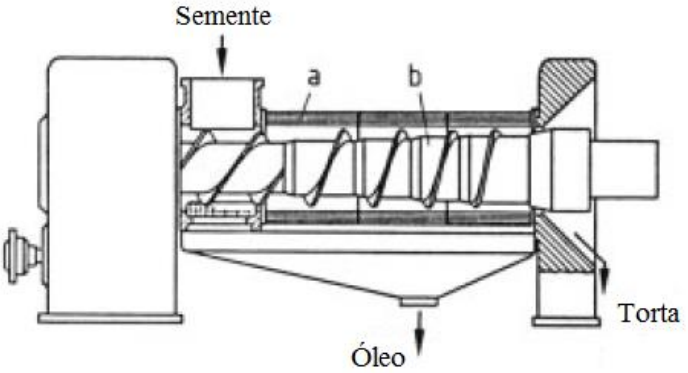
3.3.1 Extração

Na produção de óleos vegetais existe a extração de óleo da semente por meios mecânicos, como prensagem ou extração com solvente. Para a extração do óleo de algumas sementes estas deverão ser descascadas, especialmente se o óleo for extraído por prensagem e também deve-se secar e moer a semente para facilitar a extração, principalmente com a utilização de solvente (THOMAS, 2011).

A extração por prensagem separa o óleo da fase sólida (*expeller cake*) e pode ser feita de forma contínua ou em batelada.

Processos contínuos têm substituído os processos em batelada. A remoção do óleo nas prensas é eficiente e uniforme já que a camada de material a ser prensada é fina e é continuamente rompida. Existem diversos tipos, todos com o princípio comum de um eixo sem-fim rodando em um tubo de drenagem como é mostrado na Figura 6. O óleo expelido é descarregado através dos espaços do tubo enquanto a torta sai pelo fim do tubo.

Figura 6 - Prensa de rosca. a) tubo de drenagem; b) rosca sem-fim;



Fonte: Autor "Adaptado de:" THOMAS, 2011

A obtenção de óleos por extração com solventes produz óleos com menor teor de goma. O solvente deve dissolver apenas os glicerídeos e não os componentes indesejáveis como corantes, gomas e fosfolipídios. Os solventes não devem conter componentes tóxicos, ser recuperados com mínima perda, ser seguro no manuseio, e ser facilmente removido do material extraído. Por essas razões hidrocarbonetos alifáticos, especialmente o hexano, são os mais utilizados. Hexano com um ponto de ebulição entre 55 a 70 ºC provou ser o solvente ótimo, pode ser facilmente removido do óleo a temperaturas abaixo de 100 ºC em vácuo e pode ser removido da torta com vapor. A solubilidade do hexano na água condensada é de 0,1%, sendo assim fácil recuperá-lo ao condensar o vapor (THOMAS, 2011).

Alcoóis (metanol, etanol, propanol e butanol) também são adequados para a extração de matérias-primas relativamente úmidas. Porém a extração com álcool acaba por aumentar a concentração de fosfolipídios, glicolipídios, carboidratos e similares em relação a extração com hidrocarbonetos. Devido a esses fatores os álcoois não são utilizados como solvente primário. Neste tipo de processo a extração pode fornecer uma concentração de óleo de pelo menos 35% no solvente

Os óleos obtidos por prensagem e, ou, extração por solvente contém traços de componentes que são indesejáveis para a estabilidade e para o processamento. As principais substâncias que afetam a transesterificação são as gomas e os AGL, portanto o óleo deve ser refinado de modo a reduzir ou eliminar essas impurezas para que a reação alcance a conversão desejada, o que faz com que a matéria-prima seja mais cara que o produto final. O refino de óleos comestíveis envolve os processos de: degomagem, neutralização clarificação e desodorização. Os dois primeiros processos

removem as gomas e os AGL, já os dois últimos não são necessários para a produção de um óleo transesterificavel (THOMAS, 2011).

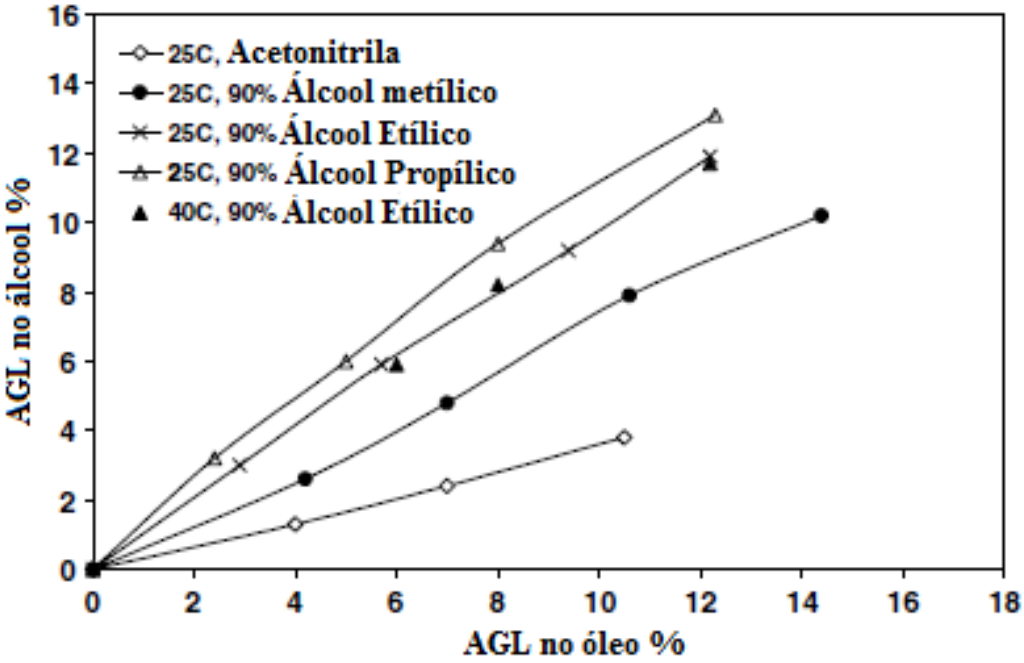
Fosfatídeos, gomas e outros coloides podem promover a hidrólise do óleo e prejudicar na separação do biodiesel após a transesterificação, portanto devem ser removidos pela degomagem (HASS; FOGLIA, 2005). O processo depende do tipo de óleo e da concentração dessas impurezas. Na degomagem por hidratação, que envolve tratar o óleo com água ou vapor, os fosfatídeos absorvem a água e formam um lodo insolúvel no óleo. Depois do contato entre 1 a 30 minutos o lodo de fosfolipídios é separado por centrifugação (THOMAS, 2011).

O método usual de neutralização básica é o tratamento do óleo com uma solução fraca de soda caustica, podendo ser operado em batelada ou continuamente. Quanto mais concentrada a solução básica, mais rapidamente os AGL são removidos para a fase saponificada. Soluções alcalinas diluídas (aproximadamente 1M) não saponificam o óleo, mas ocorre perda do óleo devido a solubilização deste na fase de sabão formada. Já soluções muito concentradas (entre 4M a 7M) fornecem uma solução de sabão concentrada que carrega pouco óleo, porém uma parcela do óleo é saponificada, principalmente nos óleos que possuem ácidos graxos de cadeias curtas. Portanto, a concentração ótima da solução de soda caustica depende da qualidade do óleo bruto e da qualidade desejado do produto. Esse processo é influenciado também pela temperatura, tempo de residência e a intensidade e modo de agitação.

Outro processo que pode ser utilizado para a neutralização de matérias-primas com alto teor de AGL é a extração líquido-líquido. Por exemplo, o óleo de oliva pode ter o teor de AGL reduzido de 22% para 3% utilizando a extração com etanol (THOMAS, 2011).

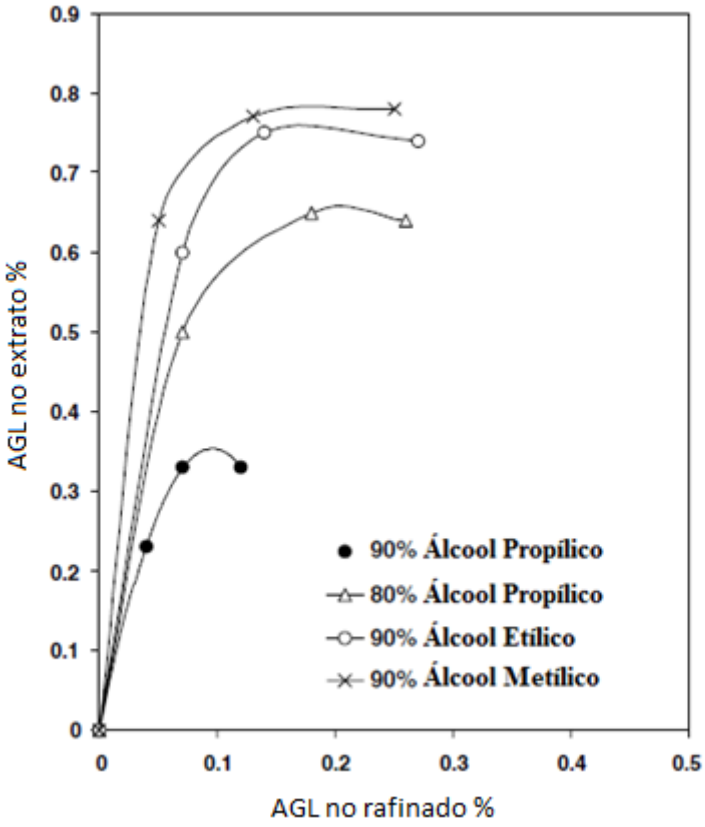
Sreenivasan (1973) apud Bhosle e Subramanian (2005) estudou a neutralização do óleo de algodão utilizando solventes como álcool metílico, etílico, propílico e butílico assim como acetonitrila. Os autores representaram os dados de equilíbrio de duas formas, a primeira na forma de distribuição, que é apresentada na Figura 7, e a segunda na forma de seletividade, que é apresentada na Figura 8. Eles discutem que o propanol apresentou a melhor distribuição de AGL entre a fase álcool e óleo, porém sua seletividade foi ruim. E apesar do metanol ter apresentado uma seletividade ligeiramente melhor do que o etanol, o álcool etílico é a melhor opção pois ele mostrou uma distribuição favorável dos ácidos graxos livres e também por razões econômicas, incluindo sua disponibilidade e abundância.

Figura 7 - Diagrama de distribuição dos AGL nas fases óleo e álcool para o óleo de algodão.



Fonte: Autor "Adaptado de:" Sreenivasan (1973) apud Bhosle e Subramanian (2005).

Figura 8 - Diagrama da seletividade para o óleo de algodão.



Fonte: Autor "Adaptado de:" Sreenivasan (1973) apud Bhosle e Subramanian (2005).

A extração em duas fases tem sido estudada para eliminar a necessidade do refino do óleo e assim reduzir o custo da matéria-prima utilizada. Além do hexano que é o solvente comumente utilizado para extrair o óleo, álcoóis de cadeia curta são utilizados como solvente auxiliar durante a extração para remover os AGL e outras impurezas. Obtendo-se assim um óleo que pode ser submetido a transesterificação.

Rubin, Diosady e Phillips (1984) e Diosady, Rubin e Tar (1989) foram os primeiros a desenvolver uma patente da extração utilizando dois solventes para tratar a semente de colza. Utilizando hexano para remover o óleo e metanol para remover coloides, AGL, e outras impurezas.

Shi e Bao (2008) propõe a transesterificação direta do óleo de colza após a extração da semente com uma solução imiscível de dois solventes. Foi utilizado 50 mL de hexano como fase apolar e como fase polar foi utilizado 90 mL de solução de metanol-água a 90% (81 mL de metanol e 9 mL de água), na extração do óleo de 20 gramas de semente. A extração foi feita durante 10 minutos e temperatura de 50ºC.

Após a separação das fases, a fase apolar possuía 0,3% de AGL e 0,03% de umidade ambos em base mássica. Essa fase foi então transesterificada com catálise básica, sem a remoção do hexano, em diversas condições e foi possível obter uma alta conversão dos triglicerídeos.

Já, Qian, Shi e Yun (2010) fazem um estudo muito semelhante, mas eles também analisam o efeito de diversas variáveis na extração do óleo de pinhão manso e seu efeito na remoção dos AGL. Os autores utilizam as mesmas soluções polares e apolares. Realizam ensaios utilizando hexano puro e solução de hexano e metanol de concentração volumétrica que variam de 90% de hexano até 20%. Além disso os autores analisam também o efeito da temperatura, tempo de extração e o reciclo de metanol.

Os autores puderam concluir que com o aumento da quantidade de metanol presente durante a extração foi possível diminuir a concentração de AGL e da umidade presente na fase apolar, porém com quantidades elevadas do solvente polar a extração do óleo é prejudicada. Já a temperatura e o tempo de reação têm pouco efeito na remoção dos AGL e umidade, tendo um maior efeito apenas na extração do óleo.

Nas condições ótimas de operação (razão volumétrica de metanol:hexano de 60:40, temperatura de 35ºC, tempo de extração de 30 minutos e 0,3% do volume de metanol reciclado) Qian, Shi e Yun (2010) conseguiram reduzir a concentração de AGL de 5,27% para aproximadamente 0,5% e a umidade de 2,27% para 0,048%. E então a

fase apolar contendo óleo e hexano transesterificada com sucesso, utilizando catálise básica sem a remoção do solvente que atua como um cossolvente na reação.

3.4 MODELO TERMODINÂMICO

O desenvolvimento de um modelo para simular um processo é construir um conjunto de equações que represente este processo. Para a resolução dessas equações pode-se utilizar de um *software*, para que seja mais rápido o processamento dos dados e das diferentes condições de processo. As etapas que constituem este desenvolvimento são: a definição das substâncias participantes, a escolha do modelo termodinâmico e a escolha as operações unitárias.

A escolha do modelo termodinâmico, que será utilizado na simulação computacional é uma das etapas mais críticas. Cada modelo disponível tem aplicações para diferentes tipos de interações, diferentes regiões de solubilidade e condições de operação. É importante ficar atendo as não idealidades do processo estudado e assim escolher o modelo que apresente resultados satisfatórios para estas condições.

A reação de transesterificação apresenta uma mistura complexa de triglicerídeos que se misturam de forma não ideal com o metanol, hexano e com a glicerina que é formada durante a reação. Para este sistema os modelos termodinâmicos que melhor representam a interação são os modelos de coeficiente de atividade.

Estes modelos apresentam uma grande versatilidade para lidar com um alto grau de não idealidade na solução, em pressões baixas (máximo de 10 atm). Este modelo é utilizado para o cálculo da fugacidade, entalpia, entropia e energia de Gibbs em excesso.

Entre os principais modelos de coeficiente de atividade se destacam: Wilson, NRTL (Non-Random Two Liquid), UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical) e UNIFAC (UNIQUAC Functioal-group Activity Coefficient).

O modelo de Wilson descrever misturas líquidas altamente não ideais. A Equação 4 descreve a energia de Gibbs em excesso para uma solução multicomponentes (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999):

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{m} x_i \ln\left(\sum_{j=1}^{m} x_j \Lambda_{ij}\right) \tag{4}$$

A Equação 5 apresenta o coeficiente de atividade derivada da Equação 4.

$$\ln \gamma_k = -\ln\left(\sum_{j=1}^{m} x_j \Lambda_{kj}\right) + 1 - \sum_{i=1}^{m} \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^{m} x_j \Lambda_{ij}} \tag{5}$$

A equação de Wilson possui dois parâmetros, Λ_{ij} e Λ_{ji} (Equação 6 e 7 respectivamente). Esses parâmetros são relacionados ao volume molar dos componentes puros (v_i) e as diferenças de energia característica (λ_{ij}).

$$\Lambda_{ij} \equiv \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \tag{6}$$

$$\Lambda_{21} \equiv \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT}\right) \tag{7}$$

Porém este modelo não consegue ser usado para prever miscibilidade limitada. Quando a equação de Wilson é substituída na equação de estabilidade termodinâmica para um sistema binário, não existem parâmetros Λ_{ij} e Λ_{ji} que indiquem a existência de 2 fases líquidas. Portanto este modelo só deve ser usado para líquidos completamente miscíveis ou nas regiões de completa miscibilidade. Para líquidos imiscíveis é necessário utilizar outros modelos (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

A partir do modelo de Wilson o modelo NRTL foi derivado para ser aplicável a líquidos parcialmente miscíveis até totalmente miscíveis. A equação para a energia de Gibbs em excesso é apresentada na Equação 8.

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{m} x_i \frac{\sum_{j=1}^{m} (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_{l=1}^{m} (G_{li} x_l)} \tag{8}$$

Sendo:

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \tag{9}$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \tag{10}$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \tag{11}$$

O parâmetro g_{ij} da Equação 9 tem significado semelhante ao parâmetro λ_{ij} da equação de Wilson. O parâmetro g_{ij} é um parâmetro característico da energia de

interação entre os compostos i e j. O parâmetro α_{ij} é relativo a não aleatoriedade da mistura, quando o parâmetro é igual a zero a mistura é completamente aleatória e a Equação 8 é reduzida para a equação de Margules com 2 sufixos (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

A Equação 12 apresenta o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{m}(\tau_{ji}G_{ji}x_j)}{\sum_{l=1}^{m}(G_{li}x_l)} + \sum_{j=1}^{m}\frac{G_{ij}x_j}{\sum_{l=1}^{m}(G_{li}x_l)}\left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^{m}(\tau_{rj}G_{rj}x_r)}{\sum_{j=1}^{m}(G_{lj}x_l)}\right] \quad (12)$$

Para sistemas moderadamente não ideais a equação NRTL não oferece nenhuma vantagem sobre as equações de Margules com 3 sufixos e a de Van Laar. Porém para misturas extremamente não ideais, e especialmente para sistemas com miscibilidade parcial, o modelo NRTL oferece uma boa representação dos dados experimentais.

Por nem sempre se conseguir obter três parâmetros que representem as interações moleculares a partir de dados experimentais de misturas binárias, outras abordagens para o cálculo da energia de Gibbs em excesso são citadas na literatura. Estas abordagens apresentam algumas similaridades com a equação de Wilson mas sem as restrições de servirem somente para misturas completamente miscíveis (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Da teoria quasi-chemical de Guggenheim foi criado a teoria UNIQUAC, que determina a energia de Gibbs em excesso em duas partes: uma parte combinatória que descreve a contribuição entrópica e uma parte residual que levando em conta as forças intermoleculares são responsáveis pela entalpia da mistura. A parte combinatória é determinada pela composição, pelo tamanho e formato da molécula. Já a parte residual depende das forças intermoleculares, onde aparecem os dois parâmetros binários (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

A equação da energia de Gibbs em excesso para o modelo UNIQUAC é dada pela Equação 13:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{combinatório} + \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{residual} \quad (13)$$

Onde:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{combinatório} = \sum_{i=1}^{m} x_i \ln\frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2}\sum_{i=1}^{m} x_i q_i \ln\frac{\theta_i}{\Phi_i^*} \tag{14}$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{residual} = -\sum_{i=1}^{m} x_i q_i^{'} \ln\left(\sum_{j=1}^{m} \theta_j^{'} \tau_{ji}\right) \tag{15}$$

Onde:

$$\Phi_i^* = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{m}(x_j r_j)} \tag{16}$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{m}(x_j q_j)} \tag{17}$$

$$\theta_i^{'} = \frac{x_i q_i^{'}}{\sum_{j=1}^{m}(x_j q_i^{'})} \tag{18}$$

Os parâmetros r, q e q' são constantes estruturais da molécula do componente puro e dependem do tamanho molecular e da área superficial externa. Na formula original q é igual a q', porem para um melhor ajuste em sistemas contendo água e alcoóis de cadeia curta os valores de q' foram ajustados empiricamente. Para alcoóis a superfície de interação é menor do que a área superficial externa, sugerindo que a interação intermolecular é dominada pelo grupo OH.

Para cada mistura binária os parâmetros τ_{ji} e τ_{ij} são ajustados e são dados em termos da energia característica. Essa energia característica é pouco dependente da temperatura e pode ser aproximada por parâmetros binários da mistura, que são tabelados (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Os coeficientes de atividade são fornecidos pela Equação 19, sendo duas partes a primeira combinatória e a segunda residual:

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^c + \ln\gamma_i^R \tag{19}$$

Onde:

$$\ln\gamma_i^c = \ln\frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln\frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i}\sum_{j=1}^{m}(x_j l_j) \tag{20}$$

$$\ln \gamma_i^R = -\, q_i' \ln\left(\sum_{j=1}^{m} \theta_j' \tau_{ji}\right) + q_i' - q_i' \sum_{j=1}^{m} \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{m} \theta_k' \tau_{kj}} \tag{21}$$

A equação UNIQUAC é aplicável para uma grande variedade de misturas não eletrolíticas contendo fluídos polares e apolares como hidrocarbonetos, alcoóis, cetonas, ácidos orgânicos, entre outros. Sua principal vantagem é que requer apenas 2 parâmetros binários a serem definidos. Apesar de não descrever dados de alta qualidade com alta acurácia, consegue descrever satisfatoriamente muitas das misturas típicas que são utilizadas nos processos químicos (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Para sistemas no qual não existem dados experimentais ou estes dados são escassos, foram criados modelos preditivos para o cálculo do coeficiente de atividade. Esses modelos se baseiam nos grupos funcionais da molécula para estimar as interações entre os componentes da mistura e assim prever o comportamento da mistura sem a necessidade de dados experimentais.

O modelo UNIFAC é um modelo preditivo que se baseia no modelo UNIQUAC. A parte combinatória de ambos os modelos são idênticas, já que estes são dependentes apenas de propriedades dos componentes puros da mistura. A diferença entre os modelos está na parte residual onde a equação é substituída pela equação que representa a interação entre os grupos das moléculas (conceito "solution-of-groups"). O coeficiente de atividade é apresentado pela Equação 22 (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \tag{22}$$

Onde:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \sum_{j=1}^{m} (x_j l_j) \tag{23}$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{j=1}^{m} v_j^i \left[\ln \Gamma_j - \ln \Gamma_j^i\right] \tag{24}$$

Onde Γ_j é o coeficiente de atividade residual do grupo e Γ_j^i é coeficiente de atividade residual do grupo em referencia a uma solução de apenas moléculas do tipo i. Sendo a Equação 25 para ambos os coeficientes de atividade.

$$\ln \Gamma_j = Q_j \left[1 - \ln \sum_{l=1}^{m} \theta_l \Psi_{lj} - \sum_{l=1}^{m} \frac{\theta_l \Psi_{lj}}{\sum_{r=1}^{m} \theta_r \Psi_{rl}} \right] \tag{25}$$

O parâmetro Q_j é obtido da área e volume de Van der Waals. O parâmetro θ_l é a fração da área da somatória de todos os grupos l na molécula. O cálculo desse parâmetro é dado pela Equação 26. Já o parâmetro Ψ_{ij} é a interação entre os grupos e é dado pela Equação 27.

$$\theta_i = \frac{Q_i X_i}{\sum_{j=1}^{m} (Q_j X_j)} \tag{26}$$

$$\Psi_{ij} = \exp\left(-\frac{U_{ij} - U_{ji}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \tag{27}$$

Onde X_i é a fração molar do grupo na mistura. E U_{ij} é a medida de interação entre os grupos i e j. O parâmetro de interação entre grupos a_{ij} deve ser medido experimentalmente e o resultado para a maioria dos grupos existentes em moléculas orgânicas está tabelado (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975).

Devido ao fato da interação entre as moléculas ser estimada pela interação entre os grupos constituintes dessas moléculas, faz com que o método UNIFAC seja um dos melhores métodos para o desenvolvimento de processos químicos. Isto é devido ao fato de que mesmo sem dados experimentais para determinada substância, pode-se estimar suas propriedades conhecendo-se os dados para cada grupo constituinte dessa molécula (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975).

A partir do modelo UNIFAC foram criadas modificações para melhorar sua resposta. O modelo UNIFAC modificado Lyngby inclui termos dependentes da temperatura no cálculo do parâmetro de interação entre grupos a_{ij}, além disso consegue-se prever melhor o calor da mistura. O cálculo do coeficiente de atividade é dado pela Equação 28, com modificações na parte combinatória e na residual.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \tag{28}$$

Onde:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \tag{29}$$

Sendo o parâmetro Φ_i^* modificado (Equação 30):

$$\Phi_i^* = \frac{x_i {r_i}^{2/3}}{\sum_{j=1}^{m}(x_j {r_j}^{2/3})} \tag{30}$$

A parte resídual é dada pela Equação 31, igual a do modelo UNIFAC, porém o parâmetro Γ_j é calculado pela Equação 32.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{j=1}^{m} v_j^i \left[\ln \Gamma_j - \ln \Gamma_j^i\right] \tag{31}$$

$$\ln \Gamma_j = \frac{z}{2} Q_j \left[1 - \ln \sum_{l=1}^{m} \theta_l \Psi_{lj} - \sum_{l=1}^{m} \frac{\theta_l \Psi_{lj}}{\sum_{r=1}^{m} \theta_r \Psi_{rl}}\right] \tag{32}$$

Sendo θ_l modificado pela Equação 33.

$$\theta_i = \frac{\frac{z}{2} Q_i X_i}{\sum_{j=1}^{m}(\frac{z}{2} Q_j X_j)} \tag{33}$$

$$\Psi_{ij} = \exp\left(-\frac{U_{ij} - U_{ji}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \tag{34}$$

O parâmetro a_{ij} é modificado e passa a ser dependente da temperatura em escala Kelvin (Equação 35).

$$a_{ij} = a_{ij,1} + a_{ij,2}(T - 298{,}15) + a_{ij,3}\left(T \ln \frac{298{,}15}{T} + T - 298{,}15\right) \tag{35}$$

Outra modificação é o modelo de Dortmund onde além dos benefícios da modificação de Lyngby, a estimativa do coeficiente de atividade a diluição infinita foi melhorada. A parte combinatória é pouco modificada em comparação ao modelo original. A Equação 36 apresenta as modificações na parte combinatória

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + 1 - \frac{\Phi_i^*}{x_i}\right) \tag{36}$$

O parâmetro Φ_i^* modificado e apresentado naEquação 37:

$$\frac{\Phi_i^*}{x_i} = \frac{x_i {r_i}^{2/4}}{\sum_{j=1}^{m}(x_j {r_j}^{2/4})} \tag{37}$$

A parte residual é muito semelhante a do modelo UNIFAC, sendo a única modificação no parâmetroa_{ij} que também é dependente da temperatura (Equação 38).

$$a_{ij} = a_{ij,1} + a_{ij,2}(T) + a_{ij,3}(T^2) \tag{38}$$

4 METODOLOGIA

Neste item são descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do processo para produção de biodiesel associado a tecnologia de extração em duas fases. Primeiramente são descritos os procedimentos experimentais e em seguida o desenvolvimento do processo no *software* Aspen Plus®.

4.1 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM HEXANO E METANOL E DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE AGL REMOVIDOS E MODELAGEM EM *SOFTWARE*

Neste item é apresentado os materiais e métodos utilizados para a extração do óleo de soja com dois solventes, sendo que o óleo fica em solução com o hexano e as impurezas ficam na fase metanol. E também é apresentado a etapa de simulação para definição do melhor modelo termodinâmico que representa este fenômeno.

4.1.1 Materiais

Nesta foram utilizados: semente de soja, hexano P.A. (Neon), metanol P.A. (Merck), etanol P.A. (Merck), solução alcoólica de KOH 0,5 molar, fenolftaleina, liquidificador, proveta 25 ± 0,5 mL, proveta 250 ± 2 mL, proveta 500 ± 5 mL, balança (precisão 0,05 g), extrator soxhlet, balão de 500 mL, funil de decantação, equipamento de destilação simples, bureta 5 ± 0,02 mL.

4.1.2 Métodos

Primeiramente a semente de soja foi triturada em um liquidificador comum para aumentar a área superficial e facilitar a extração do óleo. Após essa etapa a semente foi colocada em uma estufa, assim monitorou-se a massa até ficar constante.

A semente triturada foi colocada em um cartucho de papel para a extração e este colocado em um extrator Soxhlet. As quantidades de solventes utilizadas em cada extração são apresentadas na Tabela 5. A extração foi realizada por 3 horas para garantir a extração do maior teor de óleo possível e cada ensaio foi feito em duplicata.

Após a extração, o solvente contendo o óleo foi transferido para um funil de decantação onde foi deixado por 2 horas para a separação da fase superior contendo

hexano e óleo e a parte inferior contendo metanol, AGL e impurezas. O hexano foi removido do óleo por destilação simples a pressão atmosférica.

Tabela 5 - Tabela da quantidade de solvente utilizada em cada ensaio de extração.

Ensaio	Hexano (mL)	Metanol (mL)	Água (mL)	Metanol/Hexano (mássica)	Água/Hexano (mássica)
0	300	0	0	0	0
1	150	150	0	1,2	0
2	150	150	3	1,2	0,03
3	150	150	6	1,2	0,06
4	150	150	9	1,2	0,09
5	150	225	0	1,8	0
6	150	225	3	1,8	0,03
7	150	225	6	1,8	0,06
8	150	225	9	1,8	0,09

Fonte:Autor

O teor de AGL foi determinado de acordo com a metodologia proposta pela AOCS (1998a) ensaio 5a-40 que descreve a determinação de Índice de Acidez (*IA*) apresentado no item 4.1.2.1.

O processo de extração do óleo de soja utilizando hexano e metanol como solventes foi simulado no *software Aspen Plus®* de modo a definir o modelo termodinâmico que melhor se ajuste aos dados experimentais obtidos.

Para isto, foi utilizado um separador de fases cuja alimentação foi composta pelo óleo, os AGL e os solventes. A alimentação de óleo foi fixada em 10 gramas, pois foi o valor médio utilizado nos experimentos de extração, e a vazão de AGL foi calculada para possuir a mesma concentração do ensaio 0 dos resultados obtidos no neste item. A composição dos TG presentes no óleo de soja foi considerada igual aos valores apresentados na Tabela 4 para o óleo de soja, sendo que os TG foram considerados como sendo sempre formados por três moléculas do mesmo ácido graxo. Já a vazão de solvente foi variada conforme apresentado na Tabela 5 através de uma ferramenta do *software* chamada *sensitivity*, que é uma análise paramétrica.

Todo o processo foi simulado a pressão e temperatura ambiente, tanto para a alimentação dos solventes como no separador. O metanol foi definido como líquido 2 para que o *software* identificasse a segunda fase.

Utilizaram-se os seguintes modelos termodinâmicos para a simulação: Universal Quasi Chemical Functional-group Activity Coefficients modificado em Dortmund (UNIF-DMD), Universal Quasi Chemical Functional-group Activity Coefficients modificado em Lyngby (UNIF-LBY), Universal Quasi Chemical Functional-group Activity Coefficients com dados de equilíbrio líquido-líquido (UNIF-LL) e UNIFAC, modelos baseados em coeficientes de atividade. Os modelos NRTL e UNIQUAC não foram utilizados pois não existiam dados termodinâmicos para os compostos utilizados. Para cada um dos modelos a vazão de solvente foi modificada e foi calculada a concentração de AGL presente no óleo que sai juntamente com o hexano, sem considera-lo para o cálculo. Esse valor foi comparado com o obtido experimentalmente e então foi escolhido o melhor método.

4.1.2.1 Determinação do Índice de Acidez (*IA*)

O índice de acidez (*IA*) é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (mg) necessária para neutralizar os AGL contidos em um grama da amostra de óleo ou gordura. O *IA* se relaciona como a chamada rancidez biológica, na qual os TG se hidrolisam pela presença de enzimas (SIMÕES, 1999). Para esta determinação foi realizado o seguinte procedimento. Em aproximadamente 5g de óleo adicionou-se 25 mL de etanol absoluto neutralizado. Titulou-se esta solução com solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) 0,5 mol/L fatorada empregando-se fenolftaleína como indicador e então, calculou-se o índice de acidez utilizando a equação 39. A concentração de AGL presente no óleo em base mássica pôde ser estimada como a metade do valor do *IA*, isto considerando que os ácidos graxos livres são expressos em ácido oleico.

$$IA = \frac{M_{KOH} * c_{KOH} * V_{KOH} * f_{KOH}}{m_{amostra}} \tag{39}$$

Onde:

M_{KOH}: Massa molar do hidróxido de potássio (g/mol).

c_{KOH} : Concentração molar do hidróxido de potássio (mol/L).

V_{KOH} : Volume titulado de hidróxido de potássio (mL).

f_{KOH} : Fator de correção da solução de hidróxido de potássio.

$m_{amostra}$: Massa da amostra de óleo (g).

Considerando que no ensaio de índice 0 foi determinado a quantidade de AGL presente no óleo de soja extraído somente com hexano, determina-se a porcentagem de AGL livres removida (R_n) com a utilização do metanol de um ensaio *n* a partir da Equação 40, onde *IA0* é o índice de acidez do ensaio 0 e *IAn* é o índice de acidez do ensaio *n*, em que se utiliza hexano e solução de metanol.

$$R_n = \frac{IA_0 - IA_n}{IA_0} * 100 \quad (40)$$

4.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA DO ÓLEO DE SOJA

Neste item será apresentado os materiais e métodos utilizados para a determinação da massa molar média do óleo de soja.

4.2.1 Materiais

Para esta etapa foram utilizados: óleo de soja refinado, etanol P.A. (Merck), solução alcoólica de KOH 0,5 molar, solução HCl 0,5 molar, fenolftaleina, proveta 25 ± 0,5 mL, balança (precisão 0,05 g), bureta 5 ± 0,02 mL, erlenmeyer com boca esmerilhada, condensador de refluxo.

4.2.2 Método

Para se determinar a massa molar média do óleo ($\overline{M}_{óleo}$) é necessário conhecer o Índice de Ésteres (*IE*), definido como a quantidade de hidróxido de potássio (mg) necessária para hidrolisar os ésteres dos TG. A determinação do *IE* é representada na equação 41. O *IE* está relacionado com a massa molar de hidróxido de potássio, já que são utilizados 3 mols de base para hidrolisar 1 mol de éster presentes no óleo. A massa molar média é calculada utilizando-se a equação 42.

$$IE = IS - IA \tag{41}$$

Onde o *IS* representa o Índice de Saponificação do óleo, que será descrito a seguir, e o *IA* o representa o Índice de Acidez (metodologia descrita no item 4.1.2.1).

$$\bar{M}_{óleo} = \frac{3 * M_{KOH}}{\left(\frac{IE}{1000}\right)} \tag{42}$$

4.2.2.1 Determinação do Índice de Saponificação (*IS*)

O índice de saponificação (*IS*) é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (mg) necessários para saponificar 1 g de óleo. A determinação deste índice é realizada de acordo com a metodologia proposta pela AOCS (1998b) ensaio 3b-76. Para esta determinação seguiu-se o seguinte procedimento. Pesou-se 1,5 g de óleo em um erlenmeyer e dissolveu-se em 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) 0,5 mol/L. Deixou-se a solução em refluxo por 30 minutos e em seguida adicionou-se fenolftaleína e titulou-se com ácido clorídrico (HCl) 0,5 mol/L fatorada. Para a obtenção do branco repetiu-se o ensaio sem adição de óleo. O *IS* pode ser calculado utilizando-se a equação 43.

$$IS = \frac{(a - b) * M_{KOH} * C_{KOH} * f_{KOH}}{m_{amostra}} \tag{43}$$

Onde:

a : Volume titulado de HCl para o branco, sem óleo (mL).

b: Volume titulado de HCl para a amostra (mL).

M_{KOH}: Massa molar do hidróxido de potássio (g/mol).

C_{KOH} : Concentração molar do hidróxido de potássio (mol/L).

f_{KOH} : Fator de correção da solução de hidróxido de potássio.

4.3 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE MÍNIMA NECESSÁRIA DE HEXANO PARA REAÇÃO MONOFÁSICA E SIMULAÇÃO EM *SOFTWARE*

Neste item será apresentado os materiais e métodos utilizados para a determinação da quantidade de hexano necessária para uma formação de uma fase na presença de óleo e metanol. E a definição do melhor modelo termodinâmico para a representar a solubilidade do componentes.

4.3.1 Materiais

Para esta etapa foram utilizados: óleo de soja refinado, metanol P.A. (Merck), hexano P.A. (Neon), tubo de ensaio, pipeta 1 ± 0,001 mL, pipeta graduada 5 ± 0,015 mL.

4.3.2 Método

Foi adicionado 10 g de óleo de soja em 5 tubos de ensaio. Em cada tubo foi adicionado a quantidade em volume de metanol descrita na Tabela 6, levando em conta a proporção molar óleo:metanol como indicado na última coluna da tabela. A seguir, com auxílio de uma pipeta graduada foi aicionado o hexano de 1 em 1 mL até que fosse formada uma única fase. O experimento foi feito em duplicata.

Tabela 6 - Tabela da quantidade dos componentes utilizada em cada ensaio de análise do equilíbrio hexano-metanol-óleo.

Ensaio	Óleo (g)	Metanol (mL)	Óleo:Metanol (mol)
1	10	1,4	1:3
2	10	1,9	1:4
3	10	2,3	1:5
4	10	2,8	1:6
5	10	3,2	1:7

Fonte: Autor

A formação de uma fase homogênea para a reação foi analisada utilizando os modelos UNIF-DMD e UNIFAC, no *software Aspen Plus*®. Para a análise variou-se a vazão de óleo e metanol de acordo com os valores apresentados na Tabela 6 e a vazão de hexano foi analisada utilizando o *sensitivity* até a formação de uma única fase. Os

resultados foram comparados com os resultados obtidos experimentalmente e o melhor modelo para o processo foi definido.

4.4 TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA DO ÓLEO DE SOJA

Esta etapa foi realizada com o objetivo de determinar o rendimento da reação de transesterificação em função da conversão dos triglicerídeos do óleo em ésteres, na ausência de cossolvente (hexano) e com cossolvente.

4.4.1 Materiais

Para esta etapa foram utilizados: óleo de soja refinado, hexano P.A. (Neon), metanol P.A. (Merck), NaOH, hexano grau High Performace Liquid Chromatography (HPLC), água destilada, solução HCl 0,5 molar, proveta 50 ± 0,5 mL, proveta 250 ± 2 mL, balança (precisão 0,05 g), balão de 3 bocas de 500 mL, termômetro de haste longa, agitador mecânico, banho termostático, funil de decantação, equipamento de destilação simples, Cromatógrafo Gasoso Shimadzu modelo MDGC/GC – MS2010.

4.4.2 Procedimento experimental para a reação de transesterificação

A reação de transesterificação foi conduzida num reator batelada em vidro de 0,5 L com três bocas. Na boca central foi acoplado um agitador mecânico e nas outras duas bocas foram colocados respectivamente um termômetro e um condensador de refluxo. O controle da temperatura do sistema foi realizado por um banho termostatizado, com precisão de 0,1 ºC.

Primeiramente 100 g de óleo de soja foi carregado no reator e a temperatura do sistema foi ajustada por meio do banho termostatizado. Paralelo a isto, hidróxido de sódio (NaOH) foi dissolvido em metanol, na mesma temperatura do reator. Mantendo-se uma rotação de 400 rpm no agitador dentro do reator, adicionou-se a mistura de álcool e catalisador, quando se deu o início da reação de transesterificação. A reação foi realizada sem e com cossolvente na mistura reacional. Na Tabela 7 é indicado as quantidades dos componentes adicionados ao reator na realização dos 4 ensaios. A reação foi conduzida por um intervalo de 1 hora, com temperatura de 50ºC. A relação molar óleo:metanol usada para os experimentos foi igual a 1:6, valor baseado na literatura que se obtém boas conversões. A quantidade de catalisador usada foi igual a

0,75% e 1%, medido em relação a massa de óleo a ser transesterificada. Observa-se que os ensaios 1 e 3 foram realizados na ausência de cossolvente e os ensaios 2 e 4 na presença de cossolvente.

Tabela 7 - Tabela da quantidade dos componentes utilizada em cada ensaio de transesterificação.

Ensaio	Hexano (mL)	Metanol (mL)	NaOH (g)	Óleo:Metanol (mol)	NaOH/Óleo (%mássica)
1	0	28	0,75	1:6	0,75
2	230	28	0,75	1:6	0,75
3	0	28	1,00	1:6	1,00
4	230	28	1,00	1:6	1,00

Fonte: Autor

Depois do término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação ficando em repouso por 24 horas, garantindo a separação das fases. Isso resultou na formação de uma fase superior correspondente aos ésteres metílicos (biodiesel), metanol não reagido e hexano (presente em reação realizada com cossolvente) e uma fase inferior contendo a glicerina, hidróxido de sódio e sabões formados durante a reação. A fase superior foi separada, lavada com solução de ácido clorídrico (HCl) diluído até pH neutro, destiladas para retirar o cossolvente quando presente e levada para a análise cromatográfica que identificou os ésteres metílicos formados.

4.4.3 Análise da conversão do óleo em ésteres

A concentração dos ésteres pode ser determinada através da cromatografia gasosa. Nesse método os componentes da amostra são injetados em uma coluna e arrastados por um gás inerte, sendo separados em diferentes tempos de retenção de acordo com a interação de cada um com a coluna. A detecção deles é feita por flame ionization detector (FID) que é capaz de detectar apenas compostos orgânicos, devido a pirólise desses compostos gerar uma corrente no eletrodo.

Para determinar a concentração de cada composto na amostra, é necessário injetar um padrão de cada composto que se espera obter de concentração conhecida,

assim é possível determinar o tempo de retenção desse composto e relacionar a área obtida com sua concentração. A área dos compostos na amostra se relacionará com a dos padrões sendo assim possível determinar a concentração de cada composto (SIMÕES, 1999).

A análise dos ésteres metílicos produzidos no processo foi feito utilizando-se o Cromatógrafo gasoso (CG) Shimadzu modelo MDGC/GC – MS2010 com detector FID e uma coluna HT-5 de 0,32 mm x 25 m e espessura do filme de 0,1 μm. Na Tabela 8 são indicadas as condições de operação do cromatógrafo. Para as injeções foi usado um Split de 10.

Tabela 8 - Programa de temperatura da coluna do CG-FID

Progresso	Temperatura (ºC)	Espera
Inicio	60	1 minuto
Taxa 1	25 por mintuto até 180	1 minuto
Taxa 2	5 por minuto até 250	2 minutos
Taxa 3	20 por minuto até 300	2 minutos
Taxa 4	30 por minuto até 360	7 minutos

Fonte: Autor

Uma mistura de padrões formada pelos ésteres metílicos laurato, miristato, palmitato, linoleato, oleato, γ-linolenato e estearato foram diluídos com hexano grau HPLC e injetada no CG na condição descrita. Na Tabela 9 é indicado a massa de cada padrão e o volume de hexano adicionado, formando a solução de padrões de concentração (mg/mL) conhecida. Após a injeção relaciona-se a área com a concentração de cada padrão previamente identificado pelo tempo de retenção.

Tabela 9 - Tabela da concentração do padrão injetado.

Substância	Tempo de retenção (min)	Massa (mg)	Volume (mL)
Laurato	4,97	18,0	---
Miristato	5,96	18,5	---
Palmitato	7,29	9,2	---
Gama-linolenato	8,66	13	
Linoleato	8,89	11,9	---
Oleato	8,99	15,7	---
Estearato	9,33	12,4	---
Hexano		---	9,25

Fonte: Autor

Para análise da conversão do óleo em ésteres, uma alíquota do produto obtido de cada ensaio foi diluída com hexano grau HPLC formando soluções de concentração de 2 mg/mL e então injetada na condição estabelecida. Na Tabela 10 é indicado a quantidade de cada alíquota retirada do produto obtido da reação de transesterificação de cada ensaio e de solvente utilizado para a diluição.

Tabela 10 - Tabela das quantidades injetadas em cada ensaio.

Ensaio	Amostra (mg)	Hexano (mL)	Concentração (mg/mL)
1	14,7	7,35	2,00
2	12,6	6,30	2,00
3	16,9	8,45	2,00
4	23,6	11,80	2,00

Fonte: Autor

A concentração dos ésteres metílicos contidos na alíquota pode ser calculada pela relação entre a área da amostra (*Aa,i*) com a área do padrão (*Ap,i*) de concentração conhecida Pode-se estabelecer essa relação, para um composto *i*, já que a curva de

calibração da cromatografia segue uma tendência linear com a concentração deste composto *i*. Definiu-se uma relação entre a concentração do padrão e a área do padrão. Verificado que a curva de calibração é linear definiu-se a Equação 44 que relaciona o padrão com uma amostra de concentração desconhecida. Onde *cp,i* é a concentração da substância *i* padrão, *ca,i* é a concentração da substância *i* na amostra, *Ap,i* é a área do pico da substância *i* padrão e *Aa,i* é a área do pico da substância i na amostra.

$$c_{a,i} = \left(\frac{A_{a,i}}{A_{p,i}}\right) * c_{p,i} \tag{44}$$

A definição da concentração do componente i é indicada pela Equação 45, na Equação 46 é indicado a relação entre as áreas de cada componente contido na amostra e no padrão. Combinando-se as Equações 44, 45 e 46 é obtido a Equação 47. Nesta equação *ma,i* representa a massa do composto i na amostra e *mp,i* indica massa do componente *i* padrão.

$$c_i = \left(\frac{m_i}{V}\right) \tag{45}$$

$$A_{rel} = \left(\frac{A_{a,i}}{A_{p,i}}\right) \tag{46}$$

$$m_{a,i} = A_{rel} * \left(\frac{m_{p,i}}{V_p}\right) * V_a \tag{47}$$

Pode-se definir a porcentagem do componente *i* na amostra dividindo-se a Equação 45 pela massa total da amostra (m_a), resultando a Equação 48.

$$\%_{a,i} = A_{rel} * \left(\frac{m_{p,i}}{V_p}\right) * \left(\frac{V_a}{m_a}\right) \tag{48}$$

A porcentagem do componente *i* da amostra é equivalente ao do ensaio, logo podemos calcular o número de mols de biodiesel (n_{bio}) produzido utilizando a equação 49, onde *m* é a massa do produto obtido da reação de transesterificação e etapa de purificação, *Mi* é a massa molar do componente *i*.

$$n_{bio} = \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\%_{a,i} * m}{M_i} \right) \quad (49)$$

A conversão da reação (*X*) de transesterificação é determinada por meio da Equação 50, onde *mo* é a massa de óleo.

$$X = \frac{n_{bio}}{3 * \left(\frac{m_o}{\overline{M}_{óleo}} \right)} \quad (50)$$

4.5 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE CINÉTICA E DA ORDEM DE REAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA DO ÓLEO DE SOJA

Neste item será apresentado os materiais e métodos utilizados para determinação da cinética da reação de transesterificação do óleo de soja, na presencia e ausência de hexano como cossolvente.

4.5.1 Materiais

Para esta etapa foram utilizados: óleo de soja, hexano P.A. (Neon), metanol P.A. (Merck), NaOH, hexano grau HPLC, água destilada, solução HCl 0,5 molar, proveta 50 ± 0,5 mL, proveta 250 ± 2 mL, balança (precisão 0,05 g), balão de 3 bocas, septo, seringa com agulha, agitador mecânico, banho térmico, funil de decantação, equipamento de destilação simples, Cromatógrafo Gasoso Shimadzu modelo MDGC/GC – MS2010.

4.5.2 Procedimento experimental para a reação

Para esta etapa do projeto o procedimento de montagem do sistema para a realização da reação de transesterificação e adição dos componentes foi análogo ao descrito no item 4.4.2 assim como as condições de condução da reação. Nesta etapa alíquotas foram retiradas ao longo do tempo

Para a retirada das alíquotas ao longo do tempo foi colocado um septo em uma das bocas do reator mantendo o sistema fechado. Com uma seringa, alíquotas de 2 mL

foram retiradas nos tempos, 0,5, 1, 2 ,3 ,4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 minutos, totalizando 14 alíquotas.

Os pontos estudados foram os ensaios 1 e 2 descritos no item 4.4.2, ou seja quando foi utilizado 0,75% de catalisador em relação a massa de óleo, já que estes foram considerados os melhores pontos do estudo. Os volumes de reagentes usados foram 112 mL, 28 mL e 230 mL, respectivamente óleo, metanol e hexano, no esnsaio com cossolvente. Resultando em um volume total de 370 mL para o ensaio com hexano (cossolvente) e 140 mL para o ensaio sem hexano.

Após a retirada das alíquotas estas eram transferidas para tubos de ensaio devidamente identificados e contendo uma solução de HCl de modo a neutralizar o catalisador básico. Após a coleta de todas as alíquotas a fase aquosa era retirada com a seringa, e adicionava-se aproximadamente 3 mL de água para a lavagem o biodiesel. Após a separação das fases, a água era retirada com uma seringa. As amostras de biodiesel eram então transferidas para Eppendorfs e centrifugadas por 15 minutos a 4.000 rpm para completa separação da água. Após esse procedimento a fase biodiesel foi removida e transferida para vials, previamente pesados, e colocados em estufa para remoção do solvente (hexano) no ensaio realizado com a participação deste como cossolvente. Após isto, os vials já resfriados foram pesados para determinação da massa de cada alíquota.

Em seguida as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa utilizando a metodologia descrita no item 4.4.3. Para análise da conversão do óleo em ésteres ao longo do tempo, uma pequena quantidade de cada amostra foi diluída com hexano grau HPLC formando soluções de concentração de 2 mg/mL e então injetada na condição estabelecida. Nas Tabelas 11 e 12 são indicadas as quantidades das amostras e o volume de solvente utilizado para a diluição dos experimentos realizados com cossolvente e sem cossolvente respectivamente.

Tabela 11 – Massas das alíquotas para o ensaio cinético da reação de transesterificação com cossolvente.

Alíquota	Tempo (min)	Amostra (mg)	Hexano (mL)	Concentração (mg/mL)
1	0,5	23,5	11,75	2,00
2	1	10,6	5,30	2,00
3	2	12,1	6,05	2,00
4	3	13,1	6,55	2,00
5	4	12,2	6,10	2,00
6	5	15,4	7,70	2,00
7	10	7,6	3,80	2,00
8	15	8,4	4,20	2,00
9	20	13,1	6,55	2,00
10	25	10,0	5,00	2,00
11	30	18,6	9,30	2,00
12	40	19,7	9,85	2,00
13	50	11,6	5,80	2,00
14	60	16,4	8,20	2,00

Fonte: Autor

A concentração dos ésteres metílicos contido em cada alíquota foi determinada pela relação entre a área da amostra com área do padrão de concentração conhecida da mesma maneira como descrito no item 4.4.3.

Para o cálculo da cinética da transesterificação do óleo de soja, com cossolvente e sem cossolvente, foi considerada a hipótese de uma reação global, onde um mol de óleo reage com três mols de metanol resultando em 3 mols de biodiesel e 1 mol de glicerol.

Conhecendo a concentração dos reagentes no início e a concentração dos produtos em cada intervalo de tempo, estimou-se as concentrações dos reagentes nesses tempos. A concentração inicial do óleo pode ser estimada com os volumes adicionados, sendo o volume total 370 mL para o experimento com cossolvente e 140 mL para o sem cossolvente. Sendo o número de mol de óleo adicionado igual a 0,113 mol a concentração de óleo é de 0,306 mol/L e 0,809 mol/L no ensaio com cossolvente e sem cossolvente respectivamente. Como a relação entre metanol e óleo é de 6:1 a concentração inicial de metanol é de 1,868 mol/L e 4,854 mols/L nos ensaios citados.

Tabela 12 - Massas das alíquotas para o ensaio cinético da reação de transesterificação sem cossolvente.

Alíquota	Tempo (min)	Amostra (mg)	Hexano (mL)	Concentração (mg/mL)
1	0,5	13,3	6,65	2,00
2	1	15,8	7,90	2,00
3	2	10,9	5,45	2,00
4	3	13,6	6,80	2,00
5	4	13,6	6,80	2,00
6	5	13,5	6,75	2,00
7	10	7,7	3,85	2,00
8	15	15,2	7,60	2,00
9	20	11,4	5,70	2,00
10	25	10,0	5,00	2,00
11	30	10,4	5,20	2,00
12	40	14,2	7,10	2,00
13	50	10,4	5,20	2,00
14	60	15,2	7,60	2,00

Fonte: Autor

A concentração do óleo ($c_{óleo,t}$) e do metanol ($c_{m,t}$) em um tempo t pode ser calculada pelas Equações 51 e 52 respectivamente, e a concentração de biodiesel ($c_{bio,t}$) pode ser calculado pela Equação 53, onde V_{al} é o volume da alíquota (2 mL):

$$c_{óleo,t} = c_{óleo,0} - \frac{c_{bio,t}}{3} \tag{51}$$

$$c_{m,t} = 6c_{óleo,0} - c_{bio,t} \tag{52}$$

$$c_{bio,t} = \frac{n_{bio}}{V_{al}} \tag{53}$$

Conhecendo-se as concentrações de cada reagente foi possível fazer o tratamento dos dados para determinar a constante de reação para a temperatura de 50 ºC, na qual se conduziu a reação. Assumiu-se que a reação é pseudo-homogênea, com a cinética regida pela Equação 54, na qual α representa a ordem em relação ao óleo e β a

ordem referente ao metanol, enquanto que a constante de velocidade da reação é escrita como k. A Equação 54 também envolve o balanço material para o óleo, dado para um sistema batelada a volume constante.

$$\frac{dc_{óleo}}{dt} = r_{óleo} = -k\, c_{óleo}{}^{\alpha}\, c_m{}^{\beta} \tag{54}$$

O balanço expresso na Equação 54 pode ser estendido para cada um dos componentes que fazem parte do meio reacional, gerando um sistema de equações diferencias ordinárias (EDOs). Do ponto de vista matemático, esse sistema de EDOs pode ser classificado como um problema de valor inicial, que foi resolvido nesse trabalho utilizando-se o método de Runge-Kutta de quarta ordem, com passo de 15 s. Esse procedimento foi implementado em planilha eletrônica.

A estimativa dos parâmetros cinéticos k, α e β foi feita utilizando-se o método dos mínimos quadrados, de modo a se otimizar as diferenças quadráticas entre os valores estimados para a conversão da reação ou X_{est}, com base no sistema de EDOs, e os valores de conversão experimentais ou X_{exp}, como indica a Equação 55, através da função *erro*. Essa função foi minimizada através da ferramenta Solver, em Excel.

$$erro = \sum\left(X_{exp} - X_{est}\right)^2 \tag{55}$$

4.6 SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE EXTRAÇÃO UTILIZANDO COSSOLVENTE

A simulação de um processo de extração desenvolvido no *software Aspen Plus*® foi feita utilizando o modelo termodinâmico definido no item 4.1. A Figura 9 mostra o diagrama para este processo e a seguir se apresentam alguns parâmetros de operação para ele.

A vazão de óleo alimentada no processo foi definida como 1.000 kg/h, e a vazão de AGL foi 9,3 kg/h. A concentração dos TG e dos AGL considerada para compor a corrente de alimentação foi baseada na quantificação dos ésteres metílicos obtido na reação de transesterificação.

A corrente de alimentação de óleo foi nomeada como OLEO e a de ácidos graxos livres como AGL, essas correntes foram misturadas juntamente com uma corrente de solvente, nomeada SOLVENTE (hexano, metanol e água), em um bloco

chamado MIST-1 que tem como função misturar as correntes de alimentação em uma única corrente que foi chamada de MIX. A vazão de hexano foi fixada em 3.000 kg/h, valor considerado ideal para a proporção de óleo presente na corrente segundo Thomas (2011). A vazão de metanol e água foi manipulada pela ferramenta *sensitivity* de modo a se obter as melhores condições de separação, pois é sabido que há a necessidade de uma quantidade mínima de água no sistema para a separação das fases.

A alimentação de todas as correntes foi realizada a 25ºC e 1 bar. A corrente MIX é enviada para o separador (SEP-1), que separa a fase contendo hexano da fase contendo metanol. A pressão de operação foi definida como 1 bar e a separação foi considerada adiabática. O metanol foi considerado o líquido 2 para o cálculo das fases. De SEP-1 saem duas correntes identificadas por (HEXANO) que contém uma solução de hexano e óleo e (METANOL) formada por metanol e AGL.

Após a definição das correntes de metanol e água que são alimentadas no processo, a corrente HEXANO foi destinada a um vaso flash (FLASH-1) para separar uma parte de hexano e formar a solução óleo-hexano (OLEO-REF) a ser transesterificada. A vazão de hexano foi ajustada para 1490 kmol/h, valor suficiente para a formação de uma fase durante a transesterificação. Este valor foi ajustado utilizando a ferramenta *Design Spec*, variando a temperatura do vaso de modo a atingir a vazão desejada de hexano. A pressão utilizada foi de 0,5 bar, já que o óleo é sensível a altas temperaturas. O hexano, recuperado em FLASH-1 (corrente SOL-R-1), foi enviado ao bloco MIST-2.

A corrente METANOL foi alimentada a um vaso *flash* (FLASH-2) para a recuperação do metanol. Ao observar este bloco nota-se que são geradas duas correntes, sendo uma de metanol recuperado (SOL-R-2) e a corrente AGL-S, que contém metanol, AGL e óleo. A pressão de operação foi definida como 0,5 bar e a temperatura 50 ºC, condições suficientes para a recuperação de grande parte do metanol. A corrente (SOL-R-2) é alimentada no MIST-2 que se junta a corrente de hexano (SOL-R-1) formando a corrente SOL-R-3. Essa corrente foi resfriada a temperatura de 35 ºC e pressão ambiente pelo trocador TRO-1, temperatura que não dificulta a separação dos AGL, gerando a corrente SOL-R-4, que foi alimentada no MIST-1.

Para se manter a mesma quantidade de solvente que entra no SEP-1, utilizou-se a ferramenta *calculator* de modo a calcular o quanto de solvente deve ser adicionado pela corrente SOLVENTE. A quantidade de hexano, metano e água a serem adicionados foram calculadas pelas Equações 56, 57 e 58, respectivamente.

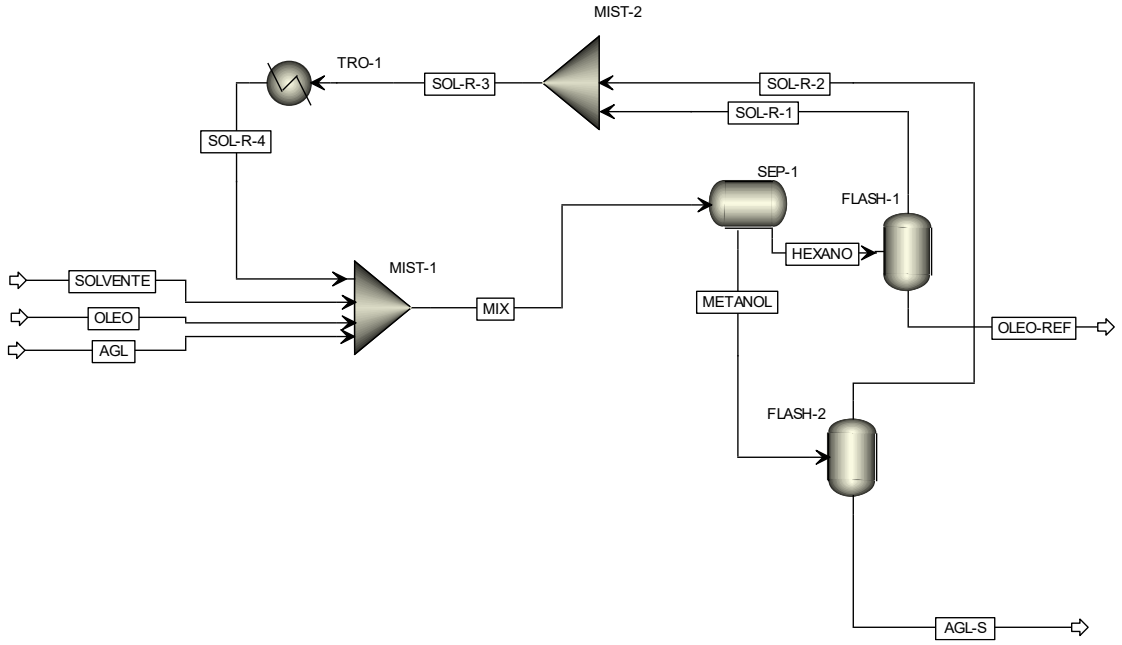
$$\dot{m}_{hexano} = 3 * \dot{m}_{óleo} - \dot{m}_{hexano,r} \quad (56)$$

$$\dot{m}_{metanol} = 1{,}8 * 3 * \dot{m}_{óleo} - \dot{m}_{metanol,r} \quad (57)$$

$$\dot{m}_{água} = 0{,}04 * 3 * \dot{m}_{óleo} - \dot{m}_{água,r} \quad (58)$$

Foi criado um bloco *calculator* para facilitar o cálculo da concentração de AGL na corrente HEXANO. Neste bloco, a soma da vazão mássica dos AGL foi dividida pela soma das vazões mássicas dos TG e AGL, de modo a se calcular a porcentagem de AGL no óleo. Ao observar a Figura 9 identificam-se todas as correntes citadas.

Figura 9 - Diagrama da remoção dos AGL do óleo de soja.



Fonte: Autor

4.7 SIMULAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Neste item é descrito o desenvolvimento do modelo que representa a reação de transesterificação no *software Aspen Plus*®. Na Figura 10 é mostrado o diagrama desta etapa do processo.

A corrente de OLEO-REF, que contém óleo e hexano, foi alimentada em uma bomba (B-1) que aumenta a pressão para 2 bar, para garantir que o meio reacional seja sempre líquido. A corrente que sai da bomba (OLEO-R-1) foi alimentada no trocador de calor (TRO-2), que eleva a temperatura do fluido para 50 ºC, temperatura de reação. Esta corrente designada REAT-O-E é enviada a um misturador (MIST-4) onde se junta com a corrente de metanol e catalisador (NaOH) representado pela corrente REAT-M-E.

A corrente MET_REAT representa o metanol a 1 bar e 25 ºC, e a corrente NAOH-REA representa a corrente de soda (NaOH) a 1 bar e 25 ºC. Essas correntes foram adicionadas a um misturador (MIST-3), juntamente com o reciclo de metanol (MET-REC), que une essas correntes em uma chamada (MET-R-1). Esta então foi alimentada em uma bomba (B-2) para aumentar a pressão para 2 bar, também para que a reação sempre ocorra apenas na fase líquida. A corrente de saída (MET-R-2) foi aquecida com o trocador (TRO-3), até 50 ºC, resultando na corrente REAT-M-E, que foi alimentada no MIST-4 e gerou a corrente REATOR-E.

As correntes MET-REAT e NAOH-REA foram calculadas, respectivamente, pelas Equações 59 e 60 através da ferramenta *calculator*, de modo que a concentração de metanol em relação ao óleo seja respectivamente 6:1, e a concentração de soda seja 0,75% da massa de óleo.

$$\dot{n}_{metanol} = 6 * \dot{n}_{óleo} - \dot{n}_{metanol,r} \tag{59}$$

$$\dot{m}_{soda} = 0{,}0075 * \dot{m}_{óleo} \tag{60}$$

A massa e a quantidade em mols de óleo foi calculada pela corrente REAT-O-E e a quantidade de mols do reciclo de metanol foi calculada pela corrente MET-REC.

A corrente REATOR-E é a corrente de entrada do reator de transesterificação. Foi proposto a utilização de um reator tubular de 6 polegadas 40ST, com o diâmetro interno de 154,05 mm. O comprimento do reator deve ser suficiente para atingir o equilíbrio, a temperatura é mantida constante e igual a 50 ºC e a pressão foi considerada igual da alimentação. Foi escolhido este tipo de reator pois, para processos químicos de alta produção, a utilização de equipamentos que trabalhem em regime permanente acarreta uma redução dos custos de processo em relação a processos batelada.

Um reator tubular foi escolhido ao invés de um reator de mistura perfeita devido a baixa velocidade de reação em altas conversões. Para a produção de biodiesel é necessário se atingir alta conversão pois assim se atinge concentrações em ésteres que atende as regulamentações da ANP. O tempo de residência para um reator de mistura perfeita é alto, logo o volume necessário do reator também é elevado, o que acarreta em um equipamento de grande porte e alto custo. Com um reator tubular é possível aproveitar a etapa inicial da reação que é muito alta e assim é necessário um tempo de reação menor, consequentemente um volume de reator menor e também menor custo de processo.

As reações consideradas no desenvolvimento do modelo são apresentadas nas Equações de 61 a 65 levando-se em conta os principais ácidos graxos que compõem o óleo de soja. Onde o oleato é representado pela letra O, o palmitato pela letra P, o miristato pela letra M, o linolenato pela letra Li e o estearato pela letra S.

Foi considerada a hipótese que a cinética de cada uma das reações abaixo é a mesma cinética que foi determinada para uma reação de transesterificação global, ou seja, todas as reações possuem a mesma constante cinética (k), determinada experimentalmente. Justifica-se a utilização de cada ácido graxo pois o *software* tem a capacidade de estimar as propriedades termodinâmicas dessas substâncias. Sendo assim, as respostas de diversas operações unitárias, principalmente as de separação, podem ser estimadas.

$$OOO + 3\,METANOL \rightarrow 3\ METIL-O + GLICEROL \tag{61}$$

$$PPP + 3\,METANOL \rightarrow 3\ METIL-P + GLICEROL \tag{62}$$

$$MMM + 3\,METANOL \rightarrow 3\ METIL-M + GLICEROL \tag{63}$$

$$SSS + 3\,METANOL \rightarrow 3\ METIL-S + GLICEROL \tag{64}$$

$$LILILI + 3\,METANOL \rightarrow 3\ METIL-LI + GLICEROL \tag{65}$$

A corrente de saída do reator (REATOR-S) foi resfriada para 35 ºC na mesma pressão do reator, para facilitar a separação das fases. A corrente resfriada (SEP-E) foi destinada a um separador (SEP-2), do qual são geradas duas correntes, uma contendo

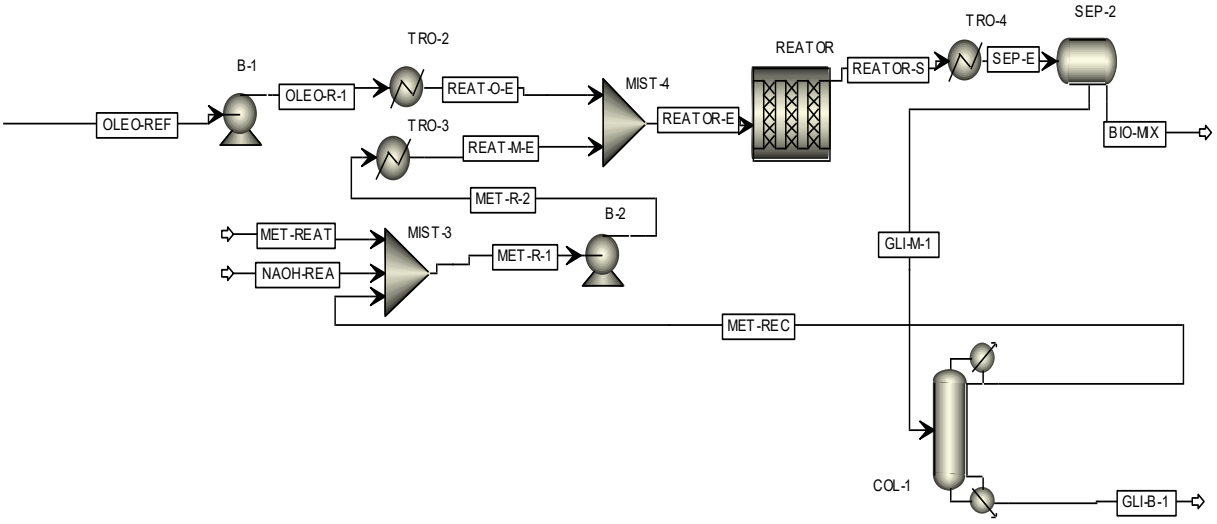
ésteres metílicos (biodiesel), hexano, impurezas como sabão e resíduo de catalisador (corrente BIO-MIX) e a outra corrente com a fase glicerol (corrente GLI-M-1). Esse separador opera adiabaticamente e a pressão atmosférica. O líquido 2 foi definido como o glicerol. A corrente BIO-MIX foi destinada a purificação do biodiesel, já a corrente GLI-M-1 foi destinada a uma coluna (COL-1) para reciclar o metanol.

A coluna COL-1 apresenta 5 estágios teóricos, a razão molar de refluxo foi de 0,5, a razão molar de destilado em relação a alimentação foi de 0,65 e a pressão de operação foi de 0,5 bar. Essas condições são suficientes para recuperar grande parte do metanol para o reciclo sem degradar o glicerol.

O destilado proveniente de COL-1 representado por MET-REC foi alimentado ao MIST-3 para o reciclo do metanol. Já o produto de fundo da coluna (GLI-B-1) foi destinado ao refino do glicerol. Ao observar a Figura 10 mostra identificam-se todas as correntes descritas.

Criaram-se também dois blocos na ferramenta *calculator*, sendo um deles para calcular a conversão da reação de transesterificação com base na vazão dos TGs na entrada e saída do reator e o outro para calcular o número de Reynolds na entrada do reator, a fim de garantir que o regime seja turbulento.

Figura 10 - Diagrama da transesterificação do óleo de soja.



Fonte: Autor

4.8 SIMULAÇÃO DA ETAPA DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL.

Neste item é descrito a construção do modelo da etapa de purificação dos ésteres metílicos (biodiesel), produzidos na reação de transesterificação, designada por BIO-MIX na etapa anterior e desenvolvida no *software Aspen Plus*®. Na Figura 11 é apresentado o diagrama do processo desta etapa.

A corrente BIO-MIX foi alimentada em uma coluna de extração líquido-líquido (LAVAGEM) para realizar a lavagem do biodiesel de modo a retirar o catalisador e o sabão formado durante a reação de transesterificação. A coluna foi dimensionada com 6 estágios e considerada adiabática. A pressão de operação foi considerada como sendo 1 bar, a corrente de alimentação de água foi definida como líquido 1 e a corrente de hexano como líquido 2.

A alimentação da corrente BIO-MIX foi feita no estágio 6 e a alimentação da água (corrente AGUA) foi feita no estágio 1. Esta corrente é composta por água a 25 ºC e 1 bar. A vazão foi ajustada com a ferramenta *Design Spec* para que a concentração mássica NaOH (catalisador) na corrente de biodiesel (BIO-H-1) e que deixa a coluna seja de 0,1 ppm, para atender a regulamentação da ANP. A corrente de água contendo o catalisador retirado e parte do metanol diluído foi chamada de AGUA-L.

A corrente BIO-H-1 é enviada para um vaso flash (FLASH-3) para remoção do hexano (cossolvente), que posteriormente é reciclado. A pressão utilizada foi de 0,5 bar e a temperatura de operação foi ajustada com a ferramenta *Design Spec* de modo que a concentração de hexano saindo com o biodiesel (corrente BIO-H-2) do vaso seja de 4% em massa em relação à massa total. Tanto a pressão reduzida quanto o controle de temperatura, quanto a remoção até 4% são necessários para que não haja a degradação do biodiesel por efeito de temperaturas elevadas na remoção do hexano.

A corrente de hexano vaporizado (HEX-R-1), que deixa o vaso FLASH-3, foi alimentada em trocador de calor (TRO-8), que reduz a temperatura da corrente para 35 ºC, à pressão de 1 bar. A corrente que deixa o trocador (HEX-R-2) é enviada à um separador de fases (SEP-4) que separa o hexano (corrente HEX-R-3) da água (corrente H2O) que a corrente HEX-R-2 possa conter. A corrente de hexano foi alimentada no MIST-2 para compor o reciclo da separação dos AGL.

A corrente BIO-H-2, proveniente do fundo do FLASH-3, ainda contém grande quantidade de solvente. Para a completa remoção deste a corrente foi alimentada em

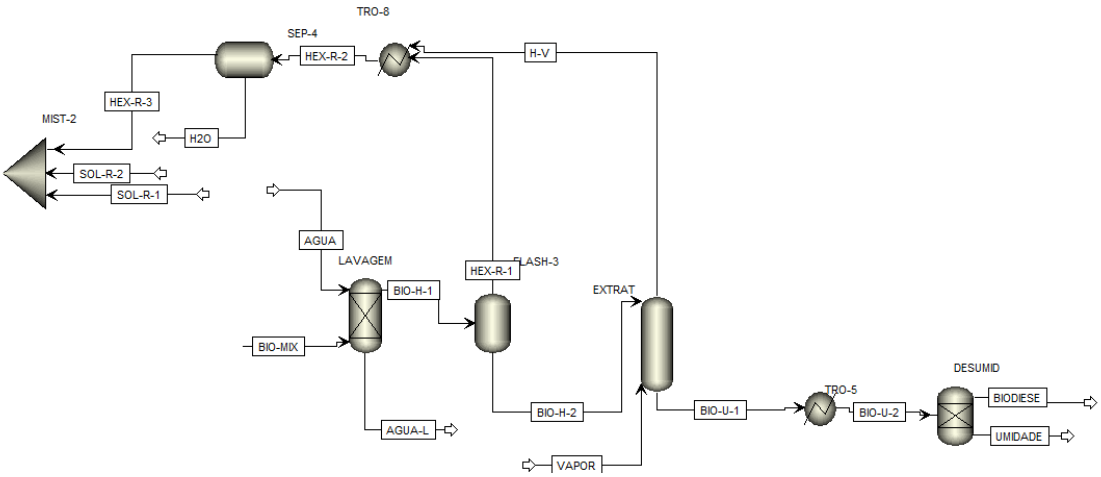
uma coluna de stripping (EXTRAT), na qual o hexano foi removido com uma corrente de vapor, para que não haja dano ao biodiesel devido a temperatura. Já que em um vaso flash seria necessário uma temperatura que degradaria o biodiesel. A coluna (EXTRAT) foi dimensionada com 6 estágios, pressão de operação de 0,5 bar e a alimentação da corrente BIO-H-2 foi feita pelo topo e do vapor (corrente VAPOR) pelo fundo. Esta última foi definida como vapor de água saturado a pressão de 9 bar e a temperatura é calculada pelo *software*. A vazão foi definida pela ferramenta *Design Spec*, de modo que a concentração de hexano na saída do biodiesel (corrente BIO-U-1) seja de 1 ppm.

A corrente de vapor e hexano (H-V), que deixam a coluna, foi alimentada juntamente com a corrente HEX-R-1 no TRQ-8, para ser condensada e então formar a corrente HEX-R-2, que foi reciclada para a extração óleo e separação dos AGL.

Já a corrente BIO-U-1 foi resfriada em um trocador (TRO-5) até 35 ºC e 1 bar, gerando a corrente BIO-U-2. Essa corrente foi alimentada em um separador de componentes (DESUMID) que representa uma peneira molecular, que tem como finalidade remover a umidade presente no biodiesel. A corrente BIODIESE é o biodiesel purificado e a corrente UMIDADE é a umidade retirada pela separação. No separador definiu-se que a corrente UMIDADE, que conteria a água e os AGL que entram pela corrente BIO-U-2. Para especificar a composição desta corrente, criou-se um bloco *calculator* que calcula e remove, pela corrente UMIDADE, 4% do óleo que entra no reator. A remoção dos AGL e TG representa o sabão formado durante a transesterificação e que seria removido durante a lavagem. Na Figura 11 identificam-se as correntes descritas assim como os equipamentos que fazem parte desta etapa.

Criou-se também um bloco na ferramenta *calculator* para calcular a concentração de ésteres e de AGL no biodiesel purificado de modo a atender as especificações da ANP para o biodiesel.

Figura 11 - Diagrama da purificação do biodiesel.



Fonte: Autor

4.9 SIMULAÇÃO DO REFINO DO GLICEROL

Neste item é descrito o desenvolvimento do processo de refino do glicerol realizado no *software Aspen Plus®* apresentado na Figura 12. O glicerol é um subproduto da reação de transesterificação que após purificação pode agregar valor a cadeia de produção de biodiesel.

A corrente GLI-B-1, corrente de fundo da COL-1 (Figura 11) foi primeiramente resfriada no trocador de calor (TRO-7) até a temperatura de 35 ºC e 1 bar de pressão, gerando a corrente GLI-B-2. Esta corrente foi alimentada em um reator estequiométrico onde o NaOH presente será neutralizada com uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4). O reator foi considerado adiabático em pressão de operação de 1 bar. A reação apresentada na Equação 66 representa a neutralização, a conversão foi considerada como 100% em relação ao NaOH.

$$H_3PO_4 + 3\,NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3\,H_2O \qquad (66)$$

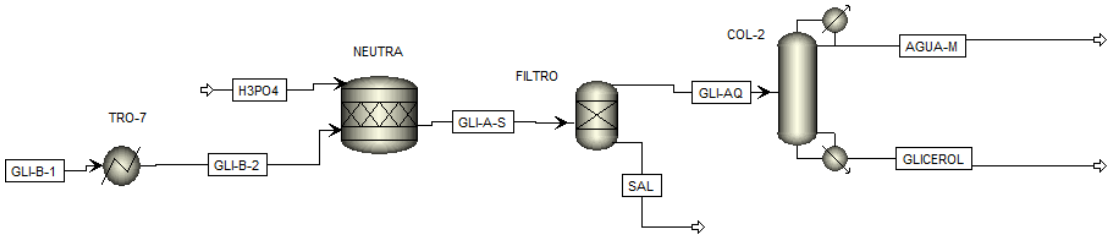
A corrente de solução de ácido que entra no reator (H_3PO_4) apresenta concentração de 20% em massa. A temperatura e pressão de entrada foram consideradas 25 ºC e 1 bar respectivamente. A vazão de ácido necessário para neutralizar todo o NaOH presente na corrente que é alimentada no reator foi calculada através da ferramenta *calculator* considerando um excesso em relação ao ácido igual a 5%.

A corrente de saída do reator (GLI-A-S) foi alimentada em um separador de componentes (FILTRO) que representa a filtração e separação do sal (Na_3PO_4) formado

durante a neutralização. A corrente GLI-AQ é o glicerol e água e a corrente SAL representa o Na_3PO_4 retirado pelo filtro. No separador definiu-se que a corrente SAL teria a todo o sal e o restante do ácido que entra pela corrente GLI-A-S.

A corrente GLI-AQ foi então alimentada em uma coluna de destilação (COL-2) para refinar o glicerol e aumentar seu valor agregado. A coluna foi dimensionada com 5 estágios e razão mássica de refluxo de 1, para garantir que não faltasse líquido em nenhum estágio. A pressão foi definida para 0,5 bar para ocorrer a degradação térmica e a alimentação foi feita no 3º prato. Já a razão mássica de destilado em relação a alimentação foi variada utilizando a ferramenta *Design Spec* para que o produto de fundo (GLICEROL) da coluna tivesse uma concentração mássica de 99% de glicerol, sendo essa a corrente do sub-produto da reação de transesterificação e o produto de topo (AGUA-M) é a água retirada do glicerol. Na Figura 12 pode ser observado todas as correntes e equipamentos desta etapa..

Figura 12 - Diagrama do refino do glicerol.



Fonte: Autor

A Figura no apêndice E representa o processo completo de produção de biodiesel proposto neste projeto.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da aplicação das metodologias descritas no capítulo 4.

5.1 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM METANOL COMO COSSOLVENTE E ANÁLISE DO MODELO TERMODINÂMICO

Na Tabela 13 são apresentados os resultados dos experimentos, realizados em duplicata, da etapa de extração de óleo como descrito no item 4.1.2. Este experimento tinha como objetivo verificar a porcentagem de AGL removido (*Rn*) do óleo conforme quantidades de solventes adicionados e citados na Tabela 5. O *IA* necessário para o cálculo do *Rn* foi feito seguindo a metodologia descrita em 4.1.2.1.

Tabela 13 - Resultado da remoção dos AGL por extração com cossolvente.

Ensaio	**mamostra (g)**	**Vgasto titulação (mL)**	***IA* (mgKOH/g)**	***AGL* (%)**	***Rn* (%)**
0	4,98	0,3	1,89	0,945	-
1	---	---	---	---	---
2.1	5,04	0,10	0,62	0,31	67,2
2.2	4,71	0,10	0,66	0,33	65,1
3.1	4,98	0,15	0,94	0,47	50,3
3.2	5,27	0,15	0,89	0,445	52,9
4.1	7,89	0,30	1,19	0,595	37,0
4.2	5,43	0,20	1,15	0,575	39,2
5	---	---	---	---	---
6	---	---	---	---	---
7.1	6,05	0,10	0,55	0,275	70,9
7.2	8,55	0,15	0,55	0,275	70,9
8.1	6.83	0,15	0,68	0,34	64,0
8.2	8,30	0,15	0,57	0,285	69,8

Fonte: Autor

Ao observar a Tabela 13, a adição de metanol durante a extração do óleo gerou uma redução na quantidade de AGL do óleo extraído, assim pode ser dito que o aumento da concentração de metanol favorece a remoção de AGL. Assim como a maior concentração de água reduz a remoção de AGL, pois aumenta a polaridade da fase metanol. É importante dizer que é necessário a utilização de água para que ocorra a separação da fase hexano, necessidade observada no decorrer dos experimentos pois nos ensaios realizados sem água e o ensaio 6 houve dificuldade para obter fases distintas.

Os valores obtidos confirmam que é possível a remoção dos AGL utilizando metanol. Neste caso a matéria-prima utilizada já apresentava baixo teor de AGL, mas mesmo assim foi possível reduzir a concentração de AGL a níveis em que não é necessário a compensação do catalisador para a reação de transesterificação. Esse método apresenta a possibilidade de ser aplicado em amostras contendo uma concentração mais elevada de AGL.

Na Tabela 14 constam os resultados da separação dos AGL obtidos utilizando-se diferentes modelos termodinâmicos como foi descrito no item 4.1.

Tabela 14 - Resultados dos modelos termodinâmicos da formação de uma fase.

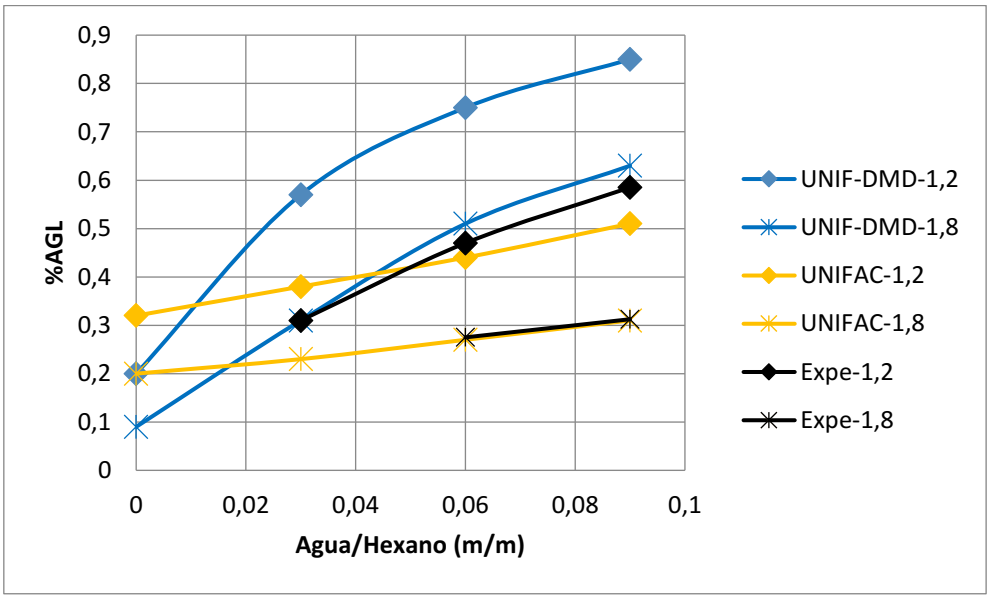
Metanol/Hexano (mássica)	**Agua/Hexano (mássica)**	**AGL (UNIF -DMD)**	**AGL (UNIF-LBY)**	**AGL (UNIF-LL)**	**AGL (UNIFAC)**
1,2	0	0,20	0,55	0,52	0,32
1,2	0,03	0,57	0,71	0,59	0,38
1,2	0,06	0,75	0,8	0,64	0,44
1,2	0,09	0,85	0,9	0,67	0,51
1,8	0	0,09	0,4	0,33	0,2
1,8	0,03	0,31	0,54	0,39	0,23
1,8	0,06	0,51	0,65	0,45	0,27
1,8	0,09	0,63	0,71	0,51	0,31

Fonte: Autor

Como pode ser observado na tabela com o aumento da razão de metanol/hexano ocorre também um aumento da quantidade de ácido graxo na removido da fase hexano. Além disto o aumento da quantidade de água aumenta a polaridade da fase metanol e reduz a capacidade de remover os AGL da fase hexano. Porém a presença de água é necessária para que ocorra a separação da fase hexano e da fase metanol.

Ao se comparar os dados da Tabela 26 com os dados experimentais obtidos no item 4.1 verifica-se que o modelo que melhor representa o processo é o UNIFAC. A Figura 13 apresenta o gráfico com os dados experimentais e também os dados de separação obtidos com os modelos UNIFAC e UNIFAC-DMD.

Figura 13 - Comparação de alguns modelos termodinâmicos para a separação dos AGL com o obtido experimentalmente.



Fonte: Autor

5.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA DO ÓLEO DE SOJA

Nas Tabelas 15 e 16 são indicados os valores de *IS* e *IA* para o óleo de soja estudado. Estes valores foram obtidos seguindo-se a metodologia descrita nos itens 4.1.2.1 e 4.2.2.2 para a determinação dos índices *IA* e *IS* respectivamente. O fator de correção *f* da solução de ácido clorídrico (HCl) usada no experimento é igual a 0,9837.

Tabela 15 - Resultado da análise de I.S.

Ensaio	a_{mostra} (g)	V titulado (mL)	*IS* (mgKOH/g)
1	1,452	18,9	188,1
2	1,518	18,1	194,4
Branco	0	28,8	---
Média	---	---	191,3

Fonte: Autor

Tabela 16 - Resultado da análise do I.A.

Ensaio	$m_{amostra}$ (g)	*Vtitulado* (mL)	*IA* (mgKOH/g)
1	5,015	0,1	0,620
2	5,001	0,1	0,630
Média	---	---	0,625

Fonte: Autor

Com os resultados de *IS* e *IA*, calculou-se massa molar média ($\overline{M}_{óleo}$) do óleo. O valor obtido é de 882,57 g/mol, valor necessário para calcular a quantidade de metanol a ser utilizada na reação de transesterificação quando se utiliza a razão molar álcool-óleo igual a 6:1.

5.3 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE MÍNIMA NECESSÁRIA DE HEXANO PARA REAÇÃO MONOFÁSICA E ANÁLISE TERMODINÂMICA

Seguindo o procedimento descrito no item 4.3.2 determinou-se a quantidade necessária de hexano para que a reação de transesterificação ocorresse em uma única fase, a Tabela 17 mostra os resultados obtidos de razões óleo:metamol e hexano:óleo que se verifica uma única fase.

Tabela 17 - Resultados médios da mínima quantidade de hexano necessário para formação de uma fase.

Ensaio	Óleo:Metanol (mol)	Hexano (mL)	Hexano:Óleo (m/m)
1	1:3	15	0,475
2	1:4	23	0,750
3	1:5	29	1,010
4	1:6	35	1,250
5	1:7	42	1,490

Fonte: Autor

Com estes valores é possível determinar a quantidade mínima de hexano que deve ser empregada para que o óleo e o metanol formem apenas uma fase.

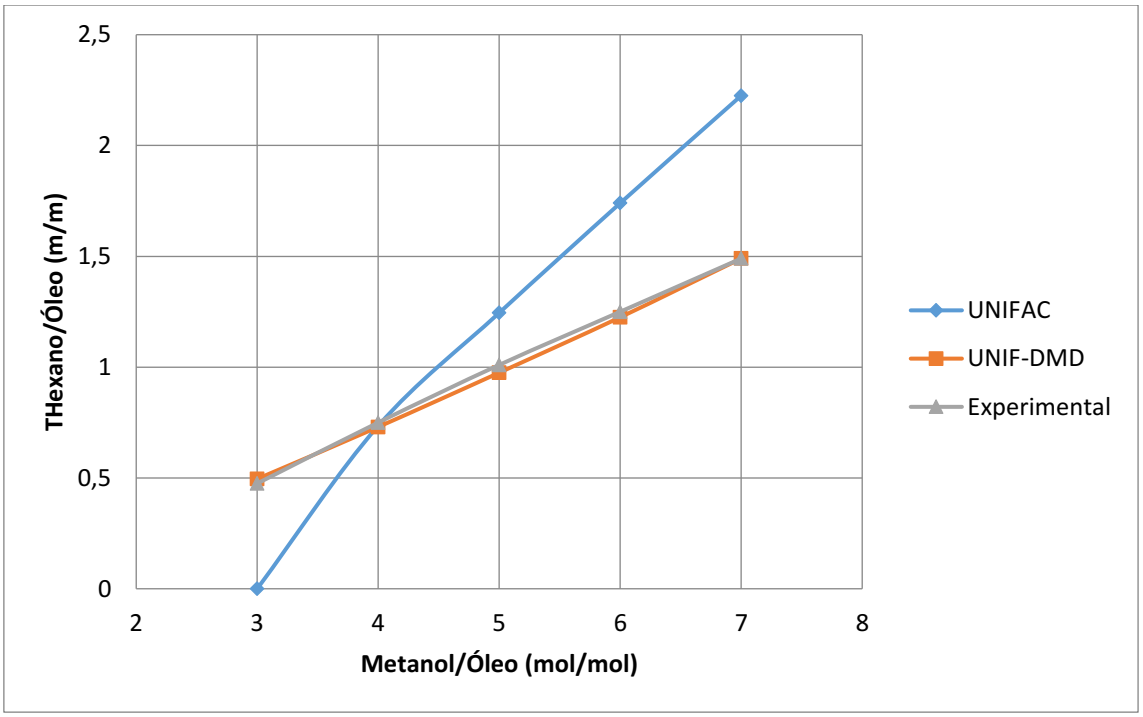
Com a metodologia descrita no item 4.3 foi obtido os valores apresentados na Tabela 18 que compila os resultados para os modelos UNIFAC e UNIF-DMD. Com os dados dessa tabela pode-se plotar o gráfico da Figura 14.

Tabela 18 - Resultados da formação de uma fase com adição de hexano.

Metanol:Óleo (molar)	Hexano/Óleo (UNIFAC)	Hexano/Óleo (UNIF-DMD)	Hexano/Óleo (Experimental)
3:1	0	0,500	0,475
4:1	0,735	0,730	0,750
5:1	1,245	0,975	1,010
6:1	1,740	1,225	1,250
7:1	2,225	1,490	1,490

Fonte: Autor

Figura 14 - Comparação de alguns modelos termodinâmicos para o equilibrio de fase do óleo, metanol e hexano com o dados obtido experimentalmente.



Fonte: Autor

Como pode ser notado na Figura 14 o melhor modelo termodinâmico que representa a formação de uma única fase é o UNIF-DMD. Logo o modelo UNIFAC foi

utilizado apenas no bloco de separação dos AGL e nos demais foi utilizado o modelo UNIF-DMD.

5.4 TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA DO ÓLEO DE SOJA

A partir da metodologia descrita no item 3.4.2 foi realizado a reação de transesterificação. Na Tabela 19 na última coluna é apresentado a massa da fase superior que contém biodiesel produzida em cada ensaio após decantação.

Tabela 19 - Tabela da quantidade de biodiesel produzido na reação de transesterificação.

Ensaio	Hexano	NaOH (%m)	Metanol (mol:mol)	Fase superior (g)
1	Sem	0,75	6:1	77,12
2	Com	0,75	6:1	94,96
3	Sem	1,00	6:1	74,11
4	Com	1,00	6:1	94,18

Fonte: Autor

Seguindo a metodologia de análise descrita em 4.4.3 foi determinada a conversão do óleo em ésteres metílicos (biodiesel). Na Tabela 20 é apresentado o tempo de retenção dos padrões puros. Na Tabela 21 é indicada a área dos picos de cada padrão contido em uma solução de concentração conhecida. O cromatograma relativo desta análise está apresentado no Apêndice A.

Para cada amostra de contendo biodiesel produzida e analisada no CG obteve-se os cromatogramas indicados no Apêndice A. Neste Apêndice também são indicados os valores de área de pico de cada éster contido nas amostras e expressos nas tabelas.

Tabela 20 - Tempo de retenção dos padrões de ésteres metílicos.

Éster	Tempo de retenção (min)
Laurato	4,97
Miristato	5,96
Palmitato	7,29
γ-Linolenato	8,66
Linoleato	8,87
Oleato	8,96
Estearato	9,32

Fonte: Autor

Tabela 21 - Tabela de dados da solução de padrão injetada.

	Tempo de retenção (min)	Ap,i	Comprimento do pico	mp,i (mg)
Laurato	4,979	2.816.067,7	1.943.093	11,2
Miristato	5,974	2.961.032,4	1.847.520	11,4
Palmitato	7,316	1.470.023,3	1.123.941	9,9
Linolenato	8,708	1.185.542,4	943.233	13,5
Linoleato	8,931	1.835.512,3	866.485	12,2
Oleato	9,023	2.508.633,7	1.000.169	11,5
Estearato	9,358	1.986.208,9	686.374	8,2
Vp (mL)	6,75			

Fonte: Autor

A partir dos valores determinados experimentalmente calculou-se a conversão (X) do óleo em ésteres. Um detalhamento de cálculo para se obter a conversão é demonstrado no Apêndice B. Na Tabela 22 pode ser observado os valores de conversão para cada ensaio efetuado e também o teor mássico de ésteres contidos na fase biodiesel.

Tabela 22 - Tabela de resultados da conversão de cada ensaio de transesterificação.

Ensaio	Hexano	NaOH (%m)	Metanol:Óleo (mol:mol)	Ésteres metílicos (% mássica)	Conversão (X) (%)
1	Sem	0,75	6:1	97,5	75,7
2	Com	0,75	6:1	97,5	93,3
3	Sem	1,00	6:1	95,5	71,3
4	Com	1,00	6:1	98,8	94,9

Fonte: Autor

É possível afirmar ao observar os valores apresentados na Tabela 22 que a conversão do óleo em éster sem a presença do cossolvente (hexano) foi menor quando comparada com a transesterificação do óleo na presença de cossolvente nas mesmas condições, ainda que a porcentagem de ésteres presente no produto tenha sido praticamente a mesma em todos os ensaios.

Foi possível observar durante o experimento que ao utilizar a quantidade de catalisador de 1% em relação a massa de óleo resultou em uma maior formação de sabão em relação a quantidade de catalisador de 0,75%. Por esse motivo, e também, devido a conversão dos dois ensaios não ser muito diferente, a cinética dessa reação foi determinada utilizando as condições dos ensaio 1 e 2.

5.5 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EM MEIO BÁSICO

Seguindo a metodologia descrita no item 4.5 foi realizada a transesterificação com o objetivo de obter dados para determinação da constante cinética desta reação nas condições dos ensaios 1 e 2.

Na Tabela 23 constam os valores das aliquotas retiradas do reator ao longo do tempo para a reação realizado com a presença do cossolvente (ensaio 2 da etapa anterior) e na Tabela 24 estão os valores para a reação realizada sem cossolvente (ensaio 1 da etapa anterior).

Tabela 23 - Massa de alíquotas retiradas do ensaio cinético da reação de transesterificação com cossolvente.

Alíquota	Tempo (min)	Aliquota (g)
1	0,5	0,34
2	1	0,38
3	2	0,42
4	3	0,51
5	4	0,50
6	5	0,57
7	10	0,57
8	15	0,52
9	20	0,51
10	25	0,50
11	30	0,53
12	40	0,54
13	50	0,53
14	60	0,53

Fonte: Autor

Tabela 24 – Massa de alíquotas retiradas do ensaio cinético da reação de transesterificação sem cossolvente.

Alíquota	Tempo (min)	Alíquota (g)
1	0,5	1,23
2	1	1,32
3	2	1,50
4	3	1,28
5	4	1,29
6	5	1,11
7	10	1,38
8	15	1,25
9	20	1,25
10	25	1,33
11	30	1,31
12	40	1,36
13	50	1,37
14	60	1,34

Fonte: Autor

Na Tabela 25 são compilados os valores do número de mol de biodiesel (*nbio*) e concentração de cada substância presente em cada aliquota retirada da reação com cossolvente. O de mol de biodiesel foi calculada através da metodologia descrita no item 4.5. Na Tabela 26 são compilados os valores do número de mol de biodiesel (*nbio*) e concentração de cada substância presente em cada aliquota retirada da reação sem cossolvente.

A concentração inicial dos reagentes foi calculada pela razão entre o número de mols adicionado e volume total. Assim, tem-se que a concentração de óleo é de 0,306 mol/L na reação com cossolvente e igual a 0,811 mol/L para a reação sem cossolvente.

Tabela 25 - Tabela da concentração dos reagente e produtos da cinética com cossolvente.

Alíquota	**Tempo (min)**	***nbio* (mol)**	***Cóleo* (mol/L)**	***Cm* (mol/L)**	***Cbio* (mol/L)**	***X* (%)**
1	0,5	7,06E-04	1,89E-01	1,48	3,53E-01	38,4
2	1,0	8,18E-04	1,70E-01	1,43	4,09E-01	44,5
3	2,0	1,00E-03	1,39E-01	1,33	5,02E-01	54,6
4	3,0	1,30E-03	8,91E-02	1,18	6,51E-01	70,9
5	4,0	1,30E-03	8,88E-02	1,18	6,52E-01	71,0
6	5,0	1,51E-03	5,53E-02	1,08	7,53E-01	81,9
7	10	1,46E-03	6,32E-02	1,10	7,29E-01	79,4
8	15	1,41E-03	7,05E-02	1,13	7,07E-01	77,0
9	20	1,59E-03	4,05E-02	1,04	7,97E-01	86,8
10	25	1,55E-03	4,84E-02	1,06	7,74E-01	84,2
11	30	1,65E-03	3,19E-02	1,01	8,23E-01	89,6
12	40	1,73E-03	1,85E-02	0,97	8,63E-01	94,0
13	50	1,71E-03	2,09E-02	0,98	8,56E-01	93,2
14	60	1,74E-03	1,66E-02	0,97	8,69E-01	94,6

Fonte: Autor

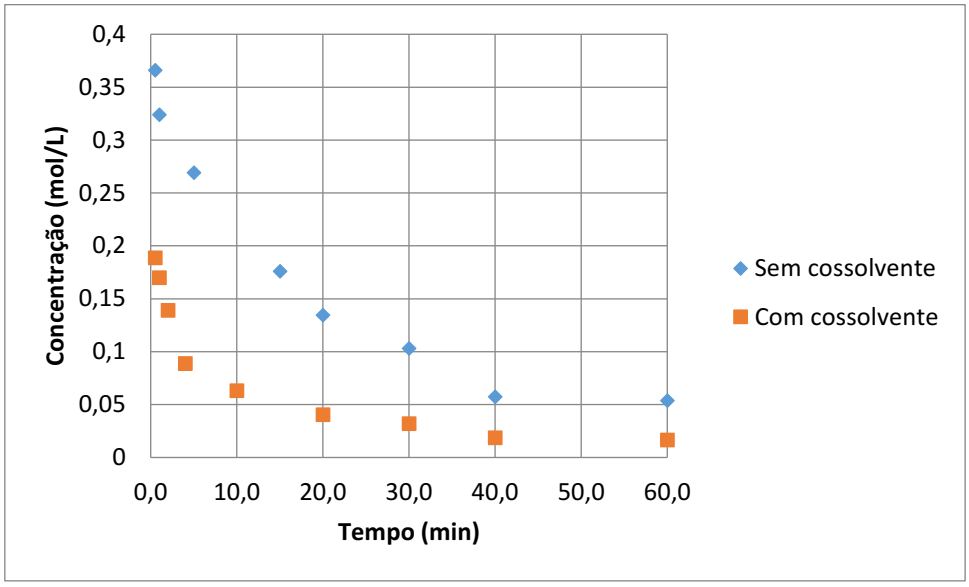
Tabela 26 - Tabela da concentração dos reagente e produtos da cinética sem cossolvente.

Alíquota	Tempo (min)	*nbio* (mol)	*Cóleo* (mol/L)	*Cm* (mol/L)	*Cbio* (mol/L)	*X* (%)
1	0,5	2,67E-03	3,66E-01	3,53	1,34	54,9
2	1,0	2,92E-03	3,24E-01	3,40	1,46	60,1
3	2,0	3,95E-03	1,53E-01	2,89	1,97	81,2
4	3,0	3,47E-03	2,32E-01	3,13	1,74	71,4
5	4,0	3,52E-03	2,25E-01	3,11	1,76	72,3
6	5,0	3,25E-03	2,69E-01	3,24	1,62	66,8
7	10	4,23E-03	1,05E-01	2,75	2,12	87,0
8	15	3,81E-03	1,76E-01	2,96	1,90	78,3
9	20	4,06E-03	1,35E-01	2,84	2,03	83,4
10	25	3,23E-03	2,72E-01	3,25	1,62	66,5
11	30	4,25E-03	1,03E-01	2,74	2,12	87,3
12	40	4,52E-03	5,73E-02	2,60	2,26	92,9
13	50	3,90E-03	1,61E-01	2,92	1,95	80,1
14	60	4,54E-03	5,36E-02	2,59	2,27	93,4

Fonte: Autor

Com os valores apresentados nestas tabelas foram plotados os gráficos da concentração do óleo em função tempo de reação para a reação de transesterificação na presença de cossolvente e também sem cossolvente. Sendo que os pontos que não seguiam a tendência da curva foram removidos. A Figura 15 pode ser observado a variação da concentração do óleo em função do tempo de reação.

Figura 15 - Gráfico da concentração de óleo pelo tempo da reação de transesterificação com e sem cossolvente

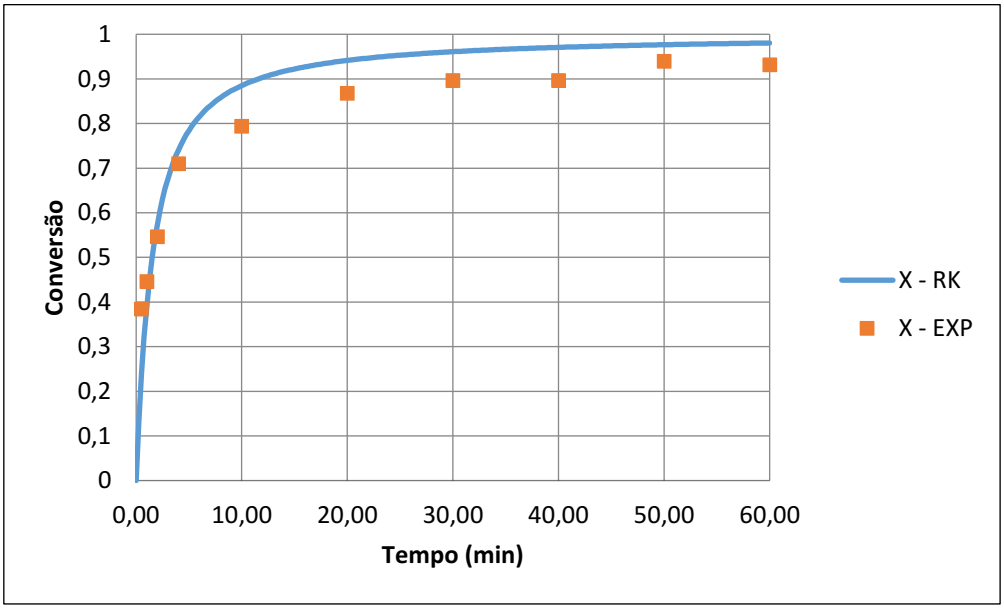


Fonte: Autor

Os parâmetros cinéticos expressos na Equação 54 foram determinados por otimização. Além disso, supôs-se também que as ordens α e β seriam números inteiros, seguindo abordagem semelhante a outros trabalhos encontrados em literatura utilizando a metodologia dos mínimos quadrados descrita no item 4.5 em planilha eletrônica. O que poderia ser realizado com diferentes *softwares*. Ao se fazer isso, chegou-se em valores ótimos de α e β iguais a 2 e 0, respectivamente, tanto para a presença ou não de cossolvente no meio reacional. O fato de a ordem ter sido zero para o álcool pode ser explicada pelo excesso desse reagente no meio reacional. Outra consequência dos valores de α e β é que a reação pode ser bem modelada por uma cinética de pseudo-segunda ordem.

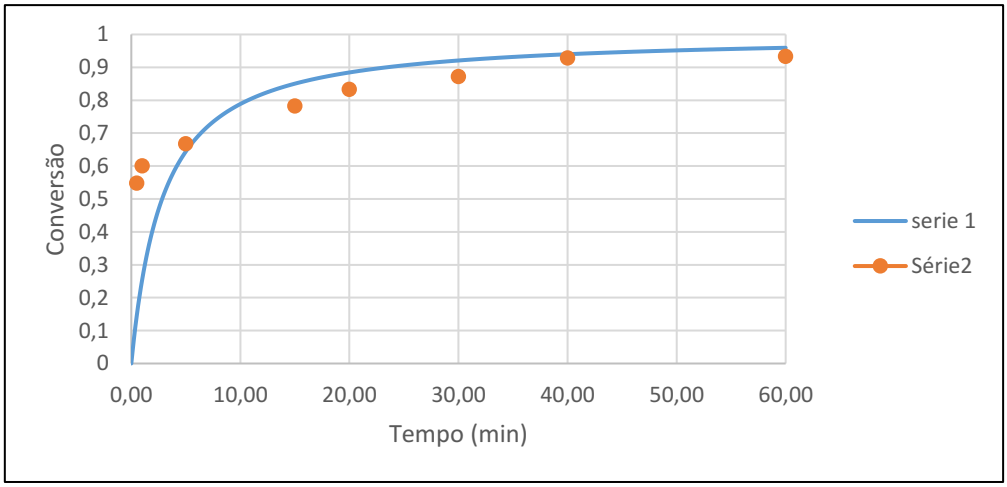
As curvas de conversão prevista pelo modelo cinético são confrontadas com os valores de conversão experimental nas Figuras 16 e 17. Pode-se observar que o ajuste dos dados foi bastante razoável.

Figura 16 - Gráfico do ajuste de Runge-Kutta para a reação de transesterificação com cossolvente para α igual a 2 e β igual a 0.



Fonte: Autor

Figura 17 - Gráfico do ajuste de Runge-Kutta para a reação de transesterificação sem cossolvente para α igual a 2 e β igual a 0.



Fonte: Autor

Como pode ser observado na figura, a série de dados, que representa o método de Runge-Kutta, segue a tendência aproximada dos dados experimentais. Apesar da curva teórica hora estar abaixo da curva teórica e hora acima o erro em ambos os casos foi minimizado pelo método, logo este é o melhor ajuste para as aproximações

utilizadas. Para a reação na presença de cossolvente a somatória dos erros quadráticos foi de 5,39% e na ausência foi de 3,67%. O modelo utilizado é uma aproximação da reação de transesterificação, esta é um tipo de reação muito mais complexa do que a proposta, devido as reações intermediárias que não foram consideradas no modelo proposto. Logo as constantes de reação obtidas são constantes aparentes que representam a reação global de transesterificação.

Para um ajuste mais complexo e melhor dos dados seria necessário a determinação da concentração dos intermediários com o progresso da reação, e assim considerar as reações consecutivas e calcular a constante cinética para cada uma dessas reações.

As constantes cinéticas calculadas pelos métodos acima citados são apresentadas na Tabela 27, sendo que os dados a 10 ºC, 20 ºC e 30 ºC foram retirados da literatura, enquanto que os valores a 50 ºC, com e sem cossolvente, foram levantados nesse trabalho.

Tabela 27 - Tabela das constantes cinética da reação de transesterificação para diferentes temperatura, com e sem solvente.

Temperatura (ºC)	k (L/(mol*min)
10[1]	0,0031
20[1]	0,0060
30[1]	0,0142
50[2]	0,0250
50[2] (com cossolvente)	0,110

Fonte: Autor "Adaptado de:" Stamenkovic et al., 2008 (1) e Autor (2).

Observa-se que há um aumento na constante de velocidade da reação com a temperatura, o que é bastante coerente. Contudo, a questão mais relevante é o uso do cossolvente o aumento que se tem na velocidade de reação é muito significativo, elevando-se mais de quatro vezes. Isso pode ser explicado por eventuais limitações impostas por transporte de massa no início da reação. Ao se usar o cossolvente, tem-se um meio homogêneo e essa restrição de transporte deixa de existir.

Outras vantagens do uso do cossolvente podem ser citadas. Nos experimentos conduzidos em laboratório, percebeu-se que a separação da glicerina foi facilitada e que a saponificação do óleo foi inibida quando se tinha a presença de cossolvente.

5.6 SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

O processo completo de produção de biodiesel com cossolvente associado a tecnologia de extração com duas fases é obtido aos juntar-se as etapas desenvolvidas separadamente e descritas nos itens 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9. O diagrama que representa este processo é mostrado na figura do Apêndice E.

A Tabela 28 apresenta a concentração dos TG e dos AGL consideradas na alimentação da corrente OLEO e AGL. As letras L, M, P, S, O, Li, correspondem respectivamente aos ácidos graxos láurico, mirístico, palmítico, oleico, linoleico, e linolênico. A união de três letras corresponde o triglicerídeos que é composto de três moléculas de uma mesmo ácido graxo, por exemplo, OOO corresponde a trioleína. Já a sigla A-X corresponde ao AGL de um ácido graxo, por exemplo o A-O corresponde ao ácido oleico.

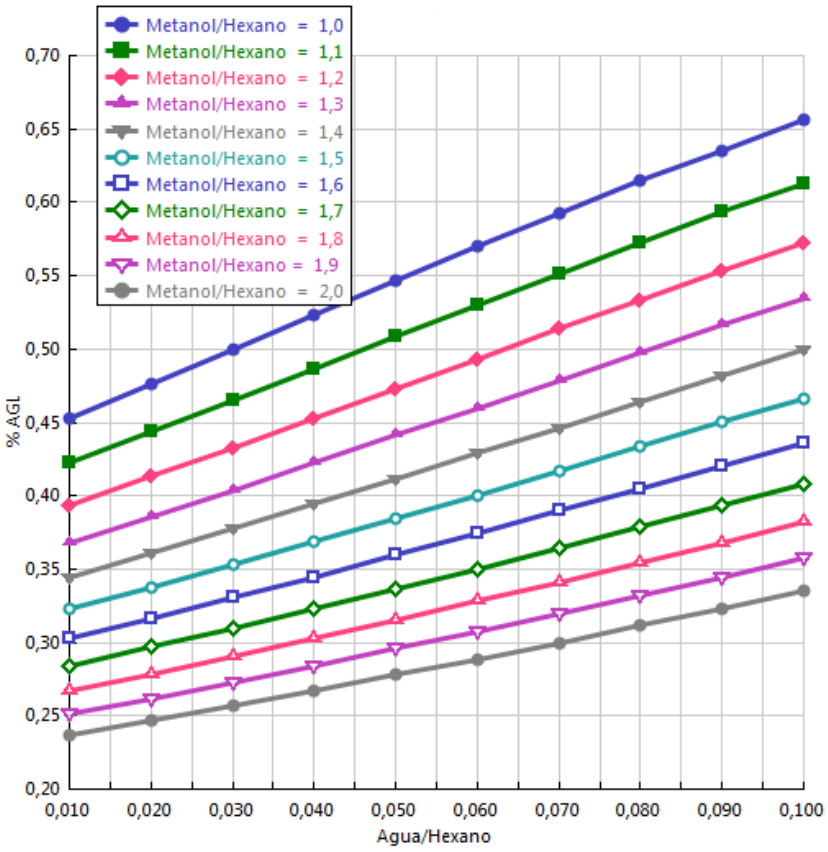
Tabela 28 - Tabela da concentração dos TG e AGL.

TG	AGL	Concentração Mássica
OOO	A-O	0,259
MMM	A-M	0,1066
PPP	A-P	0,0007
SSS	A-S	0,0407
LILILI	A-LI	0,557

Fonte: Autor

Na Figura 18 é apresentado o gráfico que indica a quantidade de AGL no óleo que sai do separador de fases com a quantidade de metanol e água que é alimentada. Observando essa figura definiu-se que a alimentação de metanol será de 1,8 kg de metanol por kg de hexano e a alimentação de água será 0,04 kg de água por kg de hexano. Este valor foi considerado para que ao se fechar o reciclo a concentração de AGL continue menor que 0,5% em relação ao óleo.

Figura 18 - Gráfico da concentração de AGL no óleo após a remoção com metanol.



Fonte: Autor

Na Tabela 29 constam os valores das vazões (kg/h) de metanol, hexano e água repostas no SEP-1 estimadas pelo *software*.

Tabela 29 - Alimentação de solvente para a remoção dos AGL.

Componente	Vazão (kg/h)
Metanol	47,00
Hexano	0,75
Água	0,00

Fonte: Autor

A presença de uma concentração maior de água na alimentação do bloco SEP-1 reduziu a separação dos AGL, porém a concentração de AGL obtida na corrente HEXANO foi de 0,39%, desconsiderando os solventes presentes. Que ainda é aceitável

para a realização da transesterificação básica sem necessidade de compensação de catalisador.

Esse valor obtido mostra que a utilização de metanol como segundo solvente durante a extração da semente é um método que pode ser utilizado com sucesso para reduzir as impurezas presentes na semente. E também mostra que é possível reduzir as impurezas de um óleo bruto que tenha sido extraído com hexano através de uma extração líquido-líquido.

A temperatura estipulada para o FLASH-1 foi de 36,6 ºC, determinada a que houvesse 1,490 kg de hexano na corrente OLEO-REF por kg de óleo na alimentação, quantidade mais que suficiente para a formação de uma fase durante a reação de transesterificação.

O FLASH-2 responsável pelo reciclo de metanol conseguiu recuperar mais de 99% do metanol alimentado. O consumo de energia nesta etapa foi de 7,48 kJ/h de óleo alimentado. Já do trocador de calor TRO-1, responsável pelo resfriamento é necessário retirar 7,83 GJ/h para resfriar a corrente de entrada até 35 ºC. Estas quantidades elevadas são devido tanto a quantidade de metanol que é destinado a estas operações unitárias, mas também devido ao alto calor de vaporização do metanol.

Foi calculado com sucesso as quantidades de metanol e NaOH necessários para alimentar no reator, a Tabela 30 apresenta os valores obtidos. O comprimento do reator foi definido em 100 metros, com as características apresentadas na Tabela 31. Na figura 19 e apresentado a conversão da reação ao longo do comprimento da reação.

Tabela 30 - Alimentação de reagente e catalisador no reator.

Componente	Vazão (kg/h)
Metanol	111,9
NaOH	7,34

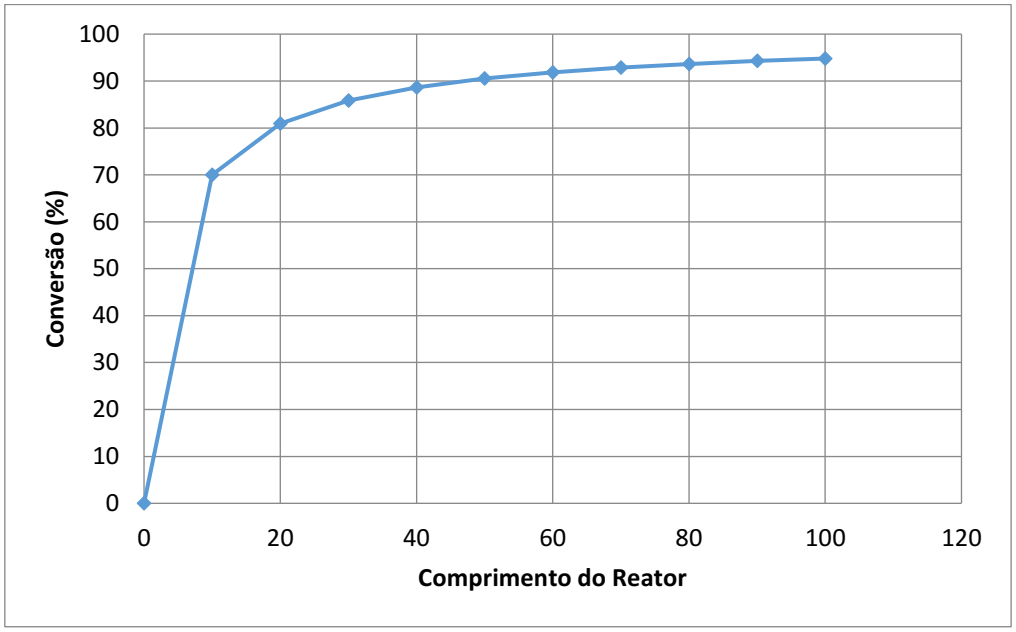
Fonte: Autor

Tabela 31 - Perfil do reator de transesterificação.

Comprimento (m)	Pressão (bar)	Temperatura (oC)	Energia (GJ/h)	Tempo de residência (h)
0	2	50	0	0
10	2	50	0,013	0,055
20	2	50	0,014	0,108
30	2	50	0,015	0,161
40	2	50	0,015	0,213
50	2	50	0,015	0,266
60	2	50	0,015	0,318
70	2	50	0,015	0,370
80	2	50	0,015	0,422
90	2	50	0,015	0,475
100	2	50	0,015	0,527

Fonte: Autor

Figura 19 - Conversão da reação pelo comprimento do reator.



Fonte: Autor

Como pode ser observado na Figura 19, a reação de tranesterificação apresenta uma alta conversão no início da reação o que corrobora a afirmação de que um reator tubular seria o mais indicado no caso desta reação. No final do reator o aumento da

conversão é praticamente desprezível, além disso a conversão da reação já alcançou 94,5%. Por esse motivo considerou o comprimento do reator igual a 100 metros.

Foi calculado o número de Reynolds de aproximadamente 18.000, sendo assim o escoamento ocorre em regime turbulento pelo reator. Uma das dificuldades em se utilizar um reator tubular durante a reação de transesterificação é a viscosidade do óleo que apeasr da mistura com o metanol não é tão reduzida. Com a adição do cossolvente a viscosidade é consideravelmente reduzida, aumentando-se assim o numero de Reynolds o que garante a mistura no comprimento do reator.

Na etapa de lavagem do biodiesel, estipulou-se que são necessários 22,4 kg/h de água para remover o NaOH e desta forma a composição do biodiesel atende a especificação da ANP. No FLASH-3 a temperatura de operação é de 124,5 ºC, para que a concentração de hexano no biodiesel fosse de 4%. No extrator (EXTRAT) são necessários 47,4 kg/h de vapor para reduzir a concentração de hexano para 1 ppm e a temperatura em todos os estágios não superou 130 ºC.

Na tabela 32 são compiladas as quantidades de energia utilizada para aquecimento nas operações por kg de óleo alimentado. Na tabela 33 são indicadas as quantidades de calor retirada para resfriamento nas operações por kg de óleo alimentado. Já a tabela 34 representa o perfil de temperatura da COL-1 e a tabela 35 o perfil da COL-2.

Tabela 32 - Calor fornecido no aquecimento.

Operação Unitária	Energia (kJ/kg)
FLASH-1	0,372
FLASH-2	7,448
TRO-2	0,076
TRO-3	0,009
REATOR	0,079
FLASH-3	0,986
COL-1	0,170
COL-2	0,130
Total	9,27

Fonte: Autor

Tabela 33 - Calor removido no resfriamento.

Operação Unitária	Energia (kJ/kg)
TRO-4	-0,098
TRO-8	-0,929
TRO-1	-7,827
TRO-5	-0,195
COL-1	-0,129
TRO-7	-0,038
COL-2	-0,099
Total	-9,315

Fonte: Autor

Tabela 34 - Perfil de temperatura da COL-1.

Estágio	Temperatura (ºC)
1	45,05
2	49,25
3	56,19
4	60,35
5	178,40

Fonte: Autor

Tabela 35 - Perfil de temperatura da COL-2.

Estágio	Temperatura (ºC)
1	75,52
2	80,54
3	81,80
4	82,08
5	144,96

Fonte: Autor

Após todas as separações foi produzido 0,941 kg de biodiesel por kg de óleo, o que apresenta 98,7% de concentração de ésteres metílicos, 1 ppm de hexano e 0,3 ppm de soda e isento de glicerol livre. Sendo assim pode se considerado que atende as especificações da ANP que indica que esses valores devem ser de 96,5%, 1 ppm, 0,5

ppm e 200 ppm respectivamente. Este valor de produção equivale a uma conversão global do processo de 94,1% do óleo que é alimentado no processo. O restante acaba sofrendo saponificação durante a transesterificação devido ao uso de hidróxido de sódio, e é removido durante a etapa de lavagem.

A recuperação de metanol pela COL-1 foi eficaz, conseguindo recuperar mais de 95% do metanol que foi alimentado sem superar 250 ºC no fundo, temperatura que degrada o glicerol. A vazão total de solução de ácido fosfórico necessária foi de 23,6 kg/h e a vazão específica obtida de glicerol com concentração 99% foi de 0,0985 kg por kg de óleo.

Todos os cálculos e estimativas das correntes envolvidas no processo são apresentadas no apêndice F. Vale a pena ressaltar que o processo desenvolvido neste projeto é uma das possíveis rotas para a produção de biodiesel com cossolvente, onde ainda se faz necessário uma otimização e comparação com outros tipos de processo para verificar as vantagens e desvantagens entre eles.

6 CONCLUSÃO

Neste projeto foi proposto desenvolver o modelo de um processo de produção de biodiesel associado a tecnologia de extração com solvente em duas fases utilizando o *software Aspen Plus®*. Como matérias-primas utilizou-se semente de soja, metanol e NaOH como catalisador e hexano.

Com o desenvolvimento experimental realizado observou-se que é possível a redução dos AGL presente no óleo bruto após a extração da semente com uma solução contendo hexano, metanol e água. Pode-se observar também que a remoção é influenciada pela quantidade de metanol e água presentes.

A partir os dados experimentais obtidos da reação de transesterificação em batelada definiu-se que a concentração mássica de 0,75% de catalisador em relação ao óleo é a melhor a ser utilizada, devido a menor formação de sabão. A constante cinética para a reação de transesterificação a 50 ºC com a presença de cossolvente é na ordem 0,11 L/mol·s e de 0,025 L/mol·s sem o cossolvente. O aumento da costante cinética na presença do cossolvente mostra que a limitação da transferência de massa no início da reação foi superada, isto devido a formação de uma única fase devido a presença do hexano.

Foram selecionados dois modelos termodinâmicos para representar diferentes etapas do processo. Na etapa de separação dos AGL foi selecionado o modelo UNIFAC, já que este se mostrou o melhor modelo preditivo para esta etapa. Já para o restante do processo o modelo escolhido foi o UNIF-DMD, pois este se mostrou mais coerente para o equilíbrio entre o óleo e o biodiesel com o metanol e o hexano.

Para o processamento de 1.000 kg/h de óleo foram necessários repor 0,047 kg de metanol por kg de óleo e 0,00075 kg de hexano por kg de óleo na separação dos AGL. Com a separação foi possível reduzir a concentração dos AGL presentes no óleo de 0,93% para 0,39%.

Para a reação de transesterificação foram necessários alimentar 0,1119 kg de metanol por kg de óleo e 0,00734 kg de NaOH por kg de óleo alimentado no processo. Com um reator de 100 metros de comprimento e tendo um tempo de residência de 0,53 horas foi possível alcançar uma conversão de aproximadamente 94,5%.

Foram necessários 0,0236 kg de solução de ácido fosfórico por kg de óleo alimentado no processo, para neutralizar o catalisador presente no glicerol. Com o

refino deste foi possível obter 0,0985 kg de glicerol por kg de óleo alimentado no processo com pureza de 99%.

Durante a purificação do biodiesel foram necessários 0,0224 kg de água por kg de óleo alimentado ao processo para remover o catalisador abaixo do estipulado pela ANP, foram necessários também 0,0474 kg de vapor por kg de óleo alimentado no processo para remover o hexano residual da corrente de biodiesel. Com a purificação foi possível obter 0,941 kg de biodiesel por kg de óleo alimentado no processo, que se encontra dentro das especificações da ANP.

Para o processo foram necessários 9,27 kJ de aquecimento por kg de óleo alimentado no processo e resfriamento de 9,315 kJ por kg de óleo alimentado no processo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se o estudo de diferentes processos de separação. A otimização destes processos desenvolvidos. E além disto o calculo dos custo de processo para avaliar a viabilidade econôica dos processos desenvolvidos.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Resolução número 45, de 25 de outubro de 2014. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 ago. 2014.

BRASIL. EPE - Empresa de Pesquisa Energética**, Balanço Energético Nacional 2015:** Ano base 2014: Relatório Síntese. Rio de Janeiro: EPE, 2015.

AOCS. **Official methods recommended practices of the American oil chemist's society:** method ca 5a-40: free fatty acids, 5 ed. Illinois: American Oil Chemists' Society, 1998a.

_____. **Official methods recommended practices of the American oil chemist's society:** method ca 3b-76: free fatty acids, 5 ed. Illinois: American Oil Chemists' Society, 1998b.

BHOSLE, B.M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils—a review. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n.4, p. 481 – 494, Aug. 2005. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877404004248>. Acesso em: 06 nov. 2016.

DIOSADY, L.L.; RUBIN, L.J.; TAR, C.G. **Extraction of particulate materials**. US Patent, 4859371, 1989.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-Contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086-1099, 1975. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/132259072/Group-Contribution-Estimation-of-Activity-Coefficient-in-Non-Ideal-Mixs>. Acesso em: 06 nov. 2016.

ENCIMAR, J.M.; PARDAL, A.; SÁNCHEZ, N. An improvement to the transesterification process by the use of co-solvents to produce biodiesel. **Fuel**, Spain, n. 166, p. 51-58, 2016. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115011242>. Acesso em: 06 nov. 2016.

GERPEN, J.V.; KNOTHE, G. (Org.) Basics of the Transesterification Reaction. In: KNOTHE , G. **The biodiesel handbook**. Urbana, Illinois: AOSC, 2005. p. 34-49.

HASS, M.J.; FOGLIA, T.A.(Org) Alternative Feedstock and Technologies for Biodiesel Production. In: KNOTHE, G. **The biodiesel handbook**. Urbana, Illinois: AOSC, 2005. p. 50-69.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate Change 2014:** Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]: IPCC, Geneva, Switzerland, 151 p., 2014.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Saskatoon, n. 31, p. 446-471, 2014. Disponível em:

< http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113007508>. Acesso em: 06 nov. 2016.

KNOTHE, G. (Org) The History of Vegetable Oil-Based Diesel Fuels. In:_____. **The biodiesel handbook**. United States of America: AOSC, 2005. p. 12-24.

MAIA, A.C.S.; et al. Estudo do impacto da adição do biodiesel de mamona ao óleo diesel mineral sobre a propriedade viscosidade cinemática. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA II; 2006 , Pedrnambuco. **Anais**...Pernambuco: Universidade Federal de Pernambuco, 2006.

MBA, O. I.; DUMONT, M.; NGADI, M. Palm oil: processing, characterization and utilization in the food industry: a review. **Food Bioscience**, Quebec, n. 10, p. 26-41, 2015. Disponível em: < www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212429215000 05X>. Acesso em: 06 nov. 2016.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 10, p. 248-268, 2006. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403 2104001236>. Acesso em: 06 nov. 2016.

NITSKE, W.R.; WILSON, C.M. **Rudolf Diesel, pioneer of the age of power**. Norman, Oklahoma: University of Oklahoma, 1965.

QIAN, J.; SHI, H.; YUN, Z. Preparation of biodiesel from Jatropha curcas L. oil produced by two-phase solvent extraction. **Bioresource Technology**, Nanjing, n. 101, p. 7025-7031, 2010. Disponível em: < www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0960852410006814>. Acesso em: 06 nov. 2016.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. de. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.** 3rd ed. New Jersey: Prendice Hall PTR, 1999.

RATHORE, V.; et al. Jatropha and Karanja oil derived DMC–biodiesel synthesis: A kinetics study. **Fuel**, Greater Noida, n. 140, p. 597-608, 2015. Disponível em: < www. sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410006814>. Acesso em: 06 nov. 2016.

RUBIN, L.J.; DIOSADY, L.L.; PHILLIPS, C.R.. **Solvent extraction of oil bearing seeds**. US Patent, 4460504, 1984.

SCHWAB, A.W.; BAGBY, M.O.; FREEDMAN, B. Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils. **Fuel**, USA, n. 66, p. 1372–1378, 1987. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016236187901840>. Aceso em: 06 nov. 2016.

SHI, H.; Bao Z. Direct preparation of biodiesel from rapeseed oil leached by two-phase solvent extraction. **Bioresource Technology**, Nanjing, n. 99, p. 9025-9028, 2008. Disponível em: <fulltext.study/preview/pdf/684819.pdf>. Acesso em: 06 nov. 2016.

SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 1. ed. Porto Alegre: UFRGS; Florianópolis: UFSC, 1999.

STAMENKOVIĆ, O.S. et al. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. **Bioresource Technology**, Leskovac, n. 99, p. 1131–1140, 2008. Disponível em: < www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240700199X>. Acesso em: 06 nov. 2016.

THOMAS, A. (Org.). Fats and Fatty Oils. In: ULLMANN, F. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.** 7. ed. Weinheim: Vch, 2011, v.14.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource technology**, Madrid, n. 92, p. 297-305, 2004. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240300230X>. Acesso em: 06 nov. 2016.

ANEXO A - Especificações da ANP para o biodiesel

Tabela 36 - Especificação o biodiesel.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20ºC	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação total	mg/kg	24	15995	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	ºC	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas sulfatadas, máx.	**% massa**	**0,020**	**6294**	**874**	**EN ISO 3987**
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 EN 16294
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 ºC, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano	-	-	-	613	EN ISO 5165

				6890	
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 15908	6584	N 14105
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx.	**% massa**	**0,20**	**15342 15344 15908**	**6584**	**EN 14105**
Metanol e/ou etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Estabilidade à oxidação a 110 ºC, mín.	H	6	-	-	EN 14112 EN 15751

Fonte: Adaptado de BRASIL, 2014.

APÊNDICE A - Cromatogramas e dados da transesterificação do óleo de soja

Figura 20 - Cromatograma da solução de padrão

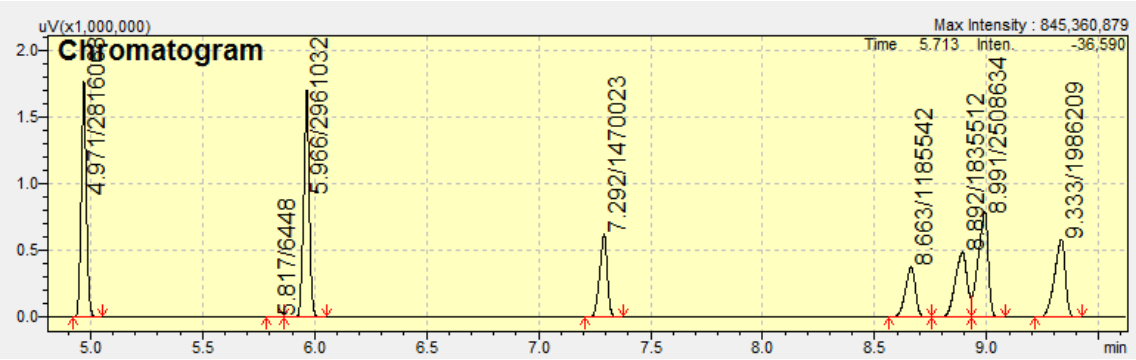


Figura 21 - Cromatograma da amostra 1

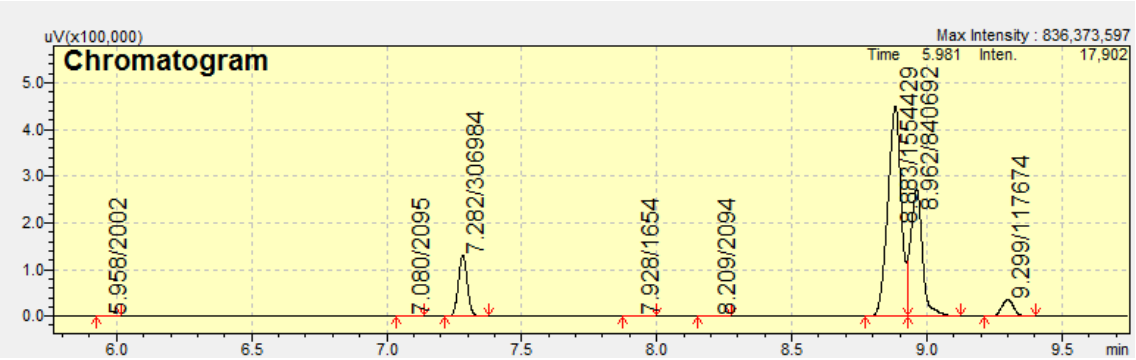


Figura 22 – Cromatograma da amostra 2

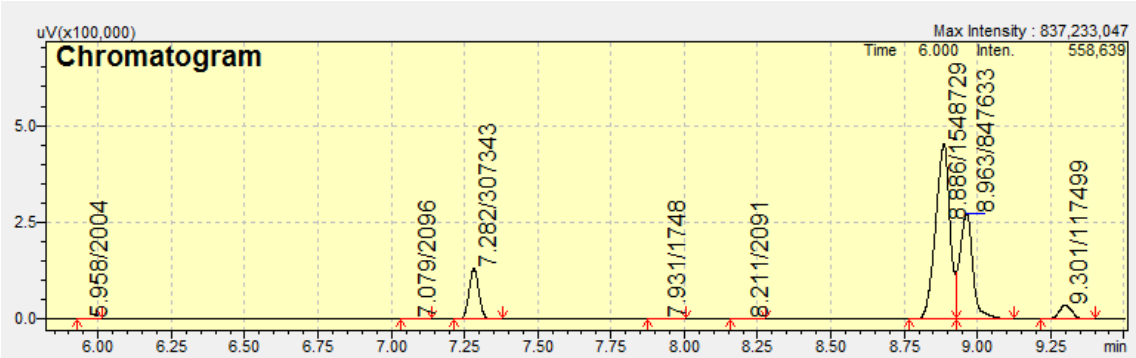


Figura 23 – Cromatograma da amostra 3

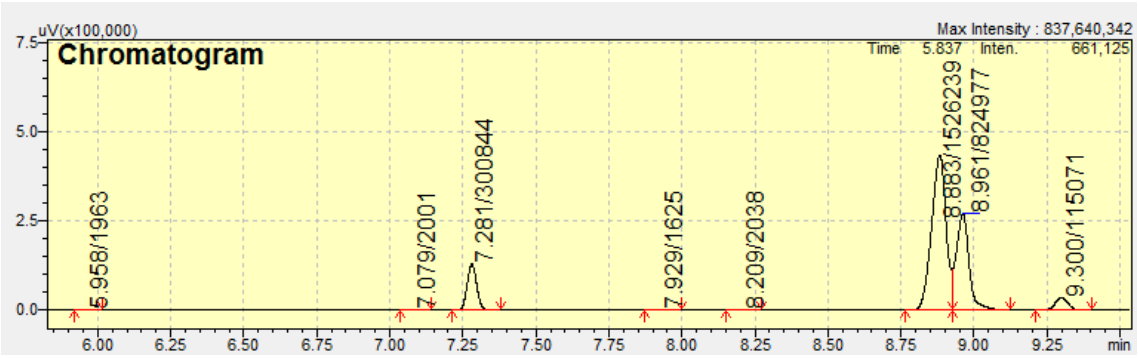


Figura 24 – Cromatograma da amostra 4

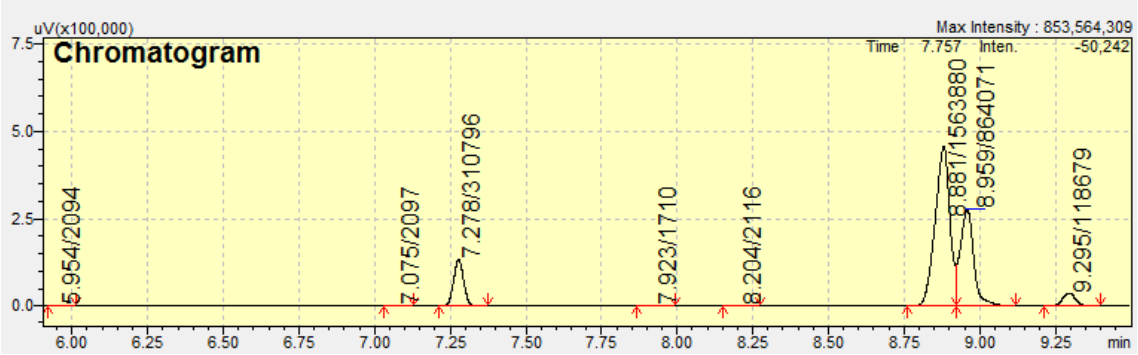


Tabela 37 - Dados da amostra 1

	Tempo de retenção (min)	Ap,i	Comprimento do pico
Laurato	4,979	0	0
Miristato	5,974	2.061,8	1.180,8
Palmitato	7,316	307.058,3	130.544,4
Linolenato	8,708	0	0
Linoleato	8,931	1.555.113,0	448.702,7
Oleato	9,023	843.694,2	272.896,4
Estearato	9,358	117.711,8	36.893,6
Va (mL)	7,35	ma (mg)	14,7

Tabela 38 – Dados da amostra 2

	Tempo de retenção (min)	Ap,i	Comprimento do pico
Laurato	4,979	0	0
Miristato	5,974	2.034,9	1.177,8
Palmitato	7,316	307.473,5	130.723,7
Linolenato	8,708	0	0
Linoleato	8,931	1.549.381,0	449.865,0
Oleato	9,023	850.789,3	272.569,8
Estearato	9,358	117.631,9	36.957,0
Va (mL)	6,30	ma (mg)	12,6

Tabela 39 – Dados da amostra 3

	Tempo de retenção (min)	Ap,i	Comprimento do pico
Laurato	4,979	0	0
Miristato	5,974	1.963,4	1.145,1
Palmitato	7,316	300.843,7	128.606,9
Linolenato	8,708	0	0
Linoleato	8,931	1.526.239,0	435.094,5
Oleato	9,023	824.976,9	270.566,0
Estearato	9,358	115.071,0	36.627,2
Va (mL)	8,45	ma (mg)	16,9

Tabela 40 – Dados da amostra 4

	Tempo de retenção (min)	Ap,i	Comprimento do pico
Laurato	4,979	0	0
Miristato	5,974	2.107,0	1.236,3
Palmitato	7,316	310.854,3	139.884,2
Linolenato	8,708	0	0
Linoleato	8,931	1.564.607,0	465.059,2
Oleato	9,023	867.189,9	279.479,4
Estearato	9,358	118.679,1	37.805,5
Va (mL)	23,6	ma (mg)	11,8

APÊNDICE B – Exemplificação dos cálculos de conversão com os dados do CG

Utilizando como base os dados da tabela, 5, 12 e B.1, calcula-se a massa do composto metil oleato na amostra injetada pela equação b.1:

$$m_{a,O} = A_{rel} * \left(\frac{m_{p,O}}{V_p}\right) * V_a = \left(\frac{843.694,2}{2.508.633,7}\right) * \left(\frac{15,7}{9,25}\right) * 7,35 = 4,20 \text{ mg} \qquad (b.1)$$

Pela equação b.1 e dividindo-a pela massa total da amostra (m_a), resultando na equação b.2, calcula-se a porcentagem do metil oleato na amostra.

$$\%_{a,i} = A_{rel} * \left(\frac{m_{p,i}}{V_p}\right) * \left(\frac{V_a}{m_a}\right) = \frac{4,20}{14,7} = 0,285 \qquad (b.2)$$

Analogamente, realiza-se o mesmo cálculo para todos os ésteres. E a somatória de cada porcentagem, dá a porcentagem total de ésteres na amostra.

Calcula-se, através da equação b.3 o número de mols de biodiesel produzido.

$$n_{bio} = \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\%_{a,i} * m}{M_i}\right) = \left(\frac{\%_{a,M} * m}{M_M} + \frac{\%_{a,P} * m}{M_P} + \frac{\%_{a,Li} * m}{M_{LI}} + \frac{\%_{a,O} * m}{M_O} + \frac{\%_{a,S} * m}{M_S}\right)$$
$$= 0,257 \text{ mol} \qquad (b.3)$$

E pela equação b.4 calcula-se a conversão do ensaio 1:

$$X = \frac{n_{bio}}{3 * \left(\frac{m_o}{\overline{M}_{óleo}}\right)} = \frac{0,257}{3 * \left(\frac{100}{882,57}\right)} = 0,757 \qquad (b.4)$$

APÊNDICE C – Cromatogramas e dados da cinética da transesterificação com solvente

Figura 25 - Cromatograma da alíquota de 0,5 minutos.

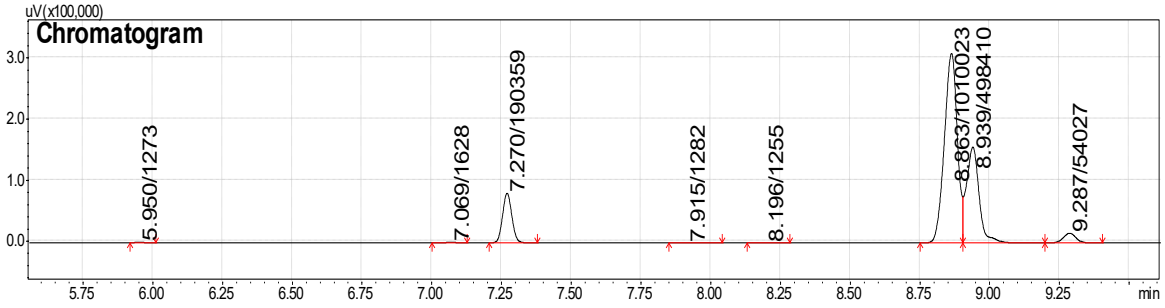


Figura 26 - Cromatograma da alíquota de 1 minutos.

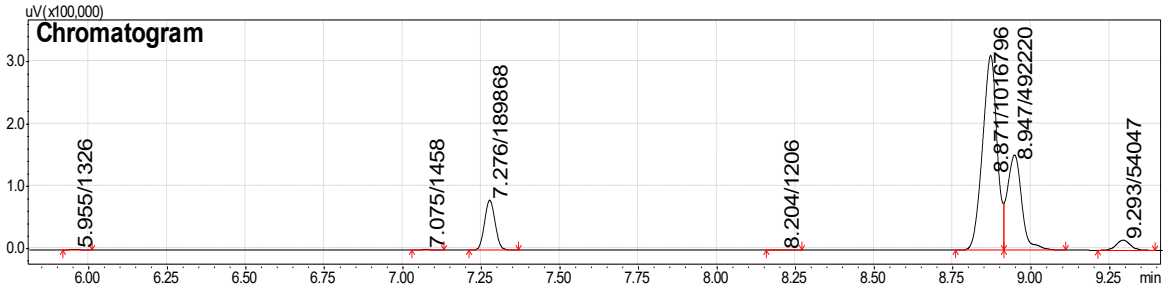


Figura 27 - Cromatograma da alíquota de 2 minutos.

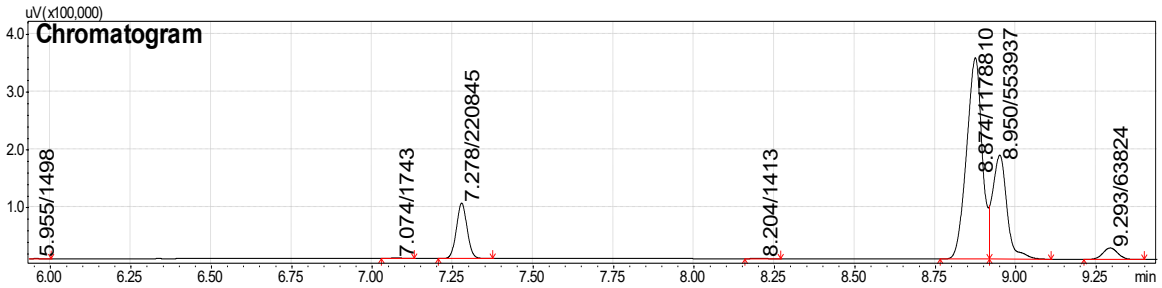


Figura 28 - Cromatograma da alíquota de 3 minutos.

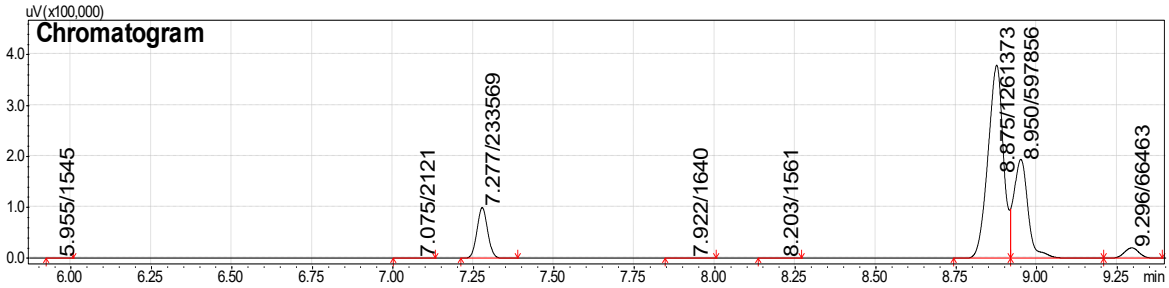


Figura 29 - Cromatograma da alíquota de 4 minutos.

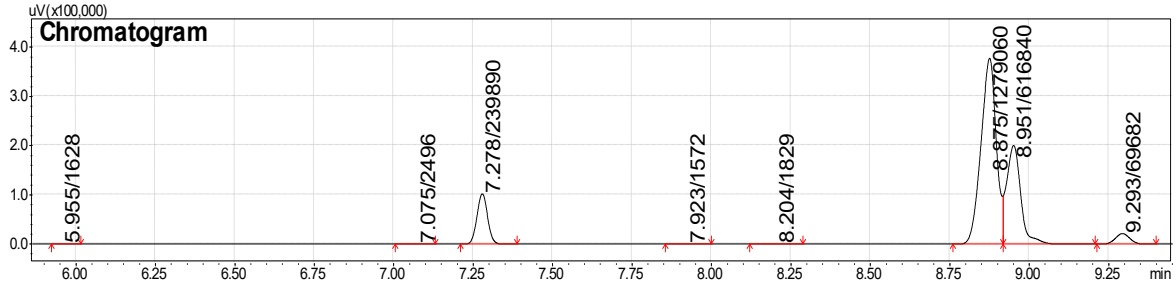


Figura 30 - Cromatograma da alíquota de 5 minutos.

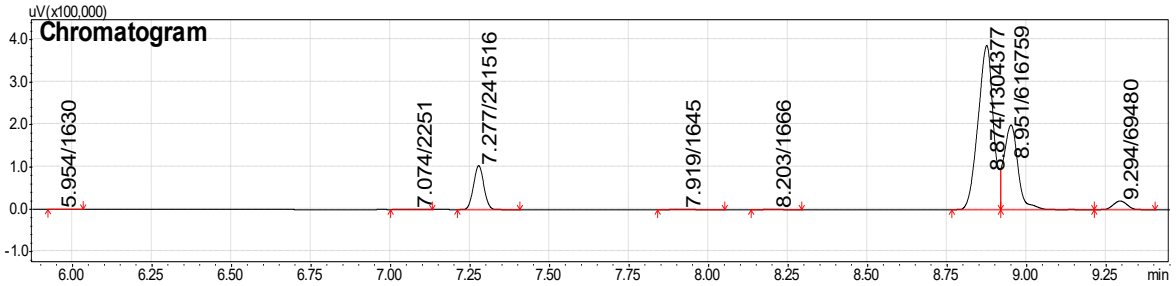


Figura 31 - Cromatograma da alíquota de 10 minutos.

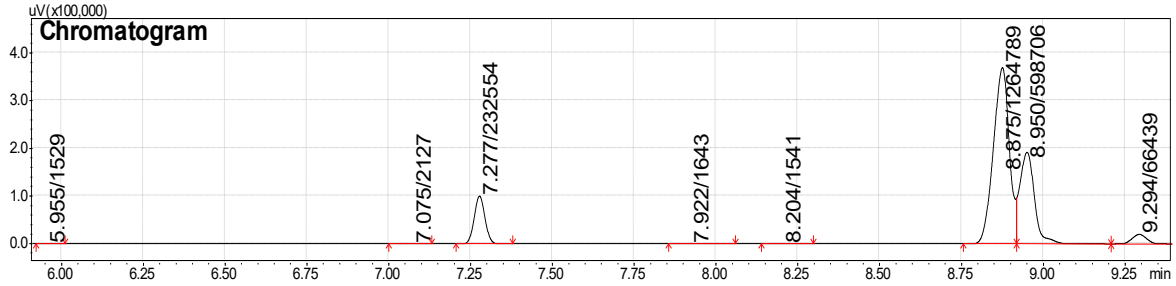


Figura 32 - Cromatograma da alíquota de 15 minutos.

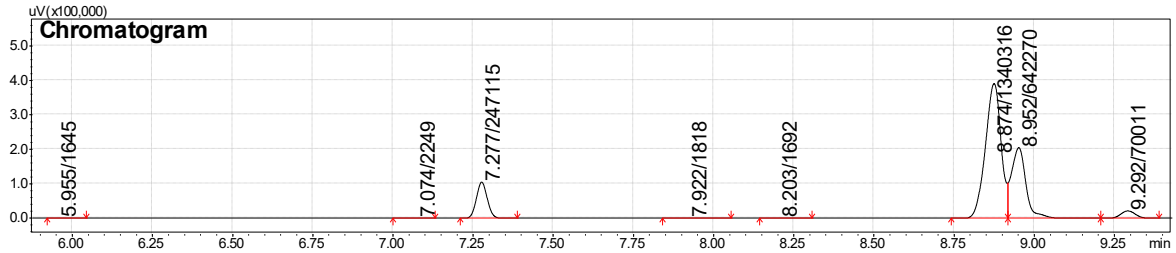


Figura 33 - Cromatograma da alíquota de 20 minutos.

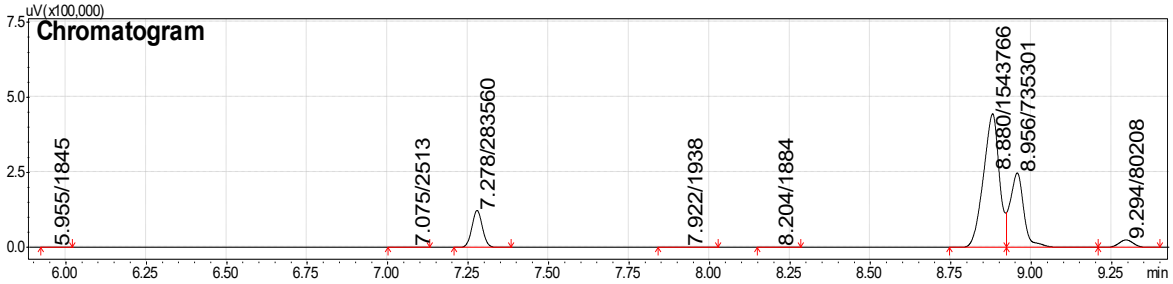


Figura 34 - Cromatograma da alíquota de 25 minutos.

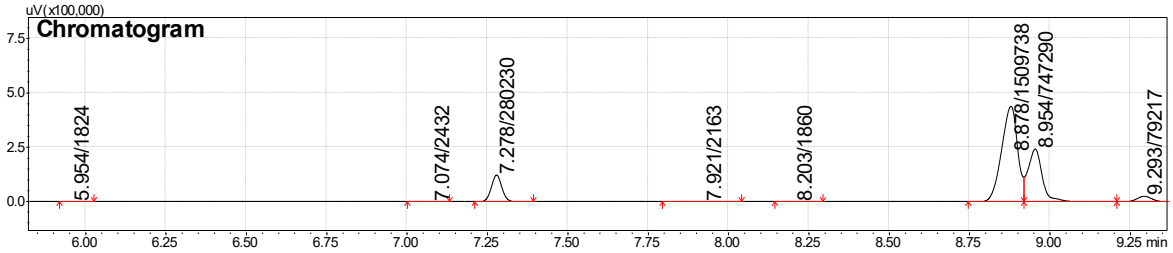


Figura 35 - Cromatograma da alíquota de 30 minutos.

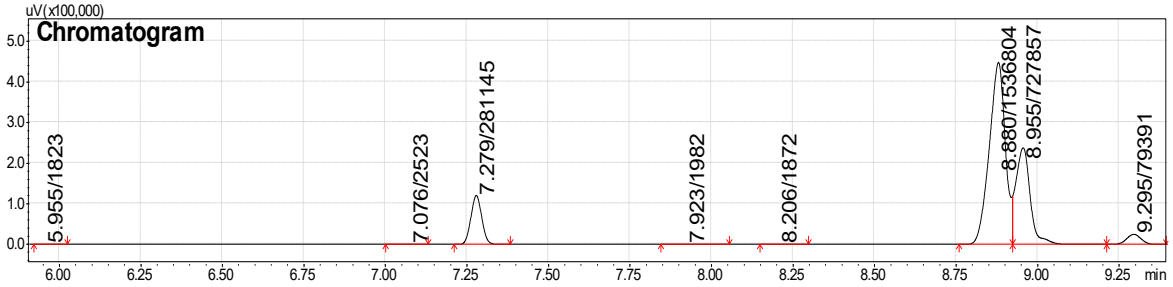


Figura 36 - Cromatograma da alíquota de 40 minutos.

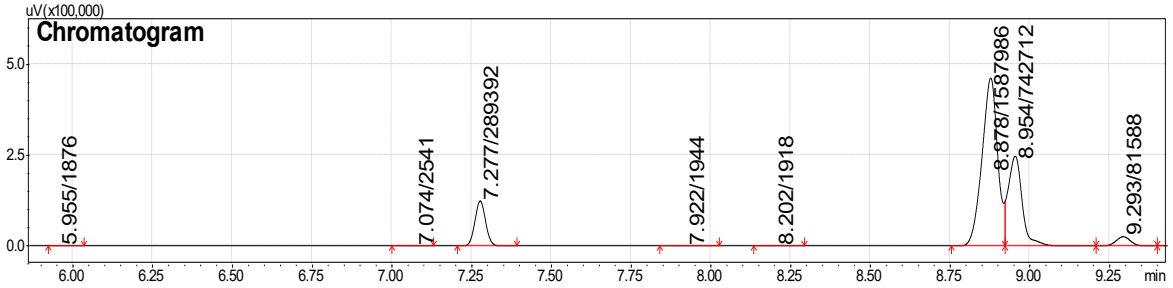


Figura 37 - Cromatograma da alíquota de 50 minutos.

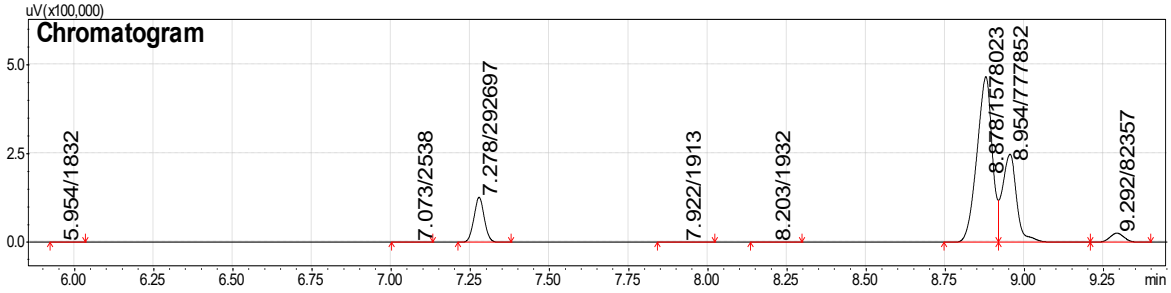


Figura 38 - Cromatograma da alíquota de 60 minutos.

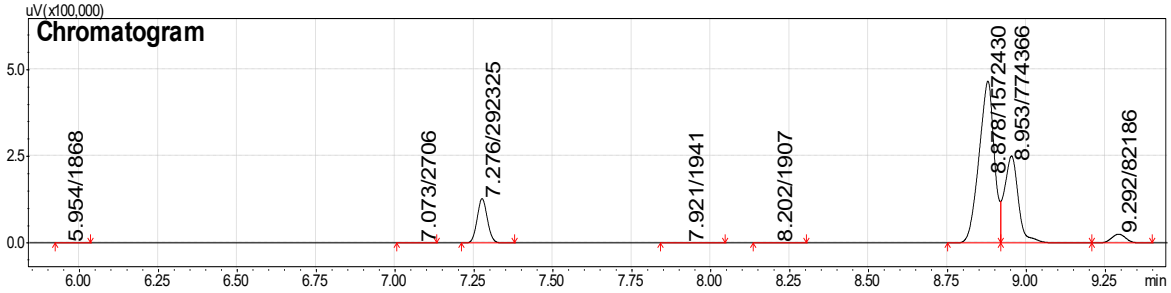


Tabela 41 - Dados da alíquota de 0,5 minutos.

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.273,2
Palmitato	7,316	190.359,2
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.010.023,0
Oleato	9,023	498.410,0
Estearato	9,358	54.027,1

Tabela 42 - Dados da alíquota de 1 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.326,0
Palmitato	7,316	189.867,9
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.016.796,0
Oleato	9,023	492.220,5
Estearato	9,358	54047,1

Tabela 43 - Dados da alíquota de 2 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1498,5
Palmitato	7,316	220.845,2
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.178.810,2
Oleato	9,023	553.937,5
Estearato	9,358	63.823,6

Tabela 44 - Dados da alíquota de 3 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.544,9
Palmitato	7,316	233.527,1
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.261.033,6
Oleato	9,023	596.303,0
Estearato	9,358	66.388,5

Tabela 45 - Dados da alíquota de 4 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.619,0
Palmitato	7,316	239.686,2
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.278.734,0
Oleato	9,023	615.146,6
Estearato	9,358	69.585,4

Tabela 46 - Dados da alíquota de 5 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.604,1
Palmitato	7,316	241.477,6
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.304.110,6
Oleato	9,023	615.322,7
Estearato	9,358	69.382,5

Tabela 47 - Dados da alíquota de 10 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.528,8
Palmitato	7,316	232.548,8
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.264.483,8
Oleato	9,023	597.205,9
Estearato	9,358	66.369,8

Tabela 48 - Dados da alíquota de 15 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.603,8
Palmitato	7,316	247.117,3
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.339.915,3
Oleato	9,023	640.625,0
Estearato	9,358	69.899,2

Tabela 49 - Dados da alíquota de 20 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.831,0
Palmitato	7,316	283.542,7
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.543.366,3
Oleato	9,023	733.505,9
Estearato	9,358	80.208,0

Tabela 50 - Dados da alíquota de 25 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.802,5
Palmitato	7,316	280.205,7
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.509.340,9
Oleato	9,023	745.470,5
Estearato	9,358	79.138,2

Tabela 51 - Dados da alíquota de 30 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.798,3
Palmitato	7,316	281.046,6
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.536.450,2
Oleato	9,023	726.128,2
Estearato	9,358	79.378,3

Tabela 52 - Dados da alíquota de 40 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.849,9
Palmitato	7,316	289.381,4
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.587.609,1
Oleato	9,023	740.953,8
Estearato	9,358	81.486,9

Tabela 53 - Dados da alíquota de 50 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.812,7
Palmitato	7,316	292.693,0
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.577.602,5
Oleato	9,023	775.934,6
Estearato	9,358	82.296,8

Tabela 54 - Dados da alíquota de 60 minutos

	Tempo de retenção (min)	**Ap,i**
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.838,7
Palmitato	7,316	292.210,3
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.572.042,8
Oleato	9,023	772.489,4
Estearato	9,358	82.180,7

APÊNDICE D – Cromatogramas e dados da cinética da transesterificação sem solvente

Figura 39 - Cromatograma da alíquota de 0,5 minutos.

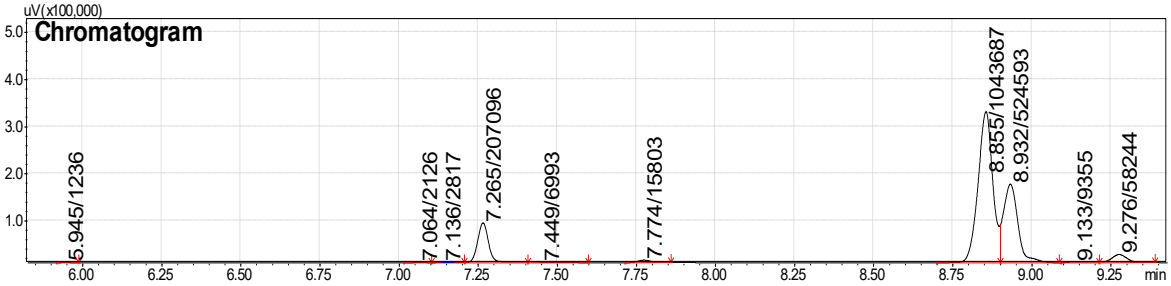


Figura 40 - Cromatograma da alíquota de 1 minutos.

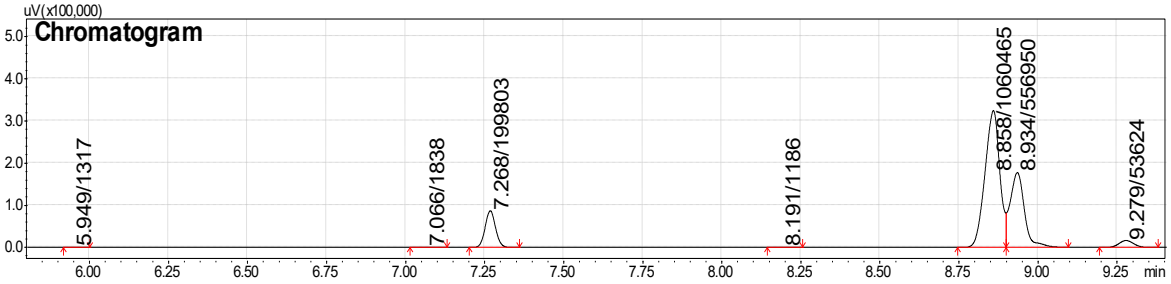


Figura 41 - Cromatograma da alíquota de 2 minutos.

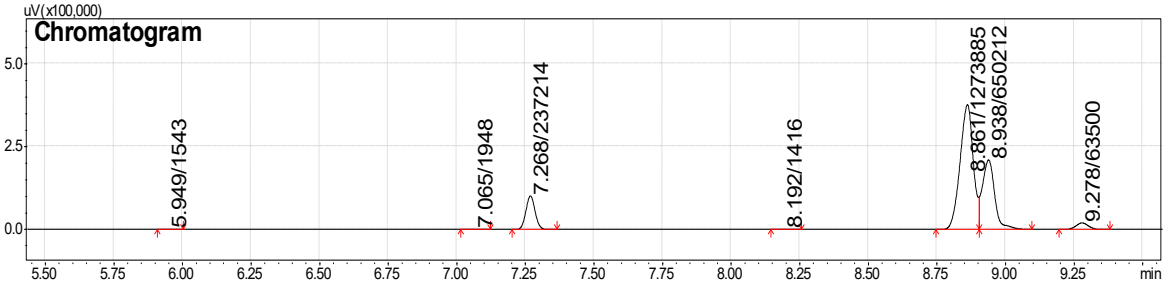


Figura 42 - Cromatograma da alíquota de 3 minutos.

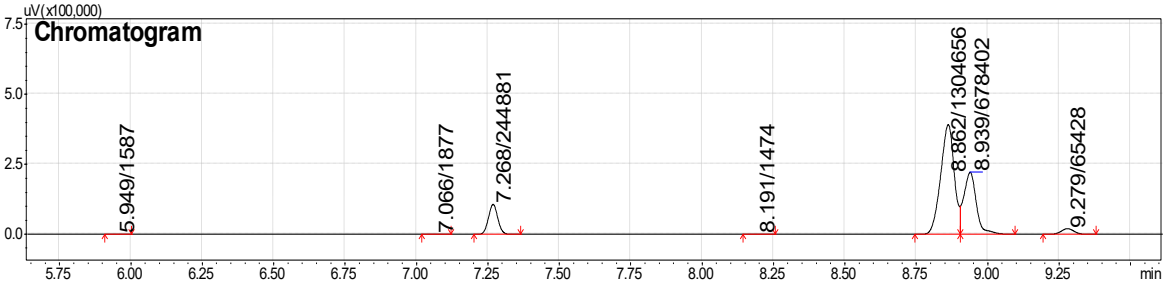


Figura 43 - Cromatograma da alíquota de 4 minutos.

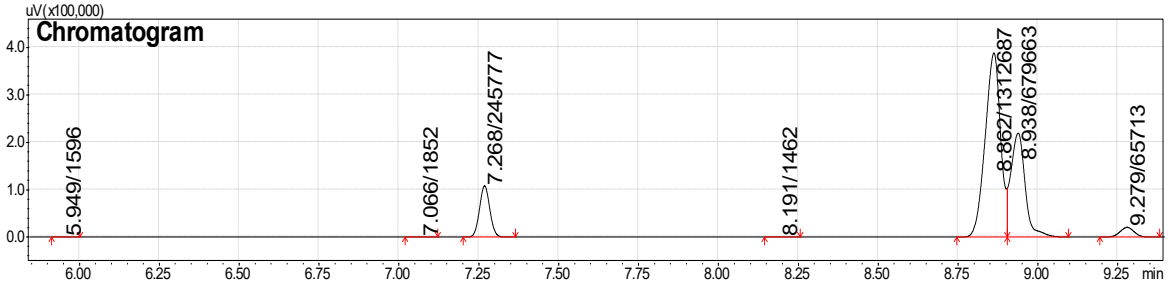


Figura 44 - Cromatograma da alíquota de 5 minutos.

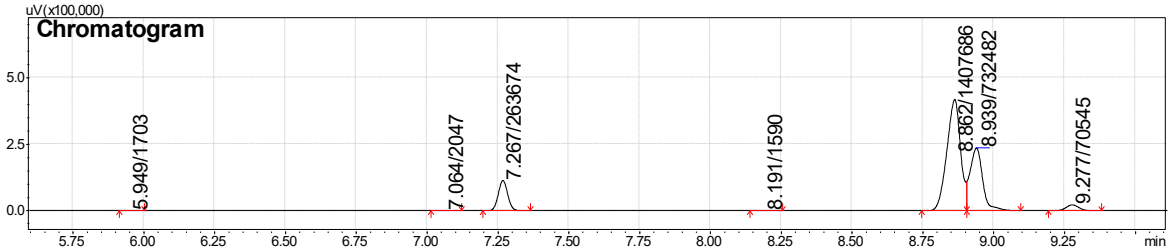


Figura 45 - Cromatograma da alíquota de 10 minutos.

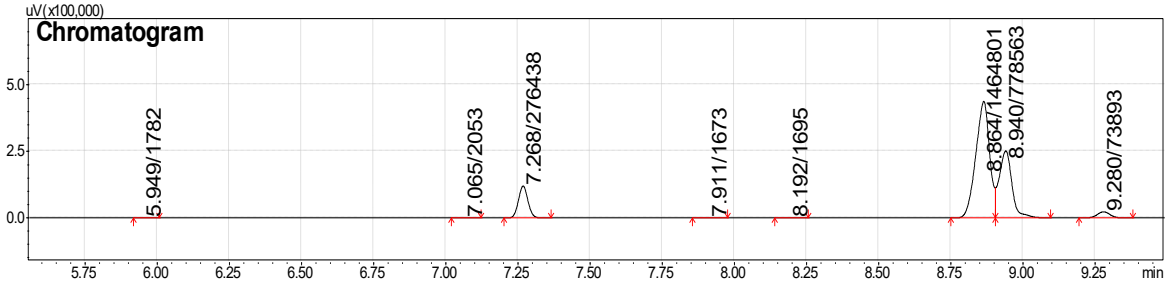


Figura 46 - Cromatograma da alíquota de 15 minutos.

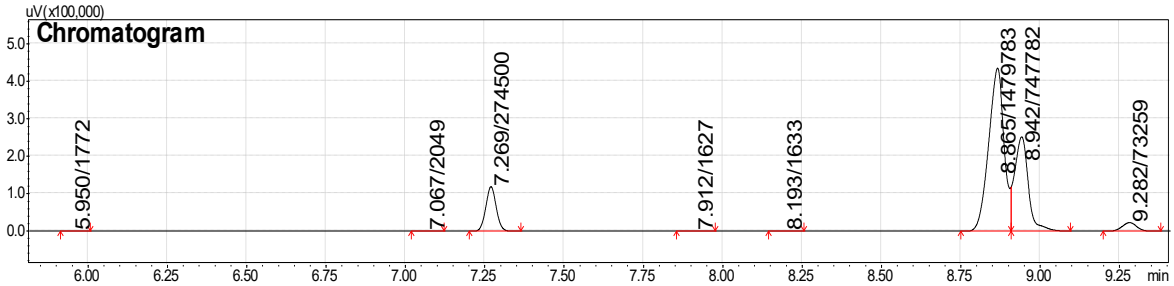


Figura 47 - Cromatograma da alíquota de 20 minutos.

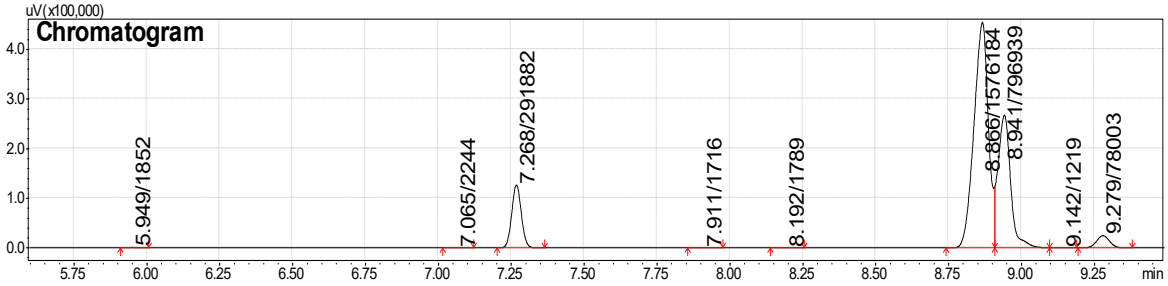


Figura 48 - Cromatograma da alíquota de 25 minutos.

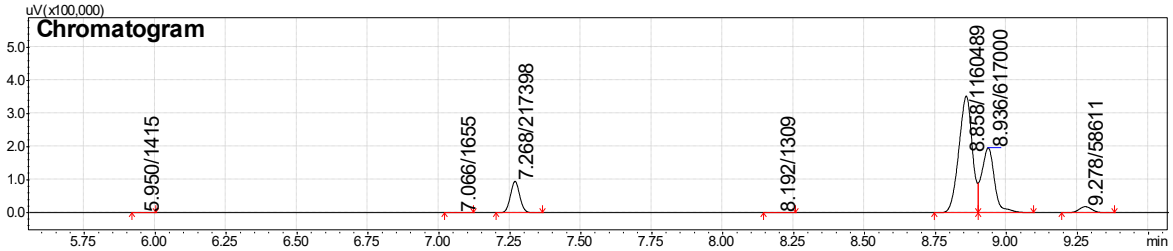


Figura 49 - Cromatograma da alíquota de 30 minutos.

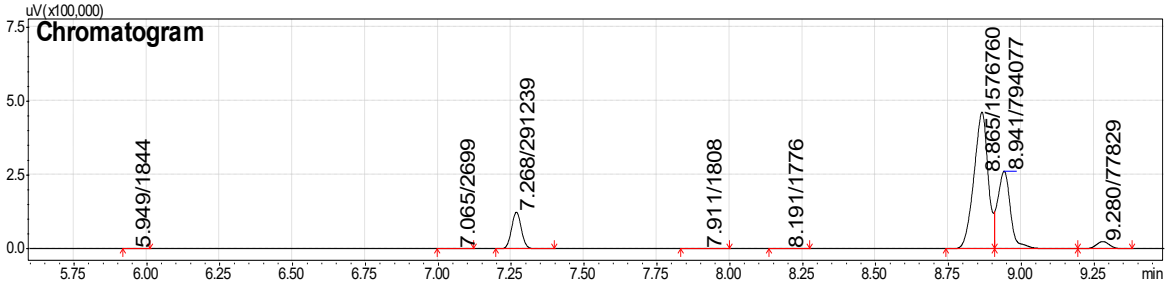


Figura 50 - Cromatograma da alíquota de 40 minutos.

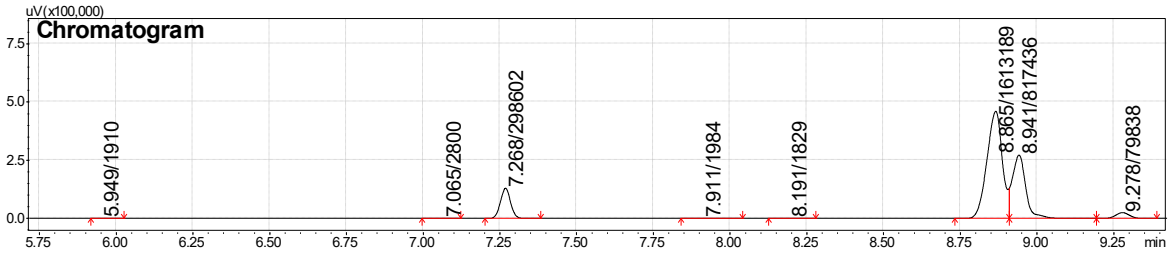


Figura 51 - Cromatograma da alíquota de 50 minutos.

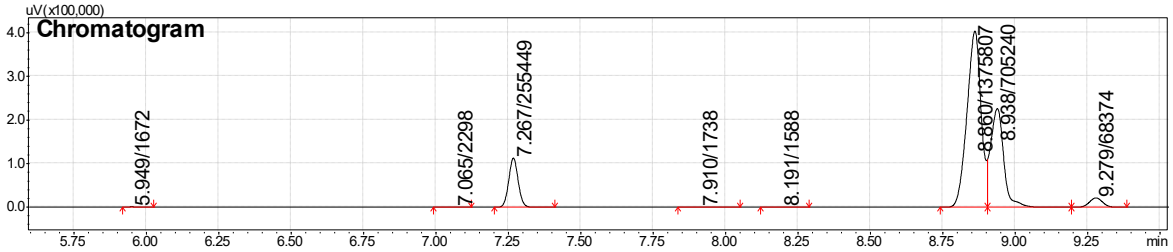


Figura 52 - Cromatograma da alíquota de 60 minutos.

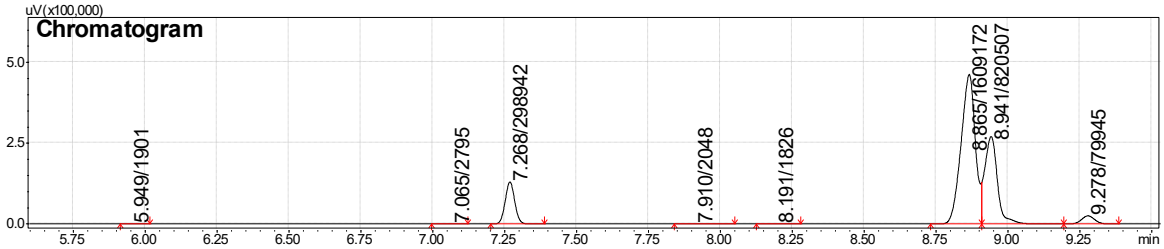


Tabela 55 - Dados da alíquota de 0,5 minutos.

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.235,5
Palmitato	7,316	207.096,5
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.043.687,0
Oleato	9,023	524.592,8
Estearato	9,358	58.243,5

Tabela 56 - Dados da alíquota de 1 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.317,1
Palmitato	7,316	199.802,8
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.060.465,0
Oleato	9,023	556.950,3
Estearato	9,358	53.623,8

Tabela 57 - Dados da alíquota de 2 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.543,0
Palmitato	7,316	237.214,3
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.273.886,0
Oleato	9,023	650.212,5
Estearato	9,358	63.500,5

Tabela 58 - Dados da alíquota de 3 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.586,6
Palmitato	7,316	244.811,0
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.304.656,0
Oleato	9,023	678.402,0
Estearato	9,358	65.427,8

Tabela 59 - Dados da alíquota de 4 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.596,3
Palmitato	7,316	245.776,7
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.312.687,0
Oleato	9,023	679.663,5
Estearato	9,358	65.712,6

Tabela 60 - Dados da alíquota de 5 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.702,6
Palmitato	7,316	263.674,5
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.407.686,0
Oleato	9,023	732.481,8
Estearato	9,358	70.545,1

Tabela 61 - Dados da alíquota de 10 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.782,0
Palmitato	7,316	276.438,4
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.464.801,0
Oleato	9,023	778.562,6
Estearato	9,358	73.893,4

Tabela 62 - Dados da alíquota de 15 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.772,0
Palmitato	7,316	274.500,1
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.479.783,0
Oleato	9,023	747.781,6
Estearato	9,358	73.258,9

Tabela 63 - Dados da alíquota de 20 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.852,1
Palmitato	7,316	291.882,4
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.576.184,0
Oleato	9,023	796.939,0
Estearato	9,358	78.002,8

Tabela 64 - Dados da alíquota de 25 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.446,8
Palmitato	7,316	217.454,5
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.160.836,0
Oleato	9,023	618.819,7
Estearato	9,358	58.625,7

Tabela 65 - Dados da alíquota de 30 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.843,8
Palmitato	7,316	291.239,3
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.576.760,0
Oleato	9,023	794.076,8
Estearato	9,358	77.829,3

Tabela 66 - Dados da alíquota de 40 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.910,5
Palmitato	7,316	298.601,6
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.613.189,0
Oleato	9,023	817.435,7
Estearato	9,358	79.838,0

Tabela 67 - Dados da alíquota de 50 minutos

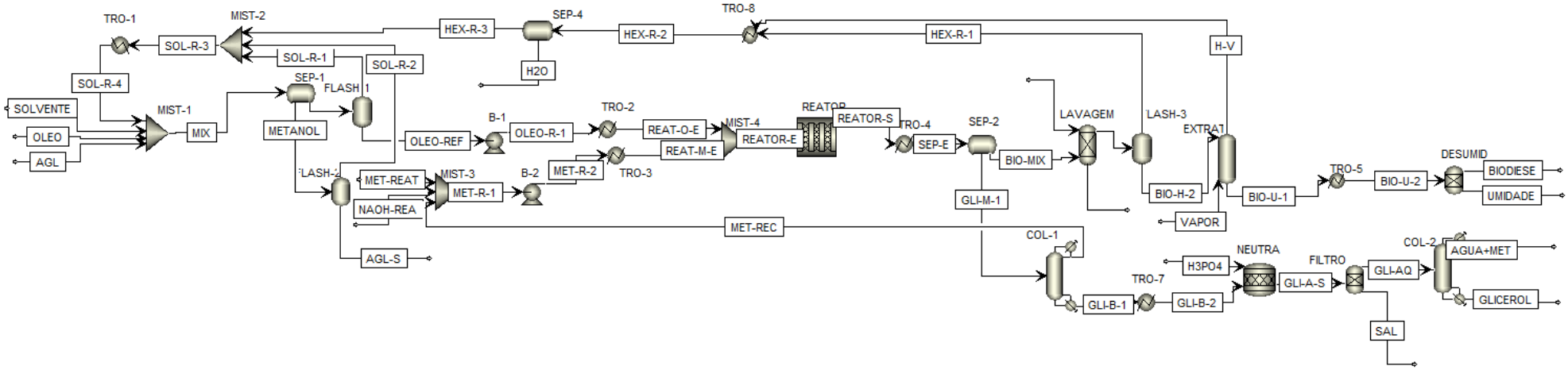
	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.671,9
Palmitato	7,316	255.449,1
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.375.807,0
Oleato	9,023	705.239,5
Estearato	9,358	68.374,1

Tabela 68 - Dados da alíquota de 60 minutos

	Tempo de retenção (min)	Ap,i
Laurato	4,979	0
Miristato	5,974	1.900,8
Palmitato	7,316	298.942,2
Linolenato	8,708	0
Linoleato	8,931	1.609.172,0
Oleato	9,023	820.507,5
Estearato	9,358	79.944,9

APÊNDICE E – Diagrama do processo de obtenção do biodiesel

Figura 53 - Diagramaa do Processo de produção de biodiesel



APÊNDICE F – Correntes do processo de produção do biodiesel.

Tabela 69 - Correntes do processo de produção de biodiesel.

	AGL	AGL-S	AGUA	AGUA-M	AGUA-L
Vazão Molar (kg/h)					
METANOL	0,00	15,53	0,00	1,38	32,52
OOO	0,00	19,26	0,00	0,00	0,00
MMM	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
METIL-O	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00
GLICEROL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
NAOH	0,00	0,00	0,00	0,00	1,54
AGUA	0,00	2,70	22,40	20,69	17,10
H3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NA3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PPP	0,00	0,43	0,00	0,00	0,00
METIL-P	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00
METIL-M	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-S	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
METIL-LI	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00
A-O	2,74	1,51	0,00	0,00	0,00
A-P	0,99	0,60	0,00	0,00	0,00
A-M	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
A-S	0,38	0,19	0,00	0,00	0,00
A-LI	5,18	3,10	0,00	0,00	0,00
HEXANO	0,00	0,36	0,00	0,00	0,33
SSS	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00
LILILI	0,00	2,13	0,00	0,00	0,00
Vazão Total (kmol/h)	0,0334083	0,6848018	1,243247	1,191351	2,007061
Vazão Total (kg/h)	9,3	46,35147	22,39743	22,06588	51,52565
Vazão Total (m^3/h)	0,0104345	0,0526489	0,0225169	0,0231608	0,0601687
Temperatura (oC)	25	50	25	75,51804	34,55532
Pressão (bar)	1	0,5	1	0,5	1
Fração Vapor	0	0	0	0	0
BETA	1	0,8720986	1	1	1
RE (m)	0,1447798		8,680769	20,82127	30,65841

	BIO-H-1	BIO-H-2	BIO-MIX	BIO-U-1	BIO-U-2
Vazão Molar (kg/h)					
METANOL	8,69	0,05	41,22	0,00	0,00
OOO	14,23	14,23	14,23	14,23	14,23
MMM	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
METIL-O	263,15	262,68	263,15	262,61	262,61
GLICEROL	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
NAOH	0,00	0,00	1,54	0,00	0,00
AGUA	5,81	0,03	0,52	1,80	1,80
H3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NA3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PPP	12,12	12,12	12,12	12,12	12,12
METIL-P	95,07	94,48	95,07	94,39	94,39
METIL-M	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
METIL-S	29,82	29,77	29,82	29,76	29,76
METIL-LI	543,95	542,75	543,95	542,58	542,58
A-O	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23
A-P	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
A-M	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A-S	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
A-LI	2,08	2,08	2,08	2,08	2,08
HEXANO	1489,75	40,30	1490,08	0,00	0,00
SSS	11,02	11,02	11,02	11,02	11,02
LILILI	14,51	14,51	14,51	14,51	14,51
Vazão Total (kmol/h)	21,14197	3,72431	21,90579	3,351827	3,351827
Vazão Total (kg/h)	2492,708	1026,532	2521,837	987,6038	987,6038
Vazão Total (m^3/h)	3,297201	1,128157	3,333266	1,054277	0,9749546
Temperatura (oC)	35,37146	124,5225	35	122,0714	35
Pressão (bar)	1	0,5	1	0,5	1
Fração Vapor	0	0	0	0	0
BETA	1	1	1	1	1
RE (m)	1983,333	386,0439	2004,22	282,6821	59,86688

Continua.

Continuação.

	BIODIESE	GLI-A-S	GLI-AQ	GLI-B-1	GLI-B-2
Vazão Molar (kg/h)					
METANOL	0,00	1,38	1,38	1,38	1,38
OOO	3,20	0,00	0,00	0,00	0,00
MMM	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-O	262,61	0,00	0,00	0,00	0,00
GLICEROL	0,00	97,55	97,55	97,55	97,55
NAOH	0,00	0,00	0,00	5,80	5,80
AGUA	0,00	21,67	21,67	0,12	0,12
H3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NA3PO4	0,00	7,92	0,00	0,00	0,00
PPP	2,73	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-P	94,39	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-M	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-S	29,76	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-LI	542,58	0,01	0,00	0,01	0,01
A-O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A-P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A-M	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A-S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A-LI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HEXANO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SSS	2,48	0,00	0,00	0,00	0,00
LILILI	3,26	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Total (kmol/h)	3,19078	2,353444	2,305117	1,254146	1,254146
Vazão Total (kg/h)	941,1902	128,5299	120,6042	104,8625	104,8625
Vazão Total (m^3/h)	0,945754	0,1028152	0,1019279	0,090168	0,0824833
Temperatura (oC)	35	41,55206	41,55206	178,3996	35
Pressão (bar)	1	1	1	0,5	1
Fração Vapor	0	0	0	0	0
BETA	1	0	1	1	1,74E-05
RE (m)	55,41318	4,762119	4,224039	26,28771	

Continua.

Continuação.

	GLI-M-1	GLICEROL	H-V	H2O
Vazão Molar (kg/h)				
METANOL	72,34	0,01	0,05	7,12
OOO	0,00	0,00	0,00	0,00
MMM	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-O	0,00	0,00	0,07	0,00
GLICEROL	97,55	97,55	0,00	0,00
NAOH	5,80	0,00	0,00	0,00
AGUA	1,94	0,98	45,68	48,10
H3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00
NA3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00
PPP	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-P	0,00	0,00	0,09	0,00
METIL-M	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-S	0,00	0,00	0,01	0,00
METIL-LI	0,01	0,00	0,17	0,00
A-O	0,00	0,00	0,00	0,00
A-P	0,00	0,00	0,00	0,00
A-M	0,00	0,00	0,00	0,00
A-S	0,00	0,00	0,00	0,00
A-LI	0,00	0,00	0,00	0,00
HEXANO	1,17	0,00	40,30	0,06
SSS	0,00	0,00	0,00	0,00
LILILI	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Total (kmol/h)	3,583273	1,113766	3,006306	2,892731
Vazão Total (kg/h)	178,8109	98,53831	86,37762	55,279
Vazão Total (m^3/h)	0,1771112	0,0840418	196,2332	0,0577651
Temperatura (oC)	35	144,9628	121,1868	35
Pressão (bar)	1	0,5	0,5	1
Fração Vapor	0	0	1	0
BETA	1	1		0
RE (m)	17,62089	9,590345		27,35019

Continua.

Continuação.

	H3PO4	HEX-R-1	HEX-R-2	HEX-R-3	HEXANO
Vazão Molar (kg/h)					
METANOL	0,00	8,64	8,69	1,57	138,10
OOO	0,00	0,00	0,00	0,00	275,73
MMM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,69
METIL-O	0,00	0,47	0,54	0,54	0,45
GLICEROL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NAOH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AGUA	18,93	5,78	51,46	3,36	2,54
H3PO4	4,73	0,00	0,00	0,00	0,00
NA3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PPP	0,00	0,00	0,00	0,00	106,17
METIL-P	0,00	0,59	0,68	0,68	0,56
METIL-M	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-S	0,00	0,05	0,06	0,06	0,05
METIL-LI	0,00	1,20	1,37	1,37	1,12
A-O	0,00	0,00	0,00	0,00	1,23
A-P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,39
A-M	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A-S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19
A-LI	0,00	0,00	0,00	0,00	2,08
HEXANO	0,00	1449,45	1489,75	1489,69	1984,58
SSS	0,00	0,00	0,00	0,00	40,65
LILILI	0,00	0,00	0,00	0,00	554,87
Vazão Total (kmol/h)	1,099299	17,41767	20,42397	17,53124	28,62195
Vazão Total (kg/h)	23,66747	1466,176	1552,554	1497,275	3109,412
Vazão Total (m^3/h)	0,0199098	1137,868	2,368606	2,310841	5,16384
Temperatura (oC)	25	124,5225	35	35	25
Pressão (bar)	1	0,5	1	1	1
Fração Vapor	0	1	0	0	0
BETA	1		0,858366	1	1
RE (m)	9,173009			1942,594	2760,3

Continua.

Continuação.

	MET-R-1	MET-R-2	MET-REAT	MET-REC	METANOL
Vazão Molar (kg/h)					
METANOL	180,96	180,96	110,01	70,95	5261,90
OOO	0,00	0,00	0,00	0,00	19,27
MMM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
METIL-O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
GLICEROL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NAOH	7,34	7,34	0,00	0,00	0,00
AGUA	1,82	1,82	0,00	1,82	302,17
H3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NA3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PPP	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43
METIL-P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13
METIL-M	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
METIL-LI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25
A-O	0,00	0,00	0,00	0,00	1,51
A-P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60
A-M	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A-S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19
A-LI	0,00	0,00	0,00	0,00	3,10
HEXANO	1,17	1,17	0,00	1,17	1015,42
SSS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
LILILI	0,00	0,00	0,00	0,00	2,13
Vazão Total (kmol/h)	5,945807	5,945807	3,43327	2,329127	192,8197
Vazão Total (kg/h)	191,2936	191,2936	110,0094	73,94839	6607,251
Vazão Total (m^3/h)	0,238772	0,2388242	0,1393201	0,0958469	8,450112
Temperatura (oC)	34,17646	34,35311	25	45,08188	25
Pressão (bar)	0,5	2	1	0,5	1
Fração Vapor	0	0	0	0	0
BETA	1	1	1	1	0
RE (m)	138,4493	138,7572	72,32045	61,2401	4299,553

Continua.

Continuação.

	MIX	NAOH-REA	OLEO	OLEO-R-1
Vazão Molar (kg/h)				
METANOL	5400,00	0,00	0,00	34,44
OOO	295,00	0,00	295,00	275,73
MMM	0,70	0,00	0,70	0,69
METIL-O	0,54	0,00	0,00	0,45
GLICEROL	0,00	0,00	0,00	0,00
NAOH	0,00	7,34	0,00	0,00
AGUA	304,71	0,00	0,00	0,64
H3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00
NA3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00
PPP	106,60	0,00	106,60	106,17
METIL-P	0,68	0,00	0,00	0,56
METIL-M	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-S	0,06	0,00	0,00	0,05
METIL-LI	1,37	0,00	0,00	1,12
A-O	2,74	0,00	0,00	1,23
A-P	0,99	0,00	0,00	0,39
A-M	0,01	0,00	0,00	0,00
A-S	0,38	0,00	0,00	0,19
A-LI	5,18	0,00	0,00	2,08
HEXANO	3000,00	0,00	0,00	1490,08
SSS	40,70	0,00	40,70	40,65
LILILI	557,00	0,00	557,00	554,87
Vazão Total (kmol/h)	221,4416	0,1834094	1,14521	19,54325
Vazão Total (kg/h)	9716,664	7,335847	1000	2509,354
Vazão Total (m^3/h)	12,30066	3,32E-03	0,5765669	2,920946
Temperatura (oC)	24,52931	25	25	36,82772
Pressão (bar)	1	1	1	2
Fração Vapor	0	0	0	0
BETA	0,8513198	1	1	1
RE (m)		2,843218	6,840053	2452,687

Continua.

Continuação.

	OLEO-REF	REAT-M-E	REAT-O-E	REATOR-E
Vazão Molar (kg/h)				
METANOL	34,44	180,96	34,44	215,41
OOO	275,73	0,00	275,73	275,73
MMM	0,69	0,00	0,69	0,69
METIL-O	0,45	0,00	0,45	0,45
GLICEROL	0,00	0,00	0,00	0,00
NAOH	0,00	7,34	0,00	7,34
AGUA	0,64	1,82	0,64	2,46
H3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00
NA3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00
PPP	106,17	0,00	106,17	106,17
METIL-P	0,56	0,00	0,56	0,56
METIL-M	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-S	0,05	0,00	0,05	0,05
METIL-LI	1,12	0,00	1,12	1,12
A-O	1,23	0,00	1,23	1,23
A-P	0,39	0,00	0,39	0,39
A-M	0,00	0,00	0,00	0,00
A-S	0,19	0,00	0,19	0,19
A-LI	2,08	0,00	2,08	2,08
HEXANO	1490,08	1,17	1490,08	1491,25
SSS	40,65	0,00	40,65	40,65
LILILI	554,87	0,00	554,87	554,87
Vazão Total (kmol/h)	19,54325	5,945807	19,54325	25,48906
Vazão Total (kg/h)	2509,354	191,2936	2509,354	2700,648
Vazão Total (m^3/h)	2,920124	0,2436424	2,972979	3,206927
Temperatura (oC)	36,61281	50	50	47,78324
Pressão (bar)	0,5	2	2	2
Fração Vapor	0	0	0	0
BETA	1	1	1	0,106827
RE (m)	2447,038	166,8503	2813,981	

Continua.

Continuação.

	REATOR-S	SAL	SEP-E	SOL-R-1	SOL-R-2
Vazão Molar (kg/h)					
METANOL	113,55	0,00	113,55	103,66	5246,37
OOO	14,23	0,00	14,23	0,00	0,00
MMM	0,65	0,00	0,65	0,00	0,00
METIL-O	263,15	0,00	263,15	0,00	0,00
GLICEROL	97,58	0,00	97,58	0,00	0,00
NAOH	7,34	0,00	7,34	0,00	0,00
AGUA	2,46	0,00	2,46	1,90	299,46
H3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NA3PO4	0,00	7,92	0,00	0,00	0,00
PPP	12,12	0,00	12,12	0,00	0,00
METIL-P	95,08	0,00	95,08	0,00	0,00
METIL-M	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00
METIL-S	29,82	0,00	29,82	0,00	0,00
METIL-LI	543,95	0,01	543,95	0,00	0,00
A-O	1,23	0,00	1,23	0,00	0,00
A-P	0,39	0,00	0,39	0,00	0,00
A-M	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A-S	0,19	0,00	0,19	0,00	0,00
A-LI	2,08	0,00	2,08	0,00	0,00
HEXANO	1491,25	0,00	1491,25	494,50	1015,07
SSS	11,02	0,00	11,02	0,00	0,00
LILILI	14,51	0,00	14,51	0,00	0,00
Vazão Total (kmol/h)	25,48906	0,0483275	25,48906	9,0787	192,1349
Vazão Total (kg/h)	2700,648	7,925745	2700,648	600,058	6560,899
Vazão Total (m^3/h)	3,577481	8,87E-04	3,510377	458,4766	10219,16
Temperatura (oC)	50	41,55206	35	36,61281	50
Pressão (bar)	2	1	2	0,5	0,5
Fração Vapor	0	0	0	1	1
BETA	0,8681976	5,22E-04	0,8594212		
RE (m)					

Continua.

Continuação.

	SOL-R-3	SOL-R-4	SOLVENTE	UMIDADE
Vazão Molar (kg/h)				
METANOL	5351,60	5351,60	48,40	0,00
OOO	0,00	0,00	0,00	11,03
MMM	0,00	0,00	0,00	0,51
METIL-O	0,54	0,54	0,00	0,00
GLICEROL	0,00	0,00	0,00	0,00
NAOH	0,00	0,00	0,00	0,00
AGUA	304,73	304,73	0,00	1,80
H3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00
NA3PO4	0,00	0,00	0,00	0,00
PPP	0,00	0,00	0,00	9,40
METIL-P	0,68	0,68	0,00	0,00
METIL-M	0,00	0,00	0,00	0,00
METIL-S	0,06	0,06	0,00	0,00
METIL-LI	1,37	1,37	0,00	0,00
A-O	0,00	0,00	0,00	1,23
A-P	0,00	0,00	0,00	0,39
A-M	0,00	0,00	0,00	0,00
A-S	0,00	0,00	0,00	0,19
A-LI	0,00	0,00	0,00	2,08
HEXANO	2999,25	2999,25	0,75	0,00
SSS	0,00	0,00	0,00	8,54
LILILI	0,00	0,00	0,00	11,24
Vazão Total (kmol/h)	218,7448	218,7448	1,519275	0,1610464
Vazão Total (kg/h)	8658,232	8658,232	49,15129	46,41364
Vazão Total (m^3/h)	10748,62	11,65838	0,0624401	0,0292005
Temperatura (oC)	46,86177	25	25	35
Pressão (bar)	0,5	1	1	1
Fração Vapor	0,9343354	0	0	0
BETA	0,9990992	0,1325765	1	0,5969381
RE (m)			32,42357	

Continua.

Continuação.

	VAPOR
Vazão Molar (kg/h)	
METANOL	0,00
OOO	0,00
MMM	0,00
METIL-O	0,00
GLICEROL	0,00
NAOH	0,00
AGUA	47,45
H3PO4	0,00
NA3PO4	0,00
PPP	0,00
METIL-P	0,00
METIL-M	0,00
METIL-S	0,00
METIL-LI	0,00
A-O	0,00
A-P	0,00
A-M	0,00
A-S	0,00
A-LI	0,00
HEXANO	0,00
SSS	0,00
LILILI	0,00
Vazão Total (kmol/h)	2,633823
Vazão Total (kg/h)	47,44906
Vazão Total (m^3/h)	10,41066
Temperatura (oC)	175,4475
Pressão (bar)	9
Fração Vapor	1
BETA	
RE (m)	

Tabela 70 - Correntes do processo de produção de biodiesel.

	AGL	AGL-S	AGUA	AGUA-M
Fração Mássica				
METANOL	0,00E+00	3,35E-01	0,00E+00	6,23E-02
OOO	0,00E+00	4,16E-01	0,00E+00	0,00E+00
MMM	0,00E+00	2,04E-04	0,00E+00	0,00E+00
METIL-O	0,00E+00	1,81E-03	0,00E+00	6,46E-05
GLICEROL	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,62E-06
NAOH	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
AGUA	0,00E+00	5,83E-02	1,00E+00	9,38E-01
H3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
NA3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
PPP	0,00E+00	9,27E-03	0,00E+00	0,00E+00
METIL-P	0,00E+00	2,73E-03	0,00E+00	0,00E+00
METIL-M	0,00E+00	4,99E-06	0,00E+00	0,00E+00
METIL-S	0,00E+00	1,74E-04	0,00E+00	0,00E+00
METIL-LI	0,00E+00	5,44E-03	0,00E+00	0,00E+00
A-O	2,95E-01	3,26E-02	0,00E+00	0,00E+00
A-P	1,07E-01	1,29E-02	0,00E+00	0,00E+00
A-M	7,00E-04	9,77E-05	0,00E+00	0,00E+00
A-S	4,07E-02	4,10E-03	0,00E+00	0,00E+00
A-LI	5,57E-01	6,69E-02	0,00E+00	0,00E+00
HEXANO	0,00E+00	7,66E-03	0,00E+00	0,00E+00
SSS	0,00E+00	1,05E-03	0,00E+00	0,00E+00
LILILI	0,00E+00	4,60E-02	0,00E+00	0,00E+00
Vazão Total (kmol/h)	0,0334083	0,6848018	1,243247	1,191351
Vazão Total (kg/h)	9,3	46,35147	22,39743	22,06588
Vazão Total (m^3/h)	0,0104345	0,0526489	0,0225169	0,0231608
Temperatura (oC)	25	50	25	75,51804
Pressão (bar)	1	0,5	1	0,5
Fração Vapor	0	0	0	0
BETA	1	0,8720986	1	1
RE (m)	0,1447798		8,680769	20,82127

Continua.

Continuação.

	AGUA-L	BIO-H-1	BIO-H-2	BIO-MIX	BIO-U-1
Fração Mássica					
METANOL	6,31E-01	3,49E-03	5,24E-05	1,63E-02	2,80E-13
OOO	1,17E-19	5,71E-03	1,39E-02	5,64E-03	1,44E-02
MMM	1,08E-17	2,62E-04	6,37E-04	2,59E-04	6,62E-04
METIL-O	5,70E-07	1,06E-01	2,56E-01	1,04E-01	2,66E-01
GLICEROL	5,53E-04	1,10E-22	0,00E+00	1,13E-05	0,00E+00
NAOH	2,99E-02	1,04E-07	2,52E-07	6,11E-04	2,62E-07
AGUA	3,32E-01	2,33E-03	3,27E-05	2,05E-04	1,82E-03
H3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
NA3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
PPP	1,18E-18	4,86E-03	1,18E-02	4,81E-03	1,23E-02
METIL-P	4,40E-07	3,81E-02	9,20E-02	3,77E-02	9,56E-02
METIL-M	9,03E-10	1,51E-05	3,59E-05	1,50E-05	3,72E-05
METIL-S	2,65E-08	1,20E-02	2,90E-02	1,18E-02	3,01E-02
METIL-LI	2,87E-06	2,18E-01	5,29E-01	2,16E-01	5,49E-01
A-O	4,87E-08	4,95E-04	1,20E-03	4,89E-04	1,25E-03
A-P	3,33E-08	1,58E-04	3,84E-04	1,56E-04	3,99E-04
A-M	8,65E-10	7,99E-07	1,93E-06	7,90E-07	2,01E-06
A-S	3,06E-09	7,56E-05	1,84E-04	7,48E-05	1,91E-04
A-LI	2,00E-07	8,35E-04	2,03E-03	8,26E-04	2,11E-03
HEXANO	6,42E-03	5,98E-01	3,93E-02	5,91E-01	9,98E-07
SSS	6,27E-21	4,42E-03	1,07E-02	4,37E-03	1,12E-02
LILILI	1,71E-18	5,82E-03	1,41E-02	5,75E-03	1,47E-02
Vazão Total (kmol/h)	2,007061	21,14197	3,72431	21,90579	3,351827
Vazão Total (kg/h)	51,52565	2492,708	1026,532	2521,837	987,6038
Vazão Total (m^3/h)	0,0601687	3,297201	1,128157	3,333266	1,054277
Temperatura (oC)	34,55532	35,37146	124,5225	35	122,0714
Pressão (bar)	1	1	0,5	1	0,5
Fração Vapor	0	0	0	0	0
BETA	1	1	1	1	1
RE (m)	30,65841	1983,333	386,0439	2004,22	282,6821

Continua.

Continuação.

	BIO-U-2	BIODIESE	GLI-A-S	GLI-AQ
Fração Mássica				
METANOL	2,80E-13	2,94E-13	1,08E-02	1,15E-02
OOO	1,44E-02	3,40E-03	0,00E+00	0,00E+00
MMM	6,62E-04	1,56E-04	0,00E+00	0,00E+00
METIL-O	2,66E-01	2,79E-01	1,22E-05	1,30E-05
GLICEROL	0,00E+00	0,00E+00	7,59E-01	8,09E-01
NAOH	2,62E-07	2,74E-07	0,00E+00	0,00E+00
AGUA	1,82E-03	0,00E+00	1,69E-01	1,80E-01
H3PO4	0,00E+00	0,00E+00	1,81E-06	0,00E+00
NA3PO4	0,00E+00	0,00E+00	6,16E-02	0,00E+00
PPP	1,23E-02	2,90E-03	0,00E+00	0,00E+00
METIL-P	9,56E-02	1,00E-01	8,13E-06	0,00E+00
METIL-M	3,72E-05	3,91E-05	9,99E-09	0,00E+00
METIL-S	3,01E-02	3,16E-02	8,18E-07	0,00E+00
METIL-LI	5,49E-01	5,76E-01	4,26E-05	0,00E+00
A-O	1,25E-03	0,00E+00	6,81E-07	0,00E+00
A-P	3,99E-04	0,00E+00	4,01E-07	0,00E+00
A-M	2,01E-06	0,00E+00	6,28E-09	0,00E+00
A-S	1,91E-04	0,00E+00	6,16E-08	0,00E+00
A-LI	2,11E-03	0,00E+00	1,94E-06	0,00E+00
HEXANO	9,98E-07	1,05E-06	3,84E-10	0,00E+00
SSS	1,12E-02	2,63E-03	0,00E+00	0,00E+00
LILILI	1,47E-02	3,47E-03	0,00E+00	0,00E+00
Vazão Total (kmol/h)	3,351827	3,19078	2,353444	2,305117
Vazão Total (kg/h)	987,6038	941,1902	128,5299	120,6042
Vazão Total (m^3/h)	0,9749546	0,945754	0,1028152	0,1019279
Temperatura (oC)	35	35	41,55206	41,55206
Pressão (bar)	1	1	1	1
Fração Vapor	0	0	0	0
BETA	1	1	0	1
RE (m)	59,86688	55,41318	4,762119	4,224039

Continua.

Continuação.

	GLI-B-1	GLI-B-2	GLI-M-1	GLICEROL
Fração Mássica				
METANOL	1,32E-02	1,32E-02	4,05E-01	7,98E-05
OOO	0,00E+00	0,00E+00	1,61E-14	0,00E+00
MMM	2,89E-13	2,89E-13	1,69E-13	0,00E+00
METIL-O	1,49E-05	1,49E-05	8,76E-06	1,43E-06
GLICEROL	9,30E-01	9,30E-01	5,46E-01	9,90E-01
NAOH	5,53E-02	5,53E-02	3,24E-02	0,00E+00
AGUA	1,17E-03	1,17E-03	1,09E-02	9,92E-03
H3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
NA3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
PPP	1,62E-13	1,62E-13	9,50E-14	0,00E+00
METIL-P	9,96E-06	9,96E-06	5,84E-06	0,00E+00
METIL-M	1,22E-08	1,22E-08	7,19E-09	0,00E+00
METIL-S	1,00E-06	1,00E-06	5,88E-07	0,00E+00
METIL-LI	5,22E-05	5,22E-05	3,06E-05	0,00E+00
A-O	8,34E-07	8,34E-07	4,89E-07	0,00E+00
A-P	4,92E-07	4,92E-07	2,88E-07	0,00E+00
A-M	7,69E-09	7,69E-09	4,51E-09	0,00E+00
A-S	7,55E-08	7,55E-08	4,43E-08	0,00E+00
A-LI	2,38E-06	2,38E-06	1,40E-06	0,00E+00
HEXANO	4,70E-10	4,70E-10	6,56E-03	0,00E+00
SSS	0,00E+00	0,00E+00	2,59E-15	0,00E+00
LILILI	1,34E-13	1,34E-13	7,88E-14	0,00E+00
Vazão Total (kmol/h)	1,254146	1,254146	3,583273	1,113766
Vazão Total (kg/h)	104,8625	104,8625	178,8109	98,53831
Vazão Total (m^3/h)	0,090168	0,0824833	0,1771112	0,0840418
Temperatura (oC)	178,3996	35	35	144,9628
Pressão (bar)	0,5	1	1	0,5
Fração Vapor	0	0	0	0
BETA	1	1,74E-05	1	1
RE (m)	26,28771		17,62089	9,590345

Continua.

Continuação.

	H-V	H2O	H3PO4	HEX-R-1	HEX-R-2
Fração Mássica					
METANOL	6,23E-04	1,29E-01	0,00E+00	5,89E-03	5,60E-03
OOO	6,44E-13	1,63E-32	0,00E+00	3,34E-13	3,51E-13
MMM	2,82E-12	6,69E-32	0,00E+00	1,36E-12	1,44E-12
METIL-O	7,89E-04	5,31E-12	0,00E+00	3,19E-04	3,45E-04
GLICEROL	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
NAOH	4,07E-30	0,00E+00	0,00E+00	1,99E-84	2,26E-31
AGUA	5,29E-01	8,70E-01	8,00E-01	3,94E-03	3,31E-02
H3PO4	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-01	0,00E+00	0,00E+00
NA3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
PPP	3,05E-12	7,53E-32	0,00E+00	1,54E-12	1,62E-12
METIL-P	1,03E-03	1,69E-11	0,00E+00	4,05E-04	4,40E-04
METIL-M	1,44E-06	2,48E-13	0,00E+00	5,58E-07	6,07E-07
METIL-S	9,01E-05	1,41E-13	0,00E+00	3,62E-05	3,92E-05
METIL-LI	2,02E-03	5,80E-11	0,00E+00	8,15E-04	8,82E-04
A-O	1,34E-06	3,64E-13	0,00E+00	5,74E-07	6,16E-07
A-P	8,00E-07	5,48E-13	0,00E+00	3,47E-07	3,72E-07
A-M	1,46E-08	1,05E-13	0,00E+00	6,23E-09	6,70E-09
A-S	1,03E-07	6,77E-15	0,00E+00	4,57E-08	4,89E-08
A-LI	2,65E-06	3,08E-12	0,00E+00	1,13E-06	1,22E-06
HEXANO	4,67E-01	1,11E-03	0,00E+00	9,89E-01	9,60E-01
SSS	4,46E-13	1,12E-32	0,00E+00	2,29E-13	2,41E-13
LILILI	7,30E-13	1,85E-32	0,00E+00	3,80E-13	4,00E-13
Vazão Total (kmol/h)	3,006306	2,892731	1,099299	17,41767	20,42397
Vazão Total (kg/h)	86,37762	55,279	23,66747	1466,176	1552,554
Vazão Total (m^3/h)	196,2332	0,0577651	0,0199098	1137,868	2,368606
Temperatura (oC)	121,1868	35	25	124,5225	35
Pressão (bar)	0,5	1	1	0,5	1
Fração Vapor	1	0	0	1	0
BETA		0	1		0,858366
RE (m)		27,35019	9,173009		

Continua.

Continuação.

	HEX-R-3	HEXANO	MET-R-1	MET-R-2	MET-REAT
Fração Mássica					
METANOL	1,05E-03	4,44E-02	9,46E-01	9,46E-01	1,00E+00
OOO	3,64E-13	8,87E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
MMM	1,50E-12	2,22E-04	9,23E-25	9,23E-25	0,00E+00
METIL-O	3,58E-04	1,45E-04	5,90E-11	5,90E-11	0,00E+00
GLICEROL	0,00E+00	0,00E+00	7,76E-11	7,76E-11	0,00E+00
NAOH	0,00E+00	0,00E+00	3,83E-02	3,83E-02	0,00E+00
AGUA	2,25E-03	8,17E-04	9,53E-03	9,53E-03	0,00E+00
H3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
NA3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
PPP	1,68E-12	3,41E-02	7,70E-26	7,70E-26	0,00E+00
METIL-P	4,56E-04	1,79E-04	8,92E-10	8,92E-10	0,00E+00
METIL-M	6,29E-07	2,29E-07	1,13E-11	1,13E-11	0,00E+00
METIL-S	4,07E-05	1,70E-05	1,34E-11	1,34E-11	0,00E+00
METIL-LI	9,15E-04	3,59E-04	1,85E-10	1,85E-10	0,00E+00
A-O	6,39E-07	3,97E-04	8,60E-16	8,60E-16	0,00E+00
A-P	3,85E-07	1,27E-04	2,55E-16	2,55E-16	0,00E+00
A-M	6,94E-09	6,41E-07	2,41E-17	2,41E-17	0,00E+00
A-S	5,07E-08	6,06E-05	4,54E-18	4,54E-18	0,00E+00
A-LI	1,26E-06	6,70E-04	2,38E-15	2,38E-15	0,00E+00
HEXANO	9,95E-01	6,38E-01	6,13E-03	6,13E-03	0,00E+00
SSS	2,50E-13	1,31E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
LILILI	4,14E-13	1,78E-01	9,79E-27	9,79E-27	0,00E+00
Vazão Total (kmol/h)	17,53124	28,62195	5,945807	5,945807	3,43327
Vazão Total (kg/h)	1497,275	3109,412	191,2936	191,2936	110,0094
Vazão Total (m^3/h)	2,310841	5,16384	0,238772	0,2388242	0,1393201
Temperatura (oC)	35	25	34,17646	34,35311	25
Pressão (bar)	1	1	0,5	2	1
Fração Vapor	0	0	0	0	0
BETA	1	1	1	1	1
RE (m)	1942,594	2760,3	138,4493	138,7572	72,32045

Continua.

Continuação.

	MET-REC	METANOL	MIX	NAOH-REA
Fração Mássica				
METANOL	9,59E-01	7,96E-01	5,56E-01	0,00E+00
OOO	0,00E+00	2,92E-03	3,04E-02	0,00E+00
MMM	2,39E-24	1,43E-06	7,20E-05	0,00E+00
METIL-O	1,53E-10	1,27E-05	5,52E-05	0,00E+00
GLICEROL	2,01E-10	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
NAOH	1,51E-51	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00
AGUA	2,46E-02	4,57E-02	3,14E-02	0,00E+00
H3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
NA3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
PPP	1,99E-25	6,51E-05	1,10E-02	0,00E+00
METIL-P	2,31E-09	1,94E-05	7,04E-05	0,00E+00
METIL-M	2,92E-11	3,72E-08	9,84E-08	0,00E+00
METIL-S	3,46E-11	1,22E-06	6,27E-06	0,00E+00
METIL-LI	4,79E-10	3,82E-05	1,41E-04	0,00E+00
A-O	2,22E-15	2,29E-04	2,82E-04	0,00E+00
A-P	6,59E-16	9,04E-05	1,02E-04	0,00E+00
A-M	6,22E-17	6,86E-07	6,72E-07	0,00E+00
A-S	1,18E-17	2,88E-05	3,90E-05	0,00E+00
A-LI	6,17E-15	4,69E-04	5,33E-04	0,00E+00
HEXANO	1,59E-02	1,54E-01	3,09E-01	0,00E+00
SSS	0,00E+00	7,35E-06	4,19E-03	0,00E+00
LILILI	2,53E-26	3,23E-04	5,73E-02	0,00E+00
Vazão Total (kmol/h)	2,329127	192,8197	221,4416	0,1834094
Vazão Total (kg/h)	73,94839	6607,251	9716,664	7,335847
Vazão Total (m^3/h)	0,0958469	8,450112	12,30066	3,32E-03
Temperatura (oC)	45,08188	25	24,52931	25
Pressão (bar)	0,5	1	1	1
Fração Vapor	0	0	0	0
BETA	1	0	0,8513198	1
RE (m)	61,2401	4299,553		2,843218

Continua.

Continuação.

	OLEO	OLEO-R-1	OLEO-REF	REAT-M-E
Fração Mássica				
METANOL	0,00E+00	1,37E-02	1,37E-02	9,46E-01
OOO	2,95E-01	1,10E-01	1,10E-01	0,00E+00
MMM	7,00E-04	2,75E-04	2,75E-04	9,23E-25
METIL-O	0,00E+00	1,80E-04	1,80E-04	5,90E-11
GLICEROL	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,76E-11
NAOH	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,83E-02
AGUA	0,00E+00	2,55E-04	2,55E-04	9,53E-03
H3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
NA3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
PPP	1,07E-01	4,23E-02	4,23E-02	7,70E-26
METIL-P	0,00E+00	2,22E-04	2,22E-04	8,92E-10
METIL-M	0,00E+00	2,83E-07	2,83E-07	1,13E-11
METIL-S	0,00E+00	2,11E-05	2,11E-05	1,34E-11
METIL-LI	0,00E+00	4,45E-04	4,45E-04	1,85E-10
A-O	0,00E+00	4,92E-04	4,92E-04	8,60E-16
A-P	0,00E+00	1,57E-04	1,57E-04	2,55E-16
A-M	0,00E+00	7,94E-07	7,94E-07	2,41E-17
A-S	0,00E+00	7,51E-05	7,51E-05	4,54E-18
A-LI	0,00E+00	8,30E-04	8,30E-04	2,38E-15
HEXANO	0,00E+00	5,94E-01	5,94E-01	6,13E-03
SSS	4,07E-02	1,62E-02	1,62E-02	0,00E+00
LILILI	5,57E-01	2,21E-01	2,21E-01	9,79E-27
Vazão Total (kmol/h)	1,14521	19,54325	19,54325	5,945807
Vazão Total (kg/h)	1000	2509,354	2509,354	191,2936
Vazão Total (m^3/h)	0,5765669	2,920946	2,920124	0,2436424
Temperatura (oC)	25	36,82772	36,61281	50
Pressão (bar)	1	2	0,5	2
Fração Vapor	0	0	0	0
BETA	1	1	1	1
RE (m)	6,840053	2452,687	2447,038	166,8503

Continua.

Continuação.

	REAT-O-E	REATOR-E	REATOR-S	SAL
Fração Mássica				
METANOL	1,37E-02	7,98E-02	4,20E-02	0,00E+00
OOO	1,10E-01	1,02E-01	5,27E-03	0,00E+00
MMM	2,75E-04	2,56E-04	2,42E-04	0,00E+00
METIL-O	1,80E-04	1,67E-04	9,74E-02	0,00E+00
GLICEROL	0,00E+00	5,50E-12	3,61E-02	0,00E+00
NAOH	0,00E+00	2,72E-03	2,72E-03	0,00E+00
AGUA	2,55E-04	9,11E-04	9,11E-04	0,00E+00
H3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,94E-05
NA3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,99E-01
PPP	4,23E-02	3,93E-02	4,49E-03	0,00E+00
METIL-P	2,22E-04	2,06E-04	3,52E-02	1,32E-04
METIL-M	2,83E-07	2,63E-07	1,40E-05	1,62E-07
METIL-S	2,11E-05	1,96E-05	1,10E-02	1,33E-05
METIL-LI	4,45E-04	4,14E-04	2,01E-01	6,90E-04
A-O	4,92E-04	4,57E-04	4,57E-04	1,10E-05
A-P	1,57E-04	1,46E-04	1,46E-04	6,51E-06
A-M	7,94E-07	7,38E-07	7,38E-07	1,02E-07
A-S	7,51E-05	6,98E-05	6,98E-05	9,99E-07
A-LI	8,30E-04	7,71E-04	7,71E-04	3,15E-05
HEXANO	5,94E-01	5,52E-01	5,52E-01	6,22E-09
SSS	1,62E-02	1,51E-02	4,08E-03	0,00E+00
LILILI	2,21E-01	2,05E-01	5,37E-03	0,00E+00
Vazão Total (kmol/h)	19,54325	25,48906	25,48906	0,0483275
Vazão Total (kg/h)	2509,354	2700,648	2700,648	7,925745
Vazão Total (m^3/h)	2,972979	3,206927	3,577481	8,87E-04
Temperatura (oC)	50	47,78324	50	41,55206
Pressão (bar)	2	2	2	1
Fração Vapor	0	0	0	0
BETA	1	0,106827	0,8681976	5,22E-04
RE (m)	2813,981			

Continua.

Continuação.

	SEP-E	SOL-R-1	SOL-R-2	SOL-R-3
Fração Mássica				
METANOL	4,20E-02	1,73E-01	8,00E-01	6,18E-01
OOO	5,27E-03	6,69E-19	6,33E-16	6,35E-14
MMM	2,42E-04	1,10E-18	1,36E-16	2,59E-13
METIL-O	9,74E-02	3,02E-11	1,68E-08	6,19E-05
GLICEROL	3,61E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
NAOH	2,72E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
AGUA	9,11E-04	3,17E-03	4,56E-02	3,52E-02
H3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
NA3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
PPP	4,49E-03	2,23E-18	1,37E-16	2,91E-13
METIL-P	3,52E-02	3,48E-10	2,02E-07	7,90E-05
METIL-M	1,40E-05	3,30E-12	2,16E-09	1,10E-07
METIL-S	1,10E-02	4,78E-12	2,32E-09	7,04E-06
METIL-LI	2,01E-01	1,01E-10	5,99E-08	1,58E-04
A-O	4,57E-04	1,51E-11	3,19E-08	1,35E-07
A-P	1,46E-04	5,32E-12	1,60E-08	7,88E-08
A-M	7,38E-07	1,94E-13	6,93E-10	1,73E-09
A-S	6,98E-05	2,75E-13	7,22E-10	9,32E-09
A-LI	7,71E-04	3,98E-11	8,32E-08	2,81E-07
HEXANO	5,52E-01	8,24E-01	1,55E-01	3,46E-01
SSS	4,08E-03	6,52E-20	1,73E-18	4,33E-14
LILILI	5,37E-03	2,14E-18	6,76E-17	7,17E-14
Vazão Total (kmol/h)	25,48906	9,0787	192,1349	218,7448
Vazão Total (kg/h)	2700,648	600,058	6560,899	8658,232
Vazão Total (m³/h)	3,510377	458,4766	10219,16	10748,62
Temperatura (oC)	35	36,61281	50	46,86177
Pressão (bar)	2	0,5	0,5	0,5
Fração Vapor	0	1	1	0,9343354
BETA	0,8594212			0,9990992
RE (m)				

Continua.

Continuação.

	SOL-R-4	SOLVENTE	UMIDADE	VAPOR
Fração Mássica				
METANOL	6,18E-01	9,85E-01	0,00E+00	0,00E+00
OOO	6,35E-14	0,00E+00	2,38E-01	0,00E+00
MMM	2,59E-13	0,00E+00	1,09E-02	0,00E+00
METIL-O	6,19E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
GLICEROL	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
NAOH	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
AGUA	3,52E-02	0,00E+00	3,88E-02	1,00E+00
H3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
NA3PO4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
PPP	2,91E-13	0,00E+00	2,02E-01	0,00E+00
METIL-P	7,90E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
METIL-M	1,10E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
METIL-S	7,04E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
METIL-LI	1,58E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
A-O	1,35E-07	0,00E+00	2,66E-02	0,00E+00
A-P	7,88E-08	0,00E+00	8,49E-03	0,00E+00
A-M	1,73E-09	0,00E+00	4,27E-05	0,00E+00
A-S	9,32E-09	0,00E+00	4,06E-03	0,00E+00
A-LI	2,81E-07	0,00E+00	4,48E-02	0,00E+00
HEXANO	3,46E-01	1,52E-02	0,00E+00	0,00E+00
SSS	4,33E-14	0,00E+00	1,84E-01	0,00E+00
LILILI	7,17E-14	0,00E+00	2,42E-01	0,00E+00
Vazão Total (kmol/h)	218,7448	1,519275	0,1610464	2,633823
Vazão Total (kg/h)	8658,232	49,15129	46,41364	47,44906
Vazão Total (m^3/h)	11,65838	0,0624401	0,0292005	10,41066
Temperatura (oC)	25	25	35	175,4475
Pressão (bar)	1	1	1	9
Fração Vapor	0	0	0	1
BETA	0,1325765	1	0,5969381	
RE (m)		32,42357		