

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Priscila Marques Julio

**SIMULAÇÃO DE PROCESSOS CATALÍTICOS PARA A PRODUÇÃO
DE BIODIESEL SEM GLICEROL - UMA ANÁLISE TÉCNICA,
ECONÔMICA E ENERGÉTICA**

Santa Maria, RS
2023

Priscila Marques Julio

**SIMULAÇÃO DE PROCESSOS CATALÍTICOS PARA A PRODUÇÃO DE
BIODIESEL SEM GLICEROL - UMA ANÁLISE TÉCNICA, ECONÔMICA E
ENERGÉTICA**

Dissertação apresentada ao Curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Fernanda de Castilhos

Santa Maria, RS
2023

Julio, Priscila

Simulação de processos catalíticos para a produção de biodiesel sem glicerol - uma análise técnica, econômica e energética / Priscila Julio.- 2023.

70 p.; 30 cm

Orientadora: Fernanda de Castilhos

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2023

1. Acetato de metila 2. Carbonato de dimetila 3. Enzima 4. Catalisador 5. UniSim I. de Castilhos, Fernanda II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, PRISCILA JULIO, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Priscila Marques Julio

**SIMULAÇÃO DE PROCESSOS CATALÍTICOS PARA A PRODUÇÃO DE
BIODIESEL SEM GLICEROL - UMA ANÁLISE TÉCNICA, ECONÔMICA E
ENERGÉTICA**

Dissertação apresentada ao Curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovada em 15 de fevereiro de 2023.

**Fernanda de Castilhos, Dra. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)**

Rodolfo Rodrigues, Dr. (UFSM)

Luiz Jardel Visioli, Dr. (UDESC)

Santa Maria, RS
2023

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proteger e guiar o meu caminho durante toda a minha vida. Sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais, Mário e Simone, pelo amor incondicional, por serem meus exemplos e por sempre acreditarem em mim; e à minha irmã, Stéfany, pelos momentos de amizade e descontração.

Aos meus avós, por todo o amor e confiança no meu potencial.

Ao meu namorado, pela compreensão do quanto me dedicar ao mestrado era importante para mim e por me cuidar durante os dias de escrita.

À minha orientadora, Prof.^a Fernanda pela oportunidade e pela sua dedicação durante todo meu percurso na pós-graduação. Seu amplo conhecimento e sua facilidade em transmiti-lo fizeram grande diferença no resultado final deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Maria e seus professores que proporcionaram um ensino de alta qualidade.

Às minhas amigas, em especial à Greyce por ter me incentivado a ingressar no programa de mestrado e comemorado a cada vitória durante a trajetória. À Taís pelas conversas de apoio.

Aos meus chefes, pela liberação e pelo apoio à minha qualificação. Aos colegas de trabalho, por torcerem por mim.

À minha família, por todo o carinho.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste mestrado.

Muito obrigada!

RESUMO

SIMULAÇÃO DE PROCESSOS CATALÍTICOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL SEM GLICEROL - UMA ANÁLISE TÉCNICA, ECONÔMICA E ENERGÉTICA

AUTORA: Priscila Marques Julio
ORIENTADORA: Fernanda de Castilhos

Apesar do uso do biodiesel apresentar inúmeras vantagens econômicas, sociais e ambientais, sua produção ainda apresenta um custo elevado. A maioria dos processos de produção utiliza álcool como receptor acila, produzindo como subproduto o glicerol, que está em excesso no mercado. Além disso, a etapa de remoção do glicerol do biodiesel torna o processo caro. Portanto, alternativas de produção de biodiesel livre de glicerol têm sido investigadas. Diante desse cenário, a presente dissertação tem como objetivo comparar três processos, a fim de definir o mais vantajoso. Para isso, foram escolhidos três estudos sobre a produção de biodiesel sem formação de glicerol, cada um usando um catalisador diferente (homogêneo, heterogêneo e enzimático). Os fluxogramas dos processos foram propostos e simulados no software UniSim Design em escala industrial, fornecendo um banco de dados para as análises de viabilidade técnica, econômica e energética. Os modelos termodinâmicos e de cinética de reação utilizados foram validados a partir de dados experimentais da literatura. Os resultados indicaram que as três tecnologias possuem bom desempenho, ou seja, são capazes de produzir biodiesel. A Rota 1, a qual usou óleo de macaúba, acetato de metila e γ -alumina (Al_2O_3) como catalisador heterogêneo, demonstrou ser economicamente inviável, o que pode estar relacionado ao tipo de matéria-prima utilizada, que era apenas 65% esterificável. Essa rota também foi a que apresentou maior consumo de energia por massa de biodiesel produzido. A Rota 2, a qual usou óleo de algodão, acetato de metila e catalisador homogêneo CH_3OK , apresentou o maior valor de projeto ao final da sua vida útil. Já a Rota 3, a qual usou óleo de palma, carbonato de dimetila e enzima Novozyme 435 como catalisador, apresentou o menor custo de equipamento, além do menor consumo de energia. As Rotas 2 e 3 mostraram-se economicamente viáveis.

Palavras-chave: Acetato de metila. Carbonato de dimetila. Enzima. Catalisador. UniSim.

ABSTRACT

SIMULATION OF CATALYTIC PROCESSES FOR GLYCEROL-FREE BIODIESEL PRODUCTION – A TECHNICAL, ECONOMIC AND ENERGY ANALYSIS

AUTHOR: Priscila Marques Julio
ADVISOR: Fernanda de Castilhos

Although the use of biodiesel presents many economic, social and environmental advantages, the biodiesel production still has a high cost. Most production processes use alcohol as acyl receptor, producing glycerol as a byproduct, which is surplus in the market. Besides that, the step of removing glycerol from biodiesel makes the process expensive. Therefore, alternatives of glycerol-free biodiesel production have been investigated. This paper aims to compare three processes in order to define the most advantageous. For this purpose, three studies of biodiesel glycerol-free production were chosen, each one with a different catalyst (homogeneous, heterogeneous and enzymatic). The processes flow diagrams were proposed and simulated using the UniSim Design software on an industrial scale, providing a database to technical, economic and energy feasibility analysis. Thermodynamic and kinetic reaction models used were validated based on experimental data from the literature. Results indicated that the three technologies perform well, that is, they are capable of producing biodiesel. Route 1, which used macaw oil, methyl acetate and γ -alumina (Al_2O_3) as an heterogeneous catalyst, demonstrated to be not economically viable, this may be linked to the type of raw material used, that was only 65% esterifiable. Route 1 was also the process that presents the highest energy consumption per mass of biodiesel produced. Route 2, which used cotton oil, methyl acetate and homogeneous catalyst CH_3OK , has the biggest project value at the end of its life. Route 3, which used palm oil, dimethyl carbonate and Novozyme 435 as enzymatic catalyst has the lowest equipment cost and the lowest energy consumption. Routes 2 and 3 proved to be economically viable.

Keywords: Methyl Acetate. Dimethyl Carbonate. Enzyme. Catalyst. UniSim.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	09
1.1 OBJETIVO.....	10
1.1.1 Objetivos específicos	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 BIODIESEL	11
2.2 ROTAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	12
2.2.1 Transesterificação	12
2.2.2 Interesterificação	15
2.2.3 Esterificação	17
2.3 CATALISADORES EMPREGADOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	19
2.4 ANÁLISE E SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS.....	25
3.2 ESPECIFICAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DOS COMPONENTES	26
3.3 SELEÇÃO E VALIDAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO	30
3.4 MODELOS CINÉTICOS	32
3.5 SÍNTESE DOS PROCESSOS.....	34
3.6 ANÁLISE DOS PROCESSOS.....	35
3.6.1 Análise técnica	35
3.6.2 Análise econômica	36
3.6.3 Análise energética	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 SELEÇÃO E VALIDAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO	38
4.2 VALIDAÇÃO DOS MODELOS REACIONAIS	40
4.3 FLUXOGRAMA DOS PROCESSOS	41
4.4 ANÁLISE TÉCNICA.....	45
4.4.1 Desempenho técnico	45
4.4.2 Análise de sensibilidade	46
4.5 ANÁLISE ECONÔMICA	51
4.6 ANÁLISE ENERGÉTICA.....	57
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	60
REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

Na última década (2011-2020), o consumo mundial de biodiesel teve o crescimento acumulado de 112%, alcançando, em 2020, 50.000.000 m³ consumidos (TORROBA, 2020). Segundo dados do governo brasileiro (2023), distribuidores de combustíveis receberam dos produtores de biodiesel, em 2022, no Brasil, por meio do SRB-Biodiesel, 6 milhões 93 mil e 68 metros cúbicos de biodiesel para o abastecimento. O SRB-Biodiesel é um sistema desenvolvido pela ANP para o novo modelo de comercialização, pelo qual os distribuidores contratam e compram o produto diretamente dos produtores, substituindo os leilões de biodiesel. Diante desse crescente aumento de demanda energética, é imprescindível comparar diferentes rotas para a sua produção, a fim de conhecer qual o processo mais vantajoso.

Pela Resolução N°16, de 29 de outubro de 2018, do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), a mistura de biodiesel no diesel desde 1º de março de 2022 deveria ser de 14%. Porém, no final de 2021, o conselho revisou a meta, alegando que a medida ajudaria a conter o avanço dos preços do diesel nas bombas. Atualmente, a proporção de biocombustível na mistura é de 10%. A medida temporária foi tomada porque 71% do biodiesel brasileiro é feito a partir do óleo de soja, o qual tem apresentado elevado preço. Essa matéria-prima oleosa é responsável por 75% do custo de produção do biodiesel e, por conta disso, o processo apresenta baixa atratividade econômica (SAJJADI et al., 2016). Dessa forma, a utilização de matérias-primas de menor custo pode oferecer certas vantagens frente aos óleos comestíveis (RIBEIRO et al., 2017).

Outro aspecto relevante é que os métodos de produção de biodiesel que utilizam álcool como reagente, produzem glicerol como subproduto. Em média, 10% da massa de biodiesel produzido corresponde a este composto, o que vem ocasionando uma sobreprodução do glicerol e sua desvalorização no mercado (PACHECO et al., 2022). Neste contexto, rotas tecnológicas sem a geração desse subproduto têm-se mostrado alternativas promissoras principalmente no âmbito econômico (MARX, 2016), já que não são necessárias outras operações unitárias para a separação da mistura biodiesel-glicerol.

Diante do crescente aumento de demanda energética e de métodos alternativos à transesterificação alcalina, é imprescindível comparar diferentes rotas

para a produção de biodiesel, a fim de possibilitar uma análise mais ampla destes processos envolvendo aspectos técnico, econômico e energético. Nesse sentido, alguns estudos comparativos sobre a produção desse biocombustível, quanto à análise técnica vêm sendo realizados. Porém, a grande maioria destes estudos tem como base processos usando óleo de soja e álcoois de cadeia curta. Cabe ressaltar também que poucos trabalhos fazem uma abordagem econômica e energética, as quais são temas de grande importância na atualidade.

Diante desse cenário, essa dissertação se propõe a fazer uma avaliação técnica, econômica e energética de processos catalíticos de produção de biodiesel sem glicerol a partir de matérias-primas alternativas. Para isso, foram escolhidos três estudos disponíveis na literatura sobre a produção de biodiesel, a fim de compará-los. Os estudos analisados utilizaram catalisadores homogêneo, heterogêneo e enzimático.

1.1 OBJETIVO

Comparar três processos distintos para a produção de biodiesel sem glicerol em escala industrial, nos aspectos técnico, econômico e energético.

1.1.1 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral deste trabalho, podem ser definidos como objetivos específicos:

- Propor um fluxograma para cada processo avaliado em escala industrial;
- Validar os modelos termodinâmicos e de cinética de reação adotados;
- Simular os processos no software comercial UniSim Design;
- Realizar a análise de viabilidade técnica dos três processos escolhidos;
- Analisar a viabilidade econômica dos processos;
- Realizar uma análise energética dos processos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

A cadeia de produção e o uso do biodiesel intensificaram em todas as regiões do mundo. Este biocombustível representa uma das principais alternativas aos combustíveis derivados do petróleo (RAMOS et al., 2017).

O biodiesel é um combustível de queima limpa obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, o qual possui como principais vantagens ambientais o fato de ser renovável, biodegradável e de baixa toxicidade (SILVA, 2012).

De acordo com Singh et al. (2020), o biodiesel, constituído quimicamente de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, pode ser derivado da transesterificação e esterificação de óleos vegetais, gorduras animais e ácidos graxos de cadeia longa com álcool de baixo peso molecular (geralmente metanol). Brahma et al. (2023) também citam que este biocombustível pode ser produzido pela interação de triglicerídeos presentes em óleos vegetais/gorduras animais e álcoois com a presença de um catalisador.

Em 2002, pela Portaria 702 do Ministério da Ciência e Tecnologia, o Governo Brasileiro criou o Programa Nacional de Biocombustíveis (PROBIODIESEL). Rico e Sauer (2015) concluíram que com o PROBIODIESEL, durante o período de 2005-2014, o biodiesel produzido representou 2,7% do diesel consumido e 20% do diesel importado, evitando gastos de 11 bilhões de dólares em importações para o Brasil. Além disso, o aumento de biodiesel na mistura do combustível automotivo tem oferecido grandes benefícios ambientais, como a redução das emissões de gases de efeito estufa.

Segundo Ramos et al. (2017), a extensão territorial brasileira apresenta uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel, como a soja, o girassol, a mamona, o milho, o pinhão manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, a macaúba, o amendoim, óleos de descarte, óleos de vísceras de peixes, óleos usados para a cocção de alimentos (óleo de fritura), além das matérias-primas de origem animal, como o sebo bovino e as gorduras de frango e de suínos.

A viabilidade de uma matéria-prima depende de sua competitividade, tanto técnica quanto econômica e socioambiental, devendo ser analisados aspectos como: o teor de óleo vegetal e a complexidade exigida no processo de extração; a produtividade por unidade de área; o equilíbrio agrônomico; a atenção a diferentes sistemas produtivos; o ciclo de vida da planta (sazonalidade); sua adaptação territorial e o impacto socioambiental de seu desenvolvimento (RAMOS et al., 2017).

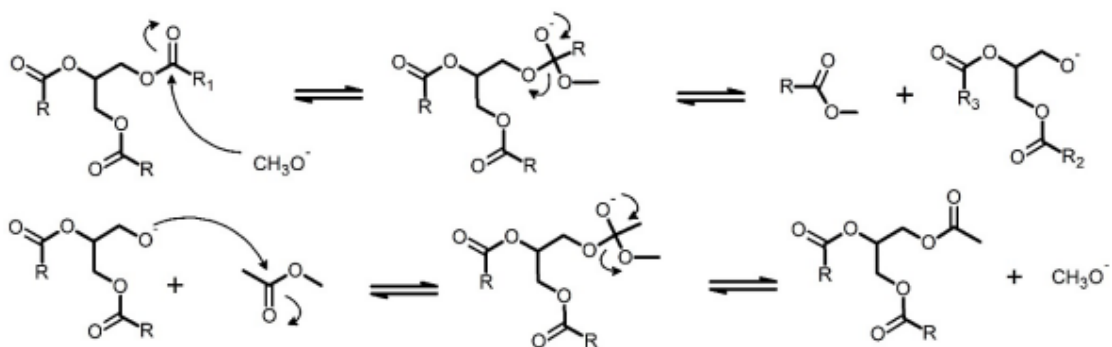
2.2 ROTAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Três processos reacionais distintos podem ser usados para a obtenção de biodiesel: transesterificação, interesterificação e esterificação. Essas reações são classificadas como reações de substituição nucleofílica acíclica (USEDA; WYPYCH; CORDEIRO, 2020).

2.2.1 Transesterificação

A reação de transesterificação é uma reação química que pode ocorrer entre um éster e um ácido, sempre tendo como formação um novo éster. Segundo Ramos et al. (2017), os íons alcóxidos são utilizados como nucleófilos. O ataque nucleofílico ao carbono carbonílico do triacilglicerídeo leva à formação de um intermediário tetraédrico instável. O colapso deste intermediário no sentido direto leva à formação de uma molécula de éster de ácido graxo (biodiesel) e à base conjugada de um diacilglicerídeo que, após protonada, produz o próprio diacilglicerídeo. “R” representa grupamentos alquila (Figura 2.1).

Figura 2.1 – Reações de transesterificação onde o nucleófilo é um metóxido.



Fonte: Useda, Wypych e Cordeiro (2020).

Normalmente, a reação de transesterificação para a produção de biodiesel refere-se à reação de alcoólise de óleos animais ou vegetais, na presença de um catalisador químico ou enzimático. Essa reação de triglicerídeos com metanol produz ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs), mais popularmente conhecido como biodiesel.

A forma de obtenção mais comum do biodiesel é através da reação reversível de transesterificação (RODRIGUES; SOUZA, 2022). A transesterificação de óleos vegetais via catálise homogênea alcalina, devido a sua rapidez e simplicidade, é a rota mais tradicional para a produção de biodiesel nos processos industriais (YOUNG et al., 2015). Brahma et al. (2023) ressaltam que esse método de produção é econômico e fácil.

Segundo Ramos et al. (2017), os custos de conversão envolvendo álcool, catalisadores e energia, são responsáveis por aproximadamente 10% dos custos de produção em unidades de larga escala de produção de biodiesel. Já em plantas de pequeno porte, esses custos podem atingir de 25 a 40% do valor do produto final. Os custos referentes à matéria-prima são em torno de 85% do custo final, enquanto no passado já foram cerca de 75%.

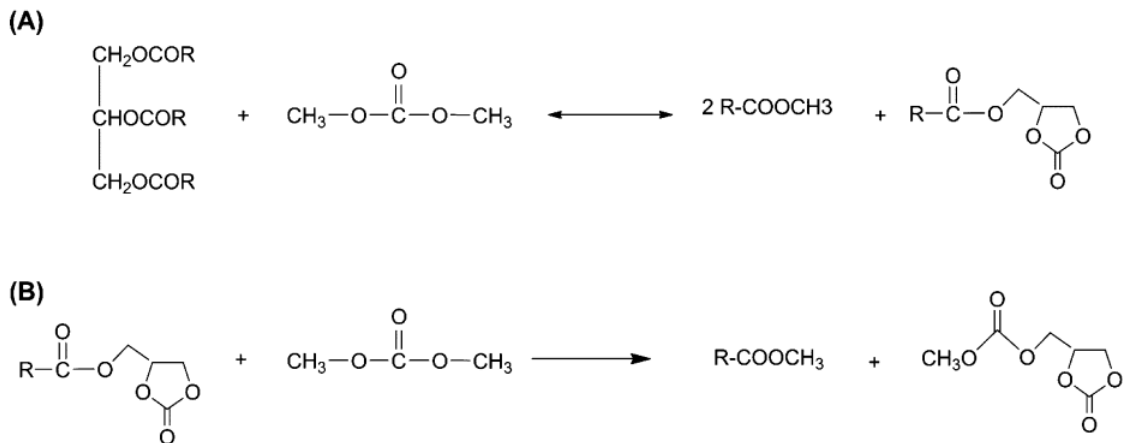
Segundo Brondani (2018), por conta da alta reversibilidade do sistema, é necessário usar excesso de álcool a fim de deslocar o equilíbrio químico para as reações diretas. O metanol normalmente é o álcool mais empregado na indústria, tendo em vista seu baixo custo, além de necessitar menores tempos de residência e baixas temperaturas reacionais quando comparado a outros álcoois de cadeia curta, como, por exemplo, o etanol. Porém, uma desvantagem desse composto é a sua alta toxicidade.

A produção de biodiesel via transesterificação com metanol vem esgotando o mercado com a produção de um subproduto, o glicerol. Estima-se que para cada 90 m³ de biodiesel produzidos, 10 m³ de glicerol sejam gerados. A presença do glicerol durante a combustão do biodiesel acarreta em emissões de compostos tóxicos e problemas técnicos no motor. Sendo assim, é necessário que obrigatoriamente o glicerol seja separado do biodiesel (QUISPE et al., 2013). Em média, 10% da massa de biodiesel produzida corresponde a este subproduto, o que vem causando uma superprodução de glicerol e sua desvalorização no mercado (PACHECO et al., 2022).

O alto custo da separação do glicerol do biodiesel, o seu baixo preço de venda e sua produção em grande quantidade fizeram com que a produção de biodiesel sem a cogeração do glicerol ganhasse visibilidade no meio acadêmico (MARX, 2016). Segundo Avinash et al. (2018), um dos grandes obstáculos na comercialização do biodiesel em países em desenvolvimento é o alto custo de produção. Normalmente, estes custos estão associados ao preço de insumos (como matérias-primas e utilidades) e tecnologias de conversão ineficazes. Isso faz com que o preço de venda do biodiesel seja muito alto e, conseqüentemente, sua comercialização torna-se mais difícil.

Nesse contexto, rotas tecnológicas sem a geração de glicerol têm se mostrado alternativas promissoras, principalmente no aspecto econômico (MARX, 2016), uma vez que não seriam necessárias outras operações unitárias para a separação da mistura biodiesel-glicerol. Uma alternativa para a transesterificação sem produzir glicerol é o uso do dimetil carbonato como acceptor acila. Esse esquema de reações está representado na Figura 2.2 (A) e (B).

Figura 2.2 – (A) Reação de formação de biodiesel a partir de um triglicerídeo e dimetil carbonato. (B) Reação de formação de mais biodiesel a partir do produto gerado pela primeira reação e dimetil carbonato.



Fonte: Islam et al. (2013) apud Celante (2017).

Segundo Celante (2017), o éster de carbonato de glicerol de ácido graxo (FAGC) se mistura com o EMAG (éster metílico de ácido graxo) a qualquer proporção e, deste modo, aumenta o rendimento da reação de transesterificação de óleos com dimetil carbonato (DMC). De acordo com Pacheco (2020), o DMC é uma substância não tóxica e biodegradável, que possui rotas de obtenção

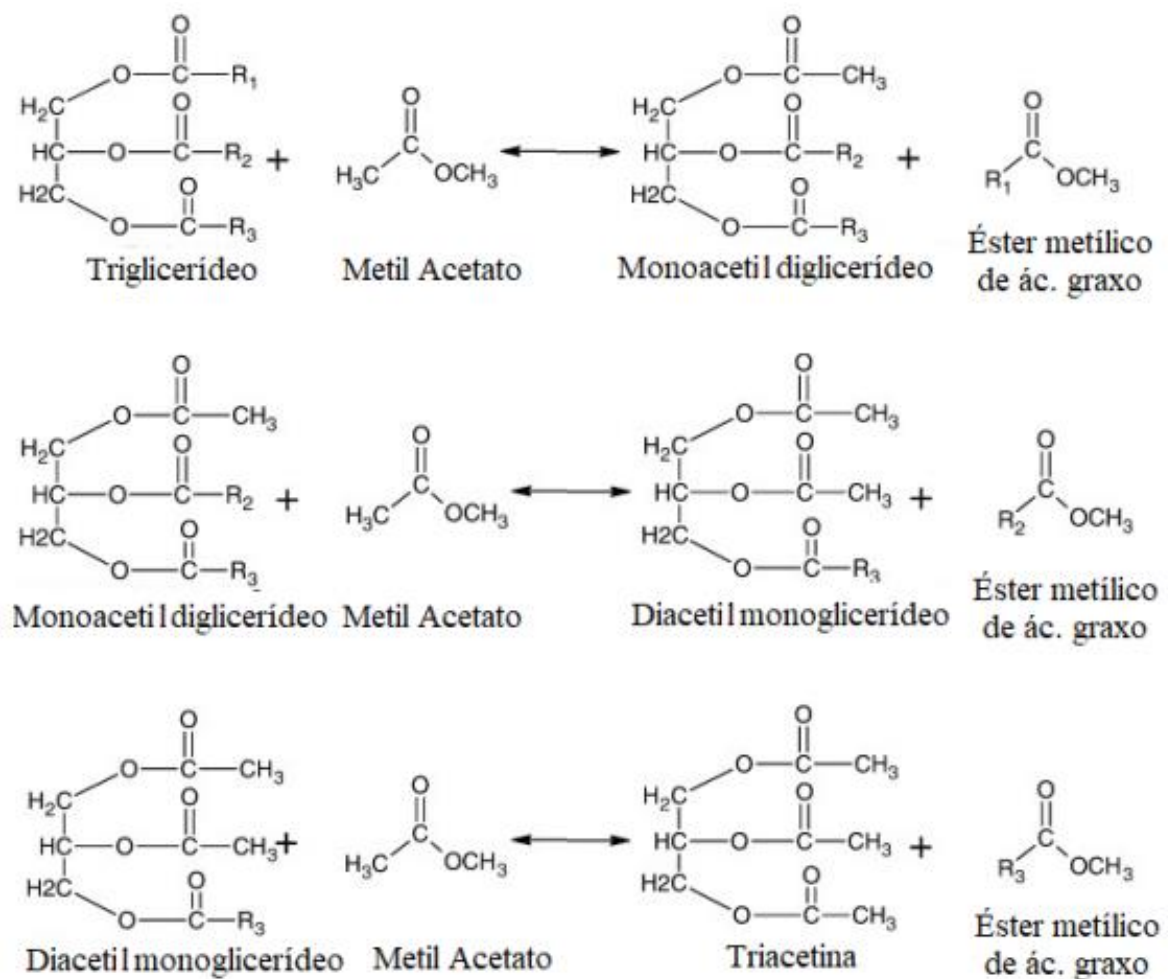
ambientalmente interessantes. É um reagente atrativo por poder ser considerado uma alternativa verde na indústria de síntese orgânica.

Já o dicarbonato de glicerol (GDC) é um produto pouco conhecido e explorado. Rathore et al. (2014) propuseram que a mistura de EMAG e dicarbonato de glicerol seja utilizada como biodiesel, sem apresentar prejuízo nas suas propriedades, assim como com a triacetina já vem sendo. Os autores analisaram esse produto – EMAG mais DCG – mostrando que suas propriedades estavam dentro dos parâmetros estabelecidos nas normas. Por ser um intermediário do carbonato de glicerol, que é um composto de alto valor de mercado, uma alternativa, proposta por eles, seria separar o DCG desse produto e comercializá-lo separadamente.

2.2.2 Interesterificação

No contexto de produção de biodiesel sem glicerol, uma rota alternativa é a reação de interesterificação. Segundo Brondani (2018), denomina-se interesterificação a reação entre acilglicerídeos e alquil acetatos. Para a produção de biodiesel, a reação ocorre em três etapas reversíveis: os triglicerídeos (TG) são convertidos a monoacetildiglicerídeos (MADG), depois diacetilmonoglicerídeos (DAMG) e, por último, em triacetil glicerol ou triacetina (TA). A Figura 2.3 apresenta as três etapas da reação de interesterificação com acetato de metila (MeA) como reagente, produzindo uma molécula de éster alquílico de ácido graxo em cada etapa.

Figura 2.3 – Reações de formação de biodiesel a partir de triglicerídeo e metil acetato.



Fonte: Maddikeri et al. (2013) apud Brondani (2018).

A reação de interesterificação também requer quantidades elevadas de acetato de metila para que haja o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação dos monoésteres e triacetina (DU et al., 2004).

Essa rota tem sido estudada na presença de enzimas (DU et al., 2004), catalisadores heterogêneos (BRONDANI, 2018) e sob condições supercríticas (SAKA; ISAYAMA, 2009). A rota enzimática costuma ter um custo de produção mais elevado, bem como apresenta dificuldade para fabricação em grande escala, devido à necessidade de um controle mais rigoroso dos parâmetros reacionais (NASCIMENTO et al., 2019). A catálise heterogênea permite que o catalisador seja reutilizado, pois sua separação da solução é mais fácil (CHOUHAM; SARMA, 2011). A rota supercrítica tem se mostrado tecnicamente viável, além de permitir a

presença de água na matéria-prima. Porém, condições de alta pressão e temperatura apresentam um alto custo de energia e de equipamentos (PACHECO et al., 2022).

O subproduto da reação de interesterificação é a triacetina, ao invés do glicerol. A triacetina é um óleo transparente, combustível e de sabor amargo, encontrado naturalmente no óleo de fígado de bacalhau, na manteiga, entre outras gorduras (GRANT, 1972). Possui diversas funções, como, por exemplo, agente fixador em perfumaria, solvente para especialidades químicas, plastificante e tópico fungicida (área médica). Além disso, remove o dióxido de carbono visando à melhoria das propriedades de fluidez e diminuição da emissão de materiais particulados (RIBEIRO et al., 2017).

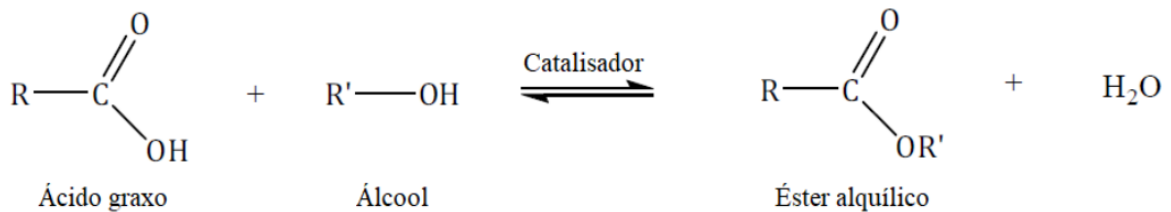
Estudos mostram que a triacetina pode ser adicionada à formulação de biodiesel em até 10% em massa e ainda atender aos padrões de qualidade estabelecidos pela ASTM D6751 e pela EN 14214 (CASAS et al., 2010). Portanto, a triacetina não precisa ser removida, visto que pode ser usada como um aditivo ao biodiesel, ao ser miscível com ésteres alquílicos, melhorando algumas de suas propriedades, como, por exemplo, a viscosidade e a estabilidade de oxidação. Dessa forma, o processo não precisaria de etapa de separação nem de purificação para a retirada deste subproduto, reduzindo, assim, seus custos e, conseqüentemente, aumentando a quantidade de biodiesel produzido (SUSTERE; MURNIEKS; KAMPARS, 2016). De acordo com Mota et al. (2009), a adição de apenas 1% de triacetina no biodiesel oriundo do óleo de canola diminui em 9 °C o seu ponto de congelamento.

2.2.3 Esterificação

Ácidos graxos livres presentes nas matérias-primas oleosas também reagem com os receptores acila das reações de transesterificação e interesterificação, por meio de uma reação paralela de esterificação. Essa reação é um tipo de reação de dupla troca (CHAGAS, 2020). Segundo Marx (2016), neste processo com metanol (Figura 2.4), formam-se EMAG e água. Já na reação com acetato de metila (Figura 2.5), formam-se EMAG e ácido acético, o que evita reações indesejáveis de saponificação entre os ácidos graxos e bases e hidrólise dos acilglicerídeos, além de melhorar o rendimento de EMAG. Estas reações são bastante importantes no

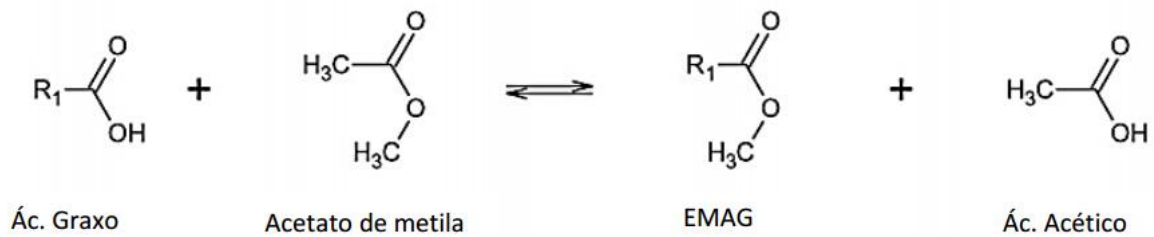
contexto do uso de matérias-primas graxas de baixa qualidade, que possuem um maior teor de ácidos graxos livres do que os óleos refinados.

Figura 2.4 – Reação do ácido graxo livre com álcool



Fonte: Knothe et al. (2005) apud Brondani (2018).

Figura 2.5 – Reação do ácido graxo livre com acetato de metila



Fonte: Marx (2016).

O ácido acético também pode atuar como catalisador na reação de interesterificação. Campaneli et al. (2010) observaram que ele reduz/retarda a degradação térmica da triacetina. Sua adição de 5% aumentou o rendimento de EMAG e de triacetina. Segundo Alessio (2017), o ácido acético pode ser facilmente retirado após o processo por evaporação, por ter seu ponto de ebulição a uma temperatura de 118,1°C.

Atualmente, diversos tipos de sistemas vêm sendo estudados visando ao desenvolvimento da reação de esterificação de forma mais rápida e econômica (GOMES, 2023). Os métodos de transesterificação e esterificação catalítica têm sido amplamente abordados para a produção de biodiesel em estudos acadêmicos e aplicações industriais (XIE; LI, 2023).

2.3 CATALISADORES EMPREGADOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Catalisadores são utilizados para acelerar a velocidade das reações e não são consumidos durante o processo (ALESSIO, 2017). Possuem vantagens e desvantagens em relação a inúmeras partes do processo, como, por exemplo, a cinética reacional, o custo da produção, a recuperação desse catalisador e a produção de efluentes gerados. Esses dados precisam ser verificados antes da escolha do catalisador para a reação (DEMIRBAS, 2005).

Segundo Chouhan e Sarma (2011), os catalisadores usados para a produção de biodiesel podem ser classificados em três grupos: homogêneos, heterogêneos e enzimáticos. Há também uma subdivisão, no que se refere à natureza química, entre os catalisadores homogêneos e heterogêneos, podendo ser classificados como básicos ou ácidos.

De acordo com Alves (2012), a rota de produção do biodiesel a partir da catálise homogênea está bastante consagrada e, pelo fato de ser mais atraente economicamente, o seu processo é o mais utilizado pelas indústrias.

Os catalisadores homogêneos apresentam valores mais baixos, necessitam de pouco tempo para reagir e são utilizados em baixas concentrações (DE MEDEIROS, 2016). Entretanto, estes catalisadores podem aumentar os custos operacionais, já que neste processo, tanto os reagentes, como os produtos e o catalisador estão na fase líquida. Isso acarreta em mais etapas de separação, gerando mais efluentes (RIBEIRO, 2017).

Os catalisadores homogêneos mais utilizados para a produção de biodiesel são: ácidos fortes homogêneos, dentre eles H_2SO_4 concentrado, ácido benzenossulfônico, HCl e H_3PO_4 ; bases fortes como, por exemplo, KOH, NaOH, CH_3ONa , aminas orgânicas; e enzimas livres, como as lipases microbianas (XIE; LI, 2023). Aranda et al. (2008) também comenta que os principais catalisadores homogêneos ácidos são os ácidos sulfúrico, clorídrico e sulfônico.

O uso de catalisadores heterogêneos em vez de homogêneos na transesterificação vem sendo estudado por diversos grupos de pesquisas. O objetivo é diminuir os custos do processo e produzir biodiesel de boa qualidade. Estes catalisadores têm as vantagens de simplificar o processo, além de serem reutilizáveis através de processos simples de separação por filtração (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Miladinovic et al. (2014) apontam que o uso de catalisadores heterogêneos pode reduzir o custo de produção do biodiesel, pois são mais fáceis de separar da mistura reacional ao término do processo, além de serem menos corrosivos e menos agressivos ao meio ambiente.

A recuperação do catalisador e o seu reuso são importantes etapas em escala industrial, já que a reutilização de um catalisador heterogêneo possui baixo custo e requer equipamentos simples, gerando economia à indústria (ALVES, 2012).

Brondani (2018) exemplifica alguns catalisadores heterogêneos comumente utilizados como resinas catiônicas, zeólitas, aluminas e seus derivados, CaO, ZnO, hidroalcitas e derivados. Óxido metálico dopado, óxido metálico suportado, óxido metálico baseado em resíduos e óxidos metálicos mistos também são utilizados para produzir biodiesel (BRAHMA, 2023).

A catálise ácida não apresenta restrições quanto à presença de ácidos graxos livres, podendo assim, ser utilizada em processos que tenham como reagente óleos de elevada acidez. No entanto, o meio ácido proporciona taxas reacionais mais lentas do que a catálise básica, necessitando de maiores tempos de residência e maiores quantidades de excesso de álcool e catalisador (MEHER et al., 2006). Assim, os catalisadores básicos são os mais utilizados comercialmente, devido à sua cinética ser favorável em temperaturas mais baixas, atingindo-se uma situação de equilíbrio químico e rendimentos elevados em um menor intervalo de tempo, além de corroer menos os equipamentos (KHAN, 2002; CORDEIRO et al., 2011).

Biocatalisadores envolvem processos com menor impacto ambiental, visto que há uma menor emissão de poluição, e são mais específicos. Sendo assim, o uso de catalisadores enzimáticos é uma alternativa para substituir processos químicos (ANDUALEM; GENESSESSE, 2012). Além disso, a catálise bioquímica implica em uma operação em condições amenas, ou seja, há um menor consumo de energia. É possível selecionar diferentes tipos de óleo como matéria-prima, incluindo óleos usados (KUMARI; SHAH; GUPTA, 2007).

Souza e Costa (2018) relatam que os catalisadores enzimáticos proporcionam vantagens em relação ao meio ambiente, porém os custos de produção e a dificuldade na operação dificultam o uso na indústria. Segundo Ribeiro (2017), rotas com enzima tem sido amplamente estudadas como uma alternativa ao uso de catalisadores homogêneos, por conta da facilidade em recuperá-las após a reação, no entanto, elas costumam ser desnaturadas por álcoois. Existem várias classes de

enzimas, dentre elas, as lipases, que são enzimas hidrolíticas responsáveis pela hidrólise dos grupos ésteres. Além da hidrólise, as lipases podem também exercer atividade catalítica de interesterificação, esterificação, transesterificação, acidólise e glicerólise (Neto, 2002). Entre as estirpes mais usadas podemos destacar a *Mucor miehei*, *Candida antartica*, *Pseudomonas cepacia*, *Thermomyces lanuginosus*, *Geotrichum sp*, *Rhizopus sp*, *Aspergillus sp* (Branco et al., 2007).

Ramos et al. (2011) ressaltam que as lipases apresentam vantagens importantes sobre os catalisadores clássicos que permitem a catálise de reações com um número reduzido de coprodutos, com baixo custo no tratamento de resíduos e necessitando de condições mais amenas de temperatura e pressão. Na Tabela 2.1 há a comparação entre os catalisadores em relação a algumas variáveis.

Tabela 2.1 – Comparação entre os tipos de catalisadores.

Variável	Catalisador homogêneo	Catalisador heterogêneo	Catalisador enzimático
Reação	Rápida	Lenta	Lenta
Separação	Difícil	Fácil	Fácil
Custo	Baixo	Baixo	Alto
Impacto ambiental	Alto	Baixo	Baixo

Fonte: Próprio autor.

2.4 ANÁLISE E SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Uma análise de viabilidade técnica permite traçar a praticabilidade de uma ideia inovadora com base nas condições técnicas. A análise de viabilidade econômica complementa a análise de viabilidade técnica, elucidando as nuances financeiras do processo. Ela leva em conta as despesas iniciais e operacionais de seu processo, para atestar qual será o retorno previsto de um empreendimento, assegurando maior certeza e segurança para sua execução. Já a análise energética tem como objetivo prover a informação necessária para reduzir a perda de energia térmica, melhorando a recuperação do calor e consequentemente reduzindo o custo do processo.

Diante da crescente demanda por energia e por alternativas à transesterificação alcalina, diferentes rotas para a produção de biodiesel vem sendo

investigada, a fim de possibilitar uma análise mais ampla desses processos envolvendo aspectos técnicos, econômicos e energéticos. Nesse sentido, alguns estudos comparativos vêm sendo realizados. No entanto, a grande maioria desses estudos ainda se baseia em processos utilizando óleo de soja e álcoois de cadeia curta e em análises técnicas apenas.

O estudo de Pacheco et al. (2022) é um dos poucos estudos que usam grupos acil alternativos. Os autores realizaram as análises técnicas e econômicas de três diferentes rotas em condições supercríticas em escala industrial, utilizando o software Aspen HYSYS. As rotas analisadas foram: interesterificação com acetato de metila (Rota 1), reação com ácido acético e esterificação com metanol (Rota 2) e reação com carbonato de dimetila (Rota 3). Os autores comprovaram que as Rotas 1 e 3 tornam-se economicamente viáveis dependendo do mercado, desde que ocorra a venda dos coprodutos gerados, sendo eles a triacetina e o dicarbonato de glicerol.

Baptista, Amaral e Ribeiro (2019) usaram o software DWSIM para modelar a obtenção de biodiesel a partir do óleo de mamona. A síntese em laboratório foi realizada através da reação de transesterificação do óleo de rícino com metanol em meio básico. Segundo os autores, as análises estatísticas indicaram boa compatibilidade entre os resultados alcançados na síntese em laboratório e no modelo virtual.

Conceição et al. (2012) utilizaram o software UniSim Design para simular a transesterificação de óleo de microalga, constatando que as propriedades caracterizadoras de biodiesel estavam adequadas às especificações, ou seja, a rota proposta foi viável tecnicamente. Contudo, os autores ressaltam que a viabilidade econômica e ambiental da produção deste biodiesel ainda devem ser avaliadas.

Além disso, Gomez-Castro et al. (2013) compararam as emissões totais das configurações de sistemas alternativos para a produção de biodiesel, baseados em destilação reativa com os correspondentes ao método catalítico convencional. O estudo demonstrou os benefícios da utilização de destilação reativa para o passo de esterificação e discutiu o impacto ambiental do processo de produção supercrítico.

Mello et al. (2017) comparam duas rotas de produção - a transesterificação metílica catalisada por álcali (catalisador: hidróxido de sódio) e a transesterificação etílica catalisada por enzimas (catalisador: lipase). O estudo incluiu a simulação do processo de produção de biodiesel utilizando o software Aspen HYSYS e uma

posterior análise comparativa dos principais impactos ambientais observados em cada caso. O melhor resultado que os autores obtiveram foi de uma conversão de 98% nas condições: 1% de catalisador, razão etanol/óleo (7,5:1) e temperatura de 40 °C. A modelagem cinética foi realizada, encontrando uma energia de ativação de 23,42 kJ/mol com ordem da reação de 1,5.

Young, Pessoa e Queiroz (2015) simularam a produção de biodiesel por catálise alcalina homogênea no software PRO / II ® a partir de óleo de soja bruto e óleo de palma bruto em nível industrial, com etanol. Uma avaliação econômica foi realizada para comparar o potencial relativo de ambas. O óleo de palma teve o maior custo de fabricação nesse cenário, principalmente pela maior demanda de etanol na etapa de pré-tratamento.

Young (2015) realizou outro estudo, dessa vez comparando a produção a partir de óleos de soja e de dendê em meio supercrítico e enzimático. A análise de sensibilidade realizada pelo autor demonstrou o quão dependente é a produção de biodiesel do preço do óleo vegetal e do catalisador.

West, Posarac e Ellis (2008) simularam quatro processos contínuos de biodiesel no simulador Aspen HYSYS. Os dois primeiros empregavam catalisadores ácidos e alcalinos homogêneos tradicionais. O terceiro e quarto processos usaram um catalisador ácido heterogêneo e um método supercrítico para converter uma matéria-prima de óleo vegetal residual em biodiesel. Foi realizada a avaliação econômica destes processos. O processo com o catalisador heterogêneo ácido apresentou o menor investimento total de capital e menor custo de fabricação.

Villalobos et al. (2020) usaram o UniSim Design e fizeram análises ambientais e tecno-econômicas, a partir de uma abordagem de biorrefinaria aplicada para a produção de biodiesel a partir de pinhão manso e óleo de palma. Três misturas diferentes de óleos foram consideradas na análise ambiental para determinar alternativas para reduzir potenciais impactos ambientais. Os resultados econômicos encontrados revelaram que a proposta de biorrefinaria combinada de biomassa é viável para ser ampliada sem causar impactos negativos significativos no meio ambiente.

Taipabu et al. (2021) compararam as reações de esterificação e transesterificação em duas etapas com diferentes catalisadores homogêneos e heterogêneos, usando o software Aspen Plus para a otimização do processo. Os

autores validaram os modelos termodinâmicos e os cinéticos e realizaram, ainda, a análise ambiental.

Gebremariam e Marchetti (2021) fizeram a simulação de três processos usando os softwares Aspen Plus e Super Pro. As tecnologias estudadas incluem: CaO enriquecido com glicerol catalisado, etanol supercrítico e processos catalisados por ácido. Foi realizada a viabilidade tecno-econômica e verificado que a opção catalisada por CaO enriquecido com glicerol é a economicamente mais viável dentro do cenário de mercado estudado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho é fundamentado em uma abordagem quantitativa, cujo método de pesquisa é a modelagem com auxílio de simulador comercial. O estudo iniciou por meio de uma revisão bibliográfica sobre a produção do biodiesel, comparando a cinética dos diferentes processos, analisando catalisadores e óleos vegetais como matéria-prima.

3.1 DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS

Após vasta pesquisa, foram escolhidos três dos poucos estudos encontrados na literatura. Cada um com um processo diferente para a produção do biodiesel, incluindo matéria-prima e catalisador distintos entre si, e que ao mesmo tempo apresentavam a modelagem do processo.

Rota 1 - Brondani et al. (2020) apresentam um processo de produção de biodiesel por meio da reação de interesterificação a partir de óleo de macaúba, utilizando acetato de metila (MeA) catalisado por alumina (Al_2O_3) na forma de transição γ (catalisador heterogêneo). Nesse sistema, ocorrem principalmente duas reações: a reação de interesterificação do triglicerídeo (TG) e, como o óleo de macaúba é um óleo de alta acidez, a reação de esterificação do ácido graxo livre e acetato de metila. De acordo com o modelo cinético de Brondani et al. (2020), as reações ocorrem em uma etapa de esterificação reversível, produzindo ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e ácido acético, três etapas de interesterificação irreversíveis de TG produzindo EMAG e triacetina, três etapas de interesterificação irreversíveis de diglicerídeo (DG) e monoglicerídeo (MG) e duas reações reversíveis de acetatos de glicerina com ácido acético. Ribeiro et al. (2017) obtiveram os melhores resultados de conversão (82,5%) sob as condições: temperatura de 300°C, 2% (m/m) γ -alumina, razão molar MeA:óleo de 20:1, tempo de reação de 1h.

Rota 2 - Medeiros et al. (2018) utilizam o óleo de algodão com acetato de metila para produzir biodiesel e tem como catalisador homogêneo CH_3OK . O processo obteve um rendimento de 98,12% ao utilizar onda ultrassônica, a uma temperatura de 50°C. A razão molar MeA:óleo foi de 14,87:1 e 1,17% (m/m) CH_3OK . Nesta rota ocorreu apenas a reação de interesterificação e foi descrita como uma única etapa entre 3 moléculas de acetato de metila e um triglicerídeo, produzindo 3

moléculas de EMAG e triacetina como subproduto. Para a separação do catalisador, foi realizada lavagem com água e adicionado ácido fosfórico, produzindo assim o sal fosfato monopotássico.

Rota 3 - Sun et al. (2013) produzem biodiesel a partir do óleo de palma com carbonato de dimetila. Esta rota consistia em duas etapas de reação: na primeira, a interesterificação ocorre entre o carbonato de dimetila e o triglicerídeo, produzindo duas moléculas de EMAG e uma de ácido graxo glicerol carbonato éster (FAGC). Na segunda reação, o FAGC reage com carbonato de dimetila formando mais EMAG e também dicarbonato de glicerol. Zhang et al. (2010) usam a enzima Novozyme 435 como catalisador a uma concentração de 20% (m/m) de enzima e uma razão molar DMC:óleo de 10:1. O processo obteve rendimento de 90,5%, após 24h.

Foi utilizado o software UniSim Design (Honeywell) R470 para a simulação dos processos. Com o objetivo de ter uma base de comparação, a vazão de óleo vegetal na entrada das três plantas projetadas e simuladas no presente trabalho foi fixada em 300 kg/h (SILVA; BARRA, 2016). Foi considerado, ainda, que as plantas operam em 3 turnos de 8 horas por dia, ou seja, 24 horas por dia e 360 dias durante o ano, assim como menciona Mancio (2011), assumindo que pode haver parada para manutenção programada.

3.2 ESPECIFICAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DOS COMPONENTES

Para entrar no ambiente de simulação do UniSim Design, é preciso introduzir todos os compostos envolvidos no processo. A composição dos óleos utilizados como matérias-primas é complexa e, portanto, foram feitas simplificações para a representação dos ácidos graxos. Os componentes que não constam na base de dados do software foram estimados hipoteticamente, a partir de suas estruturas moleculares e parâmetros físico-químicos. Para isso foram fornecidos os valores de massa molar e densidade.

Segundo Ribeiro (2017) o perfil de ácido graxo do óleo de macaúba é composto em sua grande maioria pelo ácido oleico (Tabela 3.1) e apenas 65%(m/m) desse óleo é esterificável, sendo 52%(m/m) de ácido graxo livre, 2%(m/m) monoglicerídeo, 7%(m/m) diglicerídeo e 4%(m/m) triglicerídeo.

Tabela 3.1 – Perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba.

Ácido graxo	Concentração (%m/m)		
	Navarro-Diaz et al., 2014	César et al., 2015	Souza et al., 2016
Ácido Palmítico	22,20	18,70	22,10
Ácido Palmitoleico	4,20	4,00	4,60
Ácido Estereárico	1,90	2,80	1,60
Ácido Oleico	58,00	53,40	52,40
Ácido Linoleico	9,70	17,70	15,70
Ácido Linolenico	0,60	1,50	3,40

Fonte: Ribeiro (2017).

A Tabela 3.2 apresenta os componentes utilizados na simulação da Rota 1. Os compostos trioleína, dioleína, ácido acético, ácido oleico, diacetina, monoacetina, MADG, DAMG, mono acetil monoglicerídeo (MAMG), monooleína e γ -alumina não estavam presentes na base de dados do software. Assim, usou-se a ferramenta “*Hypo Components*” para adição, inserindo os valores de massa molar e densidade de cada um deles.

Tabela 3.2 – Componentes utilizados na simulação da Rota 1.

Componente	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Densidade (kg/m ³)	Referência
Trioleína	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	885,43	950,00	Santoria et al. (2012)
Acetato de metila	C ₃ H ₆ O ₂	74,08	939,30	Honeyweel Unisim
Triacetina	C ₉ H ₁₄ O ₆	218,20	1164,00	Honeyweel Unisim
Metil oleato	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296,50	876,90	Honeyweel Unisim
Dioleína	C ₃₉ H ₇₂ O ₅	620,99	934,00	Santoria et al. (2012)
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	1050,00	Sinnott et al. (2003)
Água	H ₂ O	18,02	998,00	Honeyweel Unisim
Oleína (ác. oleico)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,46	895,00	Mohammad et al. (2011)
Diacetina	C ₇ H ₁₂ O ₅	176,17	1138,20	Hong et al. (2018)
Monoacetina	C ₅ H ₁₀ O ₄	134,13	1210,00	Hong et al. (2018)
MADG	C ₄₁ H ₇₄ O ₆	663,00	942,00	-
DAMG	C ₂₅ H ₄₄ O ₆	440,62	997,00	-
MAMG	C ₂₃ H ₄₂ O ₅	398,60	980,00	-
γ - alumina	Al ₂ O ₃	101,96	3950,00	Perry et al. (1997)
Mono oleína	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	356,55	969,00	Borné (2001)

Fonte: Próprio autor.

Como pode ser analisado na Tabela 3.3, com dados de Medeiros (2016), o perfil de ácido graxo do óleo de algodão é composto em sua grande maioria pelo ácido linoleico. No estudo destes autores, os monoglicerídeos e diglicerídeos intermediários foram negligenciados durante as reações. Então, para a Rota 2, introduziu-se no software o composto trilinoleína como representante do triglicerídeo.

Tabela 3.3 – Perfil de ácidos graxos do óleo de algodão.

Ácido graxo	Concentração (% m/m)
Ácido Palmítico	23,99
Ácido Palmitoleico	0,49
Ácido Mirístico	0,76
Ácido Oleico	14,45
Ácido Linoleico	56,62
Ácido Linolenico	0,20
Ácido Esteárico	2,95

Fonte: Medeiros (2016).

Os componentes utilizados na simulação dessa rota estão apresentados na Tabela 3.4. Os compostos trilinoleína, fosfato de potássio, ácido fosfórico, hidróxido de potássio e metóxido de potássio não estão presentes na base de dados do UniSim Design. Então, usou-se novamente a ferramenta “*Hypo Components*” para inserção adicionando em cada um os valores de massa molar e densidade.

Tabela 3.4 – Componentes utilizados na simulação da Rota 2.

Componente	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Densidade (kg/m ³)	Referência
Trilinoleína	C ₅₇ H ₉₈ O ₆	879,38	950,00	Salvia-t et al. (2017)
Acetato de metila	C ₃ H ₆ O ₂	74,08	939,30	Honeyweel Unisim
Triacetina	C ₉ H ₁₄ O ₆	218,20	1164,00	Honeyweel Unisim
Metil linoleato	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294,50	888,60	Honeyweel Unisim
Metóxido de potássio	CH ₃ OK	70,13	1700,00	Amiri et al. (2020)
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	97,99	1880,00	Perry et al. (1997)
Água	H ₂ O	18,02	998,00	Honeyweel Unisim
Fosfato de potássio	KH ₂ PO ₄	136,09	2340,00	Perry et al. (1997)
Metanol	CH ₃ OH	32,04	795,72	Honeyweel Unisim
Hidróxido de potássio	KOH	56,11	2120,00	Perry et al. (1997)

Fonte: Próprio autor.

Para a Rota 3, como representante do triglicerídeo, introduziu-se o composto trioleína no UniSim. Segundo Zhang et al. (2010), o perfil de ácido graxo do óleo de algodão é composto em sua grande maioria pelo ácido oleico (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 – Perfil de ácidos graxos do óleo de algodão.

Ácido graxo	Concentração (%m/m)
Ácido Palmítico	39,60
Ácido Palmitoleico	0,40
Ácido Mirístico	0,90
Ácido Oleico	42,60
Ácido Linoleico	11,20
Ácido Linolenico	0,20

Fonte: Zhang et al. (2010).

Neste estudo, os monoglicerídeos e diglicerídeos intermediários foram negligenciados durante as reações, uma vez que Sun et al (2013) não os consideraram no desenvolvimento do modelo cinético. Os compostos trioleína, carbonato de dimetila, dicarbonato de glicerol, FAGC, e novozyme 435 não estavam presentes na base de dados do UniSim Design. Dessa forma, estes foram inseridos utilizando a ferramenta “*Hypo Components*” com suas respectivas massas molares e densidades. A Tabela 3.6 apresenta os componentes utilizados na simulação da Rota 3.

Tabela 3.6 – Componentes utilizados na simulação da Rota 3.

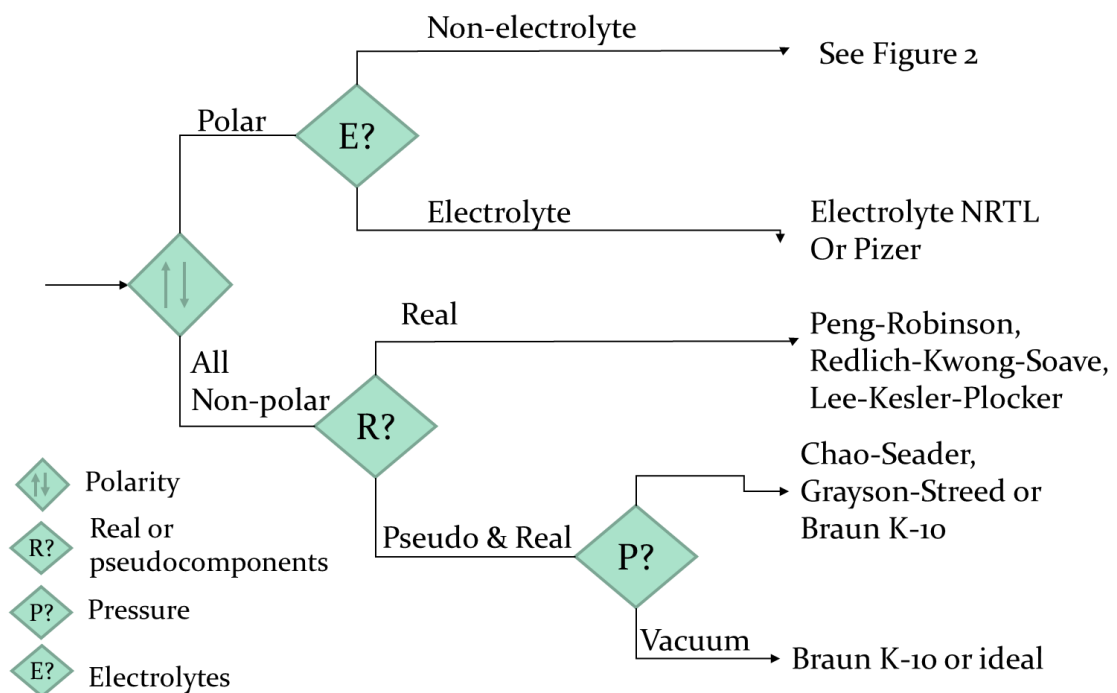
Componente	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Densidade (kg/m ³)	Referência
Trioleína	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	885,43	950,00	Santoria et al. (2012)
Carbonato de dimetila	C ₃ H ₆ O ₃	90,08	1070,00	Pyo et al. (2017)
FAGC	C ₂₂ H ₃₈ O ₅	382,50	1078,00	Rao et al. (2013)
Metil oleato	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296,50	876,90	Honeyweel Unisim
Dicarbonato de glicerol	C ₆ H ₈ O ₆	176,09	1650,00	Paula et al. (2014)
Novozyme 435	-	-	-	-

Fonte: Próprio autor.

3.3 SELEÇÃO E VALIDAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO

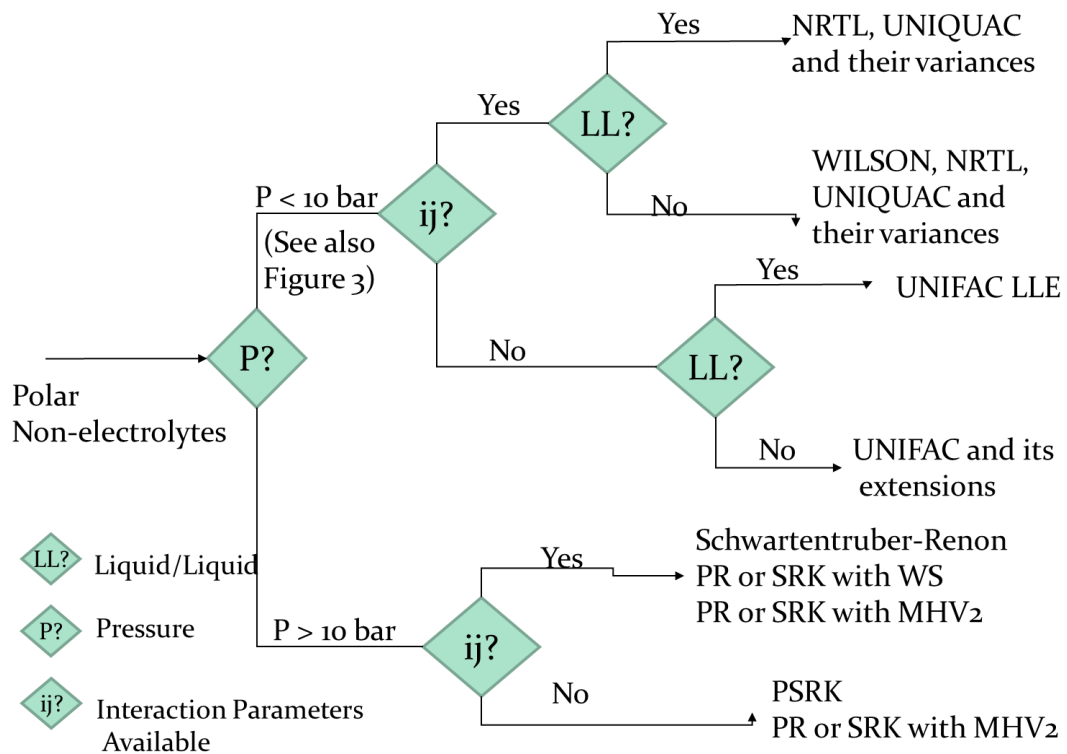
A próxima etapa é a escolha do modelo termodinâmico, atentando-se para a definição do pacote apropriado de acordo com as relações de equilíbrio entre os componentes e como eles funcionam quando misturados. Segundo Carlson (1996), encontrar valores adequados para as propriedades físicas sem parâmetros é essencial para uma simulação bem sucedida. O autor afirma que isso depende da escolha correta para o método de estimativa. Os fatores que devem ser considerados ao definir o modelo termodinâmico são: a natureza das propriedades de interesse, a composição da mistura, a faixa de pressão e temperatura e a disponibilidade de parâmetros. As “árvores de decisão” para auxílio na escolha do modelo a ser utilizado estão apresentadas nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3.

Figura 3.1. Primeiros passos para a escolha do modelo termodinâmico.



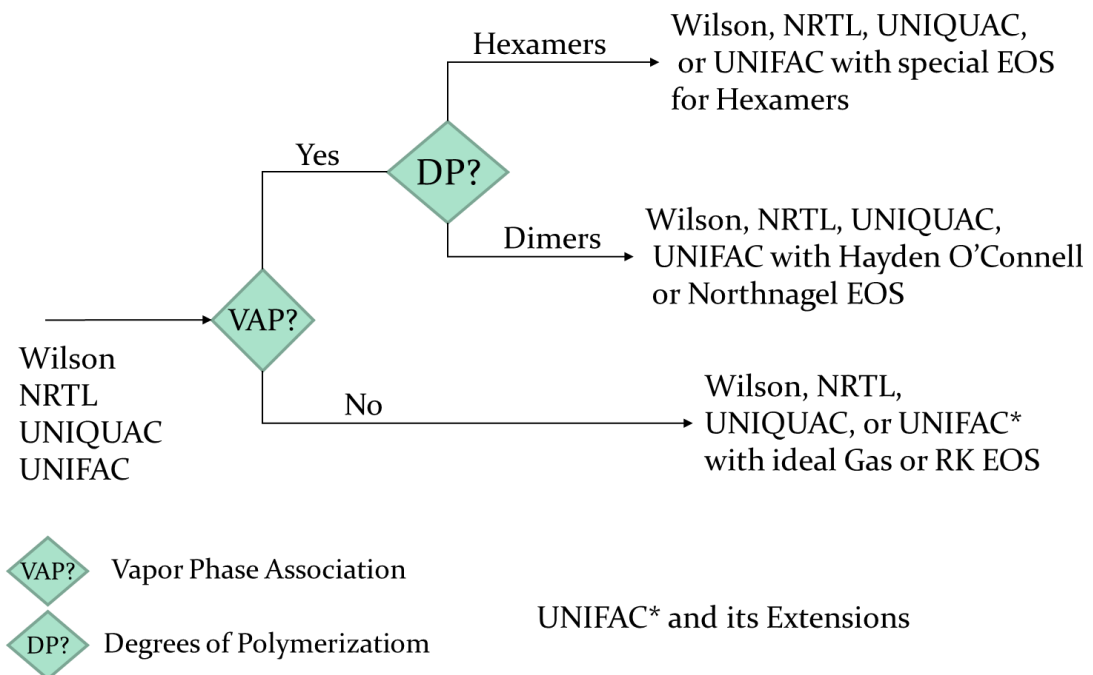
Fonte: Carlson (1996).

Figura 3.2. Procedimento para componentes polares e não-eletrólitos.



Fonte: Carlson (1996).

Figura 3.3. Opções para cálculos da fase vapor com modelos de coeficiente de atividade.



Fonte: Carlson (1996).

Para a validação do modelo termodinâmico, foram utilizados dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos componentes utilizados nos processos analisados. Os únicos estudos encontrados foram para as misturas água e ácido acético e metil acetato e metanol. Zhang et al. (2011) reportaram dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para a mistura água e ácido acético à pressão de 1 atm e Xing et al. (2021) para a mistura metil acetato e metanol à pressão de 1 atm.

A definição do modelo termodinâmico adotado foi realizada a partir da comparação dos dados experimentais com a resposta dos modelos termodinâmicos considerados. Para tal, foi utilizada a raiz do erro quadrático médio (RMSE) conforme Equação 1.

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\text{Valor}_{\text{experimental}} - \text{Valor}_{\text{simulado}})^2}{n}} \quad (1)$$

3.4 MODELOS CINÉTICOS

Brondani et al. (2020) propuseram que o sistema de reação do óleo da polpa de macaúba com acetato de metila foi modelado considerando a esterificação reversível de ácidos graxos livres com acetato de metila. Devido à baixa composição de acilgliceróis (TG, DG e MG) no óleo da polpa de macaúba e ao alto excesso de MeA nas condições experimentais, foram consideradas as interesterificações irreversíveis dos acilgliceróis e seus intermediários. O sistema reacional foi assumido como sendo de primeira ordem nas direções direta e reversa. As reações reversíveis de acetatos de glicerina com ácido acético foram propostas, uma vez que em meio ácido elas eram favorecidas. Como as temperaturas experimentais são de até 300 °C, as reações de degradação térmica dos compostos têm baixas taxas de reação e não foram consideradas. Os autores também incluíram os efeitos da temperatura e da concentração do catalisador nas leis cinéticas por uma função do tipo Arrhenius. As pseudo-constantes para cada reação proposta obtidas constam na Tabela 3.7.

Medeiros et al. (2018) avaliaram os parâmetros cinéticos considerando uma aproximação de reação irreversível de terceira ordem apenas para a reação de

interesterificação global. Os autores levaram em conta o quadrado do teor de TG e o teor de acetato de metila na velocidade da reação. A concentração do catalisador não foi considerada, pois, segundo os autores, era necessária uma quantidade mínima de catalisador para iniciar a reação. A irreversibilidade dessa reação foi favorecida pelo excesso de acetato de metila, que induz baixas concentrações de triglicerídeos na composição em equilíbrio, semelhante a uma reação irreversível. Os valores de energia de ativação e de fator de frequência encontram-se na Tabela 3.8.

Para o estudo de Sun et al. (2013), uma vez que as taxas iniciais em diferentes temperaturas foram obtidas, a energia de ativação para a reação de transesterificação com triglicerídeo e DMC como aceptor acila foi calculada usando a fórmula de Arrhenius. A reação do FAGC com o DMC, que gera mais EMAG e GDC, não foi contabilizada neste cálculo. A Tabela 3.9 apresenta os parâmetros cinéticos dessa rota.

Tabela 3.7 – Parâmetros cinéticos para a Rota 1.

Reação	k_j (L/ mol h)	Reação	k_j (L/ mol h)
AGL + MeA \leftrightarrow AAc + EMAG (direta)	1,78	TG + MeA \rightarrow MADG + EMAG	2,15
AGL + MeA \leftrightarrow AAc + EMAG (reversa)	10,93	MADG + MeA \rightarrow DAMG + EMAG	0,21
DA + AAc \leftrightarrow TA + H ₂ O (direta)	4189,82	DAMG + MeA \rightarrow TA + EMAG	0,07
DA + AAc \leftrightarrow TA + H ₂ O (reversa)	43863,40	DG + MeA \rightarrow MAMG + EMAG	0,81
MA + AAc \leftrightarrow TA + H ₂ O (direta)	$5,70 \times 10^7$	MAMG + MeA \rightarrow DA + EMAG	1,86
MA + AAc \leftrightarrow TA + H ₂ O (reversa)	$6,62 \times 10^8$	MG + MeA \rightarrow MA + EMAG	1,58

Fonte: Brondani et al. (2020).

Tabela 3.8 – Parâmetros cinéticos para a Rota 2.

E_a (kJ/mol)	k_0 (L/mol h)
65,54	$5,02 \times 10^{12}$

Fonte: Medeiros et al. (2018).

Tabela 3.9 – Parâmetros cinéticos para a Rota 3.

E_a (kJ/mol)	A (L/mol h)
26,00	12263,03

Fonte: Sun et al. (2013).

Para a validação dos modelos cinéticos calculou-se o erro percentual relativo, utilizando a Equação 2. Os valores referem-se à quantidade de EMAG produzida na saída dos reatores, antes de sua separação.

$$\text{Erro percentual relativo}(\%) = \frac{|Valor_{experimental} - Valor_{simulado}| \times 100}{Valor_{experimental}} \quad (2)$$

3.5 SÍNTESE DOS PROCESSOS

O processo de produção do biodiesel sem formação de glicerol pode ser considerado um processo com um número menor de etapas, já que não são necessárias outras operações unitárias para a separação da mistura biodiesel-glicerol. Os três estudos escolhidos descrevem a síntese do seu processo em escala laboratorial, portanto algumas adaptações foram realizadas para que fosse possível desenvolver as plantas em escala industrial.

Em cada rota foram adicionadas as correntes necessárias ao início dos processos. Sendo assim, inseriram-se as correntes de óleo, de catalisador e do grupo alquil separadamente. Misturadores foram utilizados para unir essas correntes distintas em uma única corrente. Segundo Hoyos (2019), os misturadores servem para mesclar duas ou mais correntes em uma só.

Para aquecer/resfriar as correntes – de acordo com a necessidade do processo de produção - foram inseridos trocadores de calor. Cada corrente inicial foi inserida no processo à temperatura ambiente. Como as reações ocorrem em temperaturas mais elevadas, os trocadores de calor foram necessários. Essas reações acontecem dentro de reatores contínuos, ou seja, o fluxo de entrada e de saída do reator não é interrompido. Os reatores contínuos mais conhecidos e utilizados são o reator de tanque agitado contínuo (CSTR) e o reator de leito empacotado (PFR). Para os estudos onde os autores afirmaram ser possível reutilizar o catalisador, foi utilizado o reator de leito empacotado, onde o leito fixo era o próprio catalisador. Para as reações que não se conheciam os parâmetros cinéticos foram utilizados reatores de conversão estabelecendo 100% de conversão.

Os separadores de fases são encarregados de dividir as fases gasosa, líquida e/ou sólida (Hoyos, 2019). Em uma das rotas o separador de componentes

funcionou como um decantador, separando as partículas sólidas suspensas na mistura por meio da força gravitacional.

Para a purificação do biodiesel produzido foram utilizadas colunas de destilação. Para que uma coluna de destilação opere corretamente é necessário que os componentes possuam pontos de ebulição distintos. O grupo alquil que não reagiu, visto que é introduzido em excesso, também é separado por uma coluna de destilação e é adicionado novamente ao processo por meio do reciclo.

3.6 ANÁLISE DOS PROCESSOS

3.6.1. Análise técnica

O desempenho técnico das três tecnologias foi avaliado com base na quantidade e qualidade relativas do biodiesel produzido. Nesse contexto, o índice de qualidade avaliado do biocombustível foi o teor de EMAG, que deve atingir no mínimo 96,5% (m/m), conforme regulamentação da Resolução N° 45 de 25 de agosto de 2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP). Além disso, os aceptores acila também foram avaliados com base no seu grau de consumo e de recuperação. Foi demonstrada, ainda, a quantidade de vezes que os catalisadores podem ser reutilizados, segundo os estudos de referência. Para a análise do desempenho técnico foram utilizadas as correntes na saída das etapas de purificação.

Visando analisar o comportamento da planta de produção, foi realizada uma análise de sensibilidade por meio de simulações alterando algumas condições operacionais. Para isso, foi utilizada a ferramenta do UniSim “*Case study*” a fim de alterar a vazão de entrada dos reagentes e/ou matérias-primas e a temperatura do reator, avaliando a vazão mássica do biodiesel produzido. Esta ferramenta permite a alteração do valor de uma variável independente, explicando o efeito observado em uma ou mais variáveis dependentes. Para as três rotas, a vazão de entrada foi alterada entre 0 e 10 kgmol/h, a cada 1 kgmol/h. As temperaturas foram verificadas entre 225 e 300°C para a Rota 1, a cada 25°C. Para a Rota 2, as temperaturas variaram entre 30 e 50 °C e entre 40 e 60 °C para a Rota 3, ambas a cada 5°C. Essas faixas de temperatura foram adotadas por serem as

mesmas utilizadas no desenvolvimento de modelos matemáticos nos estudos de referência. Garantindo também que os parâmetros cinéticos serão utilizados somente dentro da faixa de validade.

3.6.2. Análise econômica

A avaliação do investimento em capital fixo foi realizada por meio do programa CAPCOST de Turton et al. (2017). O programa permitiu o cálculo de Custos de Equipamentos, Custo Total da Planta, Custo de Fabricação (COMd), Análise de Fluxo de Caixa e Simulações Monte Carlo de Fluxos de Caixa. No preenchimento do CAPCOST foram considerados detalhes dos equipamentos da usina, como seu material de construção e pressão máxima de trabalho. Não foram contabilizados os misturadores, nem os reatores onde ocorreram as reações de conversão. Neste caso, suas energias foram adicionadas às energias dos reatores cinéticos.

Para a análise do custo relativo ao equipamento foi utilizado o Custo *Grass Roots Total*, assim assumiu-se que a instalação da planta será feita a partir do zero, incluindo compra e preparação do terreno, além de compra e instalação dos equipamentos. O tipo e a quantidade de utilidade para cada equipamento foram fornecidos, na guia *Utilities Summary*. Foram adicionados reagentes e produtos, com suas respectivas quantidades e preços de mercado. Assim, foi gerado o Diagrama de Fluxo de Caixa, fornecendo o Valor Presente Líquido (VPL) pelo tempo.

Além disso, foi realizada uma análise de sensibilidade econômica, variando os limites entre 20% para mais e para menos no Investimento em Capital Fixo (FCIL), no preço dos produtos e no preço das matérias-primas. Vale ressaltar que a vida útil estimada da usina considerada é de 10 anos e o tempo estimado de construção é de 2 anos, com 60% do Investimento em Capital Fixo desembolsado ao final do primeiro ano e 40% ao final do segundo ano.

3.6.3. Análise energética

O índice de energia consumida nos processos foi calculado para a análise energética através da Equação 3. Os valores referem-se à quantidade de biodiesel produzida ao final das etapas de purificação e ao fluxo de energia requerido para todos os equipamentos do fluxograma do processo. Os valores considerados como energia requerida nas rotas foram: a energia necessária para aquecimento ou resfriamento nos trocadores de calor, a energia necessária para manter os reatores isotérmicos, a energia necessária nas colunas de destilação para condensadores e refeedores e a eletricidade necessária para o reator de agitação.

$$EnergiaConsumida = \frac{Energia\ requerida\ pelos\ equipamentos}{Vazão\ mássica\ de\ biodiesel\ produzido} \quad (3)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SELEÇÃO E VALIDAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO

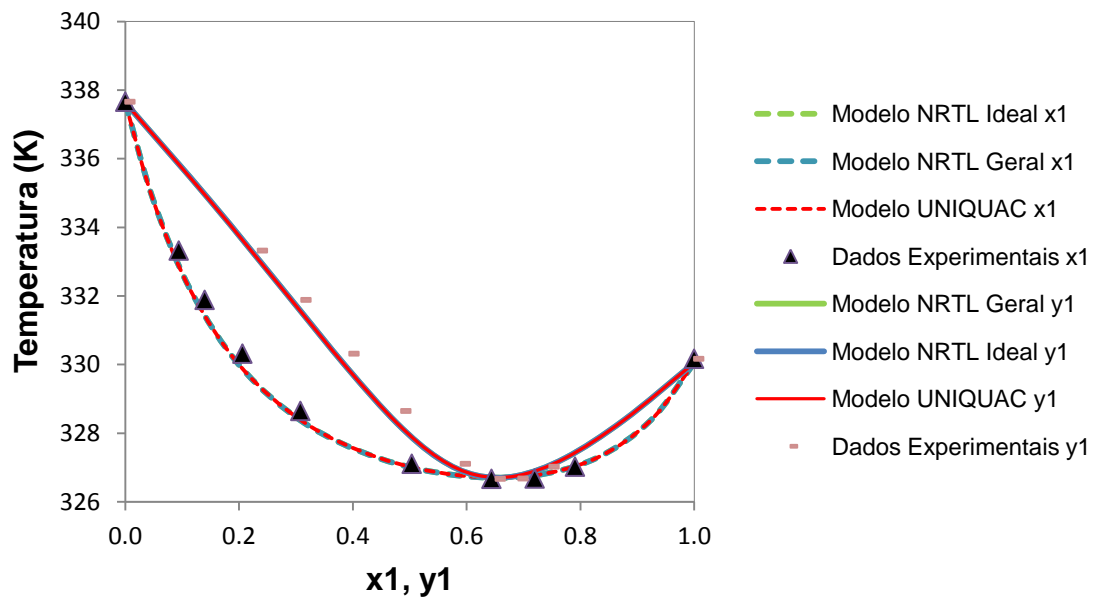
Seguindo o diagrama de árvore de decisão (Carlson, 1996) em todos os três processos temos que:

- há componentes polares;
- há componentes não-eletrolíticos;
- pressão menor do que 10 bar;
- parâmetros de interação são conhecidos;
- líquido/líquido;
- há associação com fase vapor;
- dímero.

Assim, os modelos NRTL e UNIQUAC foram considerados para serem utilizados nas simulações. Além disso, esses modelos têm sido amplamente utilizados em outros estudos que envolvem estes componentes (BEZERRA et al., 2022; MOHADESI, 2020; NUNES et al., 2019).

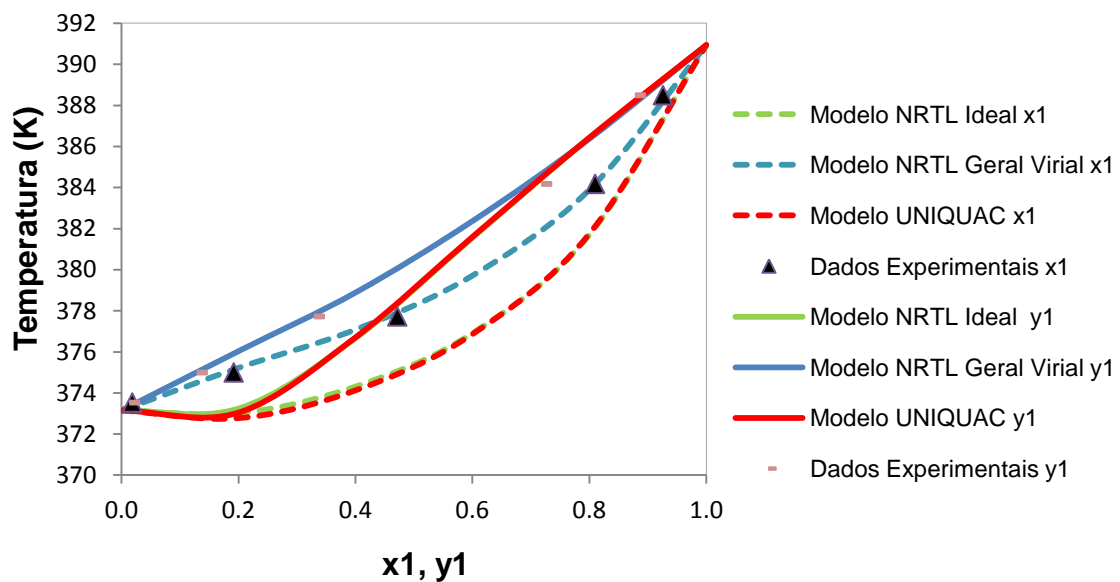
As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor e os valores simulados calculados a partir dos modelos termodinâmicos considerados. Os valores encontrados para RMSE estão na Tabela 4.1. Para o sistema metanol e acetato de metila (Figura 4.1), todos os modelos puderam representar os valores obtidos experimentalmente com boa precisão. Pode-se afirmar isso tendo em vista os valores de RMSE calculados serem muito próximos. Por outro lado, para o sistema água e ácido acético (Figura 4.2), pode-se facilmente observar que o modelo NRTL Ideal e o modelo UNIQUAC apresentaram desempenho inferior ao modelo NRTL Geral Virial. Destes resultados, o modelo NRTL Geral Virial foi o modelo que melhor se aproximou do comportamento do equilíbrio de fases. Portanto, este modelo foi adotado para as simulações de todas as rotas, assim como foi observado em outros estudos disponíveis na literatura (PACHECO et al., 2022; ALBUQUERQUE et al., 2022; TAIPABU et al., 2021).

Figura 4.1 – Validação do modelo termodinâmico a 1 atm para o sistema acetato de metila (1) e metanol (2).



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.2 – Validação do modelo termodinâmico a 1 atm para o sistema ácido acético (1) e água (2).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.1 - RMSE para a validação dos modelos termodinâmicos.

Sistema		NRTL Ideal	NRTL Geral Virial	UNIQUAC
acetato de metila (1) e metanol (2)	RMSE x1	0,03368	0,03369	0,03374
	RMSE y1	0,03411	0,03411	0,03407
ácido acético (1) e água (2)	RMSE x1	1,83644	0,26735	5,15067
	RMSE y1	1,51672	1,59790	1,56861

Fonte: Próprio autor.

4.2 VALIDAÇÃO DOS MODELOS REACIONAIS

Para a validação dos modelos reacionais, os valores simulados de teor de EMAG foram comparados com os valores experimentais reportados na literatura. Segundo Ribeiro et al. (2017), o percentual de produção de EMAG à temperatura de 300°C, com uma concentração de catalisador de 2%, com tempo de reação de 1 hora e uma razão molar de 1:20 de óleo e metil acetato foi de 48,96%.

Medeiros (2016) obteve uma produção de EMAG à temperatura de 50°C, após meia hora de reação, com uma concentração de catalisador de 1,17% e uma razão molar de 1:14,87 de óleo e metil acetato igual 98,12%.

Para a Rota 3, Zhang et al. (2010) reportaram o percentual de produção de EMAG à temperatura de 55°C, com uma concentração de catalisador de 20%, após 24 horas de reação e uma razão molar de 1:10 de óleo e metil acetato (90,5%).

Na Tabela 4.2 a comparação dos valores obtidos é apresentada.

Tabela 4.2 - Erros percentuais relativos da validação dos modelos reacionais.

Rota	Teor de EMAG Experimental (% m/m)	Teor de EMAG Simulado (% m/m)	Erro percentual relativo (%)
1	48,96	41,59	15,05
2	98,12	95,12	3,05
3	90,50	100,45	10,99

Fonte: Próprio autor.

A partir dos Erros Percentuais Relativos, pode-se inferir que todas as simulações propostas com os modelos de reação para os três processos foram

satisfatórias. O processo que apresentou maior erro foi a Rota 1. Isso pode ser devido ao sistema de reação ser mais complexo neste processo do que nos demais, pois, para ele, foram consideradas nove reações, além de a matéria-prima ser mais complexa também. A Rota 2 apresentou o menor valor de erro, possivelmente por ser um sistema de reação menos complexo com apenas uma equação de taxa para a produção do EMAG, enquanto a Rota 3 considerou duas reações.

4.3 FLUXOGRAMAS DOS PROCESSOS

Na Figura 4.3 é apresentado o fluxograma da Rota 1, que é um processo de produção de biodiesel utilizando um catalisador heterogêneo ácido. As correntes de trioleína, dioleína, mono oleína e ácido oleico (1) e acetato de metila (2) são alimentadas a 25°C e 1 atm em um misturador (MIX-100). Os misturadores das três rotas não representam necessariamente uma unidade de equipamento real. Eles são necessários apenas porque o software não permite analisar e alterar as propriedades do fluxo misto. A mistura (3) passa por um trocador de calor (E-100) para elevar sua temperatura até 300°C e sua pressão até 150 MPa. Essa corrente (4) entra no reator de leito empacotado (PFR-101) com γ -alumina (catalisador), que possui um sistema de aquecimento para manter a temperatura da reação em 300 °C.

A corrente (5) de saída do reator contém ácido oleico, oleato de metila, ácido acético, diacetil monoglicerídeo, dioleína, mono acetil monoglicerídeo, monooleína, monoacetina, diacetina, trioleína, triacetina, água e acetato de metila e passa por quatro colunas de destilação até a completa separação do biodiesel. A primeira coluna (T-100) separa DAMG, MADG, MAMG, MG, trioleína, dioleína e parte do ácido oleico (7). A segunda coluna (T-101), que recebe o produto de topo (6) da anterior, é responsável pela purificação do acetato de metila, que é obtido como produto de topo (8). Como a temperatura de ebulição do acetato de metila é de 57 °C, seu excesso não reagido pode ser facilmente separado por destilação para retornar ao processo como uma corrente de refluxo (SAKA, 2009).

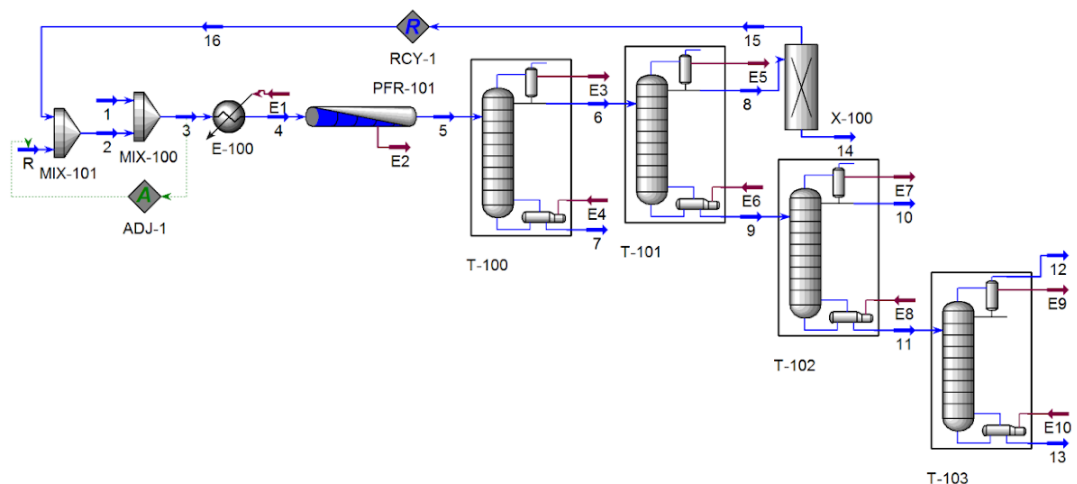
A outra corrente (9) é enviada para mais duas colunas de destilação (T-102 e T-103) para a purificação completa do EMAG. Devido aos diferentes pontos de ebulição, a triacetina é obtida no topo (10) da coluna T-102 e o EMAG como o produto do topo (12) da última coluna, que tem como corrente de entrada o produto

de fundo (11) da coluna anterior. O acetato de metila (8) que sai da coluna de destilação (T-101) é enviado para um separador de componentes (X-100) para aumentar ainda mais sua pureza. Isso é necessário porque o software não aceita a entrada de uma corrente de reciclo com qualquer quantidade de impureza para um novo cálculo, fato que não aconteceria em um processo industrial.

Neste fluxograma de processo, foram necessárias quatro colunas de destilação, devido ao alto número de componentes na mistura proveniente da saída do reator.

O acetato de metila (15) que sobrou do processo retorna como reciclado (16) e é misturado (MIX-101) com uma nova corrente de acetato de metila (R) para que sua vazão de entrada permaneça sempre a mesma. É importante ressaltar que ao tentar conectar um fluxo de saída de algum equipamento a uma entrada de uma corrente de reciclo que leve ao recálculo de todos os fluxos, o simulador pode não reconhecer a operação ou parte dela. Para evitar que isso acontecesse, foi usada a ferramenta de ajuste.

Figura 4.3 – Fluxograma para a Rota 1.



Fonte: Próprio autor.

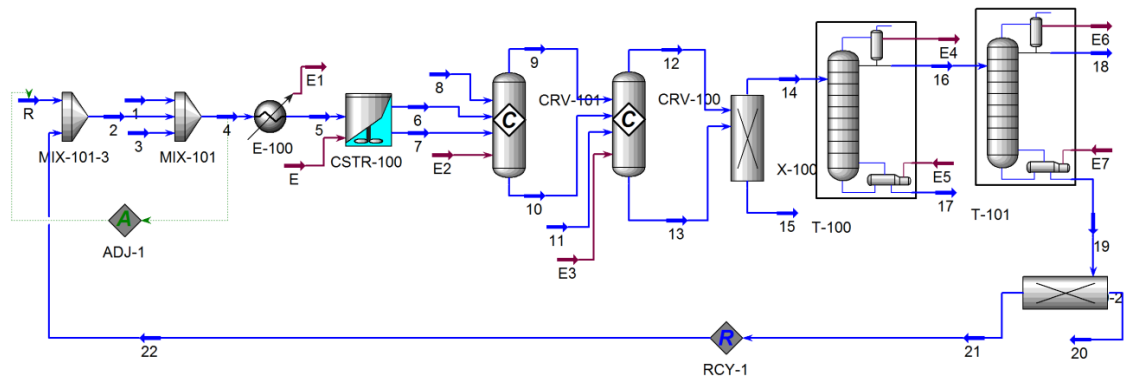
A Figura 4.4 mostra o fluxograma da Rota 2. Trilinoleína (3), acetato de metila (2) e metóxido de potássio (1) (catalisador homogêneo alcalino) foram introduzidos em um misturador a 25 °C e 1 atm (MIX-101). Esta é a única rota em que o catalisador é adicionado como insumo ao processo. Isso ocorre porque esse catalisador não é reutilizado no processo.

A corrente (4) que sai do misturador é aquecida em um trocador de calor (E-100) até 50°C. Essa mistura (5) entra no reator de tanque agitado contínuo (CSTR-100) que precisa de aquecimento para manter a temperatura da reação em 50 °C. A corrente (6 e 7) de saída contém linoleato de metila, triacetina, triolileína, metóxido de potássio e acetato de metila e entra em um reator de conversão (CRV-101) para lavagem do catalisador com água (8) para separar o catalisador homogêneo. O metóxido de potássio reage com a água produzindo hidróxido de potássio e metanol.

Em outro reator de conversão (CRV-102), adiciona-se ácido fosfórico (11) produzindo sais de fosfato de potássio e água. Esses dois reatores de conversão são necessários para a separação do catalisador e foram usados, pois não havia informações sobre a cinética dessas reações. No simulador, foi permitido colocar apenas uma reação de conversão em cada reator de conversão. No entanto, na indústria poderia ser usado apenas um reator para separação do catalisador, onde ambas as reações poderiam ocorrer simultaneamente.

A mistura é enviada para um separador de componentes (X-100), que funciona como um decantador dos sais (15) produzidos. Este equipamento é utilizado para separar as partículas sólidas suspensas na mistura por meio da força gravitacional. A solução aquosa (14) no topo do decantador é alimentada em uma coluna de destilação (T-100) para separar o biodiesel e a triacetina produzida. Eles saem como um produto inferior (17) da coluna. A corrente superior (16) é enviada para uma segunda coluna de destilação (T-101) para purificar o acetato de metila (19). Este composto é enviado para um separador de componentes (X-102) para aumentar seu grau de pureza, assim como na Rota 1. O acetato de metila (21) restante retorna como reciclo (22), sendo misturado (MIX-101-3) a um novo fluxo de MeA (R) para manter sua taxa de entrada constante. Esta rota também usou a ferramenta de ajuste.

Figura 4.4 – Fluxograma para a Rota 2.



Fonte: Próprio autor.

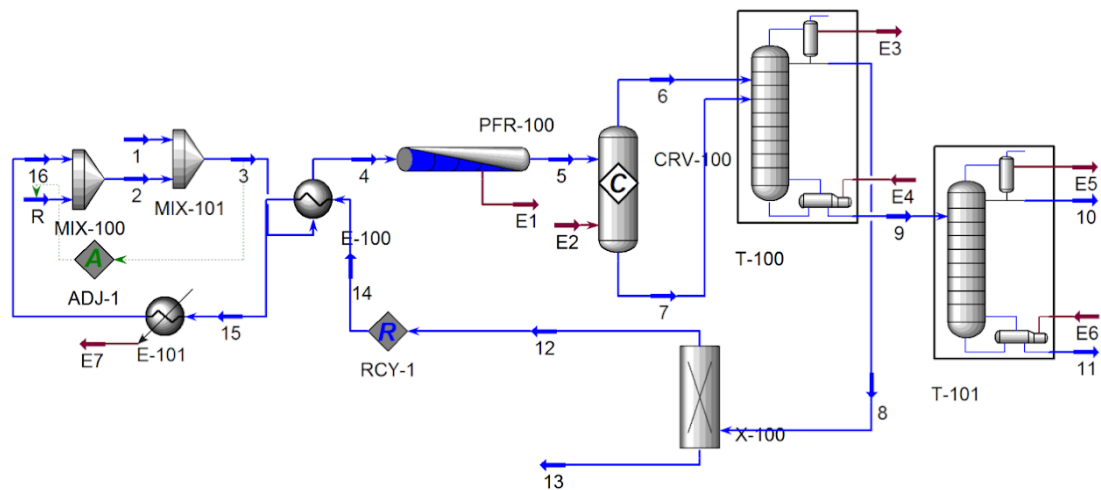
O fluxograma da Rota 3 é apresentado na Figura 4.5. A corrente de trioleína (1) e carbonato de dimetila (2) é inicialmente introduzida em condição ambiente (1 atm e 25 °C) em um misturador (MIX-101). Essa solução (3) passa por um trocador de calor do tipo casco e tubo (E-100) para elevar sua temperatura até 55°C, enquanto uma corrente de DMC (14) proveniente do reciclo no final do processo é utilizada para diminuir a temperatura da solução. Esse tipo de trocador é muito utilizado na indústria para aquecer uma corrente e resfriar outra ao mesmo tempo, sem consumir energia. Somente nessa rota é que foi possível utilizar este tipo de equipamento devido à existência da corrente quente, que necessitava de resfriamento, e da corrente fria, que necessitava de aquecimento.

A nova corrente (4) é alimentada em um reator tubular (PFR-100) onde há um leito empacotado de catalisador enzimático Novozyme 435. O tipo de reator escolhido para a reação do triglicerídeo com o DMC foi tubular tipo empistonado, no qual a composição muda ao longo do reator. O PFR isotérmico requer um fluxo de energia para manter a temperatura da reação em 55 °C.

A corrente de saída (5) entra em um reator de conversão (CRV-100) para a segunda reação desta rota, entre o FAGC e o DMC. Este reator de conversão isotérmica foi adicionado porque os parâmetros cinéticos desta reação não foram relatados. Na indústria, isso pode ser realizado no mesmo PFR. A saída contém oleato de metila, carbonato de dimetila, trioleína e dicarbonato de glicerol. Então, essa mistura (6 e 7) é alimentada em uma coluna de destilação (T-100) para separar o carbonato de dimetila (8) que não reagiu.

A outra corrente (9) é enviada para uma segunda coluna de destilação (T-101), onde o biodiesel (11) é purificado. O carbonato de dimetila (8) que sai da coluna (T-100) é enviado para um separador de componentes (X-100), conforme descrito nas outras rotas. Em seguida, passa (14) pelos trocadores de calor (E-100 e E-101) para esfriar (15) até 25 °C. O primeiro trocador de calor (E100) foi mencionado anteriormente, no qual a corrente de DMC com trioleína foi aquecida. Em seguida, o carbonato de dimetila (16) retorna como reciclo para o misturador (MIX-100) com um novo fluxo DMC (R), usando a ferramenta de ajuste.

Figura 4.5 – Fluxograma para a Rota 3.



Fonte: Próprio autor.

4.4. ANÁLISE TÉCNICA

4.4.1 Desempenho técnico

Alguns índices relativos à avaliação do desempenho técnico são apresentados na Tabela 4.3 para todas as rotas investigadas. Esses resultados indicaram que as três tecnologias tiveram bom desempenho, ou seja, as plantas industriais propostas para as rotas foram evidentemente capazes de produzir biodiesel. Além disso, o teor de éster presente em cada biodiesel gerado poderia atingir o padrão mínimo (96,5% em massa) estabelecido pela ANP.

Pode-se observar que as Rotas 2 e 3 produziram uma vazão aproximada de produto de biodiesel, enquanto a Rota 1 produziu uma vazão muito inferior. Isso

pode ser atribuído à qualidade da matéria-prima utilizada. Na Rota 1, foi utilizado um óleo de menor custo e não comestível, com apenas 65% de compostos esterificáveis, ou seja, o óleo continha grande quantidade de inertes para as reações de produção do EMAG. Por outro lado, as matérias-primas utilizadas nas Rotas 2 e 3 foram óleos comestíveis com alto teor de TG. Tal diferença resultou em uma menor vazão de EMAG para a Rota 1, uma vez que a vazão de entrada do compostos esterificáveis também foi menor.

Em todas as rotas, pode-se observar que a maior parte do acceptor acila em excesso (acetato de metila para as Rotas 1 e 2 e DMC para a Rota 3) foi recuperada e reciclada diretamente voltando ao início do processo. O acceptor acila da Rota 2 foi o mais consumido durante a reação, portanto é o que menos retorna como reciclo.

Além disso, a Tabela 4.3 também mostra o número de ciclos de reutilização de cada catalisador. O catalisador da Rota 2 é o único homogêneo. Embora não possa ser reutilizado, é fácil separá-lo do restante do produto por meio das reações de precipitação. Isso pode ser visto como uma vantagem, pois para as Rotas 1 e 3 o catalisador é reaproveitado, mas apenas por alguns ciclos.

Tabela 4.3 - Performance técnica das rotas.

Índice	Rota 1	Rota 2	Rota 3
Vazão de biodiesel (kg/h)	124,31	285,37	288,88
Teor de biodiesel (% em massa)	98,89	98,11	99,99
Acceptor acila - entrada (kg/h)	501,99	375,79	318,89
Acceptor acila reciclado (kg/h)	443,84	273,51	255,00
Acceptor acila reciclado (%)	88,42	72,78	79,96
Acceptor acila consumido (%)	6,20	19,10	9,57
Reuso do Catalisador (ciclos)	4	-	8

Fonte: Próprio autor.

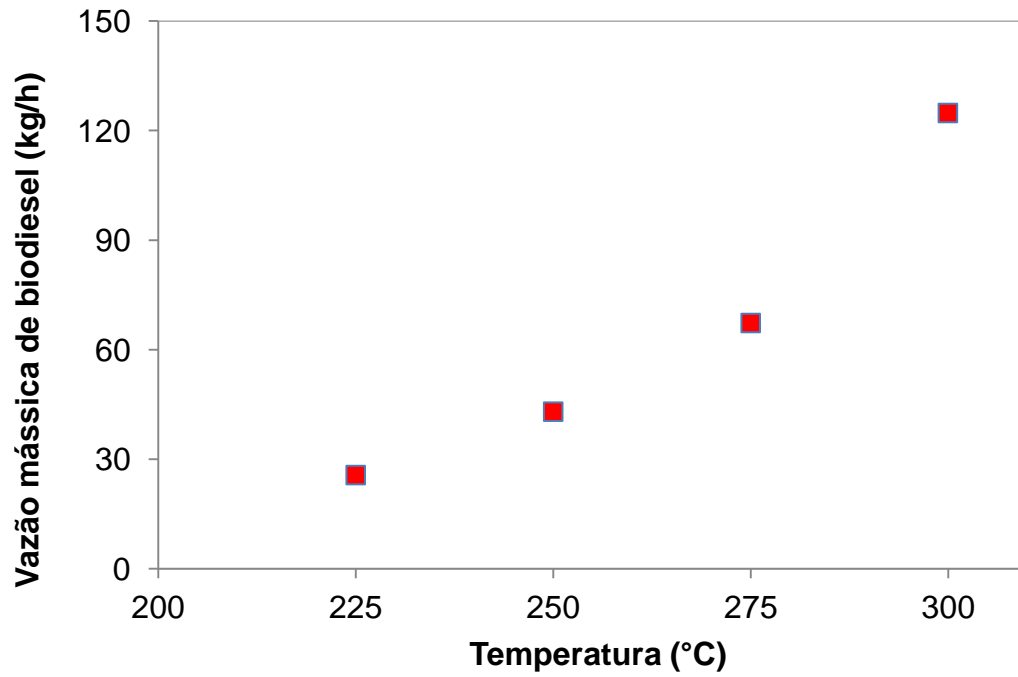
4.4.2 Análise de sensibilidade

Nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, pode-se verificar a vazão mássica produzida do biodiesel em relação à variação da temperatura do reator para todas as rotas. De maneira geral, o aumento da temperatura provocou um aumento da energia cinética média das moléculas, elevando, assim, a colisão entre as moléculas e as taxas de

reação, o que produz uma maior quantidade de produto. Observa-se que a vazão do EMAG aumentou com a temperatura, principalmente para a Rota 1, que apresentou um grande aumento. As reações desta rota são realizadas nas temperaturas mais altas, em comparação com as demais rotas. A partir da Figura 4.6, pode-se observar que o perfil EMAG parece não estabilizar na maior temperatura avaliada. Apesar disso, temperaturas superiores a 300 °C não foram avaliadas para evitar o fenômeno de degradação térmica. Está bem relatado na literatura (RIBEIRO et al., 2017; GOEMBIRA, 2014; DONA et al., 2013) que o fenômeno de degradação térmica ocorre em temperaturas superiores a 300 °C, reduzindo bastante o rendimento do EMAG. Outra diferença entre as três rotas investigadas são os baixos valores de vazões de EMAG da Rota 1 reportados nos gráficos. Isso pode ser devido ao fato da matéria-prima utilizada no processo produtivo possuir apenas 65% de compostos esterificáveis, conforme já mencionado anteriormente. Para as demais rotas, os autores assumiram que a matéria-prima era totalmente esterificável.

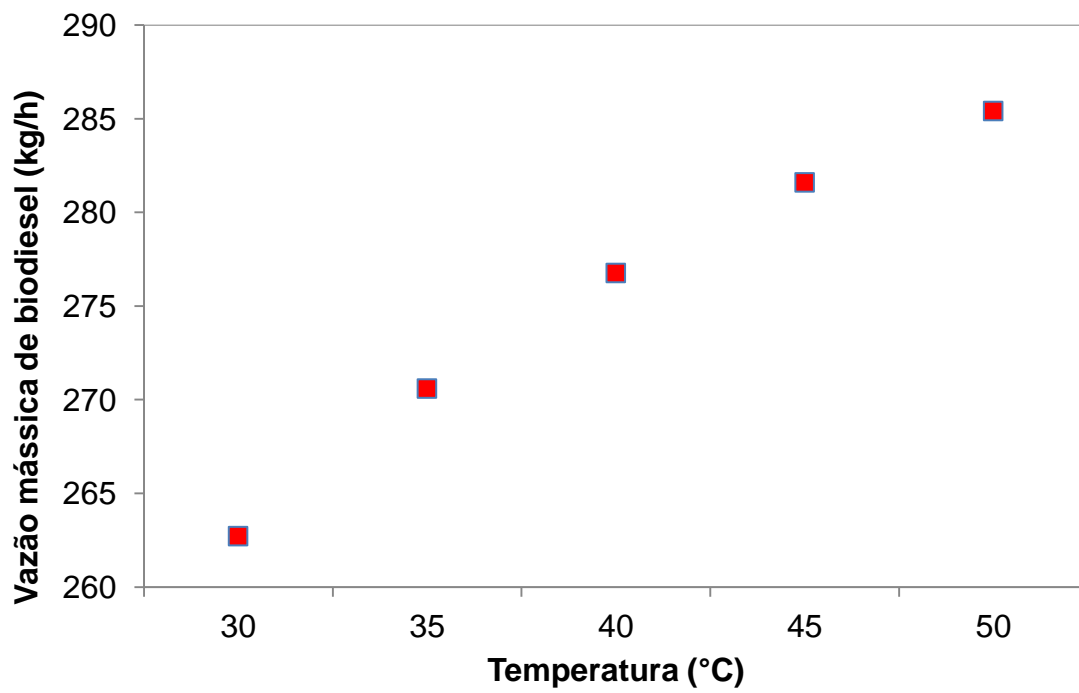
Para a Rota 3 (Figura 4.8), quando a temperatura supera o valor de temperatura da reação de 55 °C, não há um aumento significativo na produção de biodiesel. Isso está de acordo com Sun et al. (2013), que relatam que acima desta temperatura e após 8h de reação, a concentração de EMAG produzida começa a diminuir. Esses autores atribuíram esse resultado à desativação da enzima exposta por muito tempo a altas temperaturas, o que resultou na diminuição de sua atividade catalítica.

Figura 4.6 – Efeito da temperatura na produção do biodiesel da Rota 1.



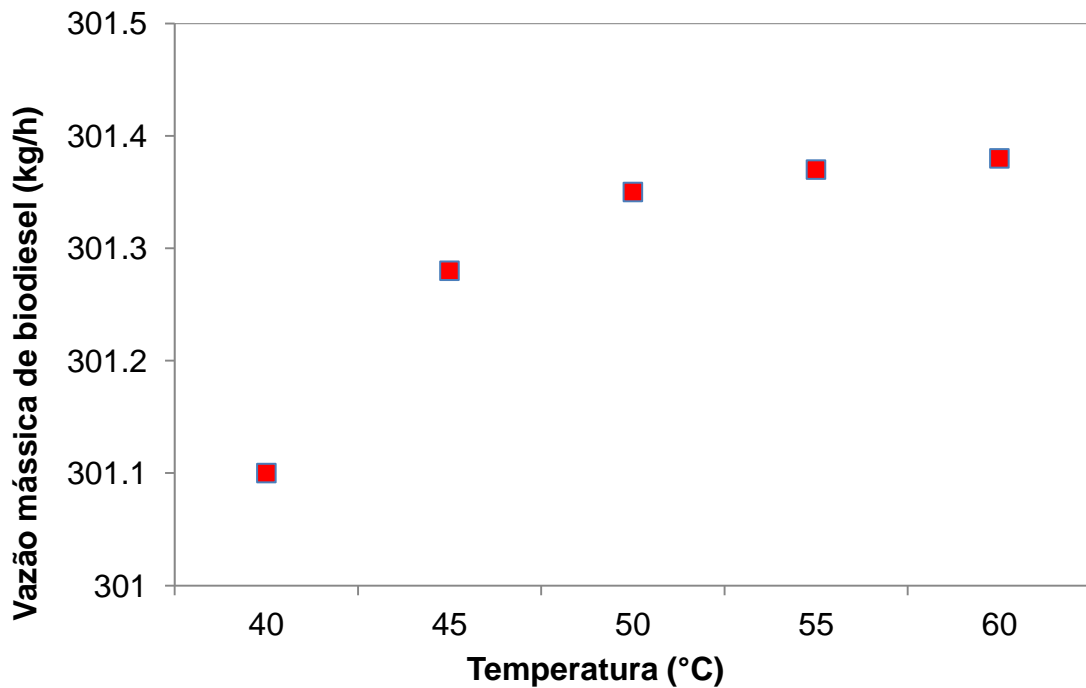
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.7 – Efeito da temperatura na produção do biodiesel da Rota 2.



Fonte: Próprio autor.

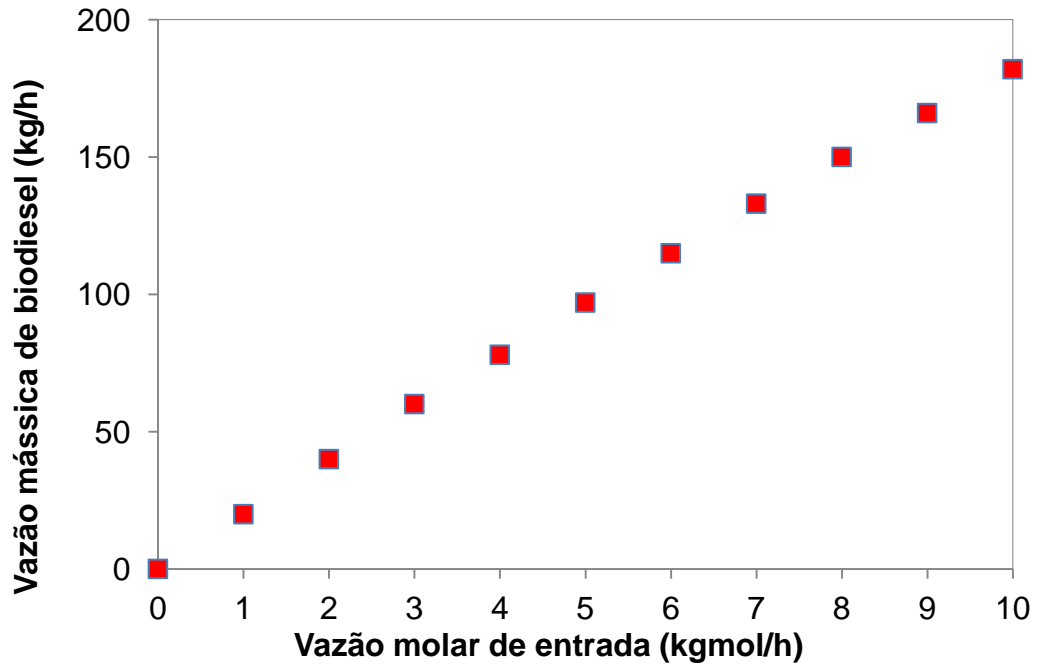
Figura 4.8 – Efeito da temperatura na produção do biodiesel da Rota 3.



Fonte: Próprio autor.

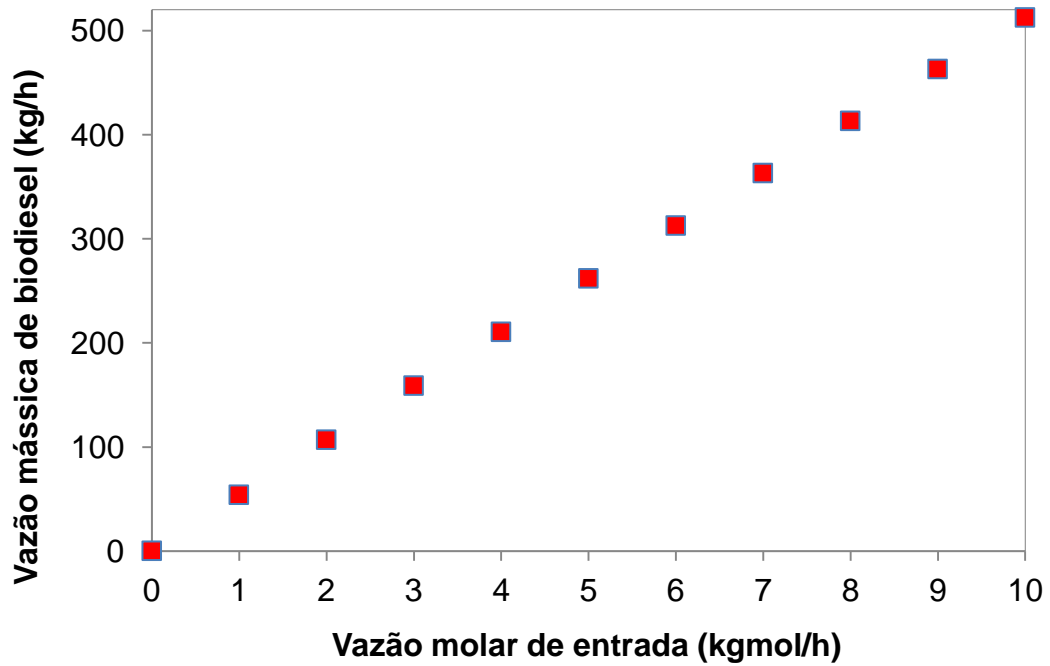
Nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11, pode ser visto como a vazão mássica do EMAG produziu mudanças com a vazão molar de entrada no reator. Uma relação diretamente proporcional pode ser observada entre as vazões para todas as rotas. No entanto, pode-se notar que, para a Rota 1, o aumento da vazão do EMAG foi menor do que para as outras duas rotas, que apresentaram a mesma taxa de variação. Isso é consequência da qualidade da matéria-prima da Rota 1 ser de pior qualidade que as demais. Como a vazão de entrada no reator não era composta apenas por TG e ácidos graxos livres, a vazão de EMAG na saída do reator foi menor.

Figura 4.9 – Efeito da vazão molar de entrada na produção do biodiesel da Rota 1.



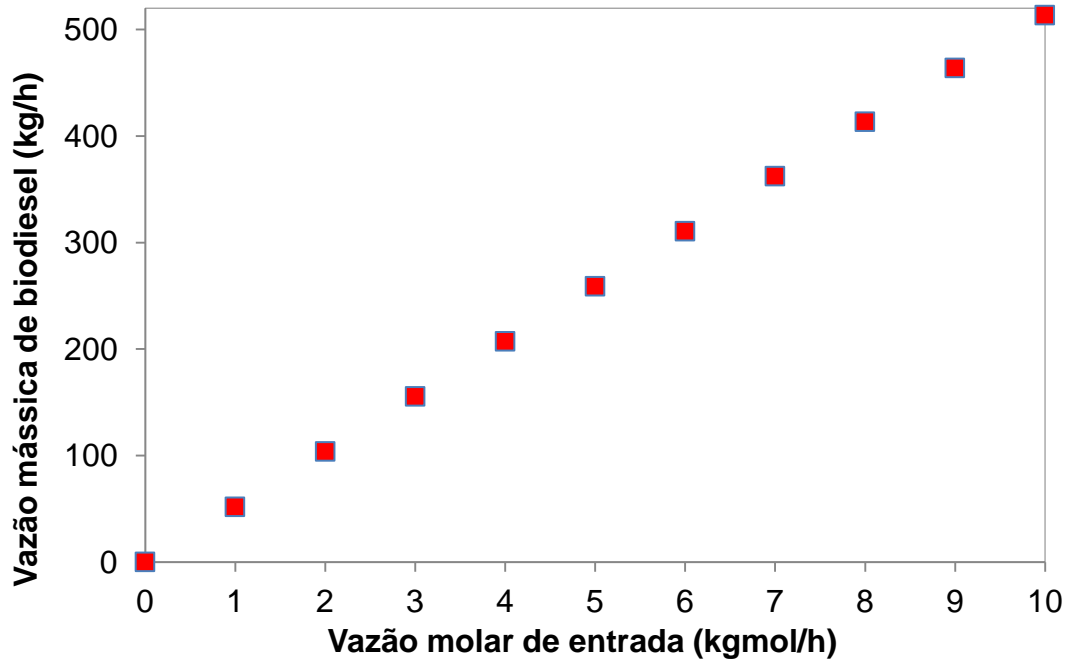
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.10 – Efeito da vazão molar de entrada na produção do biodiesel da Rota 2.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.11 – Efeito da vazão molar de entrada na produção do biodiesel da Rota 3.



Fonte: Próprio autor.

4.5 ANÁLISE ECONÔMICA

Os valores de custos e receitas de cada processo estão representados na Tabela 4.4. É possível verificar que a Rota 3 apresentou o menor custo de equipamentos. Na Rota 1 foram necessárias muitas colunas de destilação para separar o EMAG, enquanto na Rota 2 havia três tanques (um para ocorrer a reação, um para separação do catalisador e outro para decantação do sal). Nota-se também que o valor de utilidades da Rota 1 foi o maior, pois a temperatura no reator precisa atingir 300°C e a pressão a 150 MPa, aumentando muito o consumo de energia. Por outro lado, o custo da matéria-prima da Rota 1 foi o menor, pois foi utilizado um óleo não comestível. As diferenças nos valores das receitas de vendas estão diretamente ligadas às vazões de biodiesel entre as rotas, conforme pode ser observado na Tabela 4.3.

Tabela 4.4 - Custos e receita da produção de biodiesel.

Índice	Rota 1	Rota 2	Rota 3
Custo dos equipamentos (US\$)	1.050.000	1.260.000	680.000
Custo das utilidades (US\$/ano)	9.950	699	1.069
Custo das matérias-primas (US\$/ano)	1.836.834	2.233.053	2.108.510
Receita de vendas (US\$/ano)	1.985.354	5.168.479	4.243.069

Fonte: Próprio autor.

Os valores de custo e preço de venda dos materiais para cada rota estão apresentados nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7. Os valores referentes à receita estão entre parêntesis. É possível observar que na Rota 2 houve uma maior quantidade de matéria-prima, devido ao uso de catalisador homogêneo e, conseqüentemente, a necessidade de sua separação.

Tabela 4.5 – Custo e preço de venda dos materiais para a produção de biodiesel – Rota 1.

Material	Classificação	Preço (\$/kg)	Vazão (kg/h)	Custo (\$/ano)	Referência
Óleo de macaúba	Matéria-prima	0,60	300,00	1.555.200	Navarro-diaz et al. (2014)
MeA	Matéria-prima	0,55	58,65	278.705	Pacheco et al. (2022)
γ-alumina	Matéria-prima	0,23	1,50	2.929	Djukanovic (2009)
Biodiesel	Produto	(1,70)	124,31	(1.825.865)	Oke et al. (2021)
Triacetina	Produto	(2,14)	1,81	(33.466)	Pacheco et al. (2022)
AAc	Produto	(0,66)	22,10	(126.023)	Pacheco et al. (2022)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.6 – Custo e preço de venda dos materiais para a produção de biodiesel – Rota 2.

Material	Classificação	Preço (\$/kg)	Vazão (kg/h)	Custo (\$/ano)	Referência
Óleo de algodão	Matéria-prima	0,66	300,00	1.710.720	Huang (2008)
MeA	Matéria-prima	0,55	102,26	485.940	Pacheco et al. (2022)
CH ₃ OK	Matéria-prima	0,25	3,51	7.582	Dongyan et al. (2016)
Biodiesel	Produto	(1,70)	355,89	(5.227.312)	Oke et al. (2021)
H ₃ PO ₄	Matéria-prima	0,68	4,90	28.812	Villalobos et al. (2020)
Água	Matéria-prima	0,00	0,05	0	Capcost
KH ₂ PO ₄	Produto	1,00	6,81	58.833	Chou et al. (2018)

Fonte: Próprio autor.

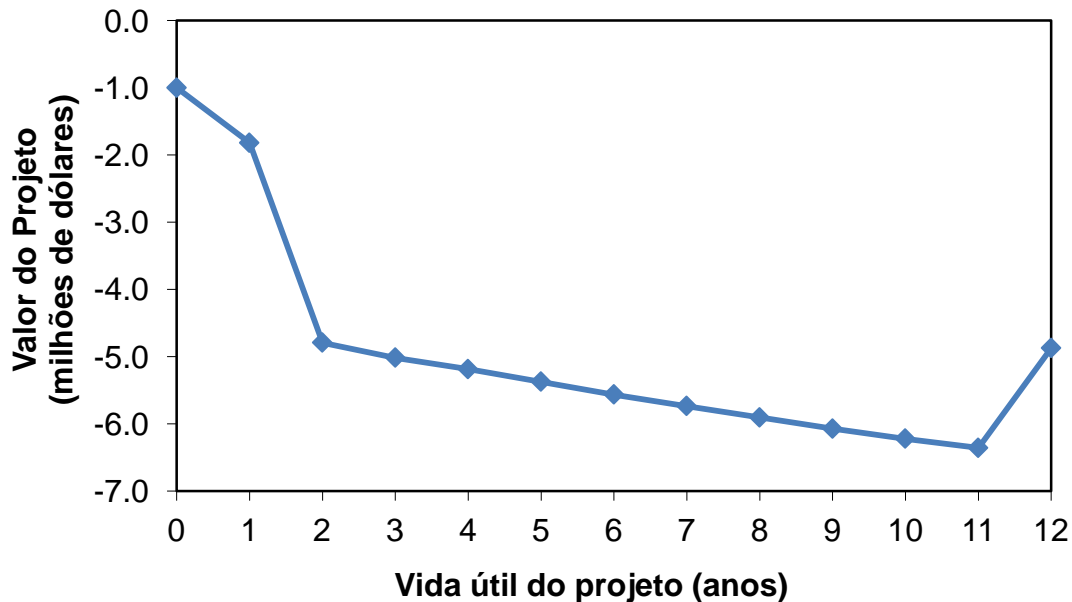
Tabela 4.7 – Custo e preço de venda dos materiais para a produção de biodiesel – Rota 3.

Material	Classificação	Preço (\$/kg)	Vazão (kg/h)	Custo (\$/ano)	Referência
Óleo de palma	Matéria-prima	0,66	300,00	1.710.720	Mizik, Gyarmati (2020)
DMC	Matéria-prima	0,72	63,88	397.385	Pacheco et al. (2022)
Novozyme 435	Matéria-prima	0,15	0,31	405	Dias et al. (2011)
Biodiesel	Produto	(1,70)	288,88	(4.243.069)	Oke et al. (2021)

Fonte: Próprio autor.

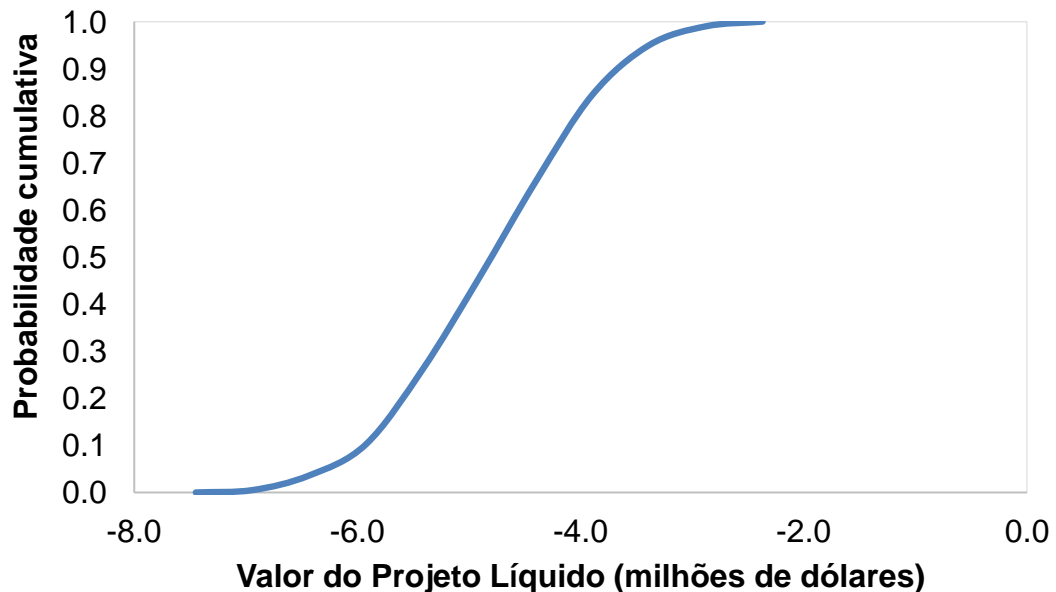
As Figuras 4.12, 4.14 e 4.16 mostram os diagramas de fluxo de caixa e as Figuras 4.13, 4.15 e 4.17 as análises de sensibilidade do VPL. Pode-se observar que existem dois processos que podem ser considerados economicamente viáveis (Figuras 4.14 e 4.16). Para a Rota 1, mesmo ao longo dos anos (vida útil do projeto) o valor recebido pela venda do produto produzido não teve o retorno necessário para cobrir todos os seus custos (Figura 4.12).

Figura 4.12 – Diagrama de fluxo de caixa da Rota 1.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.13 – Análise de sensibilidade de VPL da Rota 1.



Fonte: Próprio autor.

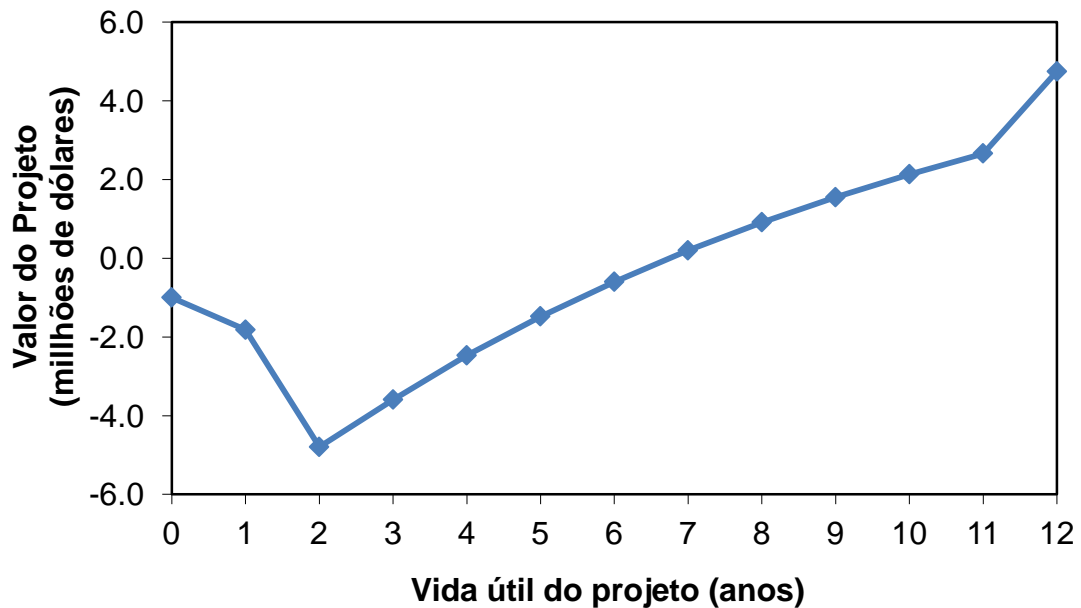
Pela análise de sensibilidade da Figura 4.13, pode-se apontar que em todos os cenários analisados para a Rota 1, não há probabilidade de que esse processo se torne economicamente viável. Este cenário econômico que aponta para a inviabilidade técnica da Rota 1 pode ser decorrente das drásticas condições de operação exigidas para esta rota. Também é interessante apontar a influência da qualidade da matéria-prima neste resultado. O óleo não comestível, não completamente esterificável, causou uma redução na vazão do EMAG produzido e também exigiu mais equipamentos de separação para purificar o biodiesel de uma mistura mais complexa procedente da etapa de reação. Embora esse óleo fosse uma matéria-prima mais barata, sua diferença em relação às demais pareceu não ser suficiente para garantir sua viabilidade econômica.

Zhang et al. (2003) também avaliaram a viabilidade econômica de quatro processos de produção de biodiesel, utilizando catalisadores homogêneos e todos os processos apresentaram lucro líquido anual negativo. Suas análises de sensibilidade mostraram que a capacidade da planta, o preço do petróleo e o preço do biodiesel foram os principais fatores que afetaram a viabilidade econômica da produção de biodiesel. Chua et al. (2020) relataram que as condições operacionais de alta temperatura e alta pressão demandam uma grande quantidade de energia,

tornando a produção de biodiesel economicamente implausível e a impedem de atingir o nível industrial.

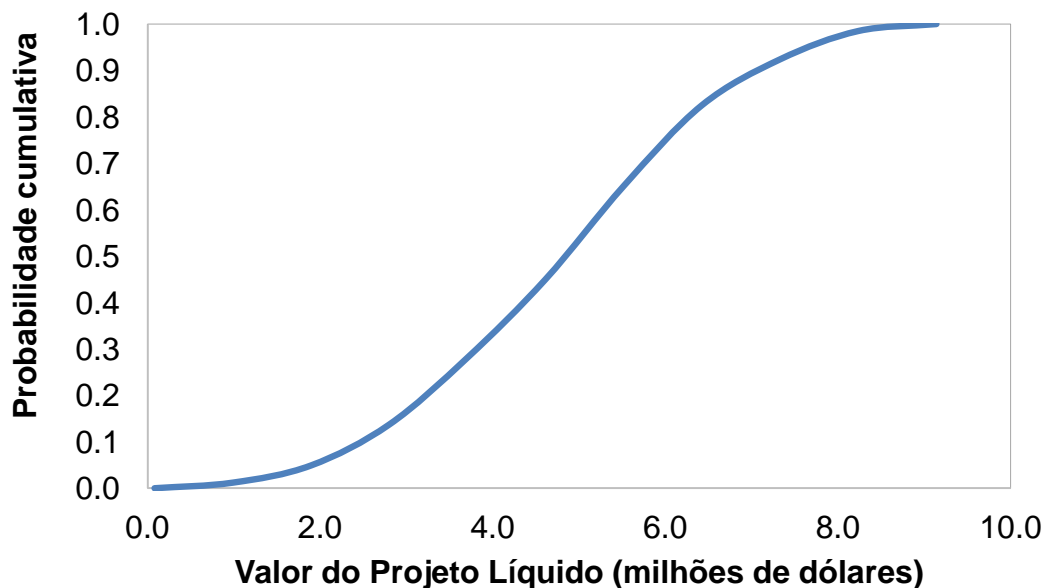
Para a Rota 2, a situação foi exatamente inversa, ou seja, em todos os cenários analisados, esse processo foi viável, conforme Figura 4.15.

Figura 4.14 – Diagrama de fluxo de caixa da Rota 2.



Fonte: Próprio autor.

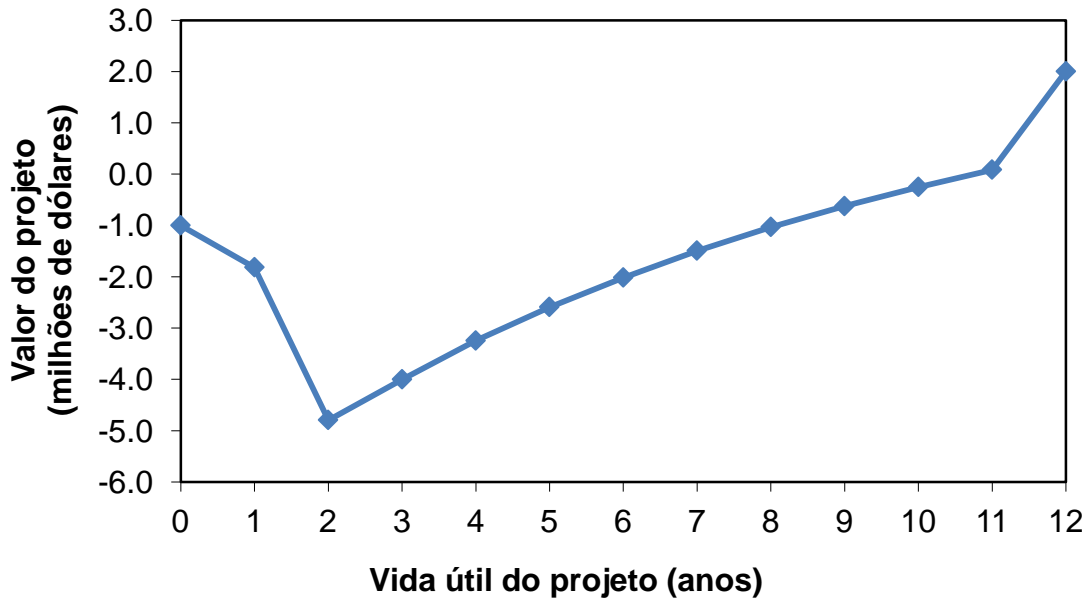
Figura 4.15 – Análise de sensibilidade de VPL da Rota 2.



Fonte: Próprio autor.

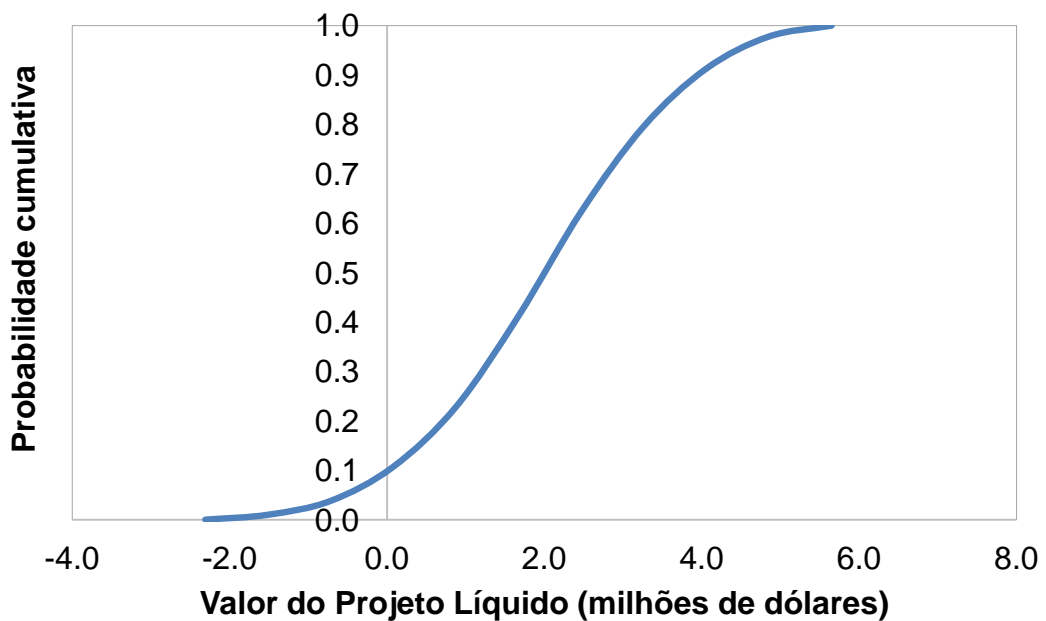
Na Rota 3 há menos de 10% de chance de o processo não ser rentável, ou seja, pode-se concluir que este processo apresentou baixo risco (Figura 4.17). Zhao et al. (2015) também comentam que catalisadores heterogêneos e enzimáticos reduzem o custo total do processo.

Figura 4.16 – Diagrama de fluxo de caixa da Rota 3.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.17 – Análise de sensibilidade de VPL da Rota 3.



Fonte: Próprio autor.

4.6. ANÁLISE ENERGÉTICA

Os valores de energia requerida para cada equipamento nas Rotas 1, 2 e 3 são apresentados nas Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10, respectivamente. As Rotas 1 e 2 apresentaram valores de taxa de energia semelhantes. No entanto, na Rota 1 foram necessárias mais colunas de destilação devido à grande quantidade de componentes considerados na composição da matéria-prima e como consequência, a necessidade de separá-los do EMAG. Além da necessidade de mais equipamentos que consumiam energia, também foi necessária muita energia para atingir as altas temperatura e pressão desse processo. A Rota 3 foi a rota com menos equipamentos e é relevante destacar que esta rota pode economizar energia através do trocador de calor casco e tubo. Zhang et al. (2003) expuseram que um processo sob alta pressão e temperatura consome muita energia. Já Mandari e Devarai (2022) explicaram que a síntese enzimática do biodiesel facilita processos de produção simples, com baixo consumo de energia e permite fácil separação e purificação do produto.

Tabela 4.8 - Energia requerida na Rota 1.

Equipamento	Energia (kJ/h)
E-100	545.134,35
T-100 (refervedor)	873.851,16
T-100 (condensador)	1.373.757,58
T-101 (condensador)	362.023,19
T-101 (refervedor)	374.087,88
PFR-101	24.562,24
T-102 (condensador)	52.394,37
T-102 (refervedor)	156.502,42
T-103 (condensador)	1.350.766,54
T-103 (refervedor)	1.378.420,31
TOTAL	6.491.500,04

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.9 - Energia requerida na Rota 2.

Equipamento	Energia (kJ/h)
E-100	-29.754,77
CRV-100	10.770,47
CRV-101	54.157,62
T-100 (condensador)	1.943.443,59
T-100 (refervedor)	2.064.752,54
T-101 (condensador)	1.097.557,57
T-101 (refervedor)	1.140.482,65
CSTR-100	-119.149,06
TOTAL	6.460.068,28

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.10 - Energia requerida na Rota 3.

Equipamento	Energia (kJ/h)
PFR-100	120.521,00
T-100 (condensador)	305.308,07
T-100 (refervedor)	445.024,68
CRV-100	193.010,30
T-101 (condensador)	53.071,42
T-101 (refervedor)	169.938,67
E-101	12.177,23
TOTAL	1.299.051,38

Fonte: Próprio autor.

Da Tabela 4.11, que mostra o consumo de energia por massa de EMAG produzida, podemos perceber que apesar das Rotas 1 e 2 não diferirem muito entre si em termos de fluxo total de energia requerida, a Rota 1 foi o processo que apresentou o maior consumo de energia por massa de biodiesel produzido. Isso pode ser atribuído também à pequena vazão do EMAG produzido principalmente devido ao baixo grau esterificável da matéria-prima (óleo de macaúba). Tudo isso pode ter feito com que o consumo final de energia fosse muito diferente nessas duas rotas, destacando que a Rota 3 apresentou o menor consumo de energia por massa de EMAG produzida.

Tabela 4.11 - Consumo energético das Rotas.

Rota	Energia (kJ/h)	Biodiesel Produzido (kg/h)	Consumo energético (kJ/kg)
1	6.491.500,04	124,31	52.220,26
2	6.460.068,28	285,37	22.637,51
3	1.299.051,38	288,88	4.496,85

Fonte: Próprio autor.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi realizada uma análise técnica, econômica e energética de três processos industriais de produção de biodiesel sem glicerol. Inicialmente, foi possível verificar que há grande dificuldade em encontrar estudos recentes na literatura sobre a produção de biodiesel isento de glicerol.

Com o uso do software UniSim Design foi possível propor fluxogramas industriais para os processos escolhidos. Valores de produção do EMAG próximos aos relatados na literatura foram obtidos a partir da simulação, validando os modelos reacionais utilizados. O modelo termodinâmico selecionado também foi validado com dados experimentais da literatura. Os resultados das simulações indicaram que as três tecnologias apresentam bom desempenho, ou seja, foram capazes de produzir biodiesel com o grau de pureza mínimo que a ANP preconiza.

A Rota 1 demonstrou não ser economicamente viável. Isso pode ser atribuído à qualidade da matéria-prima utilizada, que contém grande quantidade de inertes às reações da produção de EMAG. Esta rota apresentou o maior consumo de energia por massa de biodiesel produzido (52.220,26 kJ/kg). Também produziu uma vazão menor de EMAG comparada com as demais rotas investigadas (apenas 124,31 kg/h, enquanto as outras produziram valores superiores a 280 kg/h), além de ser o processo com maior número de equipamentos que consomem energia.

As Rotas 2 e 3 mostraram-se economicamente viáveis. A Rota 2 apresentou o maior Valor do Projeto, sendo este de aproximadamente 4,75 milhões de dólares. A Rota 3 resultou no menor custo de equipamento (680.000 US\$) e no menor consumo de energia (4.496,85 kJ/kg), possivelmente devido a utilização de um trocador do tipo casco e tubo e também as condições de operação mais amenas.

Como sugestão para trabalhos futuros, podem ser delineados:

- realizar uma Análise de Ciclo de Vida para os três processos investigados;
- investigar outros processos que utilizam matérias-primas de baixa qualidade, com vistas a determinação da qualidade mínima necessária para viabilizar este processo de produção;

- avaliar a viabilidade de um processo de purificação de matéria-prima de baixa qualidade, anterior a etapa reacional, para aumentar a produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, A. A.; NG, T.T.F.; DANIELSKI, L.; STRAGEVITCH, L. Reactive separation processes applied to biodiesel production from residual oils and fats: Design, optimization and techno-economic assessment of routes using solid catalysts. **Energy**, v. 240, 2022.
- ALESSIO, C. **Estudo cinética da produção de ésteres metílicos com dimetil carbonato catalisada por fosfato de nióbio**. 2017. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2017.
- ALVES, C. T. **Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico**. 2012. 213 f. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2012.
- AMIRI, M.; GHAFARI, M.; MIRZA, A.; BAHLAKEH, G.; REZASAE, M. Development and anti-corrosion performance of hyperbranched polyglycerol-decorated Fe₃O₄-SiO₂ on mild steel in 1.0 M HCl. **Journal of Molecular Liquids**, v. 314, 2020.
- ANDUALEM, B.; GESSESSE, A. Microbial lipases and their industrial applications: Review. **Biotechnology** 2012 v.11, n.4, p. 217-224.
- ARANDA, D. A. G. et al. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. **Catalysis Letters**, v.122, p.20-25, 2008.
- AVINASH, A.; SASIKUMAR, P.; MURUGESAN, A. Understanding the interaction among the barriers of biodiesel production from waste cooking oil in India- an interpretive structural modeling approach. **Renewable Energy**, v. 127, p.678-684, 2018.
- BAPTISTA, A. L. A.; AMARAL, C. C.; RIBEIRO, M. V.; Estudo comparativo da obtenção de biodiesel a partir de óleo de mamona em laboratório e no simulador de processos químicos DWSIM, p. 2982-2988. In: **Anais do XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. São Paulo: Blucher, 2019.
- BEZERRA, J. et al. Thermodynamic Modeling of Liquid-Liquid Equilibrium in Ternary Systems with Biodiesel and Isolated Ester (Methyl Palmitate). **International Journal of Thermodynamics**, v. 25, n.4, p. 56-65, 2022.
- BORNÉ, J.; NYLANDER, T.; KHAN, A. Phase Behavior and Aggregate Formation for the Aqueous Monoolein System Mixed with Sodium Oleate and Oleic Acid. **Langmuir**, v. 17, n. 25, p. 7742-775, 2001.
- BRAHMA, S. et al. Biodiesel production from quinary oil mixture using highly efficient *Musa chinensis* based heterogeneous catalyst. **Fuel**, v. 336, 2023.

BRANCO, A. et al. Trabalho de Engenharia Bioquímica da Universidade Federal de Santa Catarina – Biodiesel, 2007.

BRONDANI, L. N. **Modelagem cinética da produção de biodiesel em estado supercrítico com catalisador heterogêneo**. 2018. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2018.

BRONDANI, L. N.; RIBEIRO, J. S.; CASTILHOS, F. A new kinetic model for simultaneous interesterification and esterification reactions from methyl acetate and highly acidic oil. **Renewable Energy**. v. 156, p. 579-590, 2020.

CAPCOST base de dados.

CAMPANELLI, B. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification, **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3675-3682, 2010.

CARLSON, E. C. Don't gamble with physical properties for simulations. **Chemical Engineering Progress**, v. 92, p. 35-46, 1996.

CASAS, A. et al. Effects of triacetin on biodiesel quality. **Energy Fuels**, v. 24, p. 4481-4489, 2010.

CELANTE, D. **Transesterificação de óleo de soja com carbonato de dimetila catalisada por metóxido de potássio**. 2017. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2017.

CÉSAR, A. D. S. et al. The prospects of using *Acronomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.49, p-1213-1220, 2015.

CHAGAS, P. Olimpíadas de química e representações sociais: um estudo de caso na visão de seus coordenadores. **Educte**, v. 11, n. 1, p. 1477-1499, 2020.

CHOU, M. S.; CHANG, Y. F.; PERNG, H. T. Treatment of Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate in Air Streams by a Biofilter Packed with Fern Chips. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 58, p. 1590-1597, 2008.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4378-4399, 2011.

CHUA, S. Y. et al. Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste — a review. **J Ind Eng Chem**, v. 81, p. 41–60, 2020.

CONCEIÇÃO, R. C. Caracterização Composicional d Transesterificação de Óleo de Microalga: Uma Abordagem Computacional. **Química. Nova**, v. 35, n. 7, p. 1336-1342, 2012.

- CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v.34, p.477-486, 2011.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 466-487, 2005.
- DIAS, M. O. S. et al. Second generation ethanol in Brazil: Can it compete with electricity production? **Bioresource Technology**, v. 102, n.19, p. 8964-8971, 2011.
- DJUKANOVIC, G. Aluminum: world market prospects for troubled times. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, v. 61, p. 63-66, 2009.
- DONA, G.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C.; CASTILHOS, F. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Process Technol**, v. 106, p. 605–610, 2013.
- DONGYAN, M. et al. A life cycle assessment and economic analysis of the Scum-to-Biodiesel technology in wastewater treatment plants. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 89-97, 2016.
- DU, W. et al. Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 30, p. 125-129, 2004.
- GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Biodiesel production process using solid acid catalyst: influence of market variables on the process's economic feasibility. **Biofuels Bioproducts and Biorefining**, v. 15, p. 815–824, 2021.
- GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Effect of additives to supercritical methyl acetate on biodiesel production. **Fuel Process. Technol.** v. 125, p. 114-118, 2014.
- GOMES, R. C. S. **Biodiesel X Diesel: Uma revisão sobre a produção e aplicações**. 2023. 41 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) - Instituto do Mar, Universidade Federal de São Paulo, Santos, 2023.
- GOMEZ-CASTRO, F. I. et al., Simulation study on biodiesel production by reactive distillation with methanol at high pressure and temperature: Impact on costs and pollutant emissions. **Computers and Chemical Engineering**, v. 52, p. 204–215, 2013.
- GRANT, J. **Hackh's Chemical Dictionary**. 4th ed, p. 688. New York, NY: McGraw-Hill Book Co; 1972.
- HOYOS, J. S. N., **Simulação Computacional de Processo de Pirólise Rápida, Utilizando o Software Unisim, para Estudos de Variação na Temperatura e na Composição da Reação Química de Diversos Tipos de Biomassa**. 2019. 48 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Energia) -

Universidade Federal da Integração LatinoAmericana, Foz do Iguaçu, 2019.

Honeywell UniSim Design Suite R460.1 base de dados.

HONG, L.; JIN, L.; XINGANG, L.; XIN G. Esterification of glycerol and acetic acid in a pilot-scale reactive distillation column: Experimental investigation, model validation, and process analysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 89, p. 56-66, 2018.

HUANG, Y. Lipase-Catalyzed Biodiesel Production with Methyl Acetate as Acyl Acceptor. **Zeitschrift für Naturforschung C**, v. 63, n. 3-4, p. 297-302, 2008.

KHAN, A. K. **Research into biodiesel: kinetics catalyst and development. Brisbane, Queensland, Australia**, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de Queensland, Brisbane, Austrália, 2002.

KUMARI, V; SHAH, S; GUPTA, M. N. Preparation of biodiesel by lipase-catalyzed transesterification of high free fatty acid containing oil from *Madhuca indica*. **Energy and Fuels**, v. 21, p. 368-372, 2007.

MANCIO, A. A. **Simulação de processo de produção e purificação de biodiesel a partir de óleo de microalgas**. 2011. 189 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2011.

MANDARI, V.; DEVARAI, S. K. Biodiesel Production Using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: a Critical Review. **BioEnergy Research**, v. 15, p. 935-961, 2021.

MARX, S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification : a review. **Fuel Processing Technology**, v. 151, p. 139–147, 2016.

MEDEIROS, A. M. **Interesterificação do óleo de algodão com acetato de metila por ultrassom**. 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2016.

MEDEIROS, A. M. et al. Chemical interesterification of cotton oil with methyl acetate assisted by ultrasound for biodiesel production. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 03, p. 1005-1018, 2018.

MEHER, L.C. et al. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 12, p. 1392-1397, 2006.

MELLO, M.; YOUNG, A.; VILLARDI, H.; PESSOA, F.; SALGADO, A. Biodiesel production by the methylic-alkaline and ethylic-enzymatic routes: discussion of some environmental aspects. **J Clean Prod**, v. 144, p. 347-357, 2017.

MILADINOVIC, M. R. et al. A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 9, p. 1740-1752, 2014.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Comercialização de biodiesel**. BR. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/distribuicao-e-revenda/comercializacao-de-biodiesel>. Acesso em: 27 mar. 2023.

MIZIK, T.; GYARMATI, G. Economic and Sustainability of Biodiesel Production—A Systematic Literature Review. **Clean Technol**, v.3, n. 1, p. 19-36, 2021.

MOHADESI M, Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Biodiesel + Glycerol + Alcohol (Ethanol or Methanol): Thermodynamic Modeling. **Journal of Chemical and Petroleum Engineering**, v. 54, n. 2, p. 285-295, 2020.

MOHAMMAD, A. W. et al. Atomic force microscopy as a tool for asymmetric polymeric membrane characterization. **Sains Malaysiana**, v. 40, n 3, p. 237-44, 2011.

MOTA, C. J. A; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v.32, p.639-648, 2009.

NASCIMENTO, J. L. P. et al. Produção de biodiesel via interesterificação: revisão bibliográfica de um método promissor no mercado de biocombustíveis. In: **Anais do Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências**, 2019.

NAVARRO-DIAZ, H. J. et al. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: characterization and ester conversion by the supercritical method. **J Supercrit Fluids**, v. 93, p. 130-137, 2014.

NETO, P. R. C. **Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja**. 2002. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.

NUNES, J. C. et al. Experimental Data and Phase Equilibrium Modeling in Ternary and Pseudoquaternary Systems of Sunflower Oil for Biodiesel Production. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 64, n. 2, p. 412-420, 2019.

OKE, E. O. et al. Heterogeneously catalyzed biodiesel production from Azadiricha Indica oil: Predictive modeling with uncertainty quantification, experimental optimization and techno-economic analysis. **Bioresource Technology**, v.332, 2021.

PACHECO, J. R. **Projeto de produção de biodiesel via mecanismos não usuais**. 2020. Monografia (Curso de Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, RJ, 2020.

PACHECO, J. R. et al. Biodiesel production through Non-Conventional supercritical Routes: process simulation and technical evaluation. **Energy Conversion and Management**, v. 251, 2022a.

PACHECO, J. R. et al. Biodiesel production through Non-Conventional supercritical Routes: Economic evaluation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 181, p. 144-161, 2022b.

PAULA, E. A. et al. Administration of Ascorbic Acid to Prevent Bleaching-induced Tooth Sensitivity: A Randomized Triple-blind Clinical Trial. **Clinical Research**, v. 39, n. 2, p. 128–135, 2014.

PERRY, J. H.; PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**, McGraw-Hill, 7th ed. New York; 1997.

PYO, S. H. et al. Dimethyl carbonate as a green chemical. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 61-66, 2017.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, n. 1, p. 475–493, 2013.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v.9, p. 317-396, 2017.

RAO, M. T. et al. Development and validation of simple and very sensitive HPLC method with UV detection for misoprostol - 0.1 MG TABLETS. **World Journal of Pharmaceutical**, v. 2, n. 2, p.410-421, 2013.

RATHORE, V. et al. Glycerin-free synthesis of Jatropha and Pongamia biodiesel in supercritical dimethyl and diethyl carbonate. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 10525–10533, 2014.

RIBEIRO, A. P. B.; MOURA, J. M. L. N.; GRIMALD, R.; GONÇALVES, L. A. G. Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero trans. **Química Nova**, v.30, p.1295-1300, 2007.

RIBEIRO, J. **Avaliação da interesterificação catalítica do óleo de macaúba com acetato de metila**. 2017. 82 pgs. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2017.

RIBEIRO, J. et al. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. **Fuel**, v. 200, p. 499–505, 2017.

RICO, J. A.; SAUER, I.L. A revieww of Brazilian biodiesel experiences. **Renawable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 513-529, 2015.

RODRIGUES, M. O.; SOUZA, R. C. **Análise preliminar de perigos aplicada à obtenção de biodiesel**. 2022. Projeto Final (Curso de Graduação em Engenharia Química) - Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2022.

SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 62–92, 2016.

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1307–1313, 2009.

SALVIA-TRUJILLO L, et al. Lipid digestion, micelle formation and carotenoid bioaccessibility kinetics: Influence of emulsion droplet size. **Food Chemistry**, v. 229, p. 653-662, 2017.

SANTORIA, G. et al. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. **Applied Energy**, v. 92, p. 109-132, 2012.

SILVA, S. P. **Planejamento operacional e cinética do processo heterogêneo de transesterificação de oleaginosas em biodiesel**. 2012. 134 f. Tese (Pós-graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

SILVA, M. V. S.; BARRA, S. H. R. **Simulação do processo de produção de biodiesel a partir de óleo residual via etanol supercrítico**. 2016. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2016.

SINGH, D. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v. 262, 2020.

SINNOTT, R. K. **Coulson and Richardson's Chemical Engineering - Chemical Engineering Design**. 3th ed(6). Oxford, 2003.

SOUZA, G. K. et al. Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (Acromonia aculeate) for biodiesel production. **Fuel**, v. 165, p. 360-366, 2016.

SOUZA, C. M.; COSTA, M. S. M. **Simulação e otimização de processos contínuos de produção de biodiesel**. 2018. 62 f. Projeto Final (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ 2018.

SOUZA, T. P. C. **Simulação de uma planta piloto de Biodiesel com estudo da viabilidade econômica preliminar usando o ASPEN/HYSYS**. 2011. 11 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2011.

SUN, S. et al. Kinetic study on lipase catalyzed trans-esterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 5, n. 3, 2013.

SUSTERE, Z.; MURNIEKS, R.; KAMPARS, V. Chemical interesterification of rapeseed oil with methyl, ethyl, propyl and isopropyl acetates and fuel properties of obtained mixtures. **Fuel processing technology**, v.149, p. 320-325, 2016.

TAIPABU, M. I.; VISWANATHAN, K; WU, W.; NAGY, Z. K. Production of renewable fuels and chemicals from fats, oils, and grease (FOG) using homogeneous and heterogeneous catalysts: Design, validation, and optimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 424, 2021.

TORROBA, A. **Atlas de los biocombustibles líquidos** 2019-2020. São José, Costa Rica, IICA, 2020.

TURTON, R. C. B. et al. **Analysis synthesis and design of chemical processes**. 5th ed. New Jersey, USA: Prentice Hall; 2017.

USEDA, A. A.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Estudos preliminares da interesterificação do óleo de soja com acetato de metila catalisada por materiais lamelares. **Revista Matéria**, v. 25, n. 03, 2020.

VILLALOBOS, A. N.; YARCE, J. P.; DELGADO, Á. D. G.; OJEDA, K. A.; TUIRA, E. S. Biodiesel and Hydrogen Production in a Combined Palm and Jatropha Biomass Biorefinery: Simulation, Techno-Economic, and Environmental Evaluation. **ACS Omega**, v. 5, p. 7074-7084, 2020.

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

YOUNG, A. F. **Simulação e Avaliação Econômica da Produção de Biodiesel Etilico em Meio Supercrítico e em Meio Enzimático**. 2015. 177 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2015.

YOUNG, A. F.; PESSOA, F.L.P.; QUEIROZ, E. M. Comparison between biodiesel production from soybean oil and palm oil with ethanol: design and economic evaluation. **Chem Eng Trans**, 2015.

XIE, W.; LI, J. Magnetic solid catalysts for sustainable and cleaner biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 171, 2023.

XING, Y. et al. Isobaric vapor–liquid equilibrium for methyl acetate + methanol with double salt ionic liquid [EMIM][Cl]_{0.5}[DCA]_{0.5} as entrainer at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 541, 2021.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770–777, 2009.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource technology**, v. 90, n.3, p. 229–240, 2003.

ZHANG, C. et al. Investigation on isobaric vapor liquid equilibrium for acetic acid + water + (n-propyl acetate or iso-butyl acetate). **Fluid Phase Equilibria**, v. 305, p. 68-75, 2011.

ZHANG, L. P. et al. Synthesis and component confirmation of biodiesel from palm oil and dimethyl carbonate catalyzed by immobilized-lipase in solvent-free system. **Fuel**, v. 89, p. 3960–3965, 2010.

ZHAO, X.; QI, F.; YUAN, C. et al. Lipase-catalyzed process for biodiesel production: enzyme immobilization, process simulation and optimization. **Renew Sustain Energy Rev**, v. 44, p.182–197, 2015.