

ESTUDO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DO ÓLEO DE
PALMA E DO COMPORTAMENTO DAS FASES ENVOLVIDAS

Shayane Pereira de Magalhães

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências em Engenharia Química.

Orientador(es): Tito Lívio Moitinho Alves

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Rio de Janeiro
Dezembro de 2014

ESTUDO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DO ÓLEO DE
PALMA E DO COMPORTAMENTO DAS FASES ENVOLVIDAS

Shayane Pereira de Magalhães

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, Ph.D.

Prof.^a Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof.^a Rosana Lopes Fialho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 201

Magalhães, Shayane Pereira de

Estudo da Reação de Transesterificação do Óleo de Palma e do Comportamento das Fases Envolvidas/ Shayane Pereira de Magalhães. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XV, 173 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Tito Lívio Moitinho Alves

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 118-129.

1. Biodiesel de palma. 2. Síntese enzimática. 3. Equilíbrio líquido-vapor. I. Alves, Tito Lívio Moitinho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Só se vê bem com o coração. O essencial é invisível aos olhos.

... - Foi o tempo que perdeste com tua rosa que a fez tão importante.”

- O Pequeno Príncipe – Antoine de Saint-Exupéry

A minha mãe
por todo o sacrifício feito em prol da minha educação.

“Nada na vida é para ser temido; é apenas para ser compreendido.”

- Marie Curie -

“Este não é o fim.
Não é nem mesmo o princípio do fim.
Mas é o fim do princípio.”

- Winston Churchill -

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e pela saúde.

Agradeço ao meu orientador Prof. Tito Lívio, por ter me recebido tão bem no PEQ. Obrigada por toda orientação e paciência durante esses 4 anos de doutorado.

Agradeço ao meu orientador Fernando L.P. Pessoa, por ter sido mais que um orientador, e sim um amigo. Muito obrigada por todas as oportunidades, por todas as conversas, especialmente nos momentos em que eu quis desistir, e por toda confiança depositada em meu trabalho ao longo desses 9 anos de orientação.

Aos membros da banca examinadora, por terem aceitado o convite.

Ao PEQ, por ter me dado a oportunidade de fazer esse doutorado.

Aos funcionários do PEQ, por terem sido sempre tão prestativos e atenciosos nos momentos em que precisei.

Aos meus familiares, em especial minha avó, por ter sido avó, mãe, e madrinha. A minha tia Cleonice, mais conhecida como, dona titia Nice, por nunca ter questionado meu jeito quieto de ser e sempre ter me apoiado. E por último, a pessoa que tornou tudo isso possível: minha mãe! Sem você eu não teria conquistado nada. Muito obrigada por ser essa pessoa batalhadora, por ter sido pai e mãe ao mesmo tempo. Você é o alicerce da nossa família. Tenho muito orgulho de ser sua filha. Obrigada por tudo!

Agradeço também aos funcionários da EQ/UFRJ Renan, Jorge Alvarenga (a.k.a Miranda), e Monique. Muito obrigada por toda ajuda, e principalmente, por toda amizade durante todos esses anos.

A todos os amigos e colegas do GIPQ. Foi muito bom trabalhar ao lado de vocês. Em especial, não poderia deixar de agradecer aos amigos: Reinaldo, por sempre ter algo a acrescentar com sua calma e paciência, e por ensinar a todos como

ser um excelente profissional; Fábio, por toda amizade e ajuda em todos os momentos em que precisei.

Aos IC's Mariana e Diego pela ajuda com os experimentos.

Aos colegas do Laboratório de Bioprocessos do PEQ: Karen, Íris, Mônica, Carla, Cândida, Herval, e Cláudia. Muito obrigada a todos que me receberam super bem e me ensinarem tanto sobre esse mundo microscópico. Obrigada por toda ajuda.

Ao aluno Gabriel Dantas do laboratório Tecnologia de Alimentos, por toda ajuda com a análise cromatográfica.

Ao Prof. Rafiqul Gani, por me orientar e pela oportunidade de trabalhar com seu grupo durante o doutorado-sanduíche.

Aos colegas do CAPEC por terem me recebido tão bem na DTU.

Aos amigos salseros e bachateros, por terem feito com que meus meses na Dinamarca fossem maravilhosos. Nem em meus melhores sonhos pensei em ser tão bem recebida e acolhida. ÁGUA.

Agradeço a empresa Agropalma S/A por ter gentilmente cedido o óleo de palma.

Por fim, agradeço a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DO ÓLEO DE PALMA E DO COMPORTAMENTO DAS FASES ENVOLVIDAS

Shayane Pereira de Magalhães

Dezembro/2014

Orientadores: Tito Lívio Moitinho Alves

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Programa: Engenharia Química

A rota enzimática elimina os problemas na etapa de separação presentes na rota alcalina para produção de biodiesel. Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho é estudar o processo de produção de biodiesel via catálise enzimática. Para isso, dados de equilíbrio líquido-vapor (P-T-x-y) do sistema binário etanol + etil palmitato a pressões reduzidas (10 kPa, 14 kPa, e 101,3 kPa) foram obtidos empregando-se um ebuliômetro. A modelagem termodinâmica mostrou que o modelo NRTL correlacionou os dados experimentais satisfatoriamente, com um baixo desvio absoluto. Ademais, o modelo UNIFAC foi capaz de prever os dados de ELV dos sistemas envolvendo éster + etanol e éster + éster investigados. Para obter os dados de conversão de óleo em função do tempo, a etanolise do óleo de palma foi realizada em laboratório empregando a enzima Novozyme 435 (lipase de *C. antarctica*) como catalisador. A conversão máxima de óleo (80%) foi obtida quando o sistema foi operado a 42 °C, razão molar álcool:óleo de 6:1, e 0,4% (m/m) de enzima. Além disso, um modelo de taxa de reação considerando o efeito da presença dos produtos foi proposto mostrando um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Por fim, utilizando os parâmetros cinéticos e os parâmetros do modelo NRTL estimados a partir dos dados experimentais, um projeto conceitual de processo foi desenvolvido através da simulação do processo de produção de biodiesel via catálise enzimática. A análise de sensibilidade realizada mostrou que o lucro do empreendimento é bastante sensível ao preço da enzima e do etanol.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF THE PALM OIL TRANSESTERIFICATION ENZYMATIC REACTION AND OF THE BEHAVIOR OF PHASES INVOLVED

Shayane Pereira de Magalhães

December/2014

Advisors: Tito Lívio Moitinho Alves
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Department: Chemical Engineering

The enzymatic route eliminates problems in the separation steps present in the alkaline route for biodiesel production. In this context, the main objective of this work is to study the biodiesel production process by enzyme catalysis. To this end, liquid-vapor equilibrium data (P-T-x-y) of ethanol + ethyl palmitate binary system at reduced pressures (10 kPa, 14 kPa, 101.3 kPa) were obtained by employing an ebulliometer. The thermodynamic modeling showed that the NRTL model correlated the experimental data satisfactorily, with a low absolute deviation. In addition, the UNIFAC model was able to predict the VLE data of the systems involving ester + ethanol and ester + ester. In order to obtain the data of oil conversion *versus* time, palm oil ethanolysis was performed in a laboratory using the Novozyme 435 (lipase from *C. antarctica*) as a catalyst. The maximum conversion oil (80%) was obtained when the system was operated at 42 °C, the molar ratio alcohol: oil of 6:1, and 0.4% (w/w) of enzyme. Moreover, a reaction rate expression accounting the effect of the presence of products was proposed showing a good fit of the model to the experimental data. Finally, using the kinetic parameters and parameters of the NRTL model estimated from the experimental data, a conceptual design process was developed by simulating the biodiesel production process via enzymatic catalysis. The sensitivity analysis showed that the profit is very sensitive to the prices of the enzyme and the ethanol.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xiv
Capítulo 1	1
INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2	10
ESTUDO TERMODINÂMICO DO COMPORTAMENTO DAS FASES	10
2.1 Aspectos Gerais	10
2.2 Determinação dos Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor	11
2.2.1 Materiais e metodologia experimental	18
2.2.2 Resultados e Discussão	21
2.3 Modelagem Termodinâmica do ELV	23
2.3.1 Equilíbrio de fases	24
2.3.2 Resultados e Discussão	30
2.4 Considerações Finais	36
Capítulo 3	37
ESTUDO CINÉTICO DA TRANSESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA	37
3.1 Aspectos Gerais	37
3.2 Reações de Transesterificação	38
3.3 Produção de Biodiesel via Biocatálise	44
3.3.1 O uso de Enzimas Lipases como Catalisadores	44
3.3.2 Microorganismos Fontes de Lipase	45
3.3.3 A Transesterificação Enzimática	48
3.3.4 Transesterificação do Óleo de Palma via Catálise Enzimática	48
3.3.5 Materiais e metodologia experimental	51
3.3.6 Resultados e Discussão	56
3.4 Transesterificação Enzimática: Modelagem Cinética	58
3.4.1 Resultados e Discussão	63
3.5 Considerações Finais	69
Capítulo 4	71
SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BODIESEL VIA ROTA ENZIMÁTICA	71
4.1 Aspectos Gerais	71
4.2 Simulação da Síntese de Biodiesel via Rota Enzimática	76
4.2.1 Resultados e Discussão	85

4.3	Avaliação Econômica da Produção de Biodiesel de Palma via Etanolise Enzimática	96
4.3.1	Premissas	96
4.3.2	Custo de aquisição de equipamentos	99
4.3.3	Capital de investimento (C_{TIC})	103
4.3.4	Resultados e Discussão	106
4.4	Considerações Finais	113
Capítulo 5		115
	CONCLUSÕES	115
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
	<i>REFERÊNCIAS</i>	118
	<i>APÊNDICE A</i>	130
	<i>APÊNDICE B</i>	131
	<i>APÊNDICE C</i>	132
	<i>APÊNDICE D</i>	148
	<i>APÊNDICE E</i>	149
	<i>APÊNDICE F</i>	153
	<i>APÊNDICE G</i>	154
	<i>APÊNDICE H</i>	162
	<i>APÊNDICE I</i>	164
	<i>APÊNDICE J</i>	165

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção global de óleos em 2012.	3
Figura 2 – Percentual de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em cada região brasileira no ano de 2013.	5
Figura 3 – Ebulliômetro de Othmer.	13
Figura 4 - Ebulliômetro de Othmer modificado.	14
Figura 5 – Ebulliômetro Fischer.	19
Figura 6 – Curva de calibração do sistema etanol + etil palmitato obtida a 25 °C.	20
Figura 7 - Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário etanol (1) + etil palmitato (2) a 101,3 kPa.	21
Figura 8 – Curva de ELV para o sistema etanol + etil palmitato a 10 kPa.	22
Figura 9 – Curva de ELV para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 14 kPa.	22
Figura 10 – Curva de ELV para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 101,3 kPa.	23
Figura 11 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 10 kPa.	31
Figura 12 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 14 kPa.	31
Figura 13 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 101,3 kPa.	32
Figura 14 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 10 kPa.	33
Figura 15 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 14 kPa.	34
Figura 16 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 101,3 kPa.	34
Figura 17 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etanol (1) + etil estearato (2) a 91,9 kPa.	35
Figura 18 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etil palmitato (1) + etil estearato (2) a 5,3 kPa.	35
Figura 19 – (a) Esquema geral da reação de transesterificação; (b) Reações reversíveis e consecutivas.	39
Figura 20 – Mecanismo da reação de transesterificação em meio alcalino. B_1 representa uma base de Brønsted-Lowry; R_1 e R_2 são os grupos alquil do álcool e ácido graxo, respectivamente; e R_3 é o grupo glicerídico.	40
Figura 21 – Reação ácido-base originando o catalisador alcóxido de sódio.	40
Figura 22 - Mecanismo da reação de transesterificação em meio ácido.	42

Figura 23 – Diagrama esquemático do procedimento experimental da síntese de biodiesel.	53
Figura 24 – Amostra de biodiesel de palma obtido através da etanólise enzimática a 42 °C.	53
Figura 26 - Representação do mecanismo Ping Pong Bi Bi.	58
Figura 27 – Comparação entre os valores experimentais e calculados para a etanólise do óleo de palma com <i>Novozyme 435</i> .	69
Figura 28 -Caracterização da tripalmitina de acordo com o método de ZONG (2010)	75
Figura 29 - Exemplificação da estrutura molecular de um óleo (pseudo-triglicerídeo).	75
Figura 30 – Processo de Produção de Biodiesel de palma via Etanólise Enzimática.	86
Figura 31 – Comportamento econômico do processo para os casos I, II, II, e IV.	108
Figura 32 – Sensibilidade do lucro líquido em relação ao preço do óleo de palma.	110
Figura 33 - Sensibilidade do lucro líquido em relação ao preço do etanol.	111
Figura 34 – Sensibilidade do lucro em função do preço da enzima <i>Novozyme</i> [®] 435.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de extração de óleo de algumas oleaginosas. Adaptado de CHIARANDA <i>et al.</i> (2005).....	4
Tabela 2-Quadro comparativo do custo de produção do biodiesel para diferentes óleos vegetais com dados em reais/L para plantas com 40000 ton/ano de capacidade.....	4
Tabela 3 – Parâmetros binários ajustados pelo modelo NRTL ($\alpha=0,4$).	32
Tabela 4 – Parâmetros binários para o modelo NRTL incluindo valores experimentais da literatura. Sistema etanol (1) + etil palmitato (2).	33
Tabela 5 – Estrutura química dos ácidos graxos.....	37
Tabela 6 – Composição dos óleos vegetais.....	38
Tabela 7 – Comportamento da conversão de óleo de palma com a temperatura reacional e razão molar etanol:óleo. Reação de etanólise com 47 Ut de enzima comercial <i>Novozyme 435</i> [®]	56
Tabela 8 - Conversão de óleo de palma via etanólise enzimática.	57
Tabela 9 – Parâmetros do modelo Ping-Pong Bi Bi ajustados aos dados experimentais da reação de etanólise do óleo de palma com lipase de <i>C. antarctica</i> a 42 °C.	66
Tabela 10 – Comparação entre os modelos empíricos <i>M1</i> e <i>M2</i> propostos.	67
Tabela 11 – Grupos moleculares pra os Triglicerídeos e Ésteres etílicos presente no óleo de palma.	78
Tabela 12 – Quantidade média dos grupos calculados a partir da Equação (28) para os pseudo-componentes.	79
Tabela 13 – Grupos moleculares do método de CONSTANTINO e GANI (1994) para os triglicerídeos e ésteres etílicos envolvidos na produção do biodiesel de palma.....	80
Tabela 14 – Composições e condições das correntes de processo para SIM I.....	88
Tabela 15 – Descrição e condição de operação dos principais equipamentos da SIM I.	89
Tabela 16 – Composições e condições das correntes de processo para SIM II.....	90
Tabela 17 – Descrição e condição de operação dos principais equipamentos para SIM II.	91
Tabela 18 – Composições e condições das correntes de processo para SIM III.....	92
Tabela 19 – Descrição e condição de operação dos principais equipamentos para SIM III.	93

Tabela 20 – Composições e condições das correntes de processo para SIM IV.	94
Tabela 21 – Descrição e condição de operação dos principais equipamentos da SIM IV.	95
Tabela 22 – Preços dos insumos e utilidades utilizados na avaliação econômica.....	99
Tabela 23 – Parâmetros de acordo com cada equipamento. Valores obtidos de TURTON <i>et al.</i> (2009).....	102
Tabela 24 – Intervalo de operação válido nas correlações de custo dos equipamentos.	102
Tabela 25 – Custo de aquisição dos equipamentos.....	106
Tabela 26 – Capital de investimento para cada caso estudado.	108
Tabela 27 – Custos de fabricação e lucro de empreendimento.	109
Tabela 28 – Análise da sensibilidade do lucro em função do preço do óleo de palma.	110
Tabela 29 – Análise da sensibilidade do lucro em função do preço do etanol.....	111
Tabela 30 – Análise da sensibilidade do lucro em função do preço da enzima <i>Nvz 435</i>	112

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Notícias relacionadas ao aquecimento global e a sua ação catastrófica sobre a Terra são mostradas constantemente pela mídia. De acordo com o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC, 2007), a intensificação do processo de aumento da temperatura do planeta nos últimos 50 anos se deve, em grande parte, ao aumento da emissão de gases do efeito estufa (CO₂, CH₄, N₂O, CFC's).

O carvão, o gás natural, e o petróleo são os combustíveis fósseis mais utilizados na geração da maior parte da energia consumida mundialmente. Porém, além dessas fontes serem limitadas, a emissão de grandes quantidades de gases do efeito estufa devido à sua queima é argumento suficiente para que seja de suma importância a busca por fontes de energia renováveis, cuja contribuição para o aumento do aquecimento global seja mínima.

É essencial haver um esforço conjunto entre governo, sociedade, e empresas a favor da sustentabilidade. Os atuais padrões de produção e consumo de energia devem ser discutidos e as novas tecnologias baseadas em fontes renováveis devem ser postas em prática. Diversas pesquisas ainda são feitas em busca de uma saída para os problemas energéticos e ambientais; o caminho pela frente, mesmo que longo, deve ser percorrido.

Os biocombustíveis são derivados de fontes renováveis e, portanto, o dióxido carbono gerado a partir da sua queima pode ser reabsorvido durante o crescimento da matéria-prima orgânica, havendo então, um equilíbrio entre a emissão e a absorção de desse gás poluente.

O etanol de cana-de-açúcar e o biodiesel são os principais biocombustíveis produzidos no Brasil, podendo o primeiro ser consumido na forma hidratada em motores apropriados ao seu uso, ou na forma anidro onde é misturado à gasolina sem causar danos aos motores. No Brasil, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) desde 2007 toda a gasolina comercializada no país contém 25% de etanol anidro (ANP, 2014a).

Atualmente, o Brasil é um dos maiores produtores de biodiesel do mundo e, em 2013, sua produção anual foi de 2,92 bilhões de litros, representando um aumento de 7,4% sobre 2012 (ANP, 2014b).

A designação para uma mistura (biodiesel + diesel) é precedida pela letra B, do inglês *Blend*, seguida pela concentração de biodiesel presente, sendo então, a mistura definida por "BX", onde X refere-se à percentagem (em volume) de participação do biodiesel misturado ao diesel de petróleo. Assim, B5, B20 e B100 referem-se às misturas de biodiesel / diesel contendo 5, 20 e 100% (em volume) de biodiesel, respectivamente. A Lei nº 13.033, publicada no DOU em 24 de setembro de 2014, tornou obrigatório o uso da mistura B7 em motores a diesel no Brasil a partir de 01 de novembro de 2014.

Apesar do interesse no uso de óleos e gorduras para obtenção de fonte alternativa de energia ter aumentado muito nos últimos anos, o emprego dessas matérias-primas não é recente. O primeiro motor diesel, projetado por Rudolph Diesel em 1893, era movido a óleo vegetal. Mais tarde, em 1911, Diesel apresentou seu motor operando com óleo de amendoim na Exposição Universal Mundial ocorrida em Paris, onde também revelou que o mesmo poderia ser movido por uma variedade de óleos vegetais, uma vez que era capaz de alcançar elevadas temperaturas (FALCÃO, 2011). Entre as décadas de 1930 e 1940, os óleos vegetais foram utilizados em motores a diesel apenas em situações de emergência (MA e HANNA, 1999).

Devido, principalmente, à alta viscosidade (cerca de 10 a 20 vezes maior que a do diesel mineral), o uso direto dos óleos vegetais em motores foi abandonado, porém, a transformação destes em uma mistura de ésteres de ácido graxo com viscosidade reduzida (biodiesel) passou a ser investigada. Em 1937, CHAVANNE (CHAVANNE, 1937 *apud* VYAS *et al.*, 2010), um pesquisador da Universidade de Bruxelas, criou a primeira patente relativa ao processo de produção de biodiesel por transesterificação de um óleo vegetal.

O Biodiesel, biocombustível obtido, principalmente, a partir de óleos vegetais ou gordura animal, apresenta-se como uma boa alternativa ao diesel de petróleo, diminuindo a necessidade de importações deste. Uma diversidade de oleaginosas são potencialmente úteis na produção de biodiesel, podendo-se destacar os óleos de soja, palma, girassol, algodão, canola, mamona, e pinhão-manso. O rendimento de óleo varia com o tipo de cultura, assim, a produção de biodiesel também deve respeitar a especificidade de cada região.

Atualmente, o óleo de soja é o mais usado no Brasil representando cerca de 71% do total das matérias-primas empregadas industrialmente (ANP, 2014b). Todavia, a palma recebe grande destaque no cenário de produção do biodiesel. Seu fruto produz dois tipos de óleos: um extraído da polpa, sendo conhecido como óleo de palma; o outro, extraído da amêndoa, é chamado de óleo de palmiste. Do total de cachos de frutos frescos beneficiados, 20% em massa correspondem a óleo de palma, 2,5% ao óleo de palmiste e os demais percentuais dividem-se entre a torta de palmiste, fibras de prensagem, cascas, entre outros (MARZULLO, 2007).

Dentre os principais óleos produzidos mundialmente, em 2012, a palma ocupava o 1º lugar em produção mundial de óleos representando 32% do total global produzido (OIL WORLD, 2013), conforme visto na Figura 1.

Os principais produtores de óleo de palma no mundo são Malásia e Indonésia. No Brasil, a produção deste óleo fica concentrada nas regiões norte e nordeste do país.

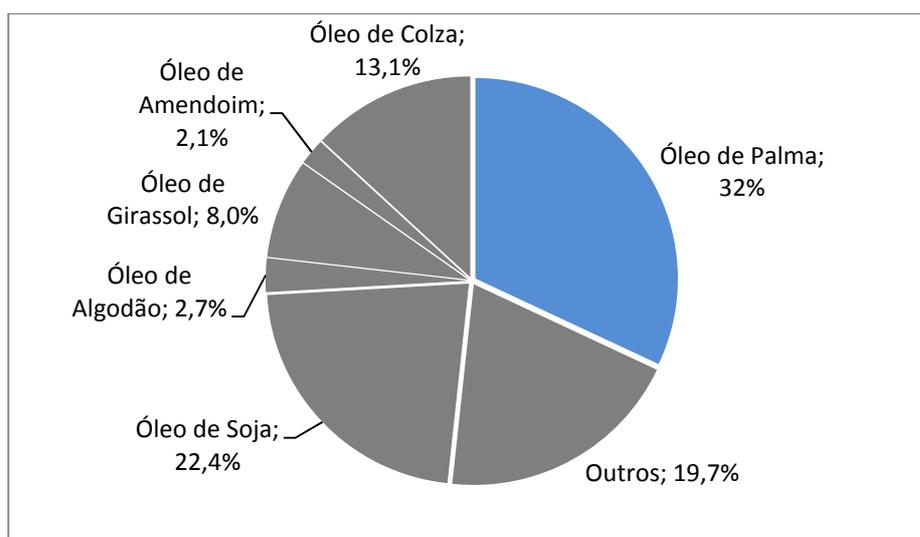


Figura 1 – Produção global de óleos em 2012. Figura adaptada de OIL WORLD, 2013.

Um fator importante na escolha da oleaginosa utilizada como matéria-prima é o potencial para extração do óleo, juntamente com a sua facilidade de cultivo. Uma evidência da alta eficiência da palma é que apenas um hectare de plantação da palmeira é capaz de produzir até dez vezes mais óleo que outras oleaginosas (OIL WORLD, 2013). Na Tabela 1 é possível observar o potencial de algumas oleaginosas comumente utilizadas.

Tabela 1 – Potencial de extração de óleo de algumas oleaginosas. Adaptado de CHIARANDA *et al.* (2005).

Oleaginosa	Quantidade de óleo (%)	Rendimento (t/hectare)
Palma	20	3 – 6
Babaçu	66	0,1 – 0,3
Girassol	38 – 48	0,5 – 1,9
Canola	40 – 48	0,5 – 0,9
Soja	17	0,2 – 0,4
Algodão	15	0,1 – 0,2

Apesar de a queima do biodiesel diminuir a emissão de gases poluentes como o CO₂ e óxidos de enxofre, geralmente, há um aumento na emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x). No entanto, alguns estudos mostram que o uso do biodiesel derivado da palma possui a vantagem de diminuir a emissão deste gás (KALAM e MASJUKI, 2002; REIJNDERS e HUIJBREGTS, 2008). O emprego de uma mistura contendo 7,5% de biodiesel de palma no óleo diesel, por exemplo, gera um decréscimo na emissão de NO_x em relação à queima do diesel de 250 ppm para 147 ppm (KALAM e MASJUKI, 2002).

Deve-se ressaltar, porém, que o custo de produção de biodiesel na região norte do Brasil a partir dessa oleaginosa, em 2006, era maior em relação à soja. A Tabela 2 mostra um quadro comparativo do custo do biodiesel em relação aos diferentes óleos vegetais disponíveis de acordo com cada região brasileira. A Figura 2 mostra as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em cada região do Brasil.

Tabela 2 – Quadro comparativo do custo de produção do biodiesel para diferentes óleos vegetais com dados em reais/L para plantas com 40000 ton/ano de capacidade. Adaptado de CAETANO (2006) *apud* FALCÃO (2011).

Região	Óleo Vegetal					
	Soja	Girassol	Palma	Mamona	Amendoim	Algodão
Norte	0,920	----	1,324	----	----	----
Nordeste	0,950	----	----	2,219	----	0,712
Centro-oeste	0,952	1,253	----	----	----	0,975
Sudeste	1,372	0,859	----	----	1,874	----
Sul	1,424	0,889	----	----	----	----

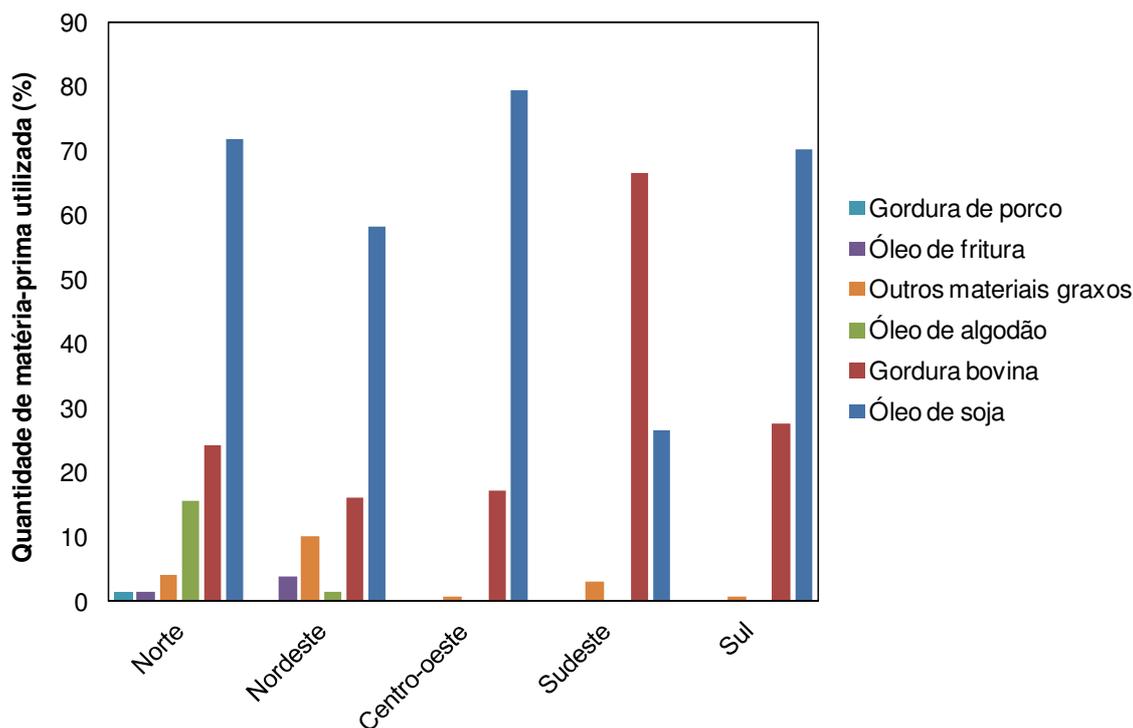


Figura 2 – Percentual de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em cada região brasileira no ano de 2013. Figura adaptada de ANP (2014c).

A conversão da matéria-prima em biodiesel pode ser realizada através de diferentes processos como: pirólise, hidrólise ácida, transesterificação, esterificação, entre outros. Dentre estes, a transesterificação é o mais empregado.

O metanol é o álcool usualmente empregado na síntese do biodiesel em escala industrial. Este álcool é, porém, proveniente de recursos fósseis, sendo um subproduto das refinarias.

Fatores como o menor consumo de vapor e de energia elétrica, menor volume dos equipamentos, e menor custo de produção são umas das principais justificativas para preferência pelo uso do metanol em relação ao etanol (FALCÃO, 2011). Porém, por ser mais solúvel nos óleos vegetais e menos tóxico que o metanol, a rota etílica é amplamente estudada para produção de biodiesel.

No Brasil, o etanol é obtido, industrialmente, a partir da fermentação do açúcar presente na cana-de-açúcar (um recurso renovável) e, portanto, o biodiesel sintetizado a partir deste álcool tem origem 100% renovável (STAMENKOVIĆ *et al.*, 2011).

No que diz respeito aos catalisadores utilizados na síntese do biodiesel, destacam-se os catalisadores básicos, ácidos, e os biocatalisadores. A catálise

homogênea alcalina é comumente empregada para produção, em escala industrial por promover reações de transesterificação mais rápidas e com altas conversões. Entretanto, as principais limitações da catálise alcalina são: a necessidade de remoção do catalisador, a matéria-prima usada deve possuir baixa acidez e teor de água, e a dificuldade de separação e purificação dos produtos.

Quando a quantidade de água e ácidos graxos livres presentes no óleo é muito elevada, como é o caso de óleos residuais de fritura, a catálise ácida é preferida em relação à catálise alcalina para evitar a formação de sabões. Essa não é uma rota muito utilizada, pois possui baixa conversão de óleo e, além disso, o material utilizado para confecção do reator deve ser resistente ao ataque dos ácidos, acarretando em um maior custo de produção.

Durante o refino da corrente de glicerina, quanto maior a quantidade de contaminantes presentes mais difícil será sua purificação e, mais operações unitárias e/ou reagentes químicos serão necessários. Isto implica maior gasto energético e aumento do custo de produção, itens importantes quando se trata de competitividade do processo industrial (DABDOUB e BRONZEL, 2009).

Visto que os principais inconvenientes presentes na rota comercial (alcalina) são eliminados ao se empregar enzimas do tipo lipases, na forma livre ou imobilizada, como catalisadores, a catálise enzimática é uma boa alternativa ao processo convencional.

O uso de enzimas como catalisador para produção de biodiesel é aplicável para uma diversidade de matérias-primas como os óleos vegetais, independente do teor de ácidos graxos livres, gorduras animais, óleos residuais de fritura, além de fornecerem bom rendimento utilizando-se diferentes alcoóis, dentre eles metanol, etanol, propanol, butanol, e isobutanol. A alcoólise enzimática ocorre em condições de temperatura e pressão brandas devido à presença do biocatalisador, sendo normalmente realizada em temperaturas em torno de 25 °C a 60 °C e pressão atmosférica (GOG *et al.*, 2012).

A comercialização de biodiesel obtido via tecnologia enzimática tornou-se realidade a partir de 2014; duas plantas pertencentes às empresas *Blue Sun Energy*[®] e *Viesel Fuel LLC* encontram-se em operação nos Estado Unidos. As plantas comerciais foram desenvolvidas em conjunto com a empresa dinamarquesa *Novozymes*[®] que lançou em 02 de dezembro de 2014 o processo chamado de *Novozymes Eversa*[®] capaz de produzir biodiesel a partir da transesterificação do óleo

de fritura com metanol, empregando a enzima *Callera Trans L*[®] uma lipase solúvel de *Thermomyces laguginosus* (NOVOZYMES, 2014).

A planta operada pela empresa *Viesel Fuel LLC* tem capacidade de produzir sete milhões de galões de biodiesel por ano (VIESEL, 2014), enquanto que a planta pertencente à empresa *Blue Sun Energy*[®] tem capacidade de produção de 30 milhões de galões por ano (BLUE SUN ENERGY, 2014).

De acordo com essas empresas, o processo torna a tecnologia enzimática comercialmente viável com um tempo de retorno do investimento (*payback time*) de três anos ou menos. Além disso, esta rota reduz a quantidade de produtos químicos envolvidos no processo, diminuindo os riscos ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores (NOVOZYMES, 2014). Isso mostra a importância dos estudos relativos à produção de biodiesel via catálise enzimática, uma vez que, com o uso desta tecnologia em escala comercial, a demanda por informações técnicas a respeito da mesma tende a aumentar.

Além da etapa reacional, uma planta de produção de biodiesel envolve uma etapa de recuperação do álcool e purificação do produto (biodiesel). Porém, para projetar e otimizar estas unidades é necessário conhecer o comportamento das fases em equilíbrio.

Uma maneira rápida e econômica de se dimensionar (ou até mesmo otimizar as condições de operação) os equipamentos de uma planta de produção, é através do uso de simuladores de processo como *Aspen Plus*, *Aspen HYSYS*, *PRO II*, entre outros. Para isto, é necessário o conhecimento adequado da cinética reacional e dos parâmetros do modelo termodinâmico pertinente.

Embora o conhecimento do comportamento cinético e termodinâmico dos sistemas envolvidos seja de grande importância, poucos trabalhos relacionados a este tema são encontrados na literatura.

Conforme será mostrado nos capítulos posteriores, a revisão da literatura realizada identificou a escassez de estudos relacionados à síntese e modelagem da cinética enzimática da etanolise do óleo de palma, e poucos estudos incluem o efeito de inibição da enzima devido à presença dos produtos. De forma semelhante, poucos trabalhos reportam dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas envolvidos na síntese de biodiesel utilizando etanol.

Baseando-se nos aspectos expostos, o objetivo deste trabalho é estudar o processo de obtenção de biodiesel a partir da transesterificação etílica do óleo de palma via catálise enzimática.

Os objetivos específicos da tese são:

1. Obter, experimentalmente, dados de conversão de óleo de palma em função do tempo reacional, empregando a enzima do tipo lipase comercial (*Novozyme*® 435);
2. Estudar os fatores que podem influenciar a reação: razão molar álcool/óleo inicial, e temperatura do meio reacional;
3. Avaliar (através de uma modelagem matemática) a cinética reacional, obtendo-se de parâmetros cinéticos da taxa de reação;
4. Estudar o comportamento das fases de misturas binárias envolvidas na produção de biodiesel com modelos de energia livre de excesso. Incluindo:
 - Obtenção de dados experimentais do tipo P-T-x-y do equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol + etil palmitato através de um ebuliômetro Fischer;
 - Determinação das constantes críticas e da pressão de vapor dos componentes puros;
 - Estimação dos parâmetros binários do modelo de coeficiente de atividade NRTL a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor obtidos no laboratório e retirados da literatura.
 - Predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor utilizando o modelo UNIFAC.
5. Simular o processo de produção de biodiesel de óleo de palma via etanólise enzimática empregando o simulador comercial Aspen HYSYS®.
6. Realizar uma avaliação econômica preliminar do processo

Os capítulos subsequentes estão organizados da seguinte forma: o capítulo 2 trata da modelagem termodinâmica dos sistemas envolvidos, onde é mostrado o panorama atual da literatura relacionada ao tema identificando as lacunas existentes, o aparato experimental usado e os resultados obtidos, assim como a discussão a respeito deste item. O capítulo 3 contém a modelagem cinética relacionada à transesterificação enzimática, incluindo uma revisão bibliográfica sobre o tema, o aparato experimental, resultados e discussão. O capítulo 4 apresenta a simulação e avaliação econômica do processo de produção de biodiesel via catálise enzimática. E

finalmente, o capítulo 5 apresenta as conclusões finais da tese e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

ESTUDO TERMODINÂMICO DO COMPORTAMENTO DAS FASES

2.1 Aspectos Gerais

A síntese de biodiesel envolve compostos complexos como o óleo vegetal, que é uma mistura de triglicerídeos. Além disso, o sistema possui outros constituintes, como álcool, glicerina, e água (em alguns casos) com tamanhos, formas e estruturas muito diferentes entre si. Portanto, ao final da etapa reacional, os produtos formados e as espécies não reagidas precisam ser separados.

Duas fases são formadas devido à imiscibilidade entre os compostos presentes no sistema: uma fase superior rica nos ésteres formados, no óleo não convertido, e nos produtos intermediários (ácidos graxos livres, mono e diglicerídeos); e a outra (fase inferior), rica em glicerina e no álcool não reagido.

Uma das principais vantagens da transesterificação via catálise enzimática é que essas duas fases formadas podem ser facilmente separadas por decantação ou centrifugação. Em seguida, a fase rica em glicerina deve passar por um processo de destilação para separar a glicerina do álcool residual. De forma semelhante, a fase rica em ésteres também segue para uma coluna de destilação para que estes sejam purificados, separando o óleo e demais impurezas remanescentes.

Para o projeto do processo de produção, é necessário o conhecimento das propriedades dos componentes puros e das misturas dos compostos envolvidos. Em relação à produção e processamento do biodiesel, estes compostos são: os glicerídeos (tri-, di-, mono), glicerol, ácidos graxos, os alquil ésteres de ácidos graxos, e os alcoóis. Não obstante, estes dados também são muito importantes em processos como o da extração e purificação de óleos.

Para que seja possível projetar ou otimizar um processo de separação de forma eficaz, garantindo a operação em condições ótimas, é importante conhecer a

composição das fases em equilíbrio, e para isso, é essencial estudar o equilíbrio de fases (líquido-vapor e líquido-líquido) dos sistemas envolvidos.

Atualmente, é possível obter dados de equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido, sólido-líquido, bem como propriedades termofísicas de misturas e substância pura, para compostos envolvidos na obtenção de biodiesel através do *DDB-biodiesel*, um banco de dados pertencente ao *DDBST GmbH (Dortmund Data Bank Software & Separation Technology)* que é o maior banco de dados de propriedades termofísicas existente. Porém, este banco de dados não possui acesso livre, sendo o custo de sua licença de uso muito elevado (em torno de € 18000/ano).

Assim, para facilitar a confecção deste e de futuros trabalhos, foi desenvolvido, em conjunto com o grupo CAPEC (*Computer-Aided Process-Product Engineering Center*) da *Denmark Technical University (DTU)*, um banco de dados dos sistemas envolvendo sistemas compostos relacionados envolvidos na produção do biodiesel incluindo os dados obtidos nesta tese. Este conta com valores dos parâmetros binários dos modelos UNIQUAC, UNIFAC, e NRTL ajustados para cada sistema. A consistência termodinâmica de todos os dados retirados da literatura foi confirmada utilizando o programa TDE (*ThermoData Engine*) desenvolvido pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Os resultados destes testes e o banco de dados não serão mostrados nesta tese, pois farão parte de outro trabalho que está sendo desenvolvido no CAPEC/DTU.

Em vista do exposto, o objetivo geral deste capítulo é avaliar o comportamento do equilíbrio de fases líquido-vapor (ELV) das espécies envolvidas na produção de biodiesel, através de medidas experimentais, modelos termodinâmicos, e através de estudos disponíveis na literatura para comparações.

2.2 Determinação dos Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor

A determinação de dados do ELV em pressões normais e/ou baixas é importante quando se trata dos sistemas envolvendo a produção de biodiesel, pois as colunas de destilação utilizadas na purificação dos produtos operam a pressões abaixo da atmosférica.

Diferentes métodos estão disponíveis para a determinação de dados de ELV, dentre eles, os mais usuais são os métodos estático e dinâmico. O método estático é

aquele no qual o equilíbrio, em um sistema fechado, é alcançado sem que haja recirculação das fases. Para medições de dados ELV a pressões normais ou baixas, determinam-se a pressão total no equilíbrio com o auxílio de um medidor de pressão, a temperatura do sistema, e a composição da fase líquida. A mistura inicial é introduzida em uma célula e a pressão ou temperatura são ajustadas de modo que haja separação das fases líquida e vapor, e o equilíbrio é atingido quando a pressão e temperatura do sistema se estabilizam (GUERRA NETO, 2010).

Uma das principais desvantagens dessa técnica é a necessidade de se garantir que a mistura inicialmente introduzida no sistema seja desgaseificada, evitando erros na medida da pressão (CHRISTOV e DOHRN, 2002).

O método dinâmico consiste na contínua circulação de uma ou ambas as fases. Neste caso, é possível retirar amostras das fases em equilíbrio, sem grande perturbação do sistema. Esta é uma metodologia amplamente utilizada, cujo princípio de operação é aquecer uma mistura líquida de composição conhecida até sua ebulição à pressão constante.

As principais desvantagens deste método são a necessidade de bombas e/ou compressores para a circulação das correntes, e a garantia de operação com temperaturas uniformes evitando condensação parcial ou vaporização na linha de recirculação (GUERRA NETO, 2010). Além disso, por serem construídos em vidro, estes equipamentos não podem operar a altas pressões.

No método de circulação simples, somente a fase vapor é recirculada; uma mistura de composição conhecida é inicialmente aquecida até entrar em ebulição, e o vapor gerado é condensado, retornando à câmara contendo a mistura inicial. Após uma recirculação contínua da fase vapor, atinge-se o estado de equilíbrio (estado estacionário), podendo-se obter a temperatura de ebulição da mistura, e fazer uma amostragem da fase líquida e/ou da fase vapor. As amostras de cada fase podem ser analisadas por cromatografia, densimetria, ou refratometria (OLIVEIRA, 2003).

Em 1960, OTHMER e colaboradores desenvolveram um aparato, atualmente conhecido como ebuliômetro de Othmer (Figura 3), no qual há recirculação somente da fase vapor. O líquido adicionado a uma câmara de equilíbrio (A) é aquecido utilizando um aquecedor elétrico; um termômetro localizado na saída (C) mede a temperatura do vapor em equilíbrio gerado, e este é em seguida condensado utilizando-se um condensador (D). Por fim, o vapor condensado retorna à câmara de

equilíbrio através do tubo capilar (F) e, após atingir o equilíbrio, as amostras das fases líquida e vapor em equilíbrio podem ser recolhidas em (B) e (E), respectivamente.

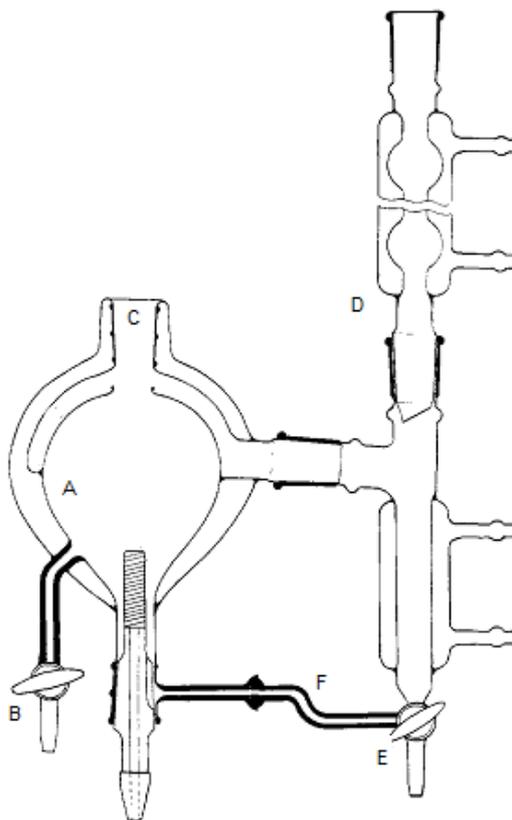


Figura 3 – Ebulliômetro de Othmer. (A) câmara de equilíbrio; (B) amostragem da fase líquida; (C) entrada para termômetro; (D) condensador; (E) amostragem da fase vapor; (F) tubo capilar. Figura adaptada de OTHMER *et al.* (1960).

OLIVEIRA (1999) desenvolveu um equipamento capaz de medir dados de equilíbrio líquido-vapor que foi chamado de ebulliômetro de Othmer modificado (Figura 4). A solução de interesse foi submetida ao aquecimento até que a temperatura de ebulição da mistura fosse atingida a uma pressão constante previamente fixada, podendo-se coletar amostras das fases líquida e vapor em equilíbrio.

Para garantir a homogeneidade da mistura líquida contida na célula de equilíbrio foi utilizado um agitador magnético. A pressão mínima que o sistema construído podia operar era de aproximadamente 26,7 kPa.

De acordo com OLIVEIRA (1999), esse ebulliômetro possui a vantagem de ser um equipamento de fácil construção, sendo mais adequado para a determinação de dados de ELV através de curvas de destilação devido à facilidade de amostragem do destilado.

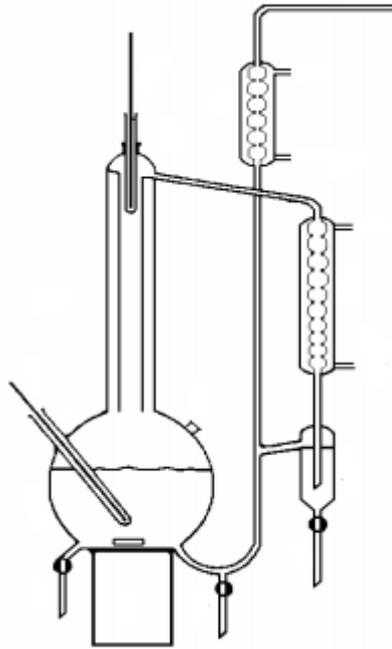


Figura 4 - Ebulliômetro de Othmer modificado. Figura adaptada de OLIVEIRA (1999).

O ebulliômetro Fischer, por sua vez, é um equipamento onde é possível determinar dados de ELV utilizando um método de recirculação de ambas as fases, líquida e vapor. Neste caso, após atingir o estado de equilíbrio, obtém-se a temperatura de ebulição da mistura no ponto de separação das fases. A vantagem dessa metodologia em relação à de recirculação da fase vapor está na eliminação do erro de medição da composição da fase líquida; no método de recirculação da fase vapor, uma amostra da fase líquida é retirada da mistura líquida em ebulição na célula de equilíbrio, entretanto, as composições das fases, entre o ponto de saída da solução em ebulição e o ponto de separação, são alteradas devido ao contato entre as duas fases. Portanto, a amostragem feita a partir da solução em ebulição pode levar a resultados incorretos. O mesmo não ocorre quando há recirculação de ambas as fases, já que a amostra da fase líquida é retirada após a separação das fases (ZEMP, 1989). O ebulliômetro Fischer será discutido com maiores detalhes no tópico 2.2.1.

Os métodos chamados de sintéticos são aqueles em que não é feita amostragem de nenhuma das fases. Uma mistura de composição conhecida é inserida na célula de equilíbrio e a temperatura e pressão do sistema são ajustadas garantindo uma mistura homogênea. Em seguida, varia-se a temperatura ou a pressão até que seja observado o surgimento da nova fase. Nestes casos, é possível determinar, por exemplo, os pontos de bolha e de orvalho, e ponto crítico. Os métodos em que é feita a amostragem de pelo menos uma das fases são chamados de métodos analíticos.

No caso de sistemas medidos a alta pressão, o método visual é amplamente empregado. O método sintético visual, por exemplo, pode ser utilizado para determinar dados de ELV, onde o surgimento da fase vapor é observado visualmente, através de uma janela de safira, com o aparecimento de uma turbidez ou menisco em uma célula de equilíbrio.

Um dos sistemas de grande importância para os estudos relacionados à produção de biodiesel é o binário etanol + glicerol. O ELV desta mistura foi estudada por SHIMOYAMA *et al.* (2009) a altas temperaturas (493 a 573 K), próximas à temperatura crítica do álcool. As isothermas foram medidas a altas pressões (2,27 a 8,78 MPa) em uma célula de equilíbrio equipada com uma janela de safira, o que possibilitou o acompanhamento do comportamento das fases no interior da célula.

O aparato experimental também contava com duas saídas para amostragem, uma para a fase líquida e outra para a fase vapor. A composição destas foi determinada por cromatografia gasosa com uma incerteza de 0,0003 na fração molar da fase vapor e 0,0004 na fase líquida. Os resultados reportados pelos autores mostraram uma região bifásica para o binário etanol + glicerol maior que a do sistema álcool + éster, comparação importante para o estudo da produção de biodiesel utilizando álcool em condição supercrítica. O resultado observado pode ser explicado devido à diminuição do número de pontes de hidrogênio e da constante dielétrica do álcool a altas pressões, assumindo uma natureza hidrofóbica e, conseqüentemente, aumentando sua solubilidade nos ésteres.

O equilíbrio de fases de sistemas envolvendo o glicerol foi estudado por diferentes autores. OLIVEIRA *et al.* (2009) obtiveram dados de ELV a pressão atmosférica para as misturas binárias glicerol + água e glicerol + álcool, com o emprego de um ebulliômetro (dados P-T-x). Enquanto que, dados experimentais do tipo P-T-x, também por ebulliometria, para os sistemas metanol + água, água + glicerol e metanol + glicerol a pressões atmosféricas e sub-atmosféricas foram reportados por SOUJANYA *et al.* (2009).

OLIVEIRA *et al.* (2010) usaram um ebulliômetro do tipo “Othmer” modificado para medir o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas metanol/etanol + metil ésteres (metil miristato, metil laurato, e metil oleato) a pressão atmosférica. Os dados foram medidos a pressão constante e apenas amostras da fase líquida foram coletadas, sendo sua composição determinada por refratometria.

Os dados experimentais foram modelados utilizando a equação de estado cúbica CPA (*Cubic-Plus-Association*). O uso de equações de estado para o cálculo do ELV de sistemas polares, altamente não ideais, e a baixas pressões não é comum, uma vez que a predição das densidades dos líquidos geralmente resulta em grandes erros. No entanto, de acordo com os autores, a equação de estado CPA foi capaz de representar, satisfatoriamente, o ELV de sistemas éster + álcool de grande importância para a produção de biodiesel com desvios médios inferiores a 0,5%.

Outra forma de determinar dados de ELV é através da calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC). Esta técnica é um importante método térmico, muito utilizado em estudos de transições de fases; na determinação de dados de equilíbrio sólido-líquido; na medição das entalpias de vaporização, sublimação e fusão.

Apesar de a calorimetria exploratória diferencial ainda ser pouco utilizada para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor, FALLEIRO *et al.* (2010) obtiveram dados do tipo P-T-x de misturas binárias de ácidos graxos por DSC. Os sistemas estudados foram: ácido mirístico + ácido palmítico, ácido mirístico + ácido esteárico, e ácido palmítico + ácido esteárico; todos foram medidos a pressão constante igual a 6,67 kPa. A partir dos dados medidos, os modelos de energia livre de Gibbs em excesso (G^E) Wilson, NRTL, e UNIQUAC foram ajustados, mostrando-se adequados para descrever o ELV dos sistemas estudados, não tendo sido notada diferença significativa no desempenho entre os mesmos, com um desvio abaixo de 0,7 na temperatura, e menor que 0,0074 na composição da fase de vapor.

Como não foi feita nenhuma amostragem durante o processo, a composição molar da fase líquida no equilíbrio (momento em que a temperatura de ebulição é lida) foi considerada igual à composição inicial (conhecida). As medidas foram feitas em duplicata, porém, não foram mostrados os erros experimentais nas medidas.

SILVA L. *et al.* (2011) estudaram o ELV dos sistemas etil palmitato + etil estearato a 5,3 kPa, etil palmitato + etil oleato a 5,3 kPa e 9,3 kPa, e etil palmitato + etil linoleato a 9,3 kPa empregando o método DSC. Novamente, a composição inicial e da fase líquida no equilíbrio foram consideradas iguais, e a composição da fase vapor foi calculada.

Os dados de equilíbrio líquido-vapor (P-T-x) medidos foram utilizados para ajustar os parâmetros dos modelos de coeficiente de atividade, Wilson, NRTL e UNIQUAC. De acordo com os resultados reportados, os autores mostraram que os

modelos são igualmente adequados para descrever o comportamento dos sistemas estudados, já que todos apresentaram baixos valores de desvio padrão na temperatura.

Sistemas contendo dados de equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol + éster etílico são muito importantes para projetar ou otimizar o processo de produção do biodiesel via rota etílica, porém, escassos na literatura. Até o momento em que esta tese foi confeccionada, apenas duas referências englobando esses binários foram encontradas. COELHO (2011) e COELHO *et al.* (2011) fizeram um estudo do ELV das seguintes misturas binárias: água + glicerol, etanol + glicerol, etanol + etil estearato e etanol + etil palmitato.

As temperaturas de ebulição foram medidas usando um ebuliômetro do tipo “Othmer” em uma faixa de pressão de 14 kPa a 96 kPa. No equipamento utilizado, a temperatura de equilíbrio foi considerada como a temperatura medida pelo sensor de temperatura da fase líquida e apenas a fase líquida foi amostrada, sendo sua composição analisada por refratometria. Os parâmetros dos modelos NRTL, UNIQUAC foram ajustados aos dados experimentais, e o modelo UNIFAC-Dortmund foi utilizado para prever o comportamento das fases dos sistemas investigados. De acordo com os autores, os resultados mostraram que os modelos NRTL e UNIQUAC foram capazes de correlacionar os dados de todos os sistemas satisfatoriamente, não havendo diferença significativa entre eles, pois os valores de desvio absoluto para ambos foram muito próximos. Porém, o modelo UNIFAC-Dortmund só conseguiu representar bem os sistemas envolvendo etanol + ésteres etílicos e etanol + glicerol, pois os desvios em relação aos valores experimentais foram altos para os sistemas água + glicerol (desvio absoluto em função da temperatura > 20 K).

Um dos principais constituintes do óleo de palma é a tripalmitina, um triglicerídeo derivado do ácido palmítico (C16:0), e por conseguinte, o etil palmitato é um dos principais ésteres presentes no biodiesel derivado desse óleo. Nesta tese, conforme será visto no Capítulo 3, o biodiesel foi obtido a partir da transesterificação do óleo de palma com etanol.

Conforme pôde ser visto, apesar de dados experimentais de ELV a pressões baixas envolvendo misturas binárias de álcool e ésteres etílicos serem de grande importância para o projeto de processos de separação do biodiesel, há pouca informação disponível na literatura. Nenhum trabalho contendo dados de ELV do tipo P-T-x-y a pressões abaixo de 15 kPa para a solução binária etanol + etil palmitato foi

encontrado. Desta forma, os dados experimentais isobáricos a 10 kPa, 14 kPa e 101,3 kPa para este sistema foram obtidos no presente trabalho. Estes dados também foram utilizados na etapa de modelagem termodinâmica posterior, conforme será visto no tópico 2.3. A composição das fases líquida e vapor foram medidas utilizando um refratômetro.

Os experimentos de ELV foram realizados utilizando um ebuliômetro “Fischer”, e em relação à modelagem termodinâmica, foi feito o ajuste dos parâmetros do modelo de energia livre em excesso NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968) a partir dos resultados experimentais obtidos e a partir de dados da literatura contidos no banco de dados desenvolvido. Além disso, o modelo preditivo UNIFAC (FREDENSLUND *et al.*, 1975) também foi utilizado para o cálculo do coeficiente de atividade dos componentes da mistura.

2.2.1 Materiais e metodologia experimental

▪ *Reagentes utilizados*

O etanol utilizado foi adquirido na Vetec Química Fina com 99,8% de pureza. O palmitato de etila foi fornecido pela Sigma-Aldrich com pureza > 95%. Não foi feito nenhum tratamento ou purificação dos reagentes utilizados.

As soluções de etanol + etil palmitato foram preparadas pesando-se massas previamente escolhidas de cada reagente para cada composição inicial desejada, com o auxílio de uma balança analítica (OHAUS - *Adventurer*TM).

▪ *Ebuliômetro Fischer*

Para a medição dos dados de ELV foi utilizado o ebuliômetro “Fischer” modelo VLE 602 – *i-Fischer Engineering*[®] apresentado na Figura 5. Este equipamento opera em um intervalo de pressão de 1 mbar a 4 bar, havendo recirculação das fases líquida e vapor que são mantidas em contato até que se atinja o estado estacionário.

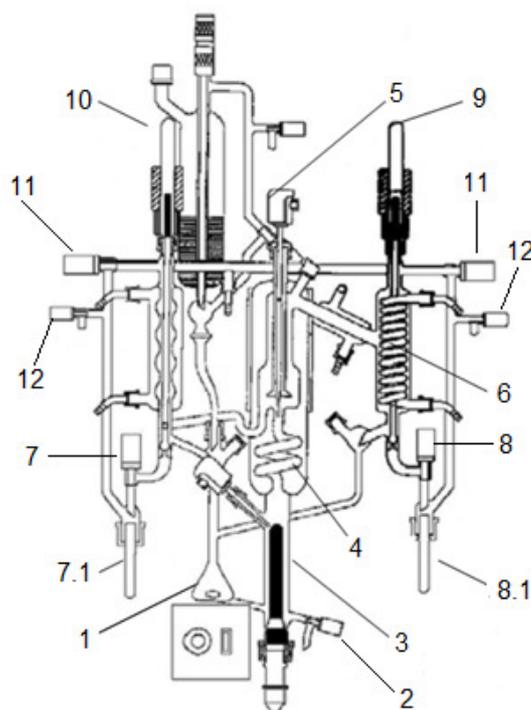


Figura 5 – Ebulliômetro Fischer. (1) câmara de mistura; (2) válvula de descarga; (3) resistência de aquecimento; (4) bomba Cottrel e câmara com jaqueta evacuada e espelhada; (5) sensor de medição da temperatura; (6) condensado; (7) bocal para amostragem da fase líquida; (7.1) frasco de amostra da fase líquida; (8) bocal para amostragem da fase vapor; (8.1) frasco de amostra da fase vapor; (9) e (10) solenóides; (11) válvula de equilíbrio; (12) válvula de ventilação. Figura adaptada de OLIVEIRA (2003).

Uma mistura líquida de composição conhecida é armazenada no reservatório (10) e transferida para o frasco de mistura (1). Ao se iniciar o experimento, esta mistura é aquecida até entrar em ebulição. O vapor formado (contendo gotículas de líquido) sobe pela “bomba Cottrell” (4) até chegar à câmara de equilíbrio onde ocorre a transferência de massa e energia. É neste local que há a separação das fases líquida e vapor. A primeira pode ser coletada no frasco de amostra (7.1), retornando a porção restante para o frasco de mistura. Um termopar (modelo Pt100), localizado no topo desta, registra a temperatura da fase vapor e este, passa por um condensador (6) e também retorna ao frasco de mistura podendo, antes disso, ser coletada uma amostra no frasco (8.1). Cabe ressaltar que a amostragem de ambas as fases também pode ser feita por uma seringa para serem analisadas por cromatografia. Os dados de ELV são obtidos em termos de pressão, temperatura e composições das duas fases (P-T-x-y).

Os próximos passos foram ajustar o valor da pressão e da potência de aquecimento desejados; em seguida, ligava-se o aquecimento e, uma vez iniciada a ebulição, esperava-se o aparecimento de uma contínua recirculação da fase vapor caracterizada por queda de 1-2 gotas/s. Quando a temperatura do vapor permanecia constante por um período de 30 minutos anotava-se a temperatura de equilíbrio e coletavam-se as amostras das duas fases. Estas, quando não analisadas no dia do experimento, eram mantidas em geladeira. As composições das fases líquida e vapor foram obtidas empregando um refratômetro, conforme procedimento descrito a seguir.

▪ *Análise da composição das fases*

As frações mássicas dos componentes da mistura em cada uma das fases foram determinadas por refratometria utilizando o refratômetro digital *ABBE WYA-2S*. Para isso, foram preparadas soluções binárias (etanol + etil palmitato) com massas conhecidas, com o auxílio de uma balança analítica (*OHAUS - Adventurer™*). O índice de refração de cada solução foi determinado a 25 °C e construiu-se uma curva de calibração (Figura 6), posteriormente usada para obtenção da composição da amostra desconhecida. A massa molar do etil palmitato ($M= 284,48$ g/mol) e a do etanol ($M=46,07$ g/mol) foram utilizadas para o cálculo da fração molar do primeiro.

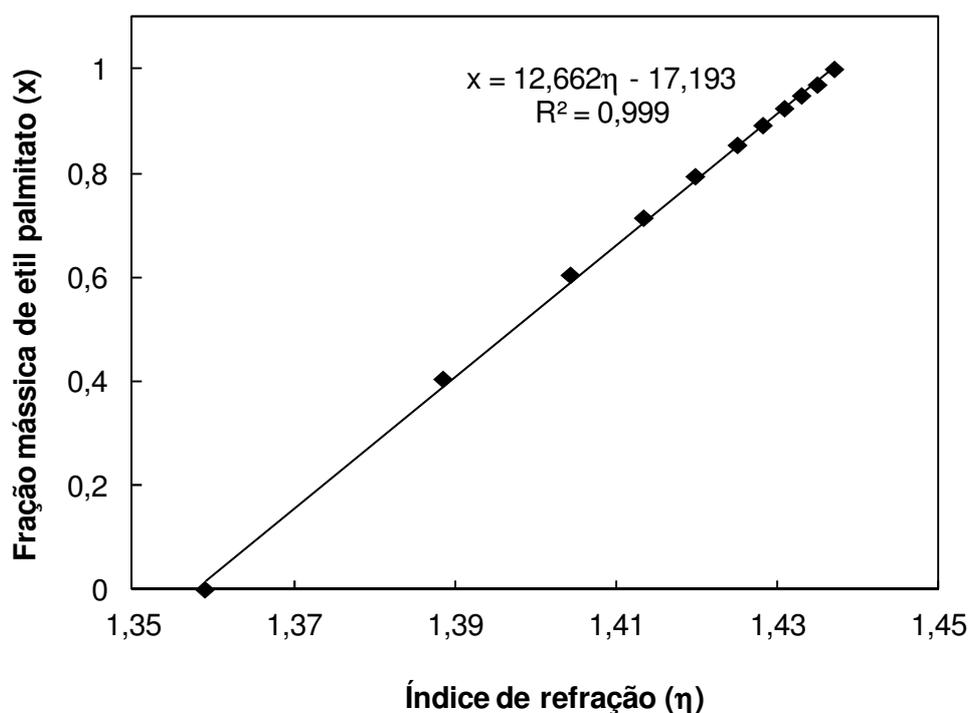


Figura 6 – Curva de calibração do sistema etanol + etil palmitato obtida a 25 °C.

▪ *Dados de ELV: validação da metodologia experimental*

Os dados experimentais da mistura água (1) + etanol (2) foram medidos a pressão atmosférica para validar a metodologia e equipamentos empregados neste trabalho. Estes dados foram comparados com os da literatura, medidos na mesma pressão, reportados por KOJIMA *et al.* (1968) *apud* GMEHLING *et al.* (2012). Os dados da literatura e os obtidos no laboratório encontram-se no Apêndice A.

Como pode ser visto na Figura 7, os dados experimentais obtidos neste trabalho mostram uma boa concordância com os valores da literatura. Desta forma, pode-se admitir que a metodologia experimental utilizada é válida para o estudo do ELV.

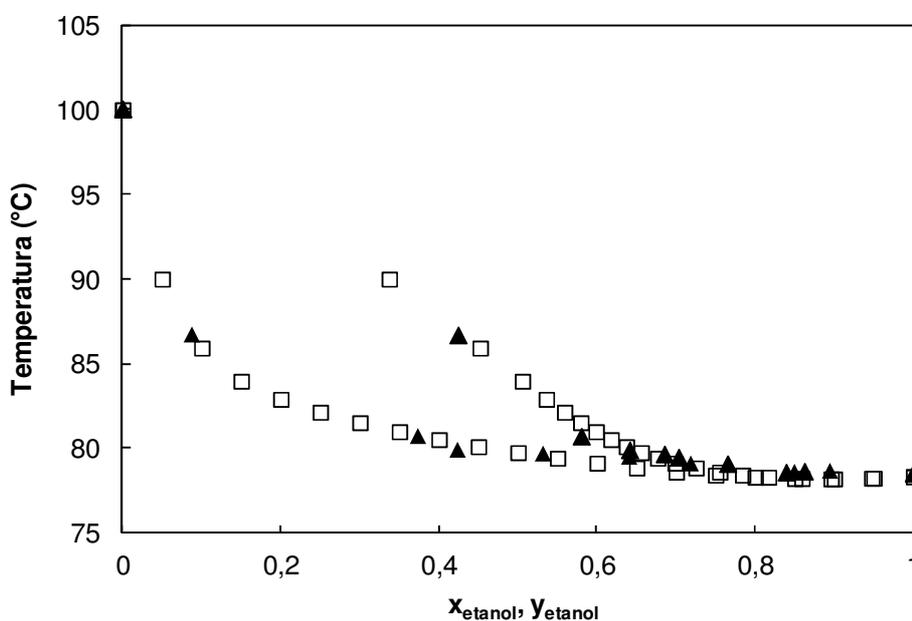


Figura 7 - Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário etanol (1) + etil palmitato (2) a 101,3 kPa. (□) KOJIMA *et al.* (1968) *apud* GMEHLING *et al.* (2012); (▲) Este trabalho.

A seguir são apresentados os resultados dos experimentos e análises realizadas para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor e da composição das fases do sistema etanol (1) + etil palmitato (2) conforme os procedimentos experimentais descritos anteriormente.

2.2.2 Resultados e Discussão

As Figuras 8, 9 e 10 mostram as curvas isobáricas com dados $T-x_1-y_1$ a pressão constante obtidas nesta tese. Os pontos experimentais mostrados

correspondem aos valores médios das triplicatas. A tabela com todos os valores obtidos juntamente com o desvio padrão em cada ponto experimental encontram-se no Apêndice B.

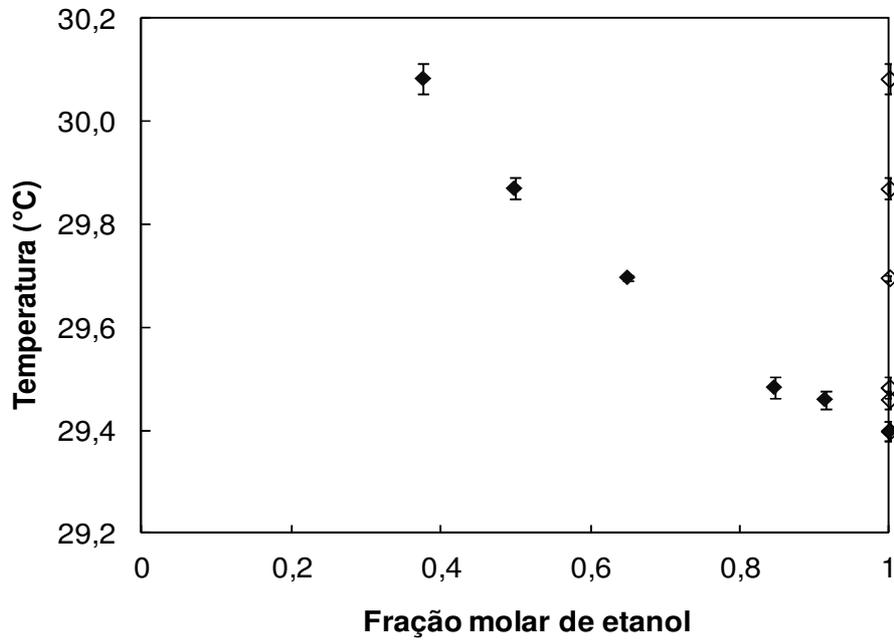


Figura 8 – Curva de ELV para o sistema etanol + etil palmitato a 10 kPa. (◆ fração molar na fase líquida;◇ fração molar na fase vapor).

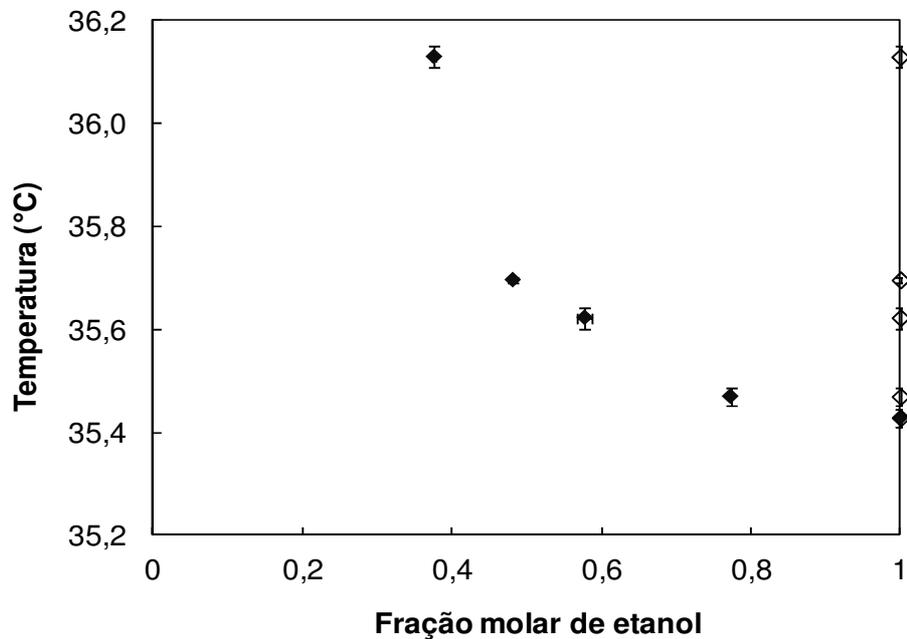


Figura 9 – Curva de ELV para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 14 kPa. (◆ fração molar na fase líquida;◇ fração molar na fase vapor).

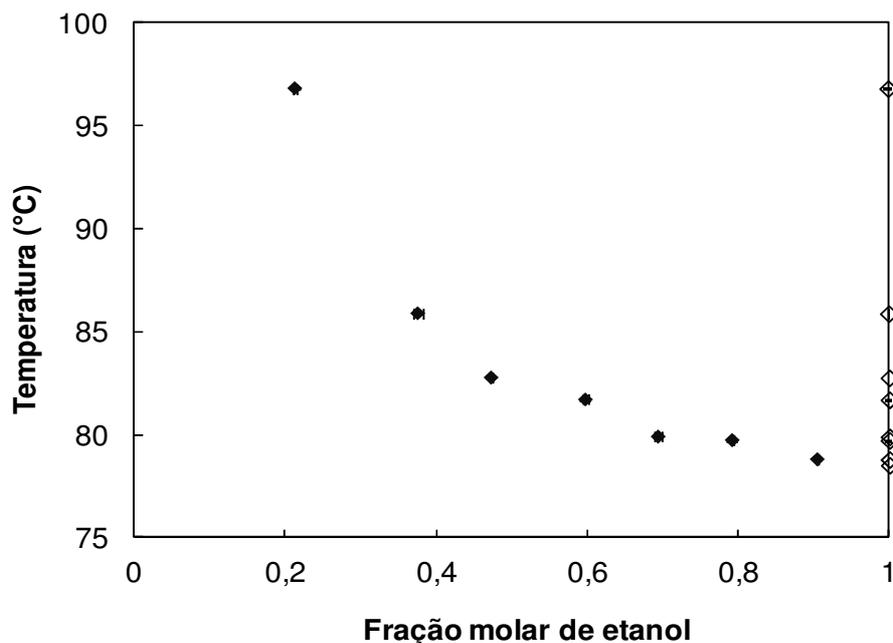


Figura 10 – Curva de ELV para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 101,3 kPa. (◆ fração molar na fase líquida;◇ fração molar na fase vapor).

Os resultados obtidos mostram a influência da pressão do sistema na temperatura de equilíbrio. Conforme esperado, quanto maior a pressão do sistema, maior é a temperatura de ebulição da mistura. Isto é importante quando se deseja projetar as colunas de separação do biodiesel, uma vez que, o aumento da pressão na coluna ocasiona um aumento da temperatura de saída das correntes de topo e fundo, podendo haver degradação do produto e, portanto, é recomendável trabalhar com colunas operando com pressão abaixo de 10 kPa.

Observando as curvas de ELV, nota-se que as frações molares de álcool na fase vapor são próximas da unidade (fase vapor com comportamento ideal). Também é possível perceber que, em todos os casos estudados, o componente mais pesado (neste caso, o etil palmitato) exerce menor influência no valor da temperatura de ebulição da mistura, ou seja, quanto maior a fração molar de etanol, menor é a temperatura de ebulição da mistura.

2.3 Modelagem Termodinâmica do ELV

Uma vez obtidos os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, é necessário encontrar um modelo termodinâmico capaz de descrever o comportamento do sistema. Conforme visto anteriormente, a separação dos produtos formados na

produção de biodiesel ocorre a pressões baixas. Assim, diferentes autores (FALLEIRO *et al.*, 2010; COELHO *et al.*, 2011; SILVA L. *et al.*, 2011) mostraram que modelos de coeficiente de atividade como NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e Wilson são adequados para correlacionar os dados de sistemas envolvidos na síntese de biodiesel não apresentando diferenças significativas entre si.

Assim posto, nesta tese, o modelo NRTL foi escolhido e o ajuste dos parâmetros de interação binária foi feito a partir dos dados experimentais obtidos no laboratório. Além disso, o desempenho deste modelo foi comparado ao obtido através do modelo UNIFAC.

2.3.1 Equilíbrio de fases

Diz-se que duas fases nas mesmas condições de temperatura e pressão estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada componente presente na solução é igual em ambas as fases. Assim, a fugacidade da espécie i na fase vapor pode ser definida de acordo com a Equação (1), e de acordo com o critério de equilíbrio definido, a Equação (2) pode ser utilizada para o cálculo da fugacidade da espécie i na fase líquida (SMITH *et al.*, 2007).

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (1)$$

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (2)$$

onde \hat{f}_i^v e \hat{f}_i^l representam as fugacidades da espécie i nas fases vapor e líquida, respectivamente; y_i é a fração molar de i na fase vapor; e $\hat{\phi}_i^v$ é o coeficiente de fugacidade da espécie i na fase vapor.

O coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor é uma função da temperatura, da pressão e da fração molar na fase vapor (y) de todos os componentes presentes na solução, enquanto que o coeficiente de atividade (γ_i), definido pela Equação (3) relaciona a fugacidade da espécie i na fase líquida com a composição desta fase (PRAUSNITZ *et al.*, 1987; SMITH *et al.*, 2007).

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^l}{x_i f_i^0} \quad (3)$$

onde x_i é fração molar de i na fase líquida; f_i^0 é a fugacidade da espécie pura ($x_i = 1$) no estado de referência adotado.

Para a espécie pura i , a fugacidade (f_i^0) iguala-se a sua pressão de saturação (P_i^{sat}) e, substituindo-se a Equação (2) no numerador da Equação (3), o coeficiente de atividade (γ_i) pode então ser calculado através da Equação (4) também conhecida como critério de isofugacidade (SMITH *et al.*, 2007).

$$\gamma_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i^v P}{x_i P_i^{sat}} \quad (4)$$

A energia de Gibbs em excesso (G^E) é definida como a diferença entre o valor real da energia de Gibbs de uma solução e o valor que a mesma teria em uma solução ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão, e composição (SMITH *et al.*, 2007).

A Equação (5) mostra a relação entre o coeficiente de atividade e G^E . Como o coeficiente de atividade é uma propriedade parcial molar em relação a G^E/RT , conforme mostra a Equação (6), este pode ser obtido através da Equação (7) (SMITH *et al.*, 2007).

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (5)$$

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (6)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (7)$$

onde \bar{G}_i^E representa a energia de Gibbs parcial em excesso; n_i é o número de mols do componente i ; R é a constante universal dos gases; T é a temperatura do sistema.

Ao trabalhar a baixas pressões, é razoável admitir um comportamento ideal da fase vapor, ou seja, o coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i$) é igual a um. Nestes casos, para o cálculo do ponto de bolha e ponto de orvalho a Equação (4) pode ser rearranjada, obtendo-se a Equação (8) conhecida como lei de Raoult modificada. Nesta equação se leva em conta somente os desvios da idealidade na fase líquida através do

coeficiente de atividade (γ). Este é calculado a partir da definição de energia de Gibbs em excesso (G^E) conforme mostrado anteriormente.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (8)$$

onde x_i e y_i são as composições das fases vapor e líquida, respectivamente; P é a pressão total do sistema; P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i .

⇒ Modelos de energia livre de Gibbs em excesso

Os modelos de G^E são normalmente utilizados para representar as não idealidades da fase líquida. Modelos como Wilson, NRTL, e UNIQUAC consideram a energia entre as moléculas através dos parâmetros de interação binária.

O modelo de Wilson utiliza uma solução ideal segundo a lei de Raoult como estado de referência. Este modelo é muito indicado para sistemas com compostos associativos, onde modelos mais simples não são suficientes (PRAUSNITZ *et al.*, 1987).

Para uma solução com n componentes o modelo de Wilson é definido através das Equações (9) a (11).

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln [\sum_j x_j \Lambda_{ij}] \quad (9)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (10)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_i}{v_j} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{jj}}{RT}\right) \quad (11)$$

O termo Λ_{ij} está ligado a uma grandeza, originada da teoria de composição local, que relaciona a fração molar local com a fração molar no seio do fluido (PRAUSNITZ *et al.*, 1987).

O modelo UNIQUAC (*UNI*versal *QU*asi-*C*hemical) desenvolvido por ABRAMS e PRAUSNITZ (1975) foi baseado no trabalho de Wilson, consistindo em uma parte combinatorial relacionada ao tamanho e forma das moléculas, e uma parte residual que descreve as forças intermoleculares.

Esse modelo pode ser aplicado a uma diversidade de sistemas com compostos polares e apolares, incluindo sistemas parcialmente imiscíveis (PRAUSNITZ *et al.*, 1987).

O modelo UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*), também chamado de UNIFAC original, foi proposto por FREDENSLUND e colaboradores (1975), sendo um dos métodos de contribuição de grupos mais utilizados. Este é um modelo de grande importância por ser preditivo não requerendo, portanto, um ajuste a dados experimentais.

Os métodos de contribuição de grupos podem ser utilizados para estimar propriedades termodinâmicas quando os dados experimentais não estão disponíveis. Estes consideram que uma molécula pode se comportar como a soma de todos os grupos funcionais que a constituem. Portanto, as propriedades físicas são obtidas através da soma das contribuições dos grupos que compõem a molécula.

Assim como no modelo UNIQUAC, no UNIFAC o cálculo do coeficiente de atividade é composto por uma parte combinatorial (γ^C) e uma residual (γ^R) conforme mostra a Equação (12). A parte combinatorial (Equação 13) é obtida diretamente do UNIQUAC, utilizando apenas as propriedades dos componentes puros.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (12)$$

$$\ln \gamma_i^C = \frac{\ln \Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (13)$$

Os parâmetros Φ_i , θ_i , e l_i podem ser obtidos através das Equações (14), (15), e (16), respectivamente.

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (14)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (15)$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z=10 \quad (16)$$

onde x_j representa a fração molar do componente j , r_i e q_i são calculados a partir do somatório dos parâmetros de volume e área superficial (Equações 17 e 18) dos grupos R_k e Q_k , cujos valores são tabelados (FREDENSLUND *et al.*, 1975).

$$r_i = \sum v_k^{(i)} R_k \quad (17)$$

$$q_i = \sum v_k^{(i)} Q_k \quad (18)$$

onde v_i é o número de grupos do tipo k na molécula i .

A parte residual do modelo UNIFAC é calculada a partir da Equação (19).

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (19)$$

onde Γ_k representa o coeficiente de atividade do grupo residual e $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade do grupo k na solução de referência contendo somente moléculas do tipo i . O coeficiente de atividade do grupo (Γ_k) é obtido através da Equação (20).

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_m \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_m}{\sum_n \theta_n \Psi_n} \right) \quad (20)$$

onde θ_m é fração de área do grupo m , sendo calculada através da Equação (21). O parâmetro de interação Ψ_{mn} é obtido a partir da Equação (22).

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_m Q_m X_m} \quad (21)$$

onde X_m é a fração molar do grupo m na mistura.

$$\Psi_{mn} = \exp \left(\frac{-a_{mn}}{T} \right) \quad (22)$$

onde a_{mn} é uma medida da energia de interação entre os grupos m e n , sendo $a_{mn} \neq a_{nm}$, sendo esses valores tabelados (FREDENSLUND *et al.*, 1975).

O modelo UNIFAC-Dortmund (GMEHLING *et al.*, 2002) é uma modificação do UNIFAC original com maior quantidade de parâmetros de interação binária. Estes são funções dependentes da temperatura, o que permite a predição de diferentes propriedades termodinâmicas como entalpias em excesso de mistura.

O NRTL é um modelo de coeficiente de atividade desenvolvido por RENON e PRAUSNITZ (1968). Este modelo baseia-se no conceito de composição local, ou seja, considera que a composição global do sistema é diferente da composição nas vizinhanças de uma molécula devido a forças intermoleculares. Ele pode ser aplicado a sistemas parcialmente miscíveis e possui dois parâmetros de energia ajustáveis (Δg_{ij} e Δg_{ji}) característicos das interações $i-j$. Além destes, o modelo também conta com um terceiro parâmetro ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$) que está relacionado com a não-aleatoriedade da mistura. Este pode ser considerado como um terceiro parâmetro ajustável, porém existem valores fixos recomendados para diferentes tipos de sistemas (RENON e PRAUSNITZ, 1968).

A expressão para G^E em função da composição de acordo com o modelo NRTL é dada pela Equação (23). Os demais termos presente nesta equação são calculados através das Equações (24) a (27).

$$G^E/RT = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (23)$$

$$\tau_{12} = \Delta g_{12}/RT \quad (24)$$

$$\tau_{21} = \Delta g_{21}/RT \quad (25)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (26)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (27)$$

Desta forma, unindo as Equações (23) – (27) e substituindo na Equação (7), pode-se calcular o coeficiente de atividade para cada espécie i para o modelo NRTL conforme a Equação (28).

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right] \quad (28)$$

2.3.2 Resultados e Discussão

Os dados de pressão de vapor dos componentes puros necessários para o cálculo do ELV foram retirados da literatura aberta, e estes valores foram usados para obtenção dos parâmetros da equação de Antoine. Estes cálculos, bem como os valores experimentais, encontram-se no Apêndice C.

O cálculo do ponto de bolha foi feito através do programa *Mathcad 15* utilizando o método do gradiente conjugado para minimização da função objetivo dos mínimos quadrados em função da temperatura (Equação 29). O coeficiente de atividade (γ_i) foi calculado utilizando o modelo NRTL.

$$Fobj = \sum_{i=1}^{nobs} (Texp_i - Tcalc_i)^2 \quad (29)$$

onde *nobs* representa o número de pontos experimentais; *Texp* e *Tcalc* são as temperaturas experimental e calculada, respectivamente.

A Equação 30 é a mais simples e direta função objetivo que pode ser utilizada para a regressão de dados de ELV. Esta não inclui a fração molar do componente na fase vapor (y_i), uma vez que devido à natureza altamente não-linear das equações dos modelos termodinâmicos, o uso de y_i na *Fobj* geralmente conduz a erros exagerados no cálculo de temperatura do ponto de bolha (VAN NESS *et al.*, 1978; VAN NESS, 1995).

O parâmetro da não-aleatoriedade da mistura (α) presente no modelo termodinâmico NRTL foi mantido fixo ajustando-se apenas os dois parâmetros de interação binária (Δg_{12} e Δg_{21}). Para sistemas envolvendo substâncias polares, RENON e PRAUZNITZ (1968) recomendam que o valor deste parâmetro esteja entre 0,2 e 0,5. Alterando o valor deste parâmetro, dentro do intervalo recomendado, escolheu-se α com base no menor valor da *Fobj* e do desvio absoluto (Equação 30) encontrados. Neste caso, α foi fixado em 0,4.

$$DA = \sum_{i=0}^{nobs} \left(\frac{|Texp_i - Tcalc_i|}{nobs} \right) \quad (30)$$

Os diagramas $T-x_1-y_1$ apresentados nas Figuras 11 a 13 mostram o comportamento dos dados experimentais obtidos no presente trabalho descritos pelo modelo NRTL.

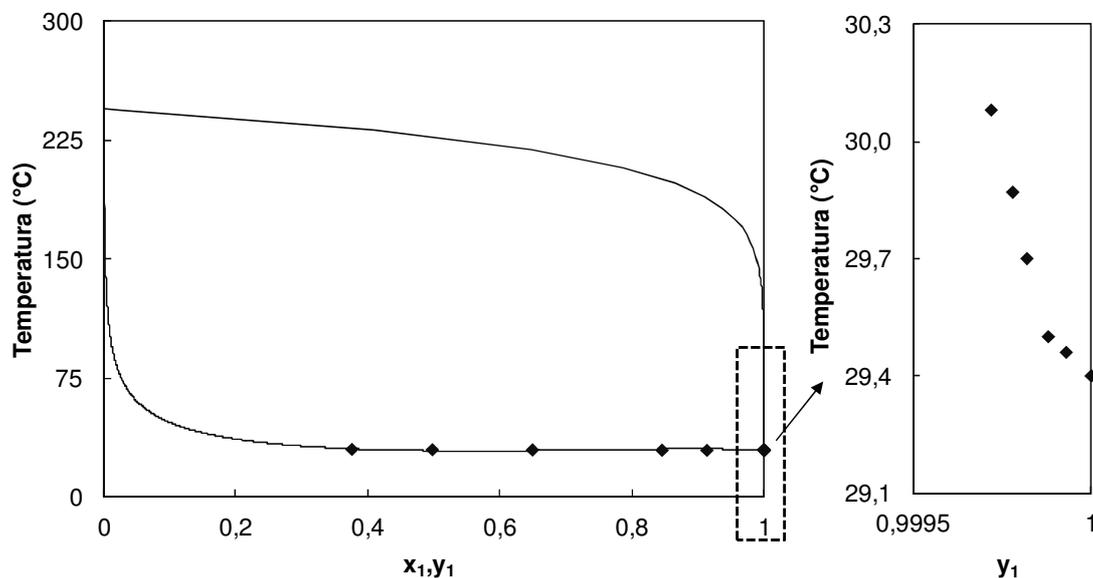


Figura 11 – Diagrama $T-x_1-y_1$ para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 10 kPa. (◆) Dados experimentais obtidos neste trabalho; (—) NRTL.

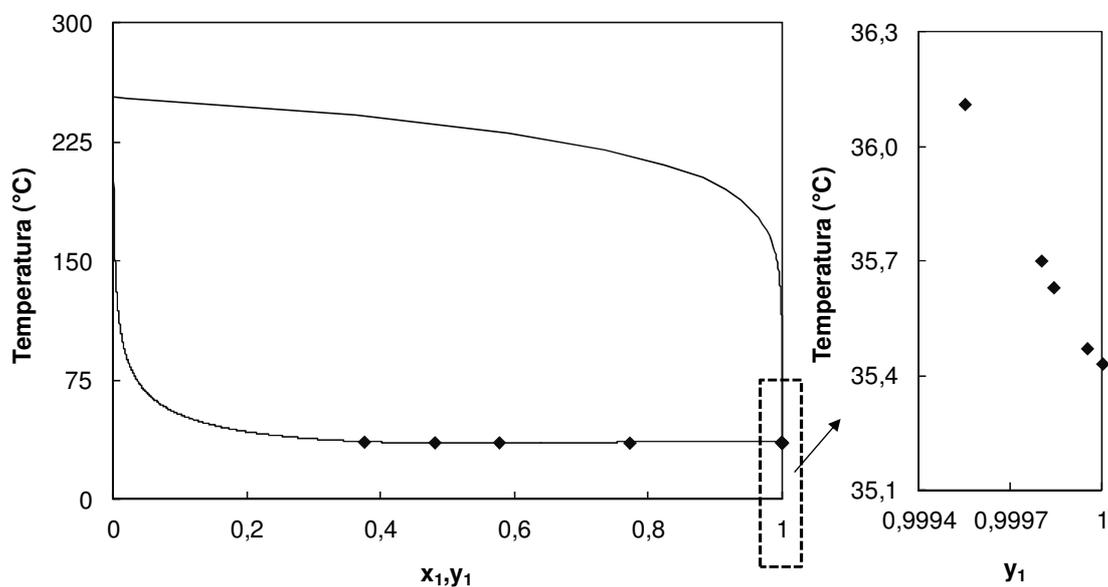


Figura 12 – Diagrama $T-x_1-y_1$ para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 14 kPa. (◆) Dados experimentais obtidos neste trabalho; (—) NRTL.

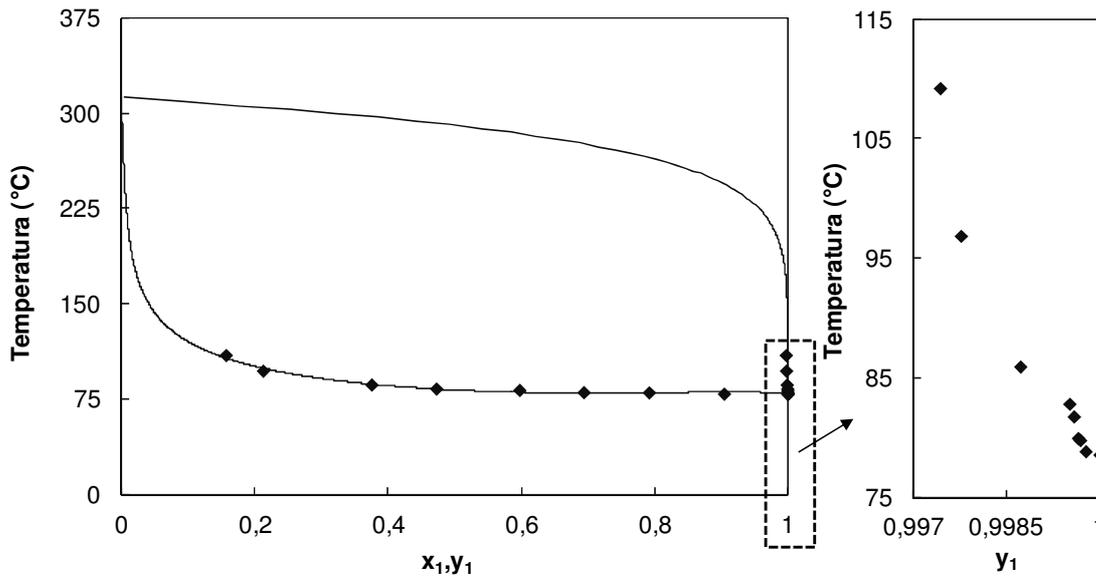


Figura 13 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 101,3 kPa. (♦) Dados experimentais obtidos neste trabalho; (—) NRTL.

Observando as curvas de ELV, nota-se que o modelo NRTL foi capaz de correlacionar os dados eficientemente, apresentando um baixo desvio em relação aos valores experimentais, conforme mostrado na Tabela 3. A área pontilhada dos gráficos foi ampliada para mostrar a variação dos dados de fração molar de etanol na fase vapor obtidos, uma vez que os mesmos encontram-se muito próximos da unidade.

Tabela 3 – Parâmetros binários ajustados pelo modelo NRTL ($\alpha=0,4$).

Pressão (kPa)	Δg_{12} (J/mol)	Δg_{21} (J/mol)	Desvio absoluto (DA)
10,0	744,13	274,97	0,47
14,0	891,68	229,42	0,45
101,3	1319,70	508,89	0,80

Apesar dos parâmetros de interação binária não apresentarem forte dependência com a pressão do sistema, os mesmos são fortemente dependentes da temperatura. Portanto, os parâmetros do modelo NRTL também foram ajustados considerando um intervalo amplo de temperatura, como pode ser visto na Tabela 4. Para isto, reuniu-se os dados experimentais obtidos neste trabalho e os dados reportados por COELHO *et al.* (2011) para o sistema etanol + etil palmitato. Estes valores serão utilizados na etapa de simulação do processo de produção de biodiesel que será apresentado mais adiante no Capítulo 4.

Tabela 4 – Parâmetros binários para o modelo NRTL incluindo valores experimentais da literatura. Sistema etanol (1) + etil palmitato (2).

<i>Intervalo de Pressão (kPa)</i>	<i>Intervalo de Temperatura (K)</i>	<i>Intervalo de composição, x_1</i>	Δg_{12} (J/mol)	Δg_{21} (J/mol)	<i>DA</i>
10,0 a 101,3	302 a 422	0,0474 a 1,0000	7091,96	-347,79	1,46

Além da mistura etanol + etil palmitato, outros sistemas binários estão envolvidos na produção de biodiesel a partir da etanólise do óleo de palma, como, por exemplo: etanol + glicerol; etanol + etil oleato; etanol + linoleato; etanol + etil estearato; etanol + água; entre outros. Devido ao alto custo dos ésteres insaturados, como o etil oleato e etil linoleato, estes sistemas não foram estudados, apesar de serem uns dos principais constituintes do biodiesel de palma. É possível, no entanto, prever dados de equilíbrio de fases (líquido-vapor, líquido-líquido, etc.) utilizando-se o modelo UNIFAC.

A capacidade de predição de dados de ELV de sistemas envolvendo álcool + éster e éster + éster do modelo UNIFAC foi verificada comparando-se os valores estimados com os obtidos experimentalmente para os sistemas: etanol + etil palmitato, etanol + etil estearato, e etil palmitato + etil estearato. Os dados experimentais para os sistemas etanol + etil estearato e etil palmitato + etil estearato foram retirados do banco de dados desenvolvido em conjunto com a DTU e encontram-se disponíveis no APÊNDICE D.

As Figuras 14 a 16 mostram a capacidade do modelo UNIFAC de prever os dados de ELV do sistema etanol + etil palmitato.

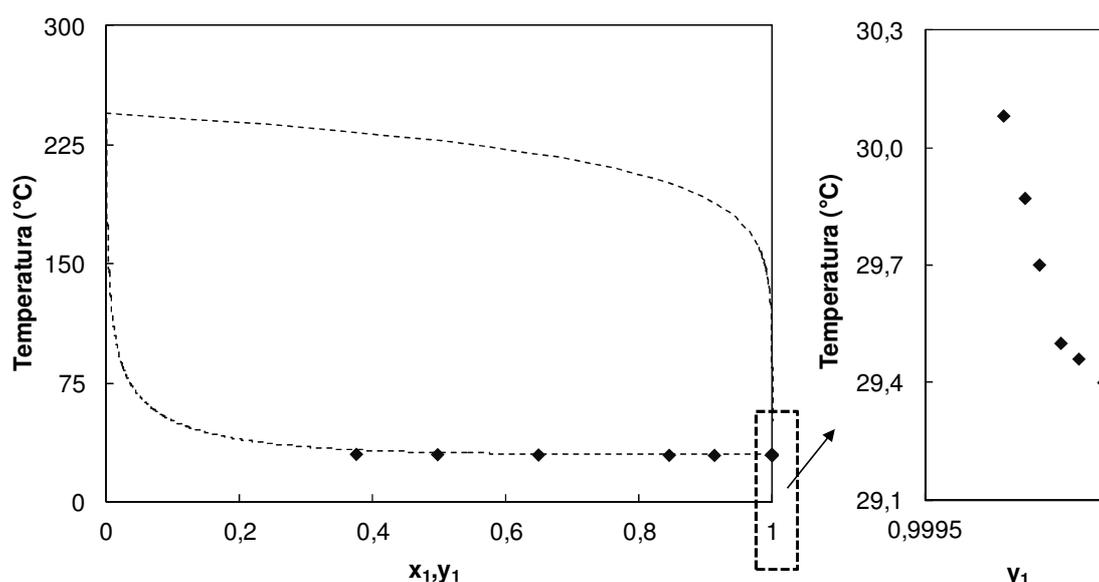


Figura 14 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 10 kPa. (◆) Dados experimentais obtidos neste trabalho; (----) UNIFAC.

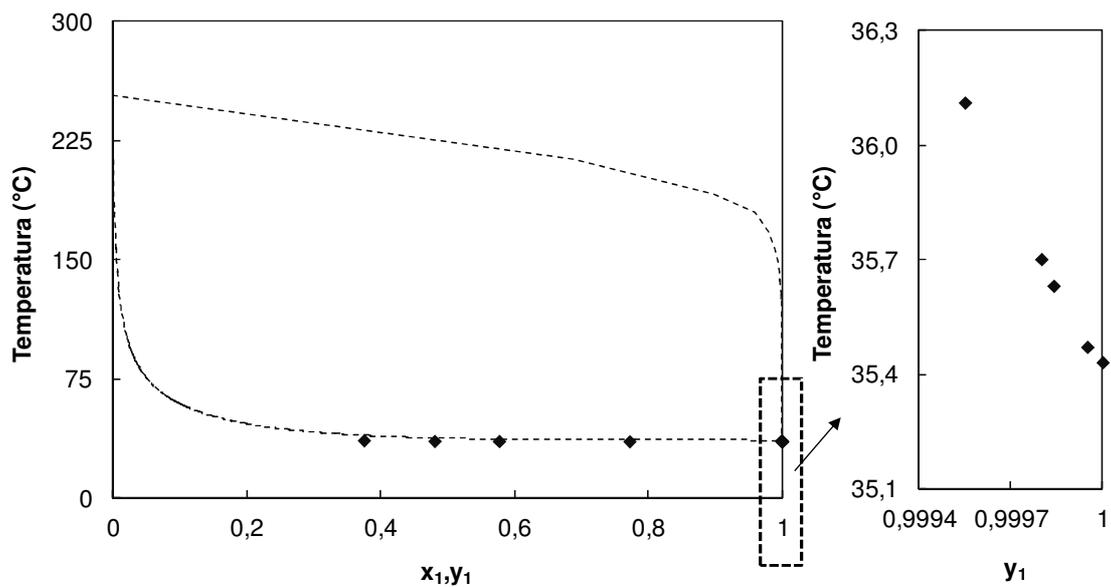


Figura 15 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 14 kPa. (◆) Dados experimentais obtidos neste trabalho; (----) UNIFAC.

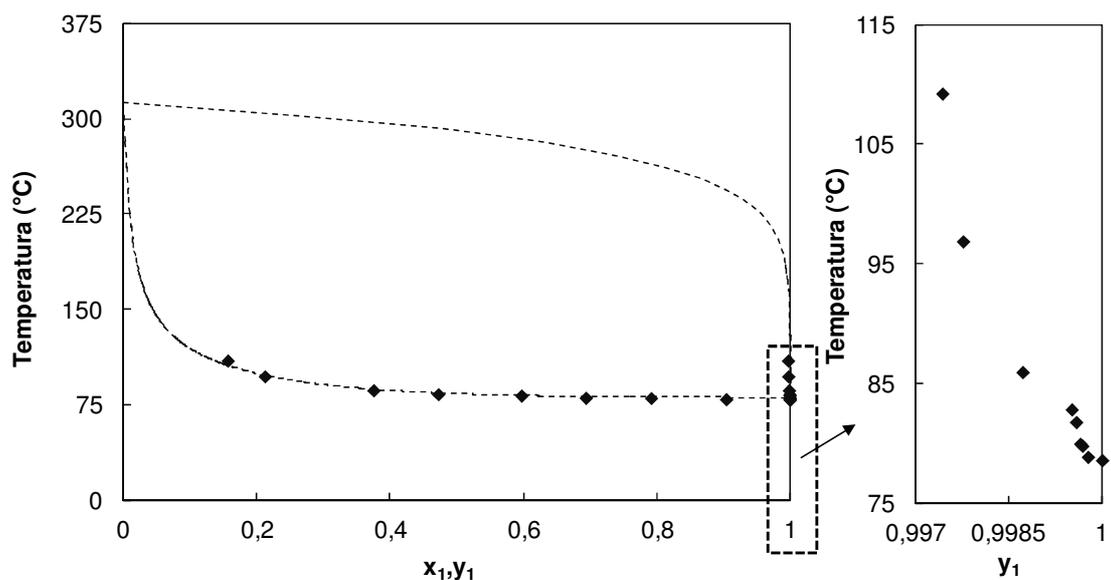


Figura 16 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) a 101,3 kPa. (◆) Dados experimentais obtidos neste trabalho; (----) UNIFAC.

Os valores estimados através do modelo foram comparados com os obtidos experimentalmente neste trabalho a diferentes pressões. Observando essas figuras é possível notar que o UNIFAC mostrou ser capaz de gerar bons resultados para os sistemas estudados.

De forma semelhante, o comportamento dos dados experimentais para os binários etanol + etil estearato e etil palmitato + etil estearato encontrados na literatura também foi descrito de forma satisfatória pelo modelo UNIFAC, conforme mostrado através das Figuras 17 e 18.

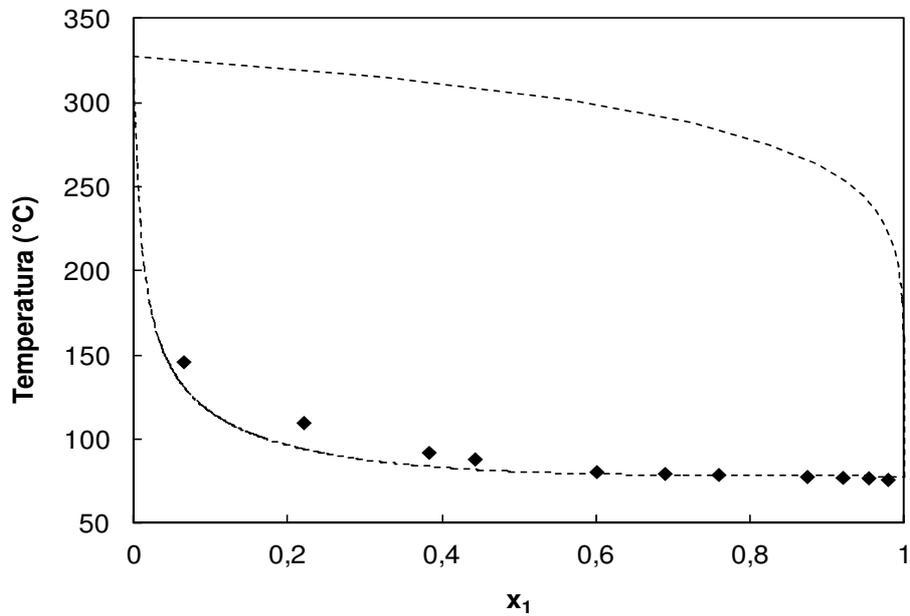


Figura 17 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etanol (1) + etil estearato (2) a 91,9 kPa. (◆) Dados experimentais da literatura (COELHO *et al.*, 2011); (----) UNIFAC.

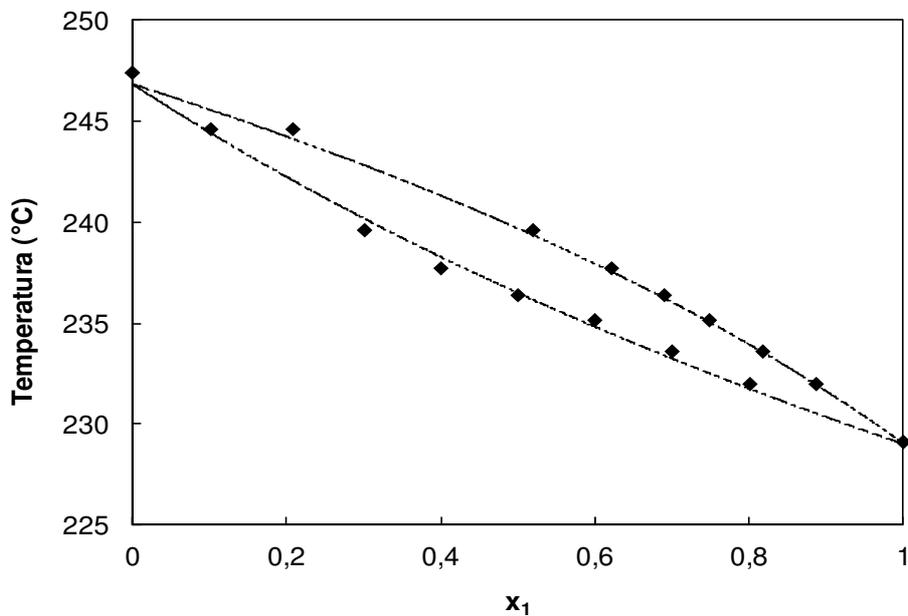


Figura 18 – Diagrama T- x_1 - y_1 para o sistema etil palmitato (1) + etil estearato (2) a 5,3 kPa. (◆) Dados experimentais da literatura (SILVA *et al.*, 2011); (----) UNIFAC.

Entretanto, para o sistema etanol + etil estearato, é possível perceber através da Figura 17 que o modelo falhou ligeiramente no intervalo de fração molar de etanol entre aproximadamente 0,45 e 0,05. Isto mostra que apesar do modelo UNIFAC poder ser utilizado para a predição dos dados de ELV de alguns sistemas envolvendo etanol + éster, a necessidade de obtenção destes dados experimentalmente não pode ser eliminada uma vez que o modelo pode apresentar falhas para determinados sistemas e/ou condições.

2.4 Considerações Finais

O comportamento do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária etanol + etil palmitato a diferentes pressões (10 kPa, 14 kPa, e 101,3 kPa) foi estudado neste trabalho. Os experimentos foram realizados em um ebulliômetro “Fischer” determinando-se com sucesso a temperatura de ebulição e a composição das fases líquida e vapor em equilíbrio.

O modelo de energia livre de Gibbs em excesso, NRTL, foi capaz de correlacionar os dados P-T-x-y obtidos de forma eficiente apresentando um baixo desvio absoluto para todos os sistemas avaliados, indicando que este modelo pode ser utilizado na modelagem e simulação de colunas de destilação de sistemas envolvendo ésteres etílicos e etanol.

O modelo preditivo UNIFAC, baseado no método de contribuição de grupos, foi utilizado para estimar os dados de sistemas contendo éster + álcool e éster + éster. Os resultados revelaram que o modelo é capaz de prever os dados de ELV dos sistemas etanol + etil palmitato, etanol + etil estearato, e etil palmitato + etil estearato. Este resultado é importante, pois os sistemas relacionados à produção de biodiesel envolvem diferentes ésteres e, devido ao alto custo dos mesmos, especialmente dos ésteres insaturados, não se encontram dados experimentais disponíveis na literatura. Porém, devido à falha apresentada na predição dos dados de ELV para o sistema etanol + etil estearato fica evidente que este modelo deve ser utilizado com precaução, não eliminando a necessidade de obter os dados experimentalmente.

Capítulo 3

ESTUDO CINÉTICO DA TRANSESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA

3.1 Aspectos Gerais

Os triglicerídeos (triésteres derivados do glicerol), também conhecidos como triacilgliceróis, são os principais constituintes dos óleos vegetais e gorduras animais. Eles são formados a partir da reação de uma molécula de glicerol com três de ácidos graxos, sendo, portanto, produtos da condensação do glicerol com ácidos graxos.

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos (possuem o grupamento -COOH), podendo ser saturados ou insaturados. As Tabelas 5 e 6 ilustram a fórmula molecular de alguns ácidos graxos e a composição de vários óleos vegetais, respectivamente.

O uso direto de óleos vegetais pode causar o acúmulo de gomas no motor devido à presença de fosfolípídeos no combustível e possuem menor índice de cetano em relação ao óleo diesel (BRUNSCHWIG *et al.*, 2012).

A formação do composto tóxico acroleína durante a queima do óleo vegetal nos motores, devido à decomposição da cadeia do glicerol, torna inadequado o uso direto dos óleos vegetais como combustível (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Tabela 5 – Estrutura química dos ácidos graxos.

Ácido Graxo	Fórmula Molecular
Butírico (C _{4:0})	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH
Caprílico (C _{8:0})	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH
Láurico (C _{12:0})	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH
Mirístico (C _{14:0})	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Palmítico (C _{16:0})	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Estearico (C _{18:0})	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Oleico (C _{18:1})	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Linoleico (C _{18:2})	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Linolênico (C _{18:3})	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH

Tabela 6 – Composição dos óleos vegetais. Fonte: BAJPAI e TYAGI (2006).

Óleo	Composição de ácido graxo (% em massa)							
	Vegetal	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Algodão	-	0,8-1,5	22-24	2,6-5	19	50-52,5	-	
Babaçu	44-45	15-17	5,8-9	2,5-5,5	12-16	1,4-3	-	
Coco	44-51	13-18,5	7,7-10,5	1-3	5-8,2	1-2,6	-	
Palma	-	0,6-2,4	32-46,3	4-6,3	37-53	6-12	-	
Girassol	-	-	3,5-6,5	1,3-5,6	14-43	44-68,7	-	
Soja	-	-	2,3-11	2,4-6	22-30,8	49-68,7	2-10,5	

Assim, a estrutura dos óleos deve ser modificada para diminuir a viscosidade, densidade, e massa molecular, de forma que o biocombustível obtido (biodiesel) tenha propriedades comparáveis as do diesel de petróleo.

O objetivo deste capítulo é fornecer um entendimento da reação de transesterificação a partir do óleo de palma, mostrando os aspectos reacionais e analíticos ocorridos na obtenção do biodiesel via catálise enzimática. Para isso, serão mostrados os experimentos realizados, e a modelagem cinética a partir destes dados.

3.2 Reações de Transesterificação

Atualmente, o interesse em tecnologias envolvendo a transformação dos óleos vegetais e gordura animal em compostos com alto valor agregado tem aumentado, sendo a reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise, a rota comumente utilizada na síntese de biodiesel.

Esse processo consiste na reação de um triglicerídeo com um álcool, especialmente os de cadeia curta, normalmente na presença de um catalisador, obtendo-se uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (propano-1,2,3-triol) que é constituído por três átomos de carbono cada um ligado a um grupo hidroxila (-OH) sendo, portanto, um triálcool. A Figura 19 ilustra a reação de transesterificação e as três etapas de reações consecutivas.

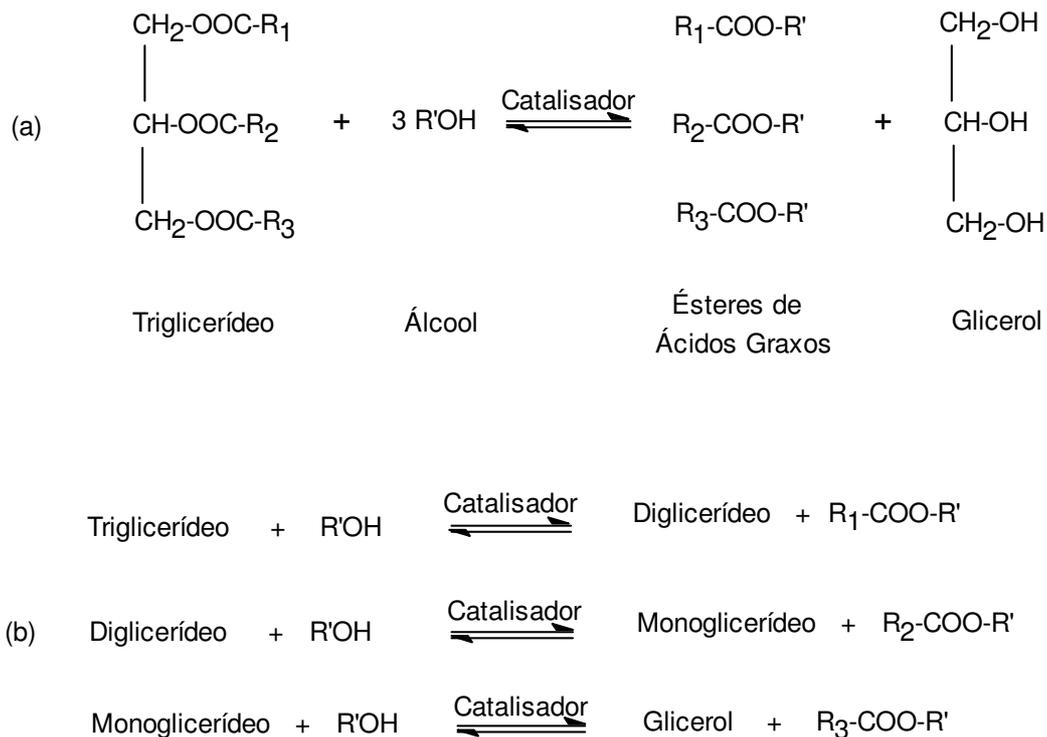


Figura 19 – (a) Esquema geral da reação de transesterificação; (b) Reações reversíveis e consecutivas. R₁, R₂, R₃, e R' são radicais alquíli.

Normalmente, utiliza-se um excesso de álcool devido à reversibilidade da reação havendo, dessa forma, um deslocamento do equilíbrio no sentido de formação dos produtos.

Conforme dito anteriormente, geralmente, a transesterificação é realizada na presença de um catalisador, que pode ser homogêneo (ácidos ou álcalis) ou heterogêneo. A catálise homogênea alcalina é comumente empregada para produção em escala industrial. Esta reação fornece altas conversões (acima de 98%) em curto período de tempo (menos de 1h). Entretanto, a necessidade de remoção do catalisador, a formação de sabões, e a dificuldade de separação e purificação dos produtos constituem as principais limitações desse processo (ANTCZAK *et al.*, 2009).

Na transesterificação alcalina, é usual utilizar-se os hidróxidos de potássio ou sódio para dar origem a um alcóxido, base conjugada de um álcool, que atua como catalisador da reação. O processo consiste primeiramente, na mistura do álcool com o catalisador, e posteriormente, na mistura com o óleo vegetal em um reator. Ao término da reação, os produtos são separados por decantação, onde a fase superior é a que contém os ésteres (biodiesel), e a fase inferior contém o glicerol (composto de maior densidade). O glicerol obtido pode ser separado e purificado por destilação, enquanto

que o biodiesel deve passar por várias etapas de lavagem, a fim de remover impurezas e atender as especificações necessárias.

Um mecanismo da reação de transesterificação via catálise alcalina é mostrado na Figura 20. Primeiramente ocorre uma reação ácido-base (Reação I) originando o íon alcóxido (R_1O^-). Em seguida, o ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo forma um intermediário tetraédrico (Reação II). Este, por sua vez, sofre um rearranjo formando um éster de monoálcool alifático e um ânion que, posteriormente, desprotona o ácido conjugado da base (B_1H^+) formado na reação (I). Nesta etapa, há a regeneração da base (B_1) e formação de um diglicerídeo (DG). O processo se repete até obtenção dos ésteres monoalquílicos e glicerol (SUAREZ *et al.*, 2007, VISENTAINER e SANTOS JUNIOR, 2013).

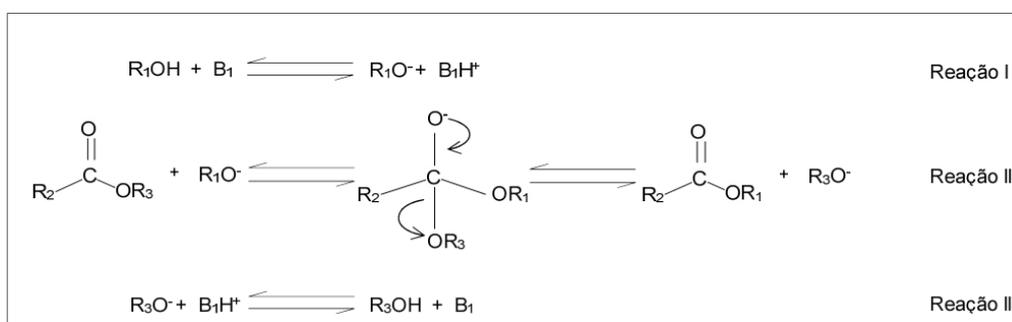


Figura 20 – Mecanismo da reação de transesterificação em meio alcalino. B_1 representa uma base de Brønsted-Lowry; R_1 e R_2 são os grupos alquila do álcool e ácido graxo, respectivamente; e R_3 é o grupo glicerídico. Adaptado de SUAREZ *et al.* (2007).

Cabe ressaltar que, ao se empregar um hidróxido ocorre, primeiramente, a reação deste com o álcool produzindo a espécie catalítica na sua forma ativa, um alcóxido (base conjugada do álcool) conforme pode ser visto na Figura 21. Porém, é importante observar que, nesta reação, também é formada a água que influencia negativamente o rendimento da síntese de biodiesel.

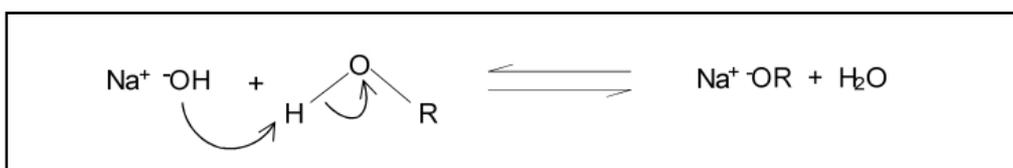


Figura 21 – Reação ácido-base originando o catalisador alcóxido de sódio. Adaptado de VISENTAINER E SANTOS JUNIOR (2013).

A presença de água no sistema favorece a reação de saponificação dos triacilgliceróis, uma vez que diminui a disponibilidade destes para a formação dos ésteres, e aumenta a solubilidade dos mesmos na fase do glicerol, dificultando a separação dos produtos (VISENTAINER e SANTOS JUNIOR, 2013). Em contrapartida, ao empregar diretamente os alcóxidos de sódio ou potássio como catalisador, não há formação de água, reduzindo a formação de sabões e melhorando o rendimento da reação.

A escolha da fonte dos triacilgliceróis é de grande importância quando se trata da catálise básica. Além de um baixo teor de água para evitar as reações de saponificação, as matérias-primas com teores de ácidos graxos livres acima de 0,5% (m/m) também devem ser evitadas, pois estes são apenas neutralizados pelo catalizador ao invés de convertidos em biodiesel (VISENTAINER e SANTOS JUNIOR, 2013). Assim, ao empregar um óleo residual de fritura, este deve passar por um pré-tratamento a fim de remover os ácidos graxos livres aumentando o custo do processo (SINGH e SINGH, 2010).

Uma forma de contornar o problema relacionado ao uso de matéria-prima com elevada acidez é promover a síntese de biodiesel a partir da catálise homogênea ácida, onde os ácidos sulfúrico, fosfórico, e clorídrico são alguns dos catalisadores utilizados. Neste caso, ocorrem ambas as reações de esterificação e transesterificação.

A primeira etapa da reação consiste na protonação da carbonila que recebe um próton do catalisador ácido conforme mostrado na Figura 22. Em seguida, ocorre uma adição nucleofílica, onde o álcool ataca o grupo carbonila dando origem a um intermediário tetraédrico. Após a transferência de prótons (prototropismo intermolecular) na etapa III, há a eliminação do diglicerídeo e concomitante formação de um éster que é, por sua vez, desprotonado na etapa seguinte (VISENTAINER e SANTOS JUNIOR, 2013).

Essa rota não é muito utilizada, devido, principalmente, a algumas das desvantagens a ela associadas, como: necessidade de maior tempo de reação quando comparado ao processo alcalino, temperatura reacional e razões molares álcool/óleo mais elevadas e, por empregarem catalisadores altamente corrosivos, necessitam de equipamentos e tubulações mais resistentes à corrosão (LAM *et al.*, 2010, AKOH *et al.*, 2007).

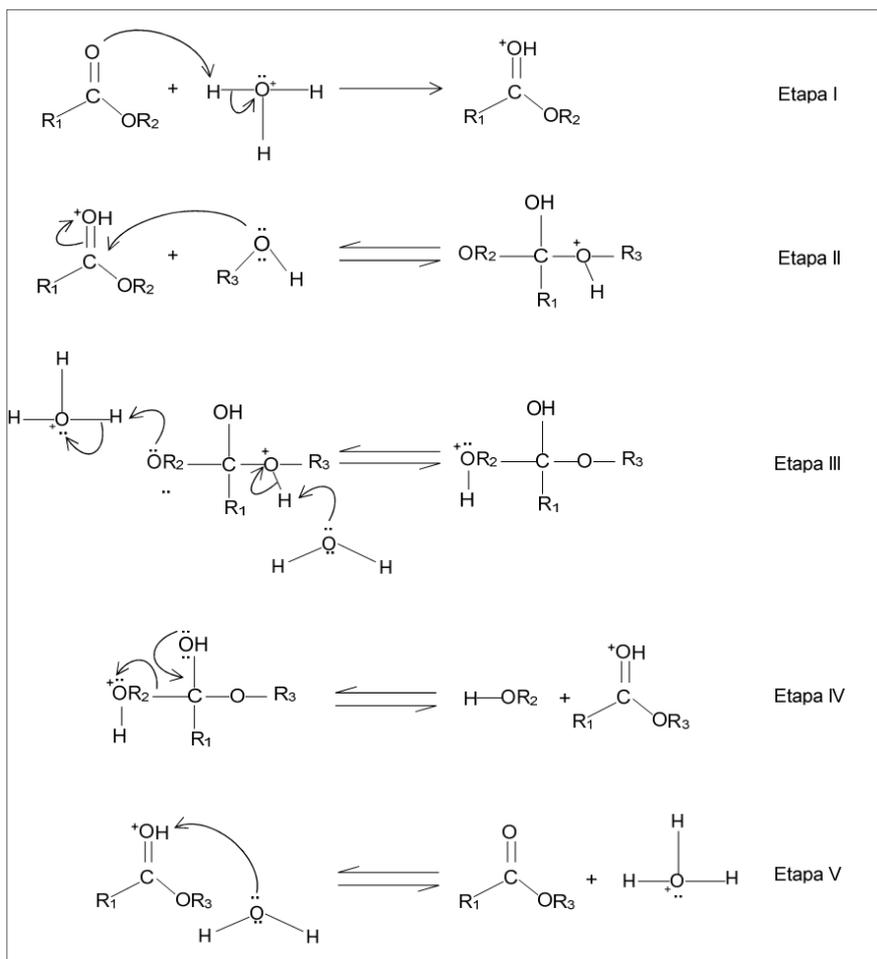


Figura 22 - Mecanismo da reação de transesterificação em meio ácido. Adaptado de VISENTAINER e SANTOS JUNIOR, 2013.

Além da catálise homogênea, o uso de catalisadores heterogêneos químicos também tem sido fortemente estudado. A possibilidade do reuso do catalisador, a não formação de água, e a maior facilidade de separação do catalisador são algumas das vantagens desta rota tecnológica. Porém, muitas vezes requererem condições mais drásticas de operação (maiores temperatura e pressão) o que leva a um maior consumo energético, e são limitadas por transferência de massa afetando a velocidade global da reação (SUAREZ *et al.*, 2007; DABDOUB e BRONZEL, 2009).

A eficácia da catálise heterogênea química depende da atividade do catalisador escolhido. Este pode ser um sólido ácido ou alcalino; os catalisadores sólidos alcalinos são mais ativos que os ácidos, entretanto, os sólidos ácidos não são afetados pela presença de ácidos graxos livres e água.

Catalisadores sólidos básicos não são muito utilizados para síntese de biodiesel por apresentarem as mesmas desvantagens do catalisador alcalino

homogêneo, ou seja, pode haver problemas de formação de sabão e há maior dificuldade de separação dos produtos.

Para ser aplicado na reação de transesterificação, o catalisador ácido sólido deve possuir, entre outras características, uma superfície hidrofóbica e elevada concentração de sítios ativos (RAMACHANDRAN *et al.*, 2013). Porém, apesar de a catálise heterogênea ácida eliminar as dificuldades da catálise alcalina heterogênea, as baixas taxas de reação causadas por problemas difusionais, e a ocorrência de reações paralelas indesejáveis constituem-se nos principais limitantes da mesma.

Um dos destaques na literatura é o uso de enzimas (mais especificamente, lipases), tanto na forma livre como imobilizadas, como catalisadores nas reações de transesterificação de triglicerídeos. Uma das vantagens dessa rota é que, ao contrário da rota alcalina, uma baixa concentração de água no meio reacional tem um efeito positivo sobre a síntese de biodiesel, aumentando a taxa de transesterificação (ANTCZAK *et al.*, 2009). Ademais, a maior facilidade de separação dos produtos, e a obtenção de um glicerol com maior grau de pureza e, por conseguinte, com maior valor agregado, constituem-se como grandes vantagens dessa tecnologia.

Outra grande vantagem no emprego de enzimas é que estas, por serem altamente específicas, catalisam as sínteses químicas sem a ocorrência de reações paralelas (GONÇALVES, 2007).

A imobilização das enzimas em suportes sólidos possibilita a sua recuperação e posterior reutilização, porém, aumenta o custo de produção das mesmas. Fatores como a estabilidade da enzima lipase, as condições de cultivo, pureza, e o rendimento obtido determinam o custo de produção das enzimas, o que limita o seu emprego em escala industrial. As matérias-primas utilizadas no meio de cultura exercem grande influência no custo final de produção, portanto, a investigação de materiais mais baratos capazes de atuarem como substrato para obtenção de enzimas é um artifício para o aumento da produtividade o processo. Outros aspectos dessa rota serão tratados com maiores detalhes no tópico 3.3.

Existe ainda a possibilidade de sintetizar o biodiesel utilizando álcool em condições supercríticas sem o uso de catalisadores. Devido à diminuição da constante dielétrica dos alcoóis em estado supercrítico, a mistura álcool/óleo torna-se homogênea facilitando a reação (DEMIRBAS, 2009).

Com o crescente interesse por tecnologias capazes de converter biomassa de forma eficiente, essas rotas se mostram muito promissoras. No trabalho de MADRAS *et al.* (2004), por exemplo, foi estudada a síntese de biodiesel utilizando metanol supercrítico sem uso de catalisador. De acordo com os autores, esta rota atinge altas conversões em um curto período de tempo, e não há influência da presença de água ou ácidos graxos livres na conversão. Comparando-se os métodos existentes para obtenção de biodiesel, a utilização da rota supercrítica tem mostrado ser de grande relevância, devido à sua alta eficiência, e fácil separação dos produtos, porém, seu alto custo e gasto energético, são uma das maiores desvantagens deste processo.

3.3 Produção de Biodiesel via Biocatálise

Em se tratando do uso de biocatalisadores para a obtenção de biodiesel, as pesquisas relacionadas ao tema têm empregado enzima lipase em diversos meios reacionais. O uso de enzimas lipases imobilizadas em suportes, especialmente celite e polímeros, também têm sido amplamente estudados, uma vez que permite sua reutilização, o que diminuiria o custo total de produção do biodiesel (TAN *et al.*, 2010).

As lipases atualmente comercializadas possuem elevado grau de pureza, e por isso, seu custo é elevado, dificultando a implementação desta rota em escala industrial. Porém, a produção de lipases com menor custo pode, a longo prazo, possibilitar a substituição dos processos químicos pelos enzimáticos.

3.3.1 O uso de Enzimas Lipases como Catalisadores

Lipases (triacilglicerol hidrolases, E.C.3.1.1.3) são enzimas classificadas como hidrolases, responsáveis pela hidrólise dos acilgliceróis. Caracterizam-se por atuarem na interface água/lipídeo o que as diferencia das esterases (enzimas que operam sobre ésteres solúveis em água), e compõem um dos grupos de biocatalisadores de maior importância em biotecnologia (JAEGER e EGGERT, 2002; VAKHLU e KOUR, 2006).

O emprego de lipases vem se tornando, cada vez mais, parte integrante da indústria alimentícia, sendo também usadas na síntese de uma variedade de produtos como: sucos de frutas, alimentos assados, entre outros (VAKHLU e KOUR, 2006). As

lipases de *C. rugosa* e *Y. lipolytica*, por exemplo, são amplamente utilizadas na indústria de detergentes para remoção de resíduos gordurosos.

O aroma e sabor de queijos e manteigas são desenvolvidos devido à presença de lipases. Estas também são frequentemente empregadas na síntese de biosurfactantes, na indústria de couro, na síntese de biopolímeros, no tratamento de efluentes, entre outros.

Diversas lipases estão disponíveis comercialmente para aplicação em biocatálise. Elas podem ser encontradas tanto na forma livre (líquida ou liofilizada), quanto imobilizada em diferentes suportes. Por oferecer a possibilidade de reuso, as enzimas lipases imobilizadas são, muitas vezes, preferidas, porém alguns estudos vêm sendo feitos utilizando-as livres (soluções líquidas), na tentativa de diminuir o custo de produção (GÜZEL e XU, 2012).

Uma das principais aplicações das lipases é atuando como catalisador das reações de hidrólise de triacilgliceróis, todavia, elas também catalisam reações de esterificação e transesterificação. O interesse industrial por tecnologias enzimáticas vem aumentando gradativamente, destacando-se o uso de lipases na produção de biodiesel.

Essas enzimas são capazes de catalisar reações de transesterificação dos triglicerídeos presentes nos óleos vegetais atuando sobre a ligação éster desses compostos. A síntese de biodiesel via catálise enzimática ocorre em condições brandas de temperatura, geralmente entre 25-60 °C (ANTCZAK *et al.*, 2009).

3.3.2 *Microorganismos Fontes de Lipase*

Após o estudo divulgado pelo microbiologista C. Eijkmann (JAEGER e EGGERT, 2002), no qual foram identificadas diversas cepas bacterianas com capacidade de produzir e secretar lipases, pesquisas relativas à produção das mesmas a partir de microorganismo como leveduras, fungos, e bactérias começaram a surgir.

Atualmente, um grande número de microorganismos são conhecidos por suas capacidades de secretar lipases, e dentre eles, os fungos filamentosos são, muitas vezes, tidos como os melhores produtores, uma vez que, normalmente, produzem enzimas extracelulares e, em sua grande maioria, são não-patogênicos. AL-ZUHAIR *et*

al. (2009) fizeram um estudo a este respeito, onde mostraram que lipases fúngicas possuíam uma maior atividade na transesterificação de triglicerídeos do que as bacterianas.

As lipases microbianas são normalmente preferidas em comparação as de origem animal e vegetal, pois são facilmente disponíveis e têm o grande potencial como catalisadores industriais.

Elas podem ser produzidas intra ou extracelularmente por microorganismos como *Mucor miehei*, *Candida antarctica*, *Pseudomonas cepacia*, *Candida rugosa*, entre outros.

Lipases produzidas extracelularmente são muito investigadas devido à possibilidade de uso em diferentes processos biotecnológicos, e maior facilidade de recuperação do meio de fermentação (BENJAMIN & PANDEY, 1996; WOLSKI, 2008).

Nas reações de transesterificação, as lipases produzidas por *Candida antarctica*, *Candida rugosa*, *Pseudomonas cepacia*, *Pseudomonas fluorescens*, *Rhizomucor miehei*, *Rhizopus chinensis*, *Rhizopus oryzae* e *Thermomyces lanuginosa* são as mais eficientes (GÜNZEL, 2012).

- *Lipase de Candida antarctica: Novozyme 435[®]*

A lipase da levedura *Candida antarctica* (CALB) é uma das lipases mais utilizadas nos estudos relacionados à síntese de biodiesel. Esta é produzida por fermentação submersa a partir do microorganismo *Aspergillus niger* geneticamente modificado, e imobilizada em uma resina macroporosa, sendo comercialmente conhecida como *Novozyme 435[®]*. Ela possui elevada estabilidade em solventes orgânicos e alta especificidade para o substrato. A atividade relatada pelo fabricante da *Novozyme 435[®]* (*Novozymes[®] A/S*) é ≥ 5000 unidades de propil laurato (PLU) por grama de enzima.

- *Fatores que afetam a atividade catalítica*

Alguns dos fatores que influenciam a atividade catalítica das lipases são: o tipo e quantidade de álcool utilizado; a presença de solventes orgânicos; o teor de água no óleo; a presença de glicerol; a temperatura da reação; a velocidade e método de agitação.

A preferência por lipases imobilizadas em suportes sólidos ocorre não só pela possibilidade de sua reutilização, o que diminui os custos de produção de biodiesel, mas também, por serem mais estáveis à desativação térmica, uma vez que o processo de imobilização restringe o movimento e pode reduzir o grau de desdobramento e desnaturação da enzima (GUISAN, 2006).

A quantidade adequada de álcool empregada nas reações de transesterificação enzimática é um grande alvo de estudo, pois o excesso de álcool pode levar à inativação ou desnaturação das lipases, podendo formar uma barreira em torno de sua estrutura e envolver seu sítio ativo (AL-ZUHAIR, 2007; RANGANATHAN *et al.*, 2008; ANTCZAK *et al.*, 2009).

Estudos relatam que o grau de desativação da lipase é inversamente proporcional ao número de carbonos presentes no álcool utilizado na transesterificação, ou seja, o metanol (CH₃OH) é o álcool com maior poder de desativação dessa enzima (RANGANATHAN *et al.*, 2008; NIELSEN *et al.*, 2008). Entretanto, ISO e colaboradores (2001) reportaram que quando a razão molar metanol:óleo é inferior a 3, ou quando razão molar etanol:óleo está abaixo de 11, há pouca ou nenhuma desativação das lipases.

Principal subproduto da transesterificação, o glicerol, tende a ficar adsorvido nos suportes hidrófilos das enzimas imobilizadas, diminuindo a atividade catalítica das lipases. WATANABE *et al.* (2000) mostraram o efeito de inibição do glicerol sobre a lipase de *Candida antarctica* imobilizada em resina acrílica (*Novozyme 435*[®]) durante a metanólise dos óleos de soja e colza em reator contínuo. A reação foi conduzida a 30 °C utilizando três reatores de leito fixo em série contendo 3 g de enzima imobilizada. O óleo misturado com o metanol em uma razão molar 1:3 foi continuamente adicionado ao primeiro reator a uma vazão constante igual a 6,0 mL/h. O glicerol formado foi removido da corrente de saída e metanol em uma razão molar 1:3 foi adicionado a este efluente, sendo esta nova corrente adicionada ao segundo reator também a uma vazão de 6,0 mL/h. O processo foi repetido para o terceiro reator e a quantidade de metil ésteres formada em cada corrente de saída foi determinada. Os resultados obtidos pelos autores mostraram a influência da presença do glicerol na transesterificação enzimática, uma vez que, com a remoção do glicerol do meio reacional a quantidade de metanol não reagido ao final da reação foi menor comparado com processo sem remoção desse subproduto. De acordo com os autores, o glicerol presente impede a difusão dos substratos até o sítio catalítico da enzima, diminuindo a eficiência da reação.

3.3.3 A Transesterificação Enzimática

O uso de catalizadores enzimáticos na produção de biodiesel tem recebido grande atenção de diversos pesquisadores. As vantagens apresentadas por esta rota em relação à rota alcalina chamaram a atenção para o uso das enzimas lipases como catalisadores dessas reações. Dentre os pontos positivos da catálise enzimática pode-se citar: não há restrição à qualidade da matéria-prima utilizada, podendo esta conter altos teores de ácido graxos; as etapas de neutralização e lavagem do biodiesel são desnecessárias; menor quantidade de efluente aquoso gerado; baixa temperatura reacional, evitando altos custos energéticos; o glicerol formado é facilmente removido e com um alto grau de pureza.

O maior diferencial das enzimas em relação aos catalisadores químicos é sua alta especificidade. Alguns experimentos mostrados na literatura sugerem que tanto a formação como a quebra de ligações químicas ocorre somente após a formação de um complexo enzima-substrato (FALCÃO, 2011). As lipases atuam de acordo com um mecanismo chamado de ativação interfacial, onde seus sítios ativos apresentam uma conformação aberta, expondo uma zona hidrofóbica e interagindo com a interface lipídica, em um meio reacional adequado (VISENTAINER e SANTOS JUNIOR, 2013).

A transesterificação enzimática é uma reação que envolve dois substratos. Este tipo de reação pode ser classificada como *ping-pong* ou sequencial. As reações que seguem o mecanismo *ping-pong* são aquelas em que um ou mais produtos são liberados antes de os dois substratos já terem reagido. Enquanto que no mecanismo sequencial, os substratos devem se combinar com a enzima antes de haver qualquer reação e liberação de produto (MARANGONI, 2003).

Os problemas relacionados ao emprego de enzimas na síntese de biodiesel são: o alto custo das mesmas; maiores tempos reacionais; desativação do catalisador. Apesar destas desvantagens, a transesterificação enzimática ainda é bastante atrativa considerando todas as vantagens a ela associadas, conforme citado anteriormente.

3.3.4 Transesterificação do Óleo de Palma via Catálise Enzimática

O biodiesel obtido a partir do óleo de palma é um combustível com propriedades próximas as do diesel de petróleo, podendo ser aplicado diretamente em motores movidos a diesel, porém, é necessário ressaltar que o biodiesel de palma apresenta um ponto de fluidez (menor temperatura na qual um óleo pode fluir)

relativamente alto, cerca de 15 °C, sendo o seu uso limitado em regiões com clima frio (LAM e LEE, 2011).

AL-ZUHAIR e colaboradores (2007) estudaram a cinética da reação de transesterificação metílica do óleo de palma em meio de solvente orgânico (n-hexano) utilizando a lipase de *Mucor miehei* liofilizada. O estudo revelou a influência das concentrações iniciais de óleo e de álcool na velocidade inicial de reação. O aumento da concentração inicial de óleo, inicialmente, aumentou a velocidade inicial de reação, porém, os autores observaram uma diminuição dessa taxa para concentrações de óleo acima de 1250 mol/m³ (mantendo a concentração de álcool, 300 mol/m³, constante). De forma semelhante, foi reportado um decaimento da taxa reacional para concentrações de álcool acima de 3000 mol/m³ (com concentração de óleo, 1000 mol/m³, mantida constante), em outras palavras, para razões molares álcool:óleo maiores que 3, o efeito de inibição do álcool torna-se relevante diminuindo a taxa de reação. A influência da razão molar álcool:óleo também já havia sido avaliada por SHIMADA *et al.* (2002) para a etanolise do óleo de atum, onde foi revelado que altas razões molares etanol:óleo causavam desativação de lipases.

A síntese de biodiesel etílico a partir de óleo de palma usando lipase de *Pseudomonas sp.* imobilizada em polipropileno microporoso foi investigada por CHEIRSILP *et al.* (2008) em um reator batelada a 45 °C. Os experimentos foram conduzidos em duplicata, apresentando desvio abaixo de 10%. Os valores do erro experimental não foram mostrados. A conversão máxima de óleo obtida foi igual a 66,7% em período de 48 horas de reação utilizando uma razão molar álcool:óleo igual a 3.

Os autores também propuseram três mecanismos para tentar descrever o comportamento cinético da reação. De acordo com os mesmos, o ajuste das expressões de taxa de reação propostas foi realizado com sucesso, porém, é necessário salientar que essas expressões possuíam 15, 10, e 12 parâmetros cada uma, e somente 8 pontos experimentais foram mostrados no trabalho. Não foi apresentada nenhuma justificativa ou discussão para tal fato.

O estudo da metanolise do óleo de palma bruto também foi mostrado por TALUKDER *et al.* (2008). Os autores empregaram uma lipase de *C. antarctica* (Novozyme 435[®]) como catalisador, e adicionaram um sal, cloreto de lítio (LiCl), ao sistema reacional na tentativa de diminuir a inibição da enzima causada pelo álcool. Os experimentos realizados mostraram a formação de duas fases líquidas onde o

metanol era distribuído entre elas. Com isso, foi observada uma diminuição no efeito inibitório do álcool, pois houve redução da concentração do mesmo na fase oleosa. Além disso, a inibição causada pela presença do glicerol formado no meio reacional também foi diminuída, pois ele permaneceu dissolvido na fase salina, evitando, portanto, depósito de glicerol sobre a enzima.

A reação de transesterificação enzimática com etanol e metanol do óleo de palma com elevada acidez e as enzimas comerciais *Lipozyme RM IM* e *Lipozyme TL IM* foi realizada por MATASSOLI e colaboradores (2009). A influência do tipo de álcool empregado, da razão molar álcool:óleo, e da temperatura reacional foram investigadas. O rendimento máximo reportado pelos autores foi de 25% em massa para a etanólise do óleo com uma razão molar etanol:óleo igual a 3, utilizando a enzima *Lipozyme TL IM* (3% m/m) a 50 °C durante 4 horas de reação. Os resultados obtidos pelos autores evidenciam a menor influência do etanol em comparação ao metanol na desativação da enzima, sendo o primeiro, uma melhor escolha para reações de transesterificação enzimática.

No mesmo ano, TALUKDER e colaboradores (2009) novamente investigaram a metanólise do óleo de palma bruto (não refinado) empregando a *Novozyme 435*[®] como catalisador. Três métodos diferentes foram avaliados; no primeiro foi adicionado um solvente orgânico ao meio reacional (t-butanol); no segundo uma solução de LiCl foi utilizada no lugar do solvente orgânico; e por fim, no terceiro, nenhum solvente foi utilizado.

Os resultados mostrados revelaram que o uso de t-butanol como solvente foi o método mais eficaz na minimização da desativação da enzima. Além disso, a presença do solvente também diminuiu o efeito inibitório causado pela presença de fosfolípidos no óleo e por um excesso de água no sistema. De acordo com os autores, não foi observado nenhuma influência da presença de ácidos graxos livres sobre a atividade da *Novozyme 435*[®]. Este resultado confirma a possibilidade do uso de óleos com altos teores de ácidos graxos livres para obtenção de biodiesel pela rota enzimática.

Os mesmos autores mostram mais tarde uma maneira de melhorar a metanólise do óleo de palma. Ao invés de utilizar somente metanol como aceptor do grupo acila, TALUKDER *et al.* (2011) empregaram uma mistura de metanol e metil acetato. A razão molar álcool:óleo utilizada foi de 1:1, e a razão metil acetato:óleo foi igual a 12:1. A reação foi realizada a 50 °C e novamente a enzima comercial

Novozyme 435[®] foi utilizada como catalisador. Os resultados mostraram um aumento do rendimento (96%) utilizando o procedimento proposto em comparação ao uso de metanol puro (89%). Portanto, esta metodologia seria uma melhor alternativa para o emprego de metanol na obtenção de biodiesel via rota enzimática.

Finalmente, a etanólise do óleo de palma com *Novozyme 435*[®] foi estudada por WANG e colaboradores (2011). Utilizando uma razão molar etanol:óleo igual a 3 e temperaturas variando em um intervalo de 40 °C a 60 °C, os autores encontraram uma conversão máxima de óleo igual a 55 % quando a transesterificação foi conduzida a 50 °C.

De forma semelhante, SILVA G. *et al.* (2011) também pesquisaram a etanólise do óleo de palma empregando as lipases de *Pseudomonas fluorescens* imobilizada em SiO₂-PVA, e lipase de *C. antarctica* imobilizada em resina acrílica (*Novozyme 435*[®]). Para avaliar a influência da temperatura e da razão molar álcool:óleo no rendimento da reação, foi realizado um planejamento fatorial.

A temperatura ótima encontrada foi igual a 42 °C com uma razão molar de 18:1 para ambas as lipases, onde o rendimento máximo foi aproximadamente 91% ao utilizar a *Novozyme 435*[®] e 85% com a lipase de *P. fluorescens* após 24 horas de reação. A alta razão molar etanol:óleo contradiz os resultados dos estudos mostrados anteriormente, porém, os autores não deixam claro a quantidade de enzima utilizada na reação e apenas um experimento foi conduzido nas condições expostas, nada podendo ser afirmado quanto a reprodutividade e repetibilidade do mesmo.

Em suma, diferentes trabalhos envolvendo a transesterificação enzimática do óleo de palma foram encontrados na literatura aberta, porém, apenas dois tratam da etanólise desse óleo com a enzima comercial *Novozyme 435*[®]. As condições experimentais ótimas apresentados por esses trabalhos diferem entre si e, portanto, mais estudos a respeito desse sistema ainda são necessários.

3.3.5 *Materiais e metodologia experimental*

▪ *Reagentes utilizados*

O óleo de palma refinado foi cedido pela Agropalma S/A; o etanol foi adquirido na Vetec Química Fina com 99,8% de pureza; a lipase de *Candida antarctica* imobilizada em resina acrílica macroporosa (*Novozyme 435*[®]) produzida pela

Novozymes[®] foi adquirida da *Sigma-Aldrich*[®] com atividade igual 10000 unidades de propil laurato (PLU) por grama de enzima. Os seguintes padrões cromatográficos foram adquiridos da *Sigma-Aldrich*: etil palmitato com pureza $\geq 99\%$; etil oleato com 98% de pureza; etil linoleato pureza $\geq 99\%$; etil laurato pureza $\geq 98\%$; etil miristato com 99% de pureza; etil estearato pureza $\geq 99\%$; etil heptadecanoato (padrão interno); n-heptano com 99% de pureza.

De acordo com a Agropalma, óleo de palma cedido possui a seguinte composição: 46,8% tripalmitina; 37,6% trioleína; 10,5% trilinoleína; 1,2% trimiristina; 3,8% triestearina; 0,1% trilaurina. Esta composição não foi confirmada e, portanto, esses valores foram considerados nas etapas posteriores. Em relação às características físico-químicas do óleo, os seguintes valores foram reportados pela empresa: 0,038% de acidez, ponto de fusão igual a 34,2 °C; índice de iodo igual a 53,49. Nenhum tratamento foi feito antes da utilização do óleo de palma. Baseando-se na composição apresentada, as massas molares do óleo e do biodiesel de palma são, respectivamente, 843 g/gmol e 297 g/gmol.

- *Atividade de Transesterificação Lipásica*

A atividade de transesterificação da *Novozyme 435*[®] foi medida pelo consumo do óleo de palma a 42 °C em uma reação de transesterificação com etanol (razão molar álcool:óleo igual a 6 empregando 4% (em relação à massa dos reagentes) de enzima. Não foi encontrado na literatura, nenhum trabalho que defina a atividade de transesterificação, importante para se padronizar a quantidade de lipase adicionada ao meio. Dessa forma, uma unidade de atividade de transesterificação (Ut) foi definida como a quantidade de enzima necessária para produzir 1 μmol de ésteres por minuto nas condições do ensaio. A *Novozyme 435*[®] utilizada nos experimentos possui 71 Ut por grama de enzima.

- *Obtenção do biodiesel: etanólise enzimática do óleo de palma*

Os experimentos foram realizados em erlenmeyers de 50 mL fechados com tampa de vidro. As massas de reagentes foram pesadas utilizando uma balança analítica (OHAUS - *Adventurer*[™]). Em todos os experimentos pesaram-se cerca de 12 g de óleo diretamente no frasco erlenmeyer. Em seguida pesou-se a massa de etanol e por fim a massa de enzima era inserida no frasco contendo o meio reacional. Todos os experimentos foram feitos em triplicatas.

Os erlenmeyers foram colocados em um incubador rotativo (*shaker*) a 170 rpm por 24 horas. No final da reação, a solução foi filtrada para retirada das enzimas, e a solução líquida remanescente foi transferida para um funil de decantação para separação das fases. A fase rica em ésteres foi preservada mantendo-a sob refrigeração para posterior análise por cromatografia gasosa (CG), e a fase rica em glicerol foi descartada. A Figura 23 mostra um diagrama com as etapas do procedimento experimental adotado.



Figura 23 – Diagrama esquemático do procedimento experimental da síntese de biodiesel.

A Figura 24 mostra as amostras de biodiesel de palma obtido após 24 horas de reação.



Figura 24 – Amostra de biodiesel de palma obtido através da etanolise enzimática a 42 °C.

⇒ *Avaliação do efeito da temperatura de reação e da razão molar álcool:óleo*

Diversos fatores podem afetar a velocidade (ou taxa) reacional, portanto, para se aperfeiçoar um meio de produção, é necessário conhecer as variáveis que alteram a produtividade do processo, para isso, deve ser feito o estudo da cinética da reação.

Normalmente, a taxa de reação é proporcional à quantidade de substrato, e geralmente aumenta com a temperatura. Nas reações enzimáticas, a atividade da enzima é fortemente influenciada pela temperatura do meio reacional.

Conforme observado através da revisão bibliográfica feita, os dois trabalhos encontrados relacionados à etanólise do óleo de palma com a enzima *Novozyme 435*[®] (WANG *et al.*, 2011; SILVA G. *et al.*, 2011) não concordam em relação à temperatura ótima para a reação de transesterificação do óleo de palma com etanol e a enzima *Novozyme 435*[®]. Portanto, visando maximizar a conversão de óleo de palma, foram feitos experimentos preliminares para tentar encontrar a temperatura ideal para a reação. Foram escolhidas três temperaturas diferentes (42 °C, 45 °C, 50 °C) para avaliar o efeito desta variável na conversão desse óleo.

Sabe-se que uma alta concentração de álcool no meio reacional tem um maior efeito inibidor sobre a enzima, dessa forma, para avaliar este efeito sobre a conversão de óleo, foram feitos experimentos utilizando duas razões molares etanol:óleo (r) diferentes (6 e 18) nas 3 temperaturas citadas. Todos os experimentos foram feitos em triplicata, e as reações foram conduzidas por um período de 24 horas.

⇒ *Aquisição de dados de conversão de óleo em função do tempo de reação*

Após a definição da temperatura e razão molar álcool:óleo, experimentos para obtenção da curva cinética de conversão de óleo *versus* tempo de reação foram realizados. O mesmo procedimento experimental para a etanólise do óleo de palma mostrado foi adotado nesta etapa, porém, neste caso, foi feita amostragem após determinados tempos reacionais. Novamente, todos os experimentos foram feitos em triplicata e as amostras foram analisadas por CG para determinação do teor de ésteres presentes.

▪ *Determinação da Conversão do Óleo de Palma: Análise Cromatográfica*

Para a análise dos ésteres empregou-se um cromatógrafo de fase gasosa *Agilent* – Modelo GC 7890A acoplado a um espectrômetro de massas. A coluna utilizada foi a DB-WAX, 30 m x 0,25 mmID x 0,25 µm da *Agilent Technologies*. O procedimento de análise seguiu a norma EN14103:2003 com algumas modificações pertinentes. Esta norma descreve o procedimento para determinação de ésteres metílicos e, portanto, os padrões cromatográficos utilizados nesta tese foram modificados, empregando-se ésteres etílicos. De forma similar, o padrão interno usado também foi trocado por um padrão etílico.

Todas as condições de operação do cromatógrafo foram mantidas de acordo com a EN14103:2003, exceto a temperatura do forno. Neste caso, a norma determina que esta temperatura deve ser mantida fixa em 250 °C, porém, a mesma foi alterada em 2011 para melhorar a precisão e resolução dos picos cromatográficos. Assim, nesta tese, foi utilizada uma rampa de temperatura no forno seguindo os valores descritos na norma EN14103:2011.

A temperatura do injetor foi fixada em 250 °C, e o hélio foi usado como gás de arraste com um fluxo de 1 mL/min. A razão de *split* foi de 1:100, e o volume de injeção foi de 1 µL. A temperatura da coluna inicialmente foi mantida a 60 °C por 2 min, e em seguida, aquecida numa taxa de 10 °C/min até 200 °C, aquecendo-se novamente a uma taxa de 5 °C/min até 240 °C permanecendo nessas condições por 7 min.

Para minimizar possíveis erros de injeção foi adicionado às amostras um padrão interno (PI), heptadecanoato de etila (C17:Et), com concentração 10 mg/mL, e assim o valor da área corrigida foi calculado dividindo-se a área de cada composto pela área do padrão interno.

A concentração de cada composto na amostra foi determinada a partir da curva de calibração para cada éster construída a partir da adição da mesma quantidade do PI utilizada nas amostras em soluções padrões dos ésteres com concentração conhecida (VISENTAINER e SANTOS JUNIOR, 2013). As curvas de calibração e o cromatograma da análise estão disponíveis no Apêndice E.

Conhecendo a concentração dos ésteres na amostra, a conversão de óleo (X_o) foi calculada através da Equação (31). A dedução completa desta equação encontra-se no Apêndice F.

$$X_o(\%) = \left(\frac{m_{est} M_o / m_a}{\frac{MM_{biod}}{3n_0^{oleo}}} \right) \cdot 100 \quad (31)$$

onde m_{est} é a massa total de ésteres obtida; M_o representa a massa de amostra obtida após a separação dos produtos (fase rica em biodiesel); m_a é a massa de amostra; MM_{biod} é a massa molar do biodiesel; n_0^{oleo} é o número de mols inicial do óleo.

3.3.6 Resultados e Discussão

Os valores médios de conversão de óleo e os desvios padrões encontrados nos experimentos preliminares de determinação da temperatura e razão molar (r) álcool:óleo ideais encontram-se na Tabela 7.

O álcool possui um efeito inibitório sobre a enzima, portanto, valores muito altos de razão molar álcool:óleo tendem a diminuir a conversão de óleo. Os resultados obtidos estão de acordo com esta ideia, uma vez que houve uma diminuição na conversão de óleo com o aumento da razão molar álcool:óleo.

Geralmente, o aumento da temperatura nas reações químicas eleva a conversão de substrato. Entretanto, cada enzima possui uma temperatura ideal para sua utilização, e ao se trabalhar com valores acima desta pode causar desnaturação da mesma. No caso da enzima *Novozyme 435*[®], de acordo com os resultados obtidos, a temperatura ideal de reação é igual a 42 °C, onde a conversão foi máxima. O aumento da temperatura do meio reacional ocasionou a diminuição da conversão de óleo. Assim, a conversão máxima de óleo (75%) foi obtida nos experimentos realizados a 42 °C e $r = 6$ e, portanto, esses foram os valores utilizados nos experimentos subsequentes.

Tabela 7 – Comportamento da conversão de óleo de palma com a temperatura reacional e razão molar etanol:óleo. Reação de etanolise com 47 Ut de enzima comercial *Novozyme 435*[®].

Temperatura (°C)	$r = 6$		$r = 18$	
	Conversão média de óleo (X_o)	Desvio padrão	Conversão média de óleo (X_o)	Desvio padrão
42	0,7523	0,0306	0,5560	0,0025
45	0,5240	0,0325	0,4850	0,0234
50	0,5407	0,0107	0,4834	0,0309

Para evitar uma grande variação do volume de meio reacional, pequenas alíquotas (100 μ L) foram retiradas em intervalos de 1 hora durante as primeiras 6 horas de reação, e a última amostragem foi feita após 24 horas de reação. A transesterificação do óleo de palma com etanol foi realizada a 42 °C, com razão molar etanol:óleo igual a 6, e 47 Ut da lipase de *C. antarctica* imobilizada em resina acrílica (Novozyme 435[®]) como catalisador.

Os resultados dispostos na Tabela 8 mostram o constante aumento da conversão de óleo até aproximadamente 5 horas de reação. Após esse período, esse aumento torna-se moderado, não havendo um aumento significativo da mesma durante as últimas horas de reação, podendo-se considerar que o equilíbrio foi atingido após cerca de 23 horas, com conversão máxima de aproximadamente 80% de óleo de palma.

Tabela 8 - Conversão de óleo de palma via etanólise enzimática a 42 °C com 47 Ut de enzima comercial Novozyme 435[®], massa inicial de óleo \approx 12 g e r=6.

Tempo (h)	Conversão de óleo	Desvio Padrão
0	0,0000	-
1	0,3703	0,0061
2	0,5629	0,0073
3	0,6594	0,0262
4	0,6882	0,0059
5	0,7082	0,0037
6	0,7618	0,0029
7	0,7797	0,0131
23	0,7951	0,0488
24	0,7953	0,0035

Os valores obtidos são essenciais para compreender o comportamento cinético da reação e para que seja possível estimar os parâmetros cinéticos do modelo de taxa de reação como será mostrado no tópico 3.4.

3.4 Transesterificação Enzimática: Modelagem Cinética

Um modelo que descreve o mecanismo de diversas reações enzimáticas foi proposto pelos pesquisadores Michaelis e Menten em 1913 (*apud* MARANGONI, 2003). Eles propuseram um modelo de equilíbrio envolvendo apenas um substrato, no qual a reação é considerada como um processo de duas etapas. A primeira, etapa rápida da reação, consiste em uma reação reversível onde o substrato liga-se à enzima formando um complexo instável enzima/substrato. A segunda etapa, dita como a limitante da velocidade de reação, é irreversível havendo a dissociação do complexo intermediário, formação do produto e liberando a enzima.

Quando a reação enzimática envolve dois substratos a enzima transfere um grupo de um doador para um receptor de elétrons. Em se tratando da reação de transesterificação enzimática de óleos vegetais, na qual envolve a presença de dois substratos e a formação de dois produtos, a enzima se liga ao primeiro substrato (neste caso um triglicerídeo) formando um complexo intermediário. Este se dissocia liberando produto (um diglicerídeo) e uma espécie enzimática modificada covalentemente que se liga à molécula do segundo substrato (um álcool) formando o segundo produto (éster alquílico) e regenerando enzima original. O ciclo é repetido com o diglicerídeo atuando como substrato, formando-se finalmente glicerol e outro alquil éster (MARANGONI, 2003).

O mecanismo descrito é conhecido como Ping-Pong Bi Bi, onde o termo Ping - Pong está relacionado aos mecanismos em que um produto é liberado da enzima antes que o segundo substrato tenha reagido. A Figura 25 mostrada a seguir ilustra, de forma esquemática, as etapas do mecanismo Ping-Pong Bi Bi.

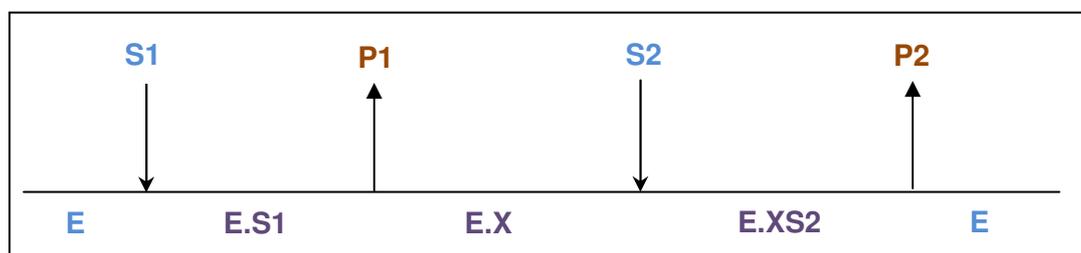


Figura 25 - Representação do mecanismo Ping Pong Bi Bi. *E* refere-se à enzima; *S1* e *S2* aos substratos; *E.X* é o intermediário enzimático modificado; *E.S1* e *E.XS2* representam os complexos intermediários enzima-substrato; *P1* e *P2* referem-se aos produtos formados. Figura adaptada de YANG *et al.* (2005).

A velocidade inicial de reação (v) de transesterificação de acordo com o mecanismo Ping-Pong Bi Bi é dada pela Equação (32) (CLELAND, 1963; MARANGONI, 2003).

$$v = \frac{V_m [OI][Alc]}{K_{m_{OI}} [Alc] + K_{m_{Alc}} [OI] + [OI][Alc]} \quad (32)$$

onde V_m representa a velocidade máxima inicial de reação; $[OI]$ e $[Alc]$ são as concentrações molares do óleo e do álcool, respectivamente; e $K_{m_{OI}}$ e $K_{m_{Alc}}$ representam suas constantes de afinidade.

O efeito de inibição da enzima causado pela presença do álcool já foi amplamente estudado e comprovado por diversos autores (AL-ZUHAIR *et al.*, 2009; MATASSOLI *et al.*, 2009; TALUKDER *et al.*, 2009; SILVA G. *et al.*, 2011). Uma expressão de taxa inicial de reação utilizada para descrever o comportamento cinético das reações de transesterificação de óleos vegetais via catálise enzimática baseado no mecanismo Ping-Pong Bi Bi é dada pela Equação (33). Nessa expressão, a presença do inibidor (álcool) foi adicionada à Equação (32) sendo contabilizada através do parâmetro K_i (CLELAND, 1963; DOSSAT *et al.*, 2002; AL-ZUHAIR *et al.*, 2005; FJERBAEK *et al.*, 2009).

Neste caso, considera-se que o inibidor se liga à enzima formando um complexo (Alc·E) com constante de dissociação K_i . Dessa forma, o termo $K_{m_{OI}}[Alc]$ da Equação (32) é multiplicado por $\left(1 + \frac{[Alc]}{K_i}\right)$ resultando na expressão de taxa inicial de reação com inibição (Equação 33).

$$v = \frac{V_m [OI][Alc]}{K_{m_{OI}} [Alc] \left(1 + \frac{[Alc]}{K_i}\right) + K_{m_{Alc}} [OI] + [OI][Alc]} \quad (33)$$

onde K_i é a constante de inibição pelo álcool.

Outras expressões para a taxa de reação também estão disponíveis na literatura aberta. TORRES e colaboradores (2004) propuseram um modelo baseado no mecanismo de Michaelis-Menten, considerando a reversibilidade da reação, o efeito de inibição pelos produtos, e desativação da enzima. A expressão da taxa de reação é dada pela Equação (34). Uma dedução completa desta expressão foi apresentada pelos autores.

$$v = \frac{d[Q_j]}{dt} = \frac{\frac{v_{\max f,j}}{K_{m,j}} [G_j] [B] - \frac{v_{\max r,j}}{K_{i,j}} [P_j] [Q_j]}{1 + \sum_{n=1}^M \left(\frac{[G_n]}{K_{m,n}} \right) + \sum_{n=1}^M \left(\frac{[P_n]}{K_{i,n}} \right)} \quad (34)$$

sendo M o número de ácidos graxos saturados (neste caso, $M=7$; com $j=1$ para o ácido palmítico; $j=2$ para o ácido esteárico; $j=3$ para o ácido oléico; $j=4$ para o ácido linoleico; $j=5$ para o ácido γ -linolênico; $j=6$ para o ácido estearidônico; e $j=7$ para o ecosanóico); $[Q_j]$, $[G_j]$, $[P_k]$, e $[B]$ representam as concentrações molares dos ésteres de ácido graxo, dos ésteres presentes no óleo, dos acil-gliceróis liberados por cada éster do óleo, e do etanol, respectivamente; $v_{\max f,j}$ e $v_{\max r,j}$ são as velocidades máximas das reações direta e reversa; $K_{m,j}$ são as constantes de afinidade; e $K_{i,j}$ são as constantes de inibição de cada alquil éster.

Os autores conseguiram obter um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, podendo o mesmo ser usado para representar a cinética da transesterificação enzimática de óleos vegetais, porém, a expressão da taxa reacional possui um uso limitado devido à grande quantidade de parâmetros a serem determinados, necessitando de uma grande quantidade de dados experimentais.

AL-ZUHAIR (2005) realizou um estudo cinético da produção de biodiesel a partir da metanólise do óleo de girassol com lipases de *Rhizomucor miehei* imobilizada em resina de troca iônica, e de *Thermomyces lanuginosa* imobilizada em sílica-gel. O autor propôs um modelo matemático para a taxa reacional (Equação 35) baseando-se no mecanismo Ping-Pong Bi Bi, porém, considerou o efeito de inibição pelo álcool e pelo óleo. A dedução da expressão de taxa inicial de reação pode ser encontrada no trabalho publicado pelos autores.

$$v = \frac{V_m [O]}{1 + K_{i_O} [O] + \frac{K_{m_O}}{[O]} \left(1 + \frac{[Alc]}{K_{i_{Alc}}} \right) + \frac{K_{m_{Alc}}}{[Alc]}} \quad (35)$$

com V_m representando a velocidade de reação inicial máxima; $[O]$ e $[Alc]$ as concentrações molares do óleo e do álcool; e K_{i_O} , $K_{i_{Alc}}$, K_{m_O} , e $K_{m_{Alc}}$ as constantes de inibição e de afinidade pelo óleo e pelo álcool, respectivamente.

Segundo o autor, o modelo aproxima-se melhor do comportamento cinético da reação, pois os demais modelos divulgados na literatura consideram a concentração de óleo constante. Porém, a taxa de reação apresentada é uma equação de

velocidade inicial de reação, portanto, como a quantidade de óleo consumida no início da reação é pequena, a hipótese de concentração de óleo constante pode ser considerada válida.

Um estudo cinético da etanolise enzimática (com *Novozyme 435*[®]) dos óleos de soja e girassol foi reportado por PESSOA *et al.* (2010). Utilizando dados de conversão de óleo x tempo presentes na literatura, os parâmetros do modelo baseado no mecanismo Ping-Pong Bi Bi de acordo com a Equação (33) foram ajustados satisfatoriamente pelos autores para um reator operando em batelada. A simulação de um reator semi-batelada com adição contínua de etanol também foi investigada, mostrando uma redução de 3 horas de reação para atingir a mesma conversão (100%) operando em batelada. Esta melhoria foi atribuída ao aumento da razão molar álcool:óleo ao longo da reação, porém, o efeito de inibição do álcool foi negligenciado.

MAGALHÃES (2010) fez um estudo da cinética da reação de transesterificação de óleos vegetais com etanol via catálise enzimática. Através da seleção de cinco modelos cinéticos e dados de conversão/taxa inicial de reação disponíveis na literatura aberta. A autora verificou que os modelos de velocidade de reação baseados no mecanismo Ping Pong Bi Bi, um considerando a inibição tanto pelo álcool como pelo óleo, e outro considerando a inibição somente pelo álcool, foram os que melhor descreveram o comportamento cinético da reação. Também foi apontada a dificuldade de estimar os parâmetros desses modelos, que contém 4 ou mais parâmetros, a partir dos dados existentes na literatura, pois dificilmente são encontrados trabalhos que disponibilizem mais de 6 pontos experimentais.

FEDOSOV *et al.* (2013) desenvolveram um modelo cinético para a produção de biodiesel através da metanolise do óleo de colza com a enzima *Novozyme 435*[®]. O esquema proposto considerou a reversibilidade das reações que foram separadas em blocos e analisadas independentemente. O estudo mostrou que a metólise do óleo vegetal com a lipase de *Candida antarctica* é uma reação lenta devido à baixa reatividade do triglicerídeos, por outro lado, a reação do álcool com ácidos graxos livres (AGL), diglicerídeos (DG) e monoglicerídeos (MG) é mais rápida, onde altas conversões foram encontradas em torno de 2 horas. Isto levou a conclusão de que os óleos usados (possuem baixos teores de TG, altos teores de AGL, DG e MG) são melhores matérias-primas para produção de biodiesel com a *Novozyme 435*[®].

Conforme mostrado na Equação (36), a lei de velocidade elaborada possui seis parâmetros ajustáveis, o que constitui uma desvantagem do modelo, já que um grande

número de pontos experimentais será necessário para que o mesmo possa ser utilizado. Além disso, é preciso conhecer a concentração de todas as espécies intermediárias do sistema (DG, AGL, MG).

$$v = \left(\frac{k_m^* m k_c c + 2k_m^* m k_{mx} m + k_b^* b k_{mx} m - k_b^* b k_g g - 2k_d^* d k_g g - k_d^* d k_c c}{k_m^* m + k_b^* b + k_d^* d + k_c c + k_g g + k_{mx} m} \right) \quad (36)$$

onde os parâmetros K_m^* , K_c , K_{mx} , K_b^* , K_g , K_d^* são as constantes cinéticas de reação; m , c , b , d e g são as concentrações das espécies MG, metanol, biodiesel, DG, glicerol, respectivamente.

De acordo com VARMA e MADRAS (2007), a cinética de reação de transesterificação enzimática em fluido supercrítico também obedece ao mecanismo Ping-Pong Bi Bi. A presença de dióxido de carbono (CO_2) em condição supercrítica aumenta a solubilidade entre o álcool e o óleo e facilita a remoção do glicerol. Seguindo a mesma premissa, TAHER e colaboradores (2014) investigaram a produção enzimática (com *Novozyme 435*[®]) de biodiesel a partir do óleo de microalgas e metanol com dióxido de carbono em condição supercrítica em reator batelada com sistema de extração integrado. Um rendimento máximo de 80% foi atingido para uma reação a 47 °C, 200 bar, razão álcool:óleo 9:1, e 35% (em relação a massa de óleo) de enzima após 4 horas de reação.

Os resultados foram utilizados para determinar os parâmetros cinéticos do modelo Ping-Pong Bi Bi que conseguiu descrever bem os dados experimentais, estando os valores preditos, dentro do erro experimental reportado.

A partir da revisão da literatura, percebe-se que grande parte dos estudos da cinética da produção de biodiesel via catálise enzimática utilizam uma expressão de taxa inicial de reação baseada no mecanismo Ping-Pong Bi Bi com inibição pelo álcool. Conforme reportado por PESSOA *et al.* (2010) e TAHER *et al.* (2014), apesar desta lei de velocidade considerar apenas as condições iniciais de reação e, portanto, a presença de produtos é negligenciada, é possível ajustar os parâmetros cinéticos deste modelo, que é fundamentado em um mecanismo de reação, à dados de conversão em função do tempo, quando se conhece dois ou mais pontos experimentais nas primeiras 2 horas de reação.

Nesse contexto, é importante observar, porém, as técnicas de estimação dos parâmetros dos modelos que possibilitam a interpretação qualitativa e quantitativa dos valores experimentais. Como toda medida está sujeita a erros experimentais, e nem

toda variável pode ser controlada, nenhum modelo é capaz de descrever a realidade completamente, ou seja, qualquer modelo pode e deve ser modificado para explicar os novos dados experimentais, contanto que respeite os limites da incerteza experimental. Como a estimação de parâmetros é baseada nos dados experimentais, seus valores também contem um grau de incerteza (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Com o conhecimento da incerteza dos parâmetros do modelo é possível interpretar a qualidade do ajuste e verificar a adequação do mesmo para descrever os dados experimentais. No que diz respeito à estimação dos parâmetros dos modelos cinéticos da transesterificação enzimática para obtenção de biodiesel, esse tipo de análise, apesar de extremamente importante, não foi encontrada em nenhum trabalho na literatura até o momento. Dessa forma, nesta tese, foi feito o ajuste dos parâmetros do modelo cinético aos dados experimentais obtidos, e a qualidade desses parâmetros foi avaliada.

3.4.1 Resultados e Discussão

A análise não linear dos mínimos quadrados é uma forma de ajustar os dados experimentais a um modelo não linear. O primeiro passo para estimação de parâmetros de um modelo é a escolha da função objetivo. O método de minimização da soma dos quadrados da diferença entre os valores preditos e os que foram realmente medidos, conhecido como método dos mínimos quadrados, é um dos mais utilizados na estimação de parâmetros. No presente trabalho os parâmetros do modelo cinético foram ajustados aos dados experimentais utilizando a função objetivo (FO) dos mínimos quadrados ponderados de acordo com a Equação (37).

$$FO = \sum_{i=1}^N \frac{(x_{i,exp} - x_{i,pred})^2}{\sigma_x^2} \quad (37)$$

sendo N o número de pontos experimentais; $x_{i,exp}$ a i -ésima variável medida (neste caso, a conversão de óleo); e $x_{i,pred}$ a i -ésima variável calculada; σ_x^2 é o quadrado do desvio padrão (variância) da conversão.

A minimização da FO foi realizada utilizando o programa *Mathcad*[®] empregando dois métodos de otimização: primeiro o método numérico do enxame de partículas, e em seguida, o melhor valor encontrado foi utilizado como estimativa inicial para o método do gradiente conjugado, cuja rotina já se encontra implementada no

Mathcad[®]. Considerou-se que as variáveis independentes não eram sujeitas a erros e que os desvios experimentais na variável dependente seguiam a distribuição normal.

A determinação dos parâmetros cinéticos foi realizada a partir das medidas de conversão de óleo como uma função do tempo obtidas nos experimentos em batelada descritos no tópico 3.3.5. Combinando a lei de velocidade (Equação 33) com o balanço molar para um reator batelada de volume constante chega-se a expressão mostrada na Equação (38). A equação diferencial foi resolvida numericamente através do método Runge-Kutta de 4^a ordem com passo fixo.

$$\frac{dX_{\text{óleo}}}{dt} = \frac{V}{N_{\text{óleo}}^0} \frac{V_m [OI]_0 (1-X_{\text{óleo}}) \cdot [OI]_0 (r-3X_{\text{óleo}})}{K_{mOI} \cdot [OI]_0 (r-3X_{\text{óleo}}) \cdot \left(1 + \frac{[OI]_0 (r-3X_{\text{óleo}})}{K_i}\right) + K_{mAlc} \cdot [OI]_0 (1-X_{\text{óleo}}) + [OI]_0 (1-X_{\text{óleo}}) \cdot [OI]_0 (r-3X_{\text{óleo}})} \quad (38)$$

onde $dX_{\text{óleo}}/dt$ é a variação da conversão de óleo com o tempo; V é o volume do meio reacional; $N_{\text{óleo}}^0$ é número de mols de óleo iniciais; V_m representa a velocidade de reação inicial máxima; $[OI]_0$ é a concentração molar inicial do óleo; r é a razão molar álcool:óleo inicial; K_i , K_{mOI} , e K_{mAlc} são as constantes de inibição, e de afinidade pelo óleo e pelo álcool, respectivamente.

Para avaliar os resultados da estimação dos parâmetros calculou-se a matriz de covariância dos parâmetros (matriz da medida do grau de inter-relação entre os parâmetros) de acordo com a Equação (39). As etapas completas de cálculo são mostradas em detalhes no Apêndice G.

$$V_{par} = [B^T V_y^{-1} B]^{-1} \quad (39)$$

sendo B a matriz de sensibilidades do modelo em relação aos parâmetros, e B^T sua transposta; V_y é a matriz dos erros experimentais.

Nesse caso, não foi possível calcular a matriz de covariância dos parâmetros, pois esta não é inversível, o que indica que existem correlações paramétricas não aceitáveis no modelo. Uma maneira de contornar esse problema é reparametrizar o modelo. Nota-se que o modelo Ping-Pong Bi Bi com inibição possui quatro parâmetros ajustáveis, porém, ele pode ser rearranjado obtendo-se um modelo com três parâmetros.

As concentrações de óleo e de álcool estão relacionadas pela razão molar álcool:óleo (r) utilizada, ou seja, a concentração de álcool é igual a concentração de óleo multiplicada pelo valor de r ($[Alc] = r \cdot [OI]$). A substituição desta relação e o

rearranjo da equação permite expressar a taxa de reação do modelo Ping-Pong Bi Bi com inibição pelo álcool com apenas três parâmetros conforme Equação (40).

$$v = \frac{V_m}{\left[\frac{Par_2}{[Ol]_0 (1 - X_{\acute{o}leo})} \right] + \frac{Par_3 [Ol]_0 (r - 3X_{\acute{o}leo})}{[Ol]_0 (1 - X_{\acute{o}leo})} + 1} \quad (40)$$

com $Par_2 = Km_O + Km_{Alc}/r$; $Par_3 = Km_O/Ki$.

Substituindo a nova expressão da lei de velocidade e repetindo-se o procedimento descrito anteriormente, obtêm-se os parâmetros do modelo Ping-Pong Bi Bi com inibição pelo álcool reparametrizado (Equação 40), nesta tese chamado de modelo PPBBr. A matriz de covariância calculada de acordo com a Equação (39) é:

$$V_{par} = \begin{pmatrix} 159.628 & 79.029 & 33.257 \\ 79.029 & 43.115 & 15.343 \\ 33.257 & 15.343 & 7.247 \end{pmatrix}$$

Com base nos valores de V_{par} , calculam-se os desvios padrões dos parâmetros (σ_i) e o coeficiente de correlação (ρ_{ij}) entre eles, através das Equações (41) e (42), respectivamente.

$$\sigma_i = \sqrt{V_{par_{i,i}}} \quad (41)$$

$$\rho_{ij} = \frac{V_{par_{i,j}}}{\sigma_i \cdot \sigma_j} \quad (42)$$

O intervalo de confiança dos parâmetros considerando um nível de confiança de 95% foi obtido através da Equação (43), utilizando a distribuição t-Student. O valor de t para um nível de confiança de 0,975 com 6 graus de liberdade (N° pontos – N° parâmetros) é igual a 2,45.

$$p\hat{a}r_i - t\sigma_i < par_i < p\hat{a}r_i + t\sigma_i \quad (43)$$

Os valores dos parâmetros do modelo PPBBr ajustados, assim como seus desvios padrões e o intervalo de confiança são mostrados na Tabela 9. O coeficiente de correlação entre os parâmetros V_m e Par_2 foi igual a 0,997; entre os parâmetros V_m e Par_3 , $\rho = 0,996$; entre os parâmetros Par_2 e Par_3 , $\rho = 0,986$.

Tabela 9 – Parâmetros do modelo PPBBr ajustados aos dados experimentais da reação de etanolise do óleo de palma com lipase de *C. antarctica* a 42 °C e razão molar álcool:óleo 6:1.

Parâmetro	Valor estimado	Desvio Padrão	Limite inferior	Limite superior
V _m (mol/L.h)	12,63	12,64	-18,29	43,55
Par ₂ (mol/L)	8,65	6,57	-7,42	24,71
Par ₃	1,82	2,69	-4,76	8,41

Para este modelo, os valores dos desvios padrões para V_m e Par_3 são maiores do que os próprios parâmetros e, portanto, não são significativos. Além disso, os coeficientes de correlação entre eles são muito altos indicando que estes podem ser descartados. Com base na análise estatística rigorosa da estimação dos parâmetros feita, o resultado encontrado mostrou que este modelo não é adequado para descrever o comportamento dos dados experimentais obtidos.

Esse resultado já podia ser esperado, uma vez que, apesar de amplamente usado, o modelo baseado no mecanismo Ping-Pong Bi Bi só considera a presença de um inibidor, neste caso, o álcool; como se trata de um modelo de taxa inicial de reação, a presença dos produtos é negligenciada, o que torna inadequada sua utilização para descrição do comportamento cinético da reação até que o equilíbrio seja atingido. Dessa forma, para tentar resolver este problema, uma nova expressão de taxa de reação foi proposta.

⇒ *Definição da nova taxa de reação*

A revisão da literatura mostrou que de acordo com estudos reportados por diferentes autores, a presença dos produtos, especialmente do glicerol, tem um efeito inibidor sobre a enzima nas reações de transesterificação para produção de biodiesel (WATANABE *et al.*, 2000; SHIMADA *et al.*, 2002). Assim, dois modelos empíricos foram propostos nesta tese considerando a reversibilidade da reação e a presença dos produtos no meio reacional. As expressões da lei de velocidade para os modelos 1 e 2 são mostradas nas Equação (44) e (45), respectivamente. A dedução destas equações encontram-se no APÊNDICE H. É importante notar que, para ambas as leis de velocidade, assim como no modelo PPBBr, problemas de transferência de massa foram negligenciados e, portanto, os parâmetros cinéticos determinados equivalem à cinética aparente.

$$v_1 = K_{11} \left[[Ol]_0 (1 - X_{\acute{o}leo}) [Ol]_0 (r - 3X_{\acute{o}leo}) - \frac{3[Ol]_0^2 (X_{\acute{o}leo})^2}{K_{21}} \right] \quad (44)$$

$$v_2 = \frac{K_{12} \left[[Ol]_0 (1 - X_{\acute{o}leo}) [Ol]_0 (r - 3X_{\acute{o}leo}) - 3[Ol]_0^2 (X_{\acute{o}leo})^2 \right]}{\left(\frac{[Ol]_0 X_{\acute{o}leo}}{K_{22}} + 1 \right) [Ol]_0 (1 - X_{\acute{o}leo}) [Ol]_0 (r - 3X_{\acute{o}leo})} \quad (45)$$

As observações experimentais da reação de etanolise do óleo de palma com a lipase de *C. antarctica* imobilizada em resina acrílica a 42 °C e razão molar álcool:óleo 6:1 foram novamente utilizadas para ajustar os parâmetros dos modelos cinéticos propostos. Utilizando o mesmo procedimento de estimação de parâmetros adotado para o modelo Ping-Pong Bi Bi, os parâmetros do modelo foram ajustados sendo seus os desvios padrões, intervalo de confiança (nível de confiança de 95%) e coeficientes de correlação entre os mesmos obtidos em seguida. Esses resultados são mostrados na Tabela 10. As matrizes de covariância (V_{par1} e V_{par2}) calculadas para cada modelo foram:

$$V_{par1} = \begin{pmatrix} 4.266 \times 10^{-6} & -5.447 \times 10^{-5} \\ -5.447 \times 10^{-5} & 3.08 \times 10^{-3} \end{pmatrix} \quad V_{par2} := \begin{pmatrix} 2.075 \times 10^{-5} & -2.878 \times 10^{-5} \\ -2.878 \times 10^{-5} & 4.064 \times 10^{-5} \end{pmatrix}$$

O coeficiente de correlação paramétrica obtido para o modelo 1 ($\rho_{12} = -0,475$) indica um baixo grau de correlação entre os parâmetros. Entretanto, o coeficiente de correlação paramétrica para o modelo 2 ($\rho_{12} = -0,991$) indica um elevado grau de correlação entre os parâmetros deste modelo, indicando que o mesmo pode não ser muito apropriado para descrever os dados. O sinal negativo significa que perturbações negativas em um dos parâmetros provocam perturbações positivas no outro e vice-versa.

Tabela 10 – Comparação entre os modelos empíricos *M1* e *M2* propostos.

Modelo	Parâmetro	Valor estimado	Desvio Padrão	Limite inferior	Limite superior
M1	K_{11} (L/mol·h)	0,13	0,055	0,13	0,14
	K_{21}	2,67	0,002	2,54	2,81
M2	K_{12} (mol/L·h)	0,20	0,005	0,19	0,21
	K_{22} (mol/L)	0,14	0,006	0,13	0,16

A qualidade de cada modelo pode ser verificada através da comparação entre o valor mínimo da FO com o intervalo de distribuição χ^2 . Esta é uma ferramenta com um grande potencial para discriminação de modelos (SCHWAAB e PINTO, 2007). Dessa forma, considerando um grau de confiança de 95% e com 7 graus de liberdade, têm-se os seguintes valores tabelados: $\chi_{7;2,5\%}^2 = 1,69$ e $\chi_{7;97,5\%}^2 = 16,01$.

Para o modelo 1 o valor mínimo a função objetivo foi 10,94 estando dentro do intervalo $\chi_{7;2,5\%}^2 < FO_{M1} < \chi_{7;97,5\%}^2$. Enquanto que para o modelo 2 o valor mínimo a função objetivo foi 21,39, valor acima do limite superior ($\chi_{7;97,5\%}^2 = 16,01$), o que confirma que esse modelo não é satisfatório para descrever os dados experimentais obtidos.

Ainda analisando os resultados, o coeficiente de correlação entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo 1 é igual a 0,999; para o modelo 2 este coeficiente de correlação é igual a 0,997. Nota-se que ambos os valores são altos e muito próximos um do outro, o que poderia levar a acreditar que ambos os modelos são adequados, Entretanto, a análise do ajuste através do teste χ^2 mostrou que o modelo 1 permite melhor representação dos dados e pode ser considerado, com base na análise estatística, melhor que o modelo 2.

Comparando os modelos 1 e o modelo Ping-Pong Bi Bi reparametrizado (modelo PPBBr), os resultados do teste χ^2 ($FO_{PPBBr} = 433,30 > \chi_{6;97,5\%}^2 = 14,45$) e o valor do coeficiente de correlação entre os valores experimentais e calculados pelo modelo PPBBr ($r^2 = 0,970$) novamente confirmam que o modelo 1 é estatisticamente melhor para representar os dados obtidos nesta tese.

A Figura 26 ilustra o comportamento da conversão de óleo de palma em função do tempo de reação obtido experimentalmente e calculados pelos modelos previamente descritos. Não é possível discriminar os modelos observando apenas os valores de conversão de óleo calculados através dos mesmos, uma vez que os valores estão dentro do erro experimental, portanto, somente através da análise estatística foi possível escolher pelo modelo 1 como melhor alternativa para descrever os dados experimentais obtidos.

O resultado da análise estatística está de acordo com as hipóteses adotadas em cada modelo, em outras palavras, conforme dito anteriormente, o modelo PPBBr não considera a presença dos produtos, o que limita sua utilização para descrever os dados cinéticos de conversão em função do tempo de reação, uma vez que a inibição

da enzima causada pela presença do glicerol é fator determinante para o valor da conversão de óleo obtida (WATANABE *et al.*, 2000). Assim, a introdução do termo relativo à presença dos produtos aos modelos 1 e 2 possibilitou que a equação da velocidade de reação conseguisse descrever adequadamente o comportamento cinético do sistema.

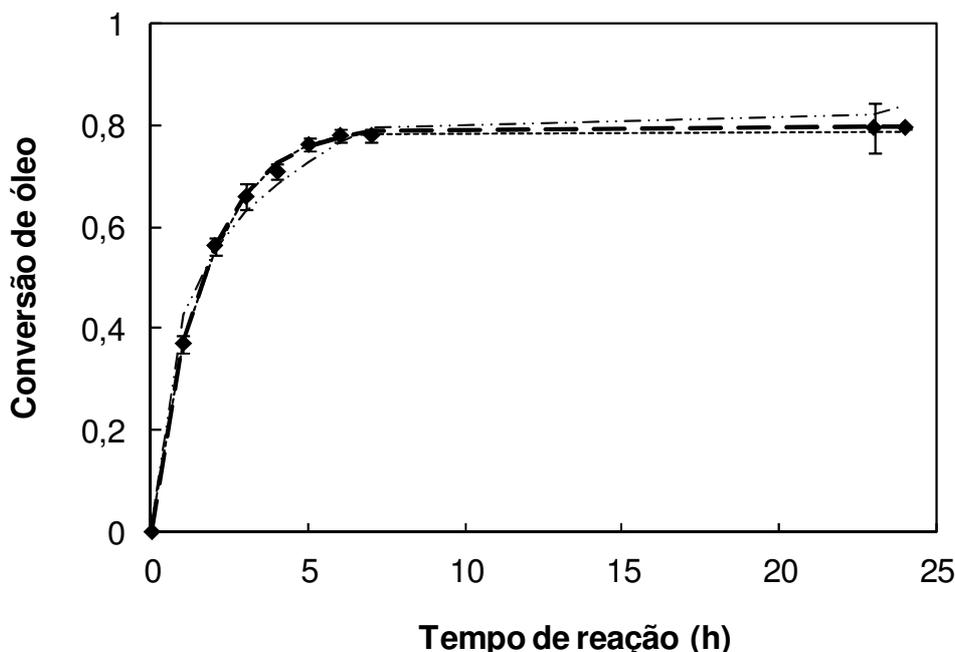


Figura 26 – Comparação entre os valores experimentais e calculados para a etanólise do óleo de palma com *Novozyme 435* a 42 °C e razão molar álcool:óleo 6:1. (◆) Dados experimentais; (---) Modelo 1; (-----) Modelo 2; (-·-) Modelo PPBBr.

3.5 Considerações Finais

As medidas de conversão de óleo de palma em função do tempo reacional realizadas em laboratório revelaram a obtenção de uma conversão máxima de cerca de 80% de óleo de palma em 24 horas para a reação de etanólise com a enzima *Novozyme*[®] 435 realizada a 42 °C e 170 rpm.

Três expressões de taxa de reação foram utilizadas para tentar descrever os dados experimentais. Dois modelos empíricos foram propostos, considerando a reversibilidade da reação e o efeito de inibição provocado pela presença dos produtos.

A qualidade de cada modelo foi analisada através da comparação entre o valor da função objetivo e o intervalo de distribuição χ^2 . O modelo 1 mostrou-se mais adequado para representar o comportamento dos dados experimentais obtidos,

estando o valor mínimo a função objetivo dentro do intervalo $\chi^2_{7;2,5\%} < FO < \chi^2_{7;97,5\%}$, possuindo ainda um coeficiente de correlação entre os valores experimentais e os calculados igual a 0,999. Além disso, foi encontrada uma baixa correlação entre os parâmetros ($\rho_{12} = -0,475$) para este modelo.

Capítulo 4

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL VIA ROTA ENZIMÁTICA

4.1 Aspectos Gerais

Uma forma rápida e econômica de testar diferentes alternativas e aperfeiçoar uma planta de processo é através da simulação de processos. Em geral, esta é realizada com a intenção de testar hipóteses e comparar cenários. Em suma, a simulação é uma ferramenta poderosa para o projeto, otimização e controle de sistemas.

A primeira etapa de uma simulação de processos é a determinação dos componentes químicos presentes no sistema e a seleção do modelo termodinâmico apropriado. Geralmente, as propriedades dos componentes estão disponíveis na biblioteca do programa utilizado para simular a planta de produção, porém, em se tratando da síntese de biodiesel estas informações nem sempre estão presentes. Cada biodiesel tem uma composição diferente, uma vez que cada óleo ou gordura que o origina também difere em suas composições.

A maior parte dos trabalhos publicados até o momento contém pouca ou nenhuma informação tecnológica detalhada a respeito da produção de biodiesel. A falta de dados experimentais dos triacilgliceróis que compõem os óleos e dos ésteres que compõem o biodiesel é um dos principais motivos para esta carência de informação. Quando a propriedade de um componente de interesse não está disponível na biblioteca do simulador, esta pode ser inserida com a criação de um novo composto.

Os óleos vegetais e gorduras animais são constituídos, principalmente, de uma mistura de triglicerídeos, que possuem uma estrutura complexa, dificultando a caracterização da matéria-prima. O biodiesel é uma mistura de ésteres, que assim

como os triglicerídeos, possuem diferentes tamanhos da cadeia carbônica e diferentes graus de insaturações.

Este problema torna-se mais crítico na etapa de simulação dos processos de purificação do biodiesel, pois os cálculos de equilíbrio de fases requerem a descrição dos óleos e do biodiesel como componentes individuais. No entanto, acredita-se ser possível representar o comportamento de fases do biodiesel a partir do comportamento dos ésteres que o compõem e, portanto, a maioria dos trabalhos envolvendo a simulação do processo de produção de biodiesel utiliza apenas um triglicerídeo e seu éster correspondente para representar o óleo e biodiesel, respectivamente. Esta forma de representação não é realista e pode gerar resultados com grande discrepância da realidade do processo.

ZHANG e colaboradores (2003a) desenvolveram quatro projetos conceituais de processo com o auxílio do programa computacional *Aspen HYSYS 2.1.3*. Os processos de produção de biodiesel estudados foram: (I) Metanólise do óleo de canola refinado via catálise alcalina; (II) Metanólise do óleo de fritura residual via catálise alcalina; (III) Metanólise do óleo de fritura residual via catálise ácida; (IV) Metanólise do óleo de fritura residual via catálise ácida usando extração com hexano.

Em todas as simulações a trioleína foi empregada para representar o óleo de canola e o oleato de metila foi usado na representação do biodiesel. Considerou-se um processo contínuo, e dois modelos termodinâmicos diferentes, NRTL e UNIQUAC, foram utilizados para o cálculo do coeficiente de atividade. As diferenças encontradas nos resultados entre estes modelos não foram discutidas no trabalho. Os parâmetros de interação dos modelos não se encontravam disponíveis no simulador e, por isso, seus valores foram preditos utilizando um método de contribuição de grupo (modelo UNIFAC). Outro ponto importante está relacionado à etapa de reação; os autores não forneceram dados cinéticos para dimensionamento do reator, empregando apenas um reator de conversão considerando um valor fixo de conversão de óleo.

Um trabalho semelhante foi desenvolvido por WEST *et al.* (2008). Neste caso, os autores simularam uma planta com capacidade de produção de 8000 t/ano de biodiesel a partir da metanólise do óleo de canola residual contendo 5% m/m de ácidos graxos livres. Neste trabalho também foi empregado um reator de conversão já que não possuíam os dados cinéticos da reação. O modelo termodinâmico adotado foi o NRTL, e na ausência dos parâmetros binários de interação, o UNIFAC também foi utilizado para prever estes valores.

Dentre os quatro processos simulados (catálise alcalina, catálise homogênea ácida, catálise heterogênea ácida, e metanol supercrítico), a produção de biodiesel via catálise alcalina apresentou maior custo de fabricação. Este fato foi associado aos altos custos das etapas de lavagem do glicerol e necessidade de uma etapa de pré-tratamento do óleo. O uso de uma grande quantidade de metanol na catálise homogênea ácida, e o alto custo energético da rota supercrítica resultaram em um elevado custo de fabricação, sendo a catálise heterogênea ácida a única rota tecnológica a gerar lucro líquido de acordo com os autores.

Com o objetivo de investigar o efeito da capacidade de produção na rentabilidade de uma planta biodiesel obtido a partir do óleo de canola via transesterificação alcalina com metanol, APOSTOLAKOU *et al.* (2009) fizeram um estudo econômico através da simulação do processo. Para representar o óleo foi utilizada a trioleína, e o biodiesel foi representado pelo metil oleato. O modelo termodinâmico NRTL foi escolhido para o cálculo do equilíbrio de fases, e o modelo UNIFAC foi utilizado para o cálculo dos coeficientes de interação binária que não estavam contidos no simulador (*Aspen HYSYS*). A modelagem do reator também foi feita utilizando um reator de conversão. Os resultados obtidos revelaram que apenas plantas com capacidade acima de 50 kt/ano são economicamente viáveis.

Um estudo dos principais obstáculos relacionados à viabilidade técnica e econômica da síntese de biodiesel a partir da metanólise do óleo de canola usado via transesterificação enzimática foi conduzido por SOTOFT e colaboradores (2010). Neste trabalho também foi desenvolvido um projeto conceitual de processo para uma planta com capacidade de produção igual a 8000 t/ano utilizando o programa *Aspen Plus 2006*. Assim como nos demais estudos publicados, os autores utilizaram a trioleína e o metil oleato para representar o óleo vegetal e o biodiesel, respectivamente.

Com uso de um catalisador enzimático, o número de operações unitárias necessárias é menor em comparação com as demais rotas tecnológicas. Além disso, a qualidade do glicerol produzido é melhor e a planta possui menor consumo energético. Para simular a reação de transesterificação, os autores utilizaram três reatores CSTR em série, porém, não mostraram que tipos de informações relacionadas à cinética da metólise foram empregadas.

Os resultados mostraram que a viabilidade econômica da produção de biodiesel via catálise enzimática em escala industrial depende da capacidade da

planta, e do preço do óleo e da enzima usados. Uma planta com capacidade de produção igual a 200 milhões kg/ano de biodiesel seria viável economicamente mesmo com o preço atual das enzimas (o preço considerado para o biocatalisador foi de US\$ 762,71/kg). Os autores chamaram atenção para o fato de a capacidade de produção e o preço das matérias-primas exercerem enorme influência na viabilidade econômica das plantas de biodiesel, independente da rota tecnológica utilizada, concordando com os resultados mostrado por ZHANG *et al.* (2003b).

Uma planta em escala piloto para produção de biodiesel de óleo de fritura com metanol e lipase de *Candida antarctica* imobilizada (*Novozyme 435*) foi projetada por AL-ZUHAIR *et al.* (2010). Os balanços de massa e energia foram feitos em planilha do programa Excel, e em contradição aos demais trabalhos reportados, os autores apresentaram um projeto detalhado de um reator PBR (*packed bed reactor*) considerando os parâmetros cinéticos do modelo Ping-Pong Bi Bi.

No entanto, o projeto da coluna de separação do biodiesel é feito utilizando uma abordagem bastante simplificada. Tanto a fase vapor quanto a fase líquida foram consideradas ideais e a lei de Raoult foi aplicada para o cálculo das composições me equilíbrio, além disso, o método gráfico de McCabe-Thiele foi adotado para o cálculo do número de estágios da coluna, da razão de refluxo, e do estágio ótimo de alimentação. O resultado da simulação indicou a necessidade de um custo total de investimento igual a US\$620.000 com retorno em 4 anos. Deve-se notar que esse valor pode ser bastante diferente da realidade, já que nos projetos das colunas de destilação e de outros equipamentos foram consideradas hipóteses (como o da idealidade da fase líquida) não se aproximam da realidade dos sistemas envolvidos.

Conforme foi mostrado, diferentes estudos aplicam os simuladores de processo para projetar plantas de produção de biodiesel, entretanto, todos os trabalhos publicados representaram o óleo como trioleína e o biodiesel como metil oleato, e não enfatizaram a necessidade da caracterização do óleo, e a estimativa de propriedades termofísicas. Para superar esses problemas, CHANG e LIU (2010) apresentaram uma nova metodologia para a modelagem do processo através da simulação de uma planta de produção de biodiesel via transesterificação alcalina com metanol.

O foco principal da pesquisa foi a caracterização do óleo como um pseudo-triglicerídeo e estimação de suas propriedades termofísicas. Da mesma forma, o biodiesel foi caracterizado como um pseudo-éster e suas propriedades foram calculadas. O reator foi modelado a partir de dados cinéticos retirados da literatura. Na

Como resultado, a metodologia conseguiu estimar propriedades como pressão de vapor, entalpia de formação, capacidade calorífica, e viscosidade, para a modelagem, simulação e otimização de processos de produção de biodiesel.

Através revisão da literatura mostrada é possível verificar que todos os trabalhos encontrados envolvendo a simulação do processo de produção de biodiesel estão relacionados à metanólise do óleo vegetal. Além disso, apenas dois trabalhos apresentaram uma análise econômica da produção de biodiesel via catálise enzimática, ambos com metanol.

As estimativas dos custos de capital encontradas na literatura relacionadas à produção de biodiesel aplicam modelos termodinâmicos com parâmetros de interação binária sem uma devida acurácia, e representando o óleo e o biodiesel como, respectivamente, trioleína e o metil oleato, sem averiguar a validade desta hipótese.

É necessário, portanto, investir em pesquisa relacionada à cinética reacional e ao equilíbrio de fases dos sistemas envolvidos para que os estudos de viabilidade econômica da produção de biodiesel tornem-se mais precisos.

Apenas um trabalho mostrou uma abordagem cinética rigorosa no projeto do reator. Ficou evidente que a falta de dados experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas envolvidos constituem um grande problema para o cálculo dos parâmetros de interação binária, que em todos os casos foram preditos através de um método de contribuição de grupo.

O objetivo deste capítulo é, portanto, projetar uma planta de produção de biodiesel via catálise enzimática a partir do óleo de palma com etanol. Os parâmetros cinéticos obtidos a partir dos experimentos desta tese foram utilizados para o projeto do reator; os parâmetros de interação binária do modelo termodinâmico NRTL ajustados a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor também foram inseridos no programa. Para desenvolver o projeto conceitual de processo foi utilizado o simulador Aspen HYSYS®.

4.2 Simulação da Síntese de Biodiesel via Rota Enzimática

Os simuladores de processos são ferramentas úteis para determinar a influência das variáveis operacionais e de projeto no processo. A primeira etapa de

uma simulação é a determinação de componentes envolvidos e a seleção do modelo termodinâmico adequado. Em seguida, são escolhidas as operações unitárias pertinentes, onde as condições de funcionamento são escolhidas com base em dados experimentais ou com base em regras heurísticas (NASIR *et al.*, 2013).

Em relação à produção de biodiesel, devido à variedade de matérias-primas que podem ser empregadas, as propriedades de todos os triglicerídeos e ésteres envolvidos no processo muitas vezes não se encontram disponíveis no programa usado. Nestes casos, é possível introduzir um novo componente na biblioteca do simulador.

⇒ Caracterização do óleo e do biodiesel de palma

Neste trabalho, o óleo de palma foi caracterizado considerando os grupos moleculares presentes nos triglicerídeos que os compõem. Como mostrado no capítulo anterior, a composição do óleo (% massa) utilizado foi: 46,8% tripalmitina; 37,6% trioleína; 10,5% trilinoleína; 1,2% trimiristina; 3,8% triestearina; 0,1% trilaurina. A composição do biodiesel foi calculada com base nos ésteres correspondentes com a mesma fração mássica. A Tabela 11 mostra os grupos funcionais considerados e suas quantidades em cada triglicerídeo e éster presente no óleo de palma e biodiesel, respectivamente.

Com base na composição e nos grupos, uma nova metodologia para criar uma pseudo-estrutura foi elaborada nesta tese, de forma que se pudesse representar a mistura de triglicerídeos (óleo de palma) e a mistura de ésteres etílicos (biodiesel) a partir de todos os grupos funcionais presentes em cada molécula. A quantidade média de cada grupo presente foi calculada através da Equação (48), e a Tabela 12 contém os valores calculados para o óleo e para o biodiesel de palma. Assim, a fórmula molecular do pseudo-triglicerídeo é dada pela Equação (48).

$$g = \sum_i g_i x_i \quad (48)$$

onde g é a quantidade média do grupo g_i ; x_i é a fração molar do triglicerídeo (ou éster) no óleo (ou biodiesel); este valor foi calculado a partir das frações mássicas e massas molares dos compostos.

Tabela 11 – Grupos moleculares pra os triglicerídeos e ésteres etílicos presentes no óleo de palma.

Composto	Grupo				
	CH₃	CH₂	CH	CH=CH	CH₂COO
Trilaurina (C ₃₉ H ₇₄ O ₆)	3	29	1	0	3
Trimiristina (C ₄₅ H ₈₆ O ₆)	3	35	1	0	3
Tripalmitina (C ₅₁ H ₉₈ O ₆)	3	41	1	0	3
Triestearina (C ₅₇ H ₁₁₀ O ₆)	3	47	1	0	3
Trioleína (C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆)	3	41	1	3	3
Trilinoleína (C ₅₇ H ₉₈ O ₆)	3	35	1	6	3
Etil Laurato (CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOCH ₂ CH ₃)	2	10	0	0	1
Etil Miristato (CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOCH ₂ CH ₃)	2	12	0	0	1
Etil Palmitato (CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOCH ₂ CH ₃)	2	14	0	0	1
Etil Estearato (CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOCH ₂ CH ₃)	2	16	0	0	1
Etil Oleato (CH ₃ (CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ COOCH ₂ CH ₃)	2	14	0	1	1
Etil Linoleato (CH ₃ (CH ₂) ₄ -CH=CH-CH ₂ - CH=CH-(CH ₂) ₇ COOCH ₂ CH ₃)	2	12	0	2	1

Com base nas quantidades de cada grupo calculadas através da Equação (48), obteve-se a estrutura molecular dos pseudo-componentes criados, como mostram as Figuras 29 e 30. Essas estruturas foram inseridas no simulador criando-se o pseudo-componente e adicionando a quantidade dos grupos UNIFAC dispostos na Tabela 12.

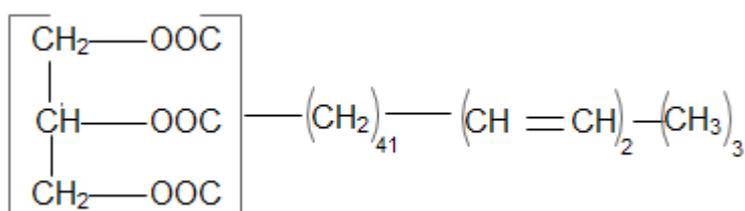


Figura 29 – Estrutura molecular do pseudo-componente óleo de palma elaborado de acordo com a metodologia desenvolvida nesta tese.

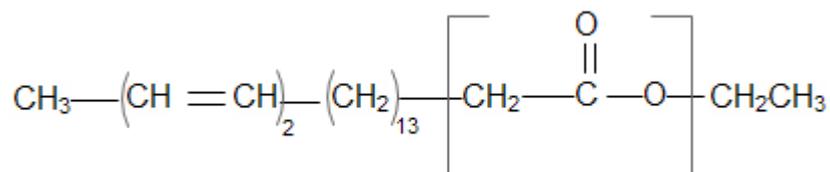


Figura 30 – Estrutura molecular do pseudo-componente biodiesel etílico de palma elaborado de acordo com a metodologia desenvolvida nesta tese.

Tabela 12 – Quantidade média dos grupos calculados a partir da Equação (28) para os pseudo-componentes.

<i>Composto</i>	<i>Grupos</i>				
	CH₃	CH₂	CH	CH=CH	CH₂COO
Óleo de Palma	3	40	1	2	3
Biodiesel Etilico de Palma	2	14	0	2	1

⇒ Propriedades características das espécies óleo e biodiesel

As propriedades das espécies puras necessárias dependem do modelo termodinâmico selecionado. Porém, algumas dessas propriedades devem, necessariamente, ser adicionadas ao simulador ao se criar um pseudo-componente. São elas: temperatura crítica (T_c), temperatura normal de ebulição (T_b), pressão crítica (P_c), volume crítico (V_c), fator acêntrico (ω), volume molar do líquido (V_L) ou densidade (ρ_L).

Os óleos vegetais e o biodiesel sofrem decomposição térmica a altas temperaturas, e por isso não é possível determinar os valores das propriedades críticas (T_c , P_c , e V_c), da temperatura normal de ebulição, e do fator acêntrico experimentalmente. Portanto, estas foram estimadas através do método de contribuição de grupos desenvolvido por CONSTANTINOU e GANI (1994). Este é um método aplicável para a estimativa de propriedades de moléculas orgânicas com grande complexidade estrutural, como é o caso do óleo e biodiesel. As expressões para o cálculo das propriedades são mostradas nas Equações (49) a (53) incluindo contribuições de primeira e segunda ordem.

$$T_c(K) = 181,128 \cdot \ln[\sum_k(n_k \cdot tc1_k) + W \cdot \sum_j(m_j \cdot tc2_j)] \quad (49)$$

$$P_c(bar) = [0,10022 \sum_k(n_k \cdot pc1_k) + W \cdot \sum_j(m_j \cdot pc2_j)]^{-2} + 1,3705 \quad (50)$$

$$T_b(K) = 204,359 \cdot \ln[\sum_k(n_k \cdot tb1_k) + W \cdot \sum_j(m_j \cdot tb2_j)] \quad (51)$$

$$\omega = 0,4085 \cdot \ln[1,1507 + \sum_k(n_k \cdot \omega1_k) + W \cdot \sum_j(m_j \cdot \omega2_j)]^{1/0,5050} \quad (52)$$

$$V_c\left(\frac{cm^3}{mol}\right) = 1000[\sum_k(n_k \cdot vc1_k) + W \cdot \sum_j(m_j \cdot vc2_j) - 0,00435] \quad (53)$$

onde n_k é o número de grupos de primeira ordem do tipo k na molécula; $tc1_k$, $pc1_k$, $tb1_k$, $\omega1_k$, e $vc1_k$ são as contribuições de primeira ordem do grupo k para cada propriedade; m_j é o número de grupos de segunda ordem do tipo j na molécula; $tc2_j$, $pc2_j$, $tb2_j$, $\omega2_j$, e $vc2_k$ são as contribuições de segunda ordem do grupo j para cada propriedade; $W=1$ quando os grupos de segunda ordem são incluídos e $W=0$ quando somente os grupos de primeira ordem são incluídos.

O cálculo das propriedades do óleo e do biodiesel foi feito através de uma regra de mistura de acordo com a Equação (54). A Tabela 13 mostra os grupos moleculares considerados para o cálculo das propriedades dos triglicerídeos e ésteres. Os valores estimados das propriedades críticas, fator acêntrico e temperatura normal de ebulição encontram-se no Apêndice I.

$$M = \sum_i x_i \cdot M_i \quad (54)$$

onde M é a propriedade (T_c , P_c , T_b , ou ω) da mistura de cada triglicerídeos ou ésteres (i); x_i é a fração molar do triglicerídeo (ou éster) no óleo (ou biodiesel).

Tabela 13 – Grupos moleculares do método de CONSTANTINOU e GANI (1994) para os triglicerídeos e ésteres etílicos envolvidos na produção do biodiesel etílico de palma.

Composto	Grupo 1ª ordem					Grupo 2ª ordem
	CH₃	CH₂	CH	CH=CH	CH₂COO	CH₂CH=CH
Trilaurina	3	29	1	0	3	0
Trimiristina	3	35	1	0	3	0
Tripalmitina	3	41	1	0	3	0
Triestearina	3	47	1	0	3	0
Trioleina	3	41	1	3	3	3
Trilinoleina	3	35	1	6	3	6
Etil Laurato	2	10	0	0	1	0
Etil Miristato	2	12	0	0	1	0
Etil Palmitato	2	14	0	0	1	0
Etil Estearato	2	16	0	0	1	0
Etil Oleato	2	14	0	1	1	1
Etil Linoleato	2	12	0	2	1	2

A densidade pode ser calculada através da equação de Rackett modificada conforme mostra a Equação (55). O parâmetro de Rackett (Zra), para o óleo e para o biodiesel, obtido através da Equação (56) foi inserido no simulador para estimar a densidade destes compostos.

$$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{\rho_{ref}}{Zra^{(1-T/Tc)^{2/7} - (1-T_{ref}/Tc)^{2/7}}} \quad (55)$$

$$Zra = 10^{\frac{\log \left(\frac{\rho_{ref}}{\rho} \right)}{(1-T/Tc)^{2/7} - (1-T_{ref}/Tc)^{2/7}}} \quad (56)$$

onde ρ_{ref} é a densidade do composto na temperatura de referência T_{ref} . Os valores de referência, retirados da literatura (BAROUTIAN *et al.*, 2008), foram: $\rho_{\text{óleo}} (20 \text{ } ^\circ\text{C}) = 0,91264 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{biodiesel}} (20 \text{ } ^\circ\text{C}) = 0,87004 \text{ g/cm}^3$.

⇒ Projeto do Reator

Os dados experimentais de conversão obtidos em laboratório são úteis para o projeto de reatores em escala industrial somente se forem mantidas as mesmas condições experimentais de temperatura, pressão, e concentração inicial dos reagentes (FOGLER, 2002). Partindo-se desta premissa, e mantendo as condições dos experimentos realizados no laboratório, os parâmetros cinéticos do modelo empírico proposto no capítulo anterior (modelo 1) ajustados aos dados de conversão de óleo de palma versus tempo de um reator batelada foram utilizados nesta etapa para o projeto de um reator PBR (*packed bed reactor*).

A conversão máxima de óleo atingida experimentalmente foi aproximadamente 80%, e este valor foi mantido no projeto do PBR. Variando-se o volume do reator até atingir esta conversão, foi necessário um reator de 5 m^3 . Os valores de diâmetro de partículas ($3,83 \times 10^{-4} \text{ m}$), da densidade (430 kg/m^3), e da fração de vazios ($\phi=0,5$) para a lipase de *C. antarctica* imobilizada em resina acrílica (*Novozyme 435[®]*) foram reportados por AL-ZUHAIR *et al.* (2011). Estes foram os valores inseridos no simulador para o projeto do reator.

⇒ Etapa de Separação e Purificação dos Produtos

A etapa posterior à reação é a de decantação para separação das fases rica em glicerol e rica em biodiesel. Infelizmente o *Aspen HYSYS* não conta com uma unidade de decantação para separação de duas fases líquidas, portanto, foi utilizada uma unidade chamada de *Component Splitter*. Esta operação unitária consiste

basicamente na separação de uma corrente de alimentação em duas correntes com base nos parâmetros de separação que são fornecidos pelo usuário. Este deve especificar a fração de cada componente da alimentação que sairá na corrente de topo. Neste caso, foi considerado que 99,9% da fase rica em glicerol (contendo etanol + glicerol) sai na corrente de fundo (AL-ZUHAIR *et al.*, 2011). A corrente de topo contém todo o biodiesel, o óleo não reagido, e vestígios do etanol não reagido.

A corrente de topo contendo biodiesel e óleo não reagido segue para uma coluna destilação para a etapa de purificação do biodiesel. A coluna de destilação consiste basicamente em uma coluna dividida em diversos estágios ou pratos, um refeedor, e um condensador. O refeedor é utilizado para aquecer e evaporar o produto de fundo, enquanto que o condensador condensa os vapores de topo da coluna. Parte do líquido condensado retorna à coluna como uma corrente de refluxo para aumentar sua capacidade de separação.

Para o projeto da coluna no simulador é suficiente o conhecimento das condições e composição da alimentação, as especificações dos produtos (pureza ou fração de recuperação de um componente), e a pressão no topo e no fundo. A coluna é resolvida utilizando um método rigoroso. A base deste método está na solução de um conjunto de equações MESH (*Material balance, Equilibrium, Summation, and Heat*) a cada estágio da coluna. Os cálculos, baseados em estágios de equilíbrio, aplicam balanços molares, balanços entálpicos e equilíbrio das fases líquido-vapor em cada estágio.

A força motriz da destilação é a diferença de composição entre as fases líquida e vapor. A separação dos componentes de uma mistura depende da diferença entre a pressão de vapor ou volatilidade dos mesmos. O parâmetro K_i , definido na Equação (57) constitui uma medida da tendência do componente i vaporizar. Para $K_i < 1$ o componente i concentra-se na fase líquida, porém se $K_i > 1$ o componente i concentra-se na fase de vapor.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (57)$$

onde y_i e x_i são as frações molares do componente i na fase vapor e na fase líquida, respectivamente.

Esse parâmetro é função da temperatura, pressão e composição, e para seu cálculo, no caso de sistema a baixa pressão, é necessário resolver a equação da lei de Raoult modificada (Equação 8 do capítulo 2). Desta forma, é preciso conhecer o

valor do coeficiente de atividade que, conforme mostrado no Capítulo 2, o modelo NRTL foi selecionado para este cálculo. O conjunto de equações resulta em um sistema não-linear que é resolvido de forma iterativa através de um método *inside-out* (BOSTON e SULLIVAN, 1974; TOWLER e SINNOT, 2008).

A fim de proporcionar uma simulação o mais próxima possível de um processo real, foram usadas duas abordagens para o cálculo dos parâmetros binários do modelo NRTL. A primeira abordagem é a utilizada nos trabalhos envolvendo simulação da síntese de biodiesel encontrados na literatura até o presente momento. Nesta, os parâmetros são estimados utilizando o modelo UNIFAC cujo cálculo se baseia nos grupos moleculares de cada componente envolvido.

Na segunda abordagem, para o cálculo dos parâmetros de interação binária foram considerados os dados experimentais obtidos em laboratório para o sistema etanol + etil palmitato compilado junto com os dados retirados da literatura para o mesmo sistema. Cabe ressaltar que esta última metodologia não foi utilizada em nenhum dos trabalhos reportados na literatura aberta até o momento da confecção desta tese. Os parâmetros de interação, neste caso, foram estimados através de uma rotina desenvolvida no programa *Matlab*[®] e os valores inseridos no simulador. A rotina completa de cálculo e os dados experimentais utilizados estão disponíveis no Apêndice J.

Quatro simulações foram feitas selecionando as diferentes abordagens citadas. Para o caso 1, chamado de *SIM I*, foram utilizadas as pseudo-estruturas (criadas de acordo com a metodologia desenvolvida previamente mostrada) para representar o óleo e o biodiesel, e os parâmetros do modelo termodinâmico foram estimados através do método UNIFAC (abordagem 1). No caso 2 (*SIM II*), o óleo foi representado pelo triglicerídeo de maior teor no óleo de palma (tripalmitina), e o biodiesel foi representado pelo éster etílico correspondente (etil palmitato); os parâmetros de interação do modelo NRTL para o binário etanol + etil palmitato foram inseridos no simulador adotando a segunda abordagem descrita acima. Em *SIM III* o óleo foi novamente representado pelo triglicerídeo de maior teor no óleo de palma, porém, os parâmetros de interação do modelo termodinâmico foram estimados através do método UNIFAC. Por fim, em *SIM IV*, as pseudo-estruturas foram usadas para representar o óleo e o biodiesel, enquanto que os parâmetros binários do modelo NRTL foram inseridos no simulador (idem a metodologia de *SIM II*). Um resumo das diferentes hipóteses adotadas em cada uma das quatro simulações encontra-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Principais diferenças nas hipóteses adotadas em cada simulação realizada.

Simulação	Hipóteses adotadas
SIM I	Óleo e biodiesel de palma: pseudo-componentes (conforme Equação 48) Parâmetros de interação do NRTL: estimados no HYSYS via método UNIFAC
SIM II	Óleo e biodiesel de palma: representados por tripalmitina e etil palmitato Parâmetros de interação do NRTL: estimados a partir de dados experimentais
SIM III	Óleo e biodiesel de palma: representados por tripalmitina e etil palmitato Parâmetros de interação do NRTL: estimados no HYSYS via método UNIFAC
SIM IV	Óleo e biodiesel de palma: pseudo-componentes (conforme Equação 48) Parâmetros de interação do NRTL: estimados a partir de dados experimentais

Cabe ressaltar que na simulação *SIM III*, adotaram-se as mesmas hipóteses utilizadas nos demais trabalhos encontrados na literatura, ou seja, o óleo e o biodiesel foram representados pelos componentes em maior quantidade, e os parâmetros de interação do modelo termodinâmico foram estimados através do método UNIFAC. Isto foi feito para avaliar o quanto/ou se essas hipóteses são aceitáveis para a simulação do processo de produção de biodiesel.

O primeiro passo do projeto da coluna de destilação foi escolher o tipo de condensador, e neste caso foi utilizado um condensador total. Em seguida, definiu-se a pressão de operação no topo e no fundo da coluna. A coluna foi projetada para operar a vácuo para que houvesse uma boa separação e para garantir que a temperatura do produto de topo (biodiesel) fosse inferior a 250 °C, temperatura de degradação deste (GOODRUM, 2002; NEWMAN, 2001; WEST *et al.*, 2008). As condições ótimas de operação das colunas foram obtidas especificando a razão de refluxo e a recuperação de 99,9% de biodiesel no topo da coluna (para garantir a especificação do produto de acordo com a norma da ANP), variando os outros parâmetros de processo, como o número de estágios, prato de alimentação, pressão no topo e fundo da coluna.

O mesmo procedimento foi utilizado para o projeto da coluna de separação e reciclo do etanol. Esta coluna também foi projetada para operar a vácuo para evitar degradação do glicerol cuja corrente não deve sair com temperatura superior a 150 °C (GOODRUM, 2002; NEWMAN, 2001; WEST *et al.*, 2008). A pressão de operação de ambas as colunas foi selecionada de forma a atender as especificações de qualidade

dos produtos e minimizar os gastos energéticos. No projeto da coluna de separação do etanol e glicerol considerou-se uma recuperação de 99,8% do etanol na corrente de topo. O etanol recuperado foi reciclado, voltando ao reator. Nenhuma unidade de purificação do glicerol foi considerada na simulação da planta.

Os equipamentos foram projetados considerando como material de construção o aço carbono, uma vez que não se utilizam substâncias altamente corrosivas. A queda de pressão na linha de tubulação, assim como o dimensionamento da mesma, foram negligenciados neste trabalho. Os tanques de estocagem também não foram dimensionados.

Para facilitar a convergência do simulador, o fluxograma foi construído empregando aquecedores (*heaters*) e refrigeradores (*coolers*) para o aquecimento e resfriamento das correntes. Para encontrar a área de troca térmica, o LMTD (diferença de temperatura média logarítmica), e o coeficiente global de transferência de calor (U), necessários para a análise econômica, foram criados arquivos separados para o dimensionamento de cada trocador de calor. Nestes casos, água e vapor foram escolhidos como fluidos de refrigeração e aquecimento, portanto, o pacote *ASME steam* foi selecionado para o cálculo das propriedades da água. Este pacote utiliza os dados das tabelas de vapor ASME 1967.

Após inserir todas as informações necessárias, a simulação foi iniciada e os resultados para a operação da planta em estado estacionário, foram reportados.

4.2.1 Resultados e Discussão

A ilustração da planta projetada encontra-se Figura 31, e as especificações das principais correntes do processo são mostradas nas Tabelas 15, 17, 19, e 21 para as simulações SIM I, SIM II, SIM III, e SIM IV, respectivamente.

Todos os casos estudados seguiram a mesma configuração, onde, primeiro o óleo vegetal é misturado ao álcool e a mistura é aquecida até a temperatura da reação. Este procedimento foi adotado para que fosse possível simular um reator operando isotermicamente, uma vez que, para isso, o programa *Aspen HYSYS*[®] exige que se configurem as temperaturas das correntes de entrada e saída do reator, neste caso, iguais a 42 °C.

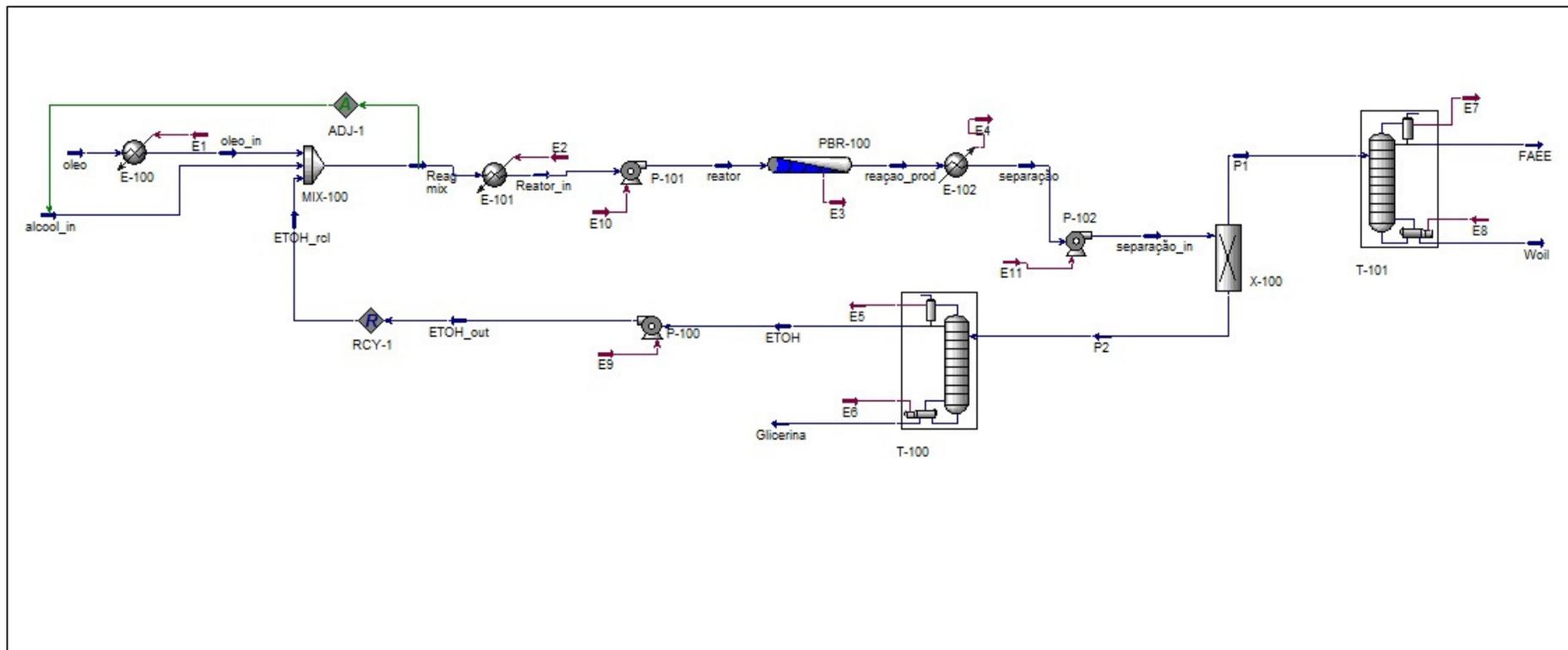


Figura 31 – Processo de Produção de Biodiesel de palma via Etanólise Enzimática.

Conforme ilustrado nas Tabelas 15, 17, 19, e 21, as principais diferenças entre os quatro casos simulados são relativas às vazões de reciclo do etanol, e conseqüentemente, à vazão e composição da corrente de entrada do reator; os calores trocados nos condensadores e refeedores das colunas T-100 e T-101; e a potência das bombas.

Nota-se que, os casos SIM I e SIM IV diferenciam-se apenas no cálculo do parâmetro do modelo NRTL para o binário etanol + etil palmitato, onde em SIM I foram considerados os valores obtidos experimentalmente, enquanto em SIM IV foram estimados pelo método UNIFAC. O dimensionamento dos equipamentos, em especial as colunas de destilação, gerou resultados similares para esses dois casos, portanto, na falta de dados experimentais, o uso do método UNIFAC pode ser considerado uma alternativa adequada para a estimação dos parâmetros de interação do modelo termodinâmico escolhido para representar o comportamento do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas envolvendo a produção de biodiesel.

O dimensionamento das bombas foi feito selecionando a temperatura e pressão na entrada e a pressão de saída, admitindo operação adiabática. A potência requerida pela bomba foi obtida através do próprio programa HYSYS. Os valores encontrados foram dispostos nas Tabelas 16, 18, 20, e 22 para os casos SIM I, SIM II, SIM III, e SIM IV, respectivamente.

Os resultados do dimensionamento dos principais equipamentos da planta de produção de biodiesel projetada foram usados para a estimativa preliminar dos custos do processo, como será visto no tópico 4.3.

Tabela 15 – Composições e condições das correntes de processo para SIM I.

Propriedade	alcool_in	oleo	Reator	reação_prod	separação_in	P1	P2	ETOH	Glicerina	Woil	FAEE	ETOH_rcl
Temperatura (°C)	25	25	42	42	25	25	25	29,32	134,80	381,9	215,8	29,43
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	10	15	15	10	101,3
Vazão molar (kgmol/h)	15,93	6,61	47,05	47,05	47,05	17,19	29,81	24,46	5,355	1,31	15,89	24,50
Vazão mássica (kg/h)	734	5575	7438	7438	7438	5823	1615	1127	488,3	1103	4721	1129
Frações molares												
Etanol	1,0000	0,0000	0,8595	0,5226	0,5226	0,0001	0,8239	1,0000	0,0100	0,0000	0,0002	1,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,1117	0,1117	0,0000	0,1761	0,0000	0,9900	0,0000	0,0000	0,0000
Óleo de Palma	0,0000	1,0000	0,1405	0,0281	0,0281	0,0768	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0008	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,3376	0,3376	0,9230	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,9990	0,0000

Tabela 16 – Descrição e condição de operação dos principais equipamentos da SIM I.

<i>Equipamento</i>	<i>Nome</i>	<i>Descrição</i>	
Reator	PBR -100	Temp, °C	42
		Pressão, kPa	101,3
		Tamanho (D x H), m	1,2 x 4,4
		Tamanho de Partícula, µm	383
		Densidade do sólido, kg/m ³	430
		Fração de vazios	0,5
		Conversão de óleo (%)	79,8
Torre de Destilação (Recuperação do etanol)	T – 100	Temp (topo/fundo), °C	29,32/134,8
		Pressão (topo/fundo), kPa	10/15
		Calor do condensador (Q _C), kJ/h	1,55*10 ⁶
		Calor do Refervedor (Q _R), kJ/h	1,71*10 ⁶
		Recuperação etanol (%)	99,56
		N° de estágios	6
		Razão de Refluxo	0,5
Torre de Destilação (Purificação do Biodiesel)	T – 101	Temp (topo/fundo), °C	215,9/381,9
		Pressão (topo/fundo), kPa	10/15
		Calor do condensador (Q _C), kJ/h	1,61*10 ⁶
		Calor do Refervedor (Q _R), kJ/h	4,61*10 ⁶
		Recuperação biodiesel (%)	99,9
		N° de estágios	8
		Razão de Refluxo	0,5
Trocador de calor	E-100	Calor trocado, kJ/h	1,00*10 ⁵
		Área de troca térmica, m ²	2
		Coeficiente global (U), kJ/m ² h°C	511
		LMTD, °C	116,8
	E-101	Calor trocado, kJ/h	1,60*10 ⁵
		Área de troca térmica, m ²	3
		Coeficiente global (U), kJ/m ² h°C	511
		LMTD, °C	109,7
	E-103	Calor trocado, kJ/h	2,71*10 ⁵
		Área de troca térmica, m ²	14
		Coeficiente global (U), kJ/m ² h°C	1022
		LMTD, °C	18,77
Bombas	P-100	Altura manométrica, m	11,72
		Trabalho de eixo, kW	0,12
	P-101	Altura manométrica, m	5,17
		Trabalho de eixo, kW	0,14
	P-102	Altura manométrica, m	4,50
		Trabalho de eixo, kW	0,12

Tabela 17 – Composições e condições das correntes de processo para SIM II.

Propriedade	alcool_in	oleo	Reator	reação_prod	separação_in	P1	P2	ETOH	Glicerina	Woil	FAEE	ETOH_rcl
Temperatura (°C)	25	25	42	42	25	25	25	29,32	134,8	378,0	210,7	29,43
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	10	15	15	10	101,3
Vazão molar (kgmol/h)	15,96	6,61	47,47	47,45	47,45	17,13	30,33	24,96	5,369	1,347	15,78	24,90
Vazão mássica (kg/h)	735,1	5575	7214	7214	7214	5574	1639	1150	489,5	1086	4488	1147
Frações molares												
Etanol	1,0000	0,0000	0,8607	0,5283	0,5283	0,0001	0,8265	1,0000	0,0100	0,0000	0,0002	1,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,1109	0,1109	0,0000	0,1735	0,0000	0,9900	0,0000	0,0000	0,0000
Óleo de Palma	0,0000	1,0000	0,1393	0,0284	0,0284	0,0787	0,0000	0,0000	0,0000	0,9999	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,3325	0,3325	0,9212	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,9998	0,0000

Tabela 18 – Descrição e condição de operação dos principais equipamentos para SIM II.

<i>Equipamento</i>	<i>Nome</i>	<i>Descrição</i>	
Reator	PBR -100	Temp, °C	42
		Pressão, kPa	101,3
		Tamanho (D x H), m	1,2 x 4,4
		Tamanho de Partícula, µm	383
		Densidade do sólido, kg/m ³	430
		Fração de vazios	0,5
		Conversão de óleo (%)	79,6
Torre de Destilação (Recuperação do etanol)	T – 100	Temp (topo/fundo), °C	29,32/134,8
		Pressão (topo/fundo), kPa	10/15
		Calor do condensador (Q _C), kJ/h	1,60*10 ⁶
		Calor do Refervedor (Q _R), kJ/h	1,76*10 ⁶
		Recuperação etanol(%)	99,56
		N° de estágios	6
		Razão de Refluxo	0,5
Torre de Destilação (Purificação do Biodiesel)	T – 101	Temp (topo/fundo), °C	215,9/381,9
		Pressão (topo/fundo), kPa	10/15
		Calor do condensador (Q _C), kJ/h	1,53*10 ⁶
		Calor do Refervedor (Q _R), kJ/h	4,35*10 ⁶
		Recuperação biodiesel (%)	99,9
		N° de estágios	8
		Razão de Refluxo	0,5
Trocador de calor	E-100	Calor trocado, kJ/h	1,45*10 ⁵
		Área de troca térmica, m ²	2
		Coeficiente global (U), kJ/m ² h °C	511
		LMTD, °C	114,2
	E-101	Calor trocado, kJ/h	1,10*10 ⁵
		Área de troca térmica, m ²	2
		Coeficiente global (U), kJ/m ² h °C	511
		LMTD, °C	108,2
	E-103	Calor trocado, kJ/h	2,66*10 ⁵
		Área de troca térmica, m ²	15
		Coeficiente global (U), kJ/m ² h °C	1022
		LMTD, °C	17,04
Bombas	P-100	Altura manométrica, m	11,72
		Trabalho de eixo, kW	0,12
	P-101	Altura manométrica, m	5,82
		Trabalho de eixo, kW	0,16
	P-102	Altura manométrica, m	4,58
		Trabalho de eixo, kW	0,12

Tabela 19 – Composições e condições das correntes de processo para SIM III.

Propriedade	alcool_in	oleo	Reator	reação_prod	separação_in	P1	P2	ETOH	Glicerina	Woil	FAEE	ETOH_rcl
Temperatura (°C)	25	25	42	42	25	25	25	29,32	134,80	378	212,7	29,43
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	10	15	15	10	101,3
Vazão molar (kgmol/h)	15,96	6,61	47,47	47,45	47,45	17,13	30,33	24,96	5,37	1,35	15,78	24,90
Vazão mássica (kg/h)	735,1	5531	7214	7214	7214	5574	1639	1150	489,5	1086	4488	1147
Frações molares												
Etanol	1,0000	0,0000	0,8607	0,5283	0,5283	0,0001	0,8265	1,0000	0,0100	0,0000	0,0002	1,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,1109	0,1109	0,0000	0,1735	0,0000	0,9900	0,0000	0,0000	0,0000
Óleo de Palma	0,0000	1,0000	0,1393	0,0284	0,0284	0,0787	0,0000	0,0000	0,0000	0,9999	0,0000	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,3325	0,3325	0,9212	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,9998	0,0000

Tabela 20 – Descrição e condição de operação dos principais equipamentos para SIM III.

<i>Equipamento</i>	<i>Nome</i>	<i>Descrição</i>	
Reator	PBR -100	Temp, °C	42
		Pressão, kPa	101,3
		Tamanho (D x H), m	1,2 x 4,4
		Tamanho de Partícula, µm	383
		Densidade do sólido, kg/m ³	430
		Fração de vazios	0,5
		Conversão de óleo (%)	79,6
Torre de Destilação (Recuperação do etanol)	T – 100	Temp (topo/fundo), °C	29,3/134,8
		Pressão (topo/fundo), kPa	10/15
		Calor do condensador (Q _C), kJ/h	1,60*10 ⁶
		Calor do Refervedor (Q _R), kJ/h	1,76*10 ⁶
		Recuperação etanol (%)	99,56
		N° de estágios	6
		Razão de Refluxo	0,5
Torre de Destilação (Purificação do Biodiesel)	T – 101	Temp (topo/fundo), °C	215,9/381,9
		Pressão (topo/fundo), kPa	10/15
		Calor do condensador (Q _C), kJ/h	1,50*10 ⁶
		Calor do Refervedor (Q _R), kJ/h	4,34*10 ⁶
		Recuperação biodiesel (%)	99,9
		N° de estágios	8
		Razão de Refluxo	0,5
Trocador de calor	E-100	Calor trocado, kJ/h	1,45*10 ⁵
		Área de troca térmica, m ²	2
		Coeficiente global (U), kJ/m ² h °C	511
		LMTD, °C	114,2
	E-101	Calor trocado, kJ/h	1,10*10 ⁵
		Área de troca térmica, m ²	2
		Coeficiente global (U), kJ/m ² h °C	511
		LMTD, °C	108,1
	E-103	Calor trocado, kJ/h	2,66*10 ⁵
		Área de troca térmica, m ²	14
		Coeficiente global (U), kJ/m ² h °C	1022
		LMTD, °C	18,77
Bombas	P-100	Altura manométrica, m	11,72
		Trabalho de eixo, kW	0,12
	P-101	Altura manométrica, m	5,82
		Trabalho de eixo, kW	0,16
	P-102	Altura manométrica, m	4,68
		Trabalho de eixo, kW	0,12

Tabela 21 – Composições e condições das correntes de processo para SIM IV.

Propriedade	alcool_in	oleo	Reator	reação_prod	separação_in	P1	P2	ETOH	Glicerina	Woil	FAEE	ETOH_rcl
Temperatura (°C)	25	25	42	42	25	25	25	29,32	134,8	381,92	218,3	29,43
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	10	15	15	10	101,3
Vazão molar (kgmol/h)	15,93	6,61	46,65	46,61	46,61	17,16	29,45	24,11	5,34	1,32	15,84	24,11
Vazão mássica (kg/h)	734	5575	7420	7420	7420	5822	1598	1111	486,9	1115	4707	1111
Frações molares												
Etanol	1,0000	0,0000	0,8583	0,5195	0,5195	0,0001	0,8223	1,0000	0,0198	0,0000	0,0002	1,0000
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,1123	0,1123	0,0000	0,1777	0,0000	0,9802	0,0000	0,0000	0,0000
Óleo de Palma	0,0000	1,0000	0,1417	0,0286	0,0286	0,0778	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0008	0,0000
Biodiesel	0,0000	0,0000	0,0000	0,3395	0,3395	0,9220	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,9990	0,0000

Tabela 22 – Descrição e condição de operação dos principais equipamentos da SIM IV.

<i>Equipamento</i>	<i>Nome</i>	<i>Descrição</i>	
Reator	PBR -100	Temp, °C	42
		Pressão, kPa	101,3
		Tamanho (D x H), m	1,2 x 4,4
		Tamanho de Partícula, µm	383
		Densidade do sólido, kg/m ³	430
		Fração de vazios	0,5
		Conversão de óleo (%)	79,8
Torre de Destilação (Recuperação do etanol)	T – 100	Temp (topo/fundo), °C	29,32/134,8
		Pressão (topo/fundo), kPa	10/15
		Calor do condensador (Q _C), kJ/h	1,55*10 ⁶
		Calor do Refervedor (Q _R), kJ/h	1,71*10 ⁶
		Recuperação etanol (%)	99,56
		N° de estágios	6
		Razão de Refluxo	0,5
Torre de Destilação (Purificação do Biodiesel)	T – 101	Temp (topo/fundo), °C	215,9/381,9
		Pressão (topo/fundo), kPa	10/15
		Calor do condensador (Q _C), kJ/h	1,56*10 ⁶
		Calor do Refervedor (Q _R), kJ/h	4,61*10 ⁶
		Recuperação biodiesel (%)	99,9
		N° de estágios	8
		Razão de Refluxo	0,5
Trocador de calor	E-100	Calor trocado, kJ/h	1,51*10 ⁵
		Área de troca térmica, m ²	3
		Coeficiente global (U), kJ/m ² h °C	511
		LMTD, °C	114,3
	E-101	Calor trocado, kJ/h	1,09*10 ⁵
		Área de troca térmica, m ²	2
		Coeficiente global (U), kJ/m ² h °C	511
		LMTD, °C	108,1
	E-103	Calor trocado, kJ/h	2,71*10 ⁵
		Área de troca térmica, m ²	22
		Coeficiente global (U), kJ/m ² h °C	1022
		LMTD, °C	11,93
Bombas	P-100	Altura manométrica, m	11,72
		Trabalho de eixo, kW	0,12
	P-101	Altura manométrica, m	5,17
		Trabalho de eixo, kW	0,14
	P-102	Altura manométrica, m	4,72
		Trabalho de eixo, kW	0,13

4.3 Avaliação Econômica da Produção de Biodiesel de Palma via Etanolise Enzimática

Uma vez confirmada a viabilidade técnica de uma planta de produção é importante estudar seu potencial econômico. No que concerne à produção de biodiesel através da rota enzimática, essa avaliação auxilia na identificação dos obstáculos relacionados ao emprego das enzimas (lipases) como catalizadores da transesterificação em escala industrial.

Poucos trabalhos reportados na literatura envolvem a análise econômica da síntese de biodiesel via catálise enzimática e, além disso, não foi encontrado nenhum estudo da viabilidade econômica de uma planta de produção deste biocombustível obtido a partir do óleo de palma e etanol através dessa rota tecnológica.

Por conseguinte, os resultados das simulações apresentadas no tópico anterior (tópico 4.2) foram utilizados para o estudo econômico do processo com a intenção de determinar sua viabilidade e as diferenças causadas pelas suposições adotadas na etapa de dimensionamento dos equipamentos.

4.3.1 Premissas

A viabilidade econômica de uma planta de biodiesel está associada à elaboração de uma estrutura bem organizada para a produção e distribuição do biocombustível; a cadeia produtiva do biodiesel a partir de oleaginosas inclui a produção do grão e extração do óleo. O estudo da viabilidade da cadeia de suprimentos do biodiesel a partir do óleo de palma mostrado por LEIRAS *et al.* (2006) indica a necessidade de a usina de extração do óleo vegetal localizar-se próximo à região produtora do grão, uma vez que, devido à sua perecibilidade, o óleo deve ser extraído em até 48 horas após a colheita. Além disso, para diminuir os custos de produção, a planta de biodiesel deve estar localizada na mesma região (ou próxima desta) produtora do óleo empregado como matéria-prima. Em relação ao óleo de palma, no Brasil, sua produção concentra-se nas regiões Norte e Nordeste do país, em especial nos estados da Bahia e Pará. A Figura 32 mostra a mapa de distribuição das usinas de biodiesel autorizadas no Brasil de acordo com suas capacidades de produção.

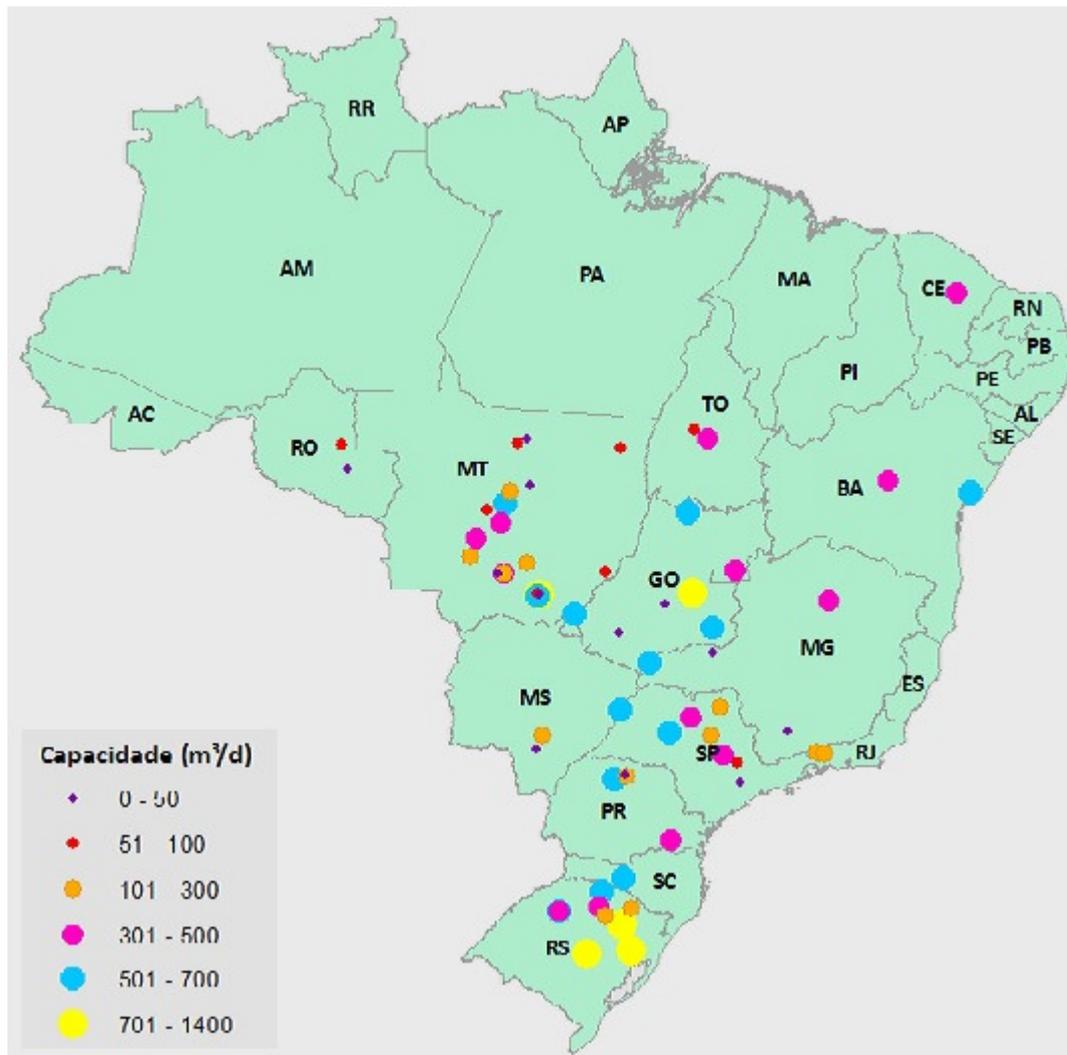


Figura 32 - Mapa de localização das plantas de biodiesel no Brasil por capacidade autorizada de produção. Figura adaptada de ANP (2014c).

A quantidade de biodiesel produzida no Brasil pelas unidades autorizadas pela ANP, em 2013, totalizou 2,9 milhões de metros cúbicos (ANP, 2014a). Tocantins é o estado com unidades produtoras autorizadas pela ANP mais próximo da produtora de óleo de palma, Agropalma, que fica em Belém-PA e, portanto, neste trabalho, este estado foi escolhido como local de implementação da planta de biodiesel hipotética. Em 2013, a produção total neste estado foi de aproximadamente 48000 m³ de biodiesel, e até o mês de junho de 2014, a produção já totalizou cerca de 27000 m³ (ANP, 2014b). Assim, neste trabalho, foi estudada uma planta com capacidade de produção de 48000 m³ de biodiesel por ano.

Alguns dos critérios econômicos amplamente utilizados são: o custo de capital, custo de fabricação e o *payback period*. Além disso, a estimativa preliminar do desempenho econômico de uma planta de produção, ainda que em fase de projeto,

pode ser feita em função do lucro do empreendimento. De acordo com PERLINGEIRO (2005), este é um lucro relativo que estima a vantagem de investir no processo industrial, sujeito a um risco comercial, em detrimento de outro investimento que oferece uma taxa de retorno garantida, com risco zero.

A quantidade e a qualidade das informações necessárias para realizar a estimativa dos custos envolvidos influem na precisão da mesma. De modo geral, quanto maior a quantidade de informações maior é a precisão da estimativa, porém, maior é o custo para sua realização. TURTON *et al.* (2009) dividem a estimativa do custo de capital de um processo industrial em cinco categorias: estimativa detalhada, definitiva, preliminar, ordem de magnitude (ou de viabilidade), e estimativa de estudo.

A estimativa preliminar do projeto exige o dimensionamento preciso dos equipamentos, que é feito em conjunto com o *design* das tubulações, instrumentação, e requisitos elétricos. Na estimativa definitiva, é necessário especificar todos os equipamentos, utilidades, instrumentação, construções fora do local (*off-site*). Já a estimativa detalhada requer um completo conhecimento da engenharia do processo e utilidades. Ao final do estudo, a planta poderá ser construída com base nos resultados obtidos.

A estimativa de viabilidade é a mais simples, baseando-se apenas em informações de custo de plantas já existentes; neste caso, estima-se o custo de um equipamento em função de sua capacidade empregando um fator de escala. Por fim, na estimativa de estudo (*Study estimate*) é necessário realizar apenas o dimensionamento aproximado dos principais equipamentos envolvidos no processo, utilizando para isto, algumas regras heurísticas quando os dados reais não são conhecidos. A partir desta metodologia, o custo capital aproximado pode ser estimado com uma incerteza variando de -20% a +30% (TURTON *et al.*, 2009).

A avaliação econômica realizada nesta tese é classificada como estimativa de estudo. Dessa forma, não foram consideradas informações de *layout* do terreno, instrumentação de processo, e tubulação. Embora sejam requeridas no projeto de plantas químicas, as bombas de reposição também não foram consideradas.

Foi considerada uma fábrica operando 24 horas por dia durante 330 dias no ano, totalizando 7920 h/ano. Os preços *f.o.b* (*Free On Board*) de todas as matérias-primas, catalisador, e produtos utilizados neste trabalho foram retirados da literatura, e encontram-se na Tabela 23. Esta também disponibiliza os preços de utilidades como água de resfriamento, eletricidade, etc.

Tabela 23 – Preços dos insumos e utilidades utilizados na avaliação econômica.

Insumos & Utilidades	Especificação	Preço
<i>Matérias-primas</i>		
Óleo de Palma	-----	US\$ 0,68/kg ^a
Etanol	99,8% PA ACS	US\$ 1,68/kg ^a
Enzima	Lipase de C. antarctica imobilizada em resina acrílica	US\$ 953,54/kg ^b
<i>Produtos</i>		
Biodiesel	99,7% em massa de ésteres	US\$ 1,10/kg ^c
Glicerina	99% em massa	US\$ 0,605/kg ^a
<i>Utilidades</i>		
Água de Resfriamento	400kPa; 32,2 °C	US\$ 0,46/t ^d
Eletricidade	-----	US\$ 135,2/MWh ^e
Vapor de baixa pressão	462kPa; 160 °C	US\$ 29,3/t ^d
Vapor de alta pressão	2913kPa; 232 °C	US\$ 38,4/t ^d

^aRetirado de Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior (AliceWeb), <http://www.aliceweb.mdic.gov.br>; ^bObtido a partir de Sotoft et al. (2010); ^cValor de referência fornecido pela ANP em agosto de 2014; ^dRetirado de Encarnação (2006); ^eRetirado de Anuário estatístico de energia elétrica 2013 fornecido pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), <http://www.epe.gov.br/AnuarioEstatisticodeEnergiaEletrica>.

4.3.2 Custo de aquisição de equipamentos

O custo de um equipamento, em US\$, construído em aço carbono e operando a pressão ambiente (Cp^0) foi estimado através da Equação (58) baseada na capacidade de cada equipamento (TURTON *et al.*, 2009). As correlações apresentadas pelos autores são para o ano de 2001 e, portanto, os custos foram atualizados para o ano de 2014 (primeiro semestre) através dos índices CEPCI (*Chemical Engineering Plant Index*), com $CE_{2001}=397$ e $CE_{2014}=567$ (*CHEMICAL ENGINEERING*, 2014) de acordo com a Equação (59).

$$\log Cp^0 = K_1 + K_2 \cdot \log(A) + K_3 \cdot [\log(A)]^2 \quad (58)$$

onde K_1 , K_2 , e K_3 são parâmetros tabelados relacionados a cada equipamento; A é a capacidade do equipamento.

$$Cp^0(2014) = Cp^0(2001) \frac{CEPCI_{2014}}{CEPCI_{2001}} \quad (59)$$

O custo estimado do equipamento instalado (*Bare module cost*, C_{BM}) foi calculado através da Equação (60), onde F_{BM} é o fator que leva em consideração o material de construção e a pressão de operação de cada equipamento. Este fator é calculado a partir da Equação (61).

$$C_{BM} = Cp^0 F_{BM} \quad (60)$$

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_M F_P \quad (61)$$

onde B_1 e B_2 são parâmetros que dependem do tipo de equipamento; F_m é o fator de material; F_p é o fator de pressão. Quando o equipamento é construído em aço carbono e opera a 1 atm, $F_M=F_p=1$ e $C_{BM}=Cp^0$.

O custo das colunas de destilação envolve os custos da torre, custo dos pratos (bandejas), e custos do refeedor e condensador. Considerou-se o emprego de bandejas *sieve*, cujo custo (C_{BM}) foi obtido através das Equações (62) e (63). Considerando o aço carbono como material de construção, o valor de F_{BM} é igual a um. O fator de pressão (F_p) para colunas operando abaixo de 0,5 barg é igual a 1,25.

$$C_{BM} = Cp^0 N F_{BM} F_q \quad (62)$$

$$\log F_q = 0,4771 + 0,0851 \log(N) - 0,3473 [\log(N)]^2 \quad \text{para } N < 20 \quad (63)$$

onde F_q é o fator que contabiliza o número de bandejas (N) utilizadas.

O custo das bombas centrífugas consideradas neste trabalho foi realizado através da correlação apresentada por SEIDER *et al.* (1999) expressa pelas Equações (64) e (65) para bombas com um estágio e rotação de 3600 rpm.

$$Cp^0 = \exp \left\{ K_1 + K_2 \left[\ln(S) + K_3 [\ln(S)]^2 \right] \right\} \quad (64)$$

$$S = Q(H)^{0,5} \quad (65)$$

onde S é o fator de tamanho da bomba, Q é o fluxo que passa através da bomba (em galões/min), e H é a altura manométrica da bomba (em ft).

Foram considerados trocadores de calor do tipo casco e tubo com cabeça flutuante (*floating head*), em contracorrente; casco com orientação horizontal, construído em aço carbono tanto no lado do casco, como no tubo. Além disso, adotando regras heurísticas, adotou-se o óleo passando pelo lado do casco, queda de pressão igual a 7 psi (48,3 kPa) e um $\Delta T_{min} = 10$ °C (BRANAN, 2002; WALAS, 1990). O vapor d'água foi utilizado como fluido de aquecimento e água fria foi empregada para refrigeração.

Os valores do calor trocado (Q) e da diferença de temperatura média logarítmica ($LMTD$) são obtidos através do dimensionamento do trocador de calor retirados do programa HYSYS, porém, este gera um valor de área de troca térmica igual a 60,32 m², independentemente dos valores especificados pelo usuário. Assim, os valores de área e do coeficiente global de transferência de calor (U) reportados pelo programa foram desconsiderados para o cálculo do custo. Neste caso, um valor de U de projeto (20 Btu/°F·ft²·h) foi empregado baseando-se em regras heurísticas (SEIDER *et al.*, 1999). Por conseguinte, o valor da área de troca térmica (A) foi calculado através da Equação (66).

$$A(ft^2) = \frac{Q}{U \cdot LMTD} \quad (66)$$

No caso dos condensadores das colunas de destilação, também foram considerados trocadores de calor do tipo casco e tubo, com o líquido a ser condensado passando pelo lado do tubo. Nos refeedores, a água de refrigeração entra a 7,22 °C e sai no máximo a 32,22 °C.

A Tabela 24 apresenta os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos dos custos dos principais equipamentos considerados na simulação do processo de produção de biodiesel via rota enzimática.

As correlações apresentadas por TURTON *et al.* (2009) e por SEIDER *et al.* (1999) para a estimativa dos custos de aquisição do novo equipamentos são válidas apenas dentro de um determinado intervalo relacionado com a capacidade de cada equipamento. A seleção dos tipos de equipamentos a serem utilizados na planta estudada foi feita a partir destes intervalos e das regras heurísticas citadas anteriormente. Os valores dos intervalos de operação válidos para cada equipamento selecionado encontram-se na Tabela 25.

Tabela 24 – Parâmetros de acordo com cada equipamento. Valores obtidos de TURTON *et al.* (2009).

Equipamento	Parâmetros								
	K ₁	K ₂	K ₃	B ₁	B ₂	F _m	F _p	F _a	F _{BM}
<i>Reator</i> PBR-100	3,3496	-0,2765	0,0025	-	-	-	-	-	4
<i>Trocador de calor</i> E-100, E-101, E102	3,3444	0,2745	-0,0472	1,74	1,55	1	1	-	3,29
Condensador/ Refrervendor (fixed tube)	4,3247	-0,303	0,1634	1,63	1,66	1	1	-	3,29
<i>Bombas</i> Centrífuga (P-101 e P-102)	9,2951	-0,6019	0,0519	1,89	1,35	1,8	1	-	4,32
Recíproca (P-100)	3,8696	0,3161	0,122	1,89	1,35	1,8	1	-	4,32
<i>Torre de destilação</i> T-100 /T-101	3,4974	0,4485	0,1074	-	-	1	1,25	-	4,53
<i>Bandejas sieve</i> T-100	2,9949	0,4465	0,3961	-	-	1	1	0,3331	1
T-101	2,9949	0,4465	0,3961	-	-	1	1	0,2708	1

Tabela 25 – Intervalo de operação válido nas correlações de custo dos equipamentos.

Equipamento	Validade do intervalo
PBR-100	5 < Volume do reator < 45 m ³
TC E-100, E-101 e E-102	10 < Área de troca térmica < 1000 m ²
Condensador/ Refervendor (fixed tube)	1 < Área de troca térmica < 10 m ²
Bomba Centrífuga (P-101 e P-102)	10 < Vazão < 5000 gpm
Bomba Recíproca (P-100)	0,1 < Potência < 200 kW
Torres T-100 /T-101	0,3 < Volume < 320 m ³
Bandeja sieve	0,07 < Área < 12,3 m ²

Fonte: TURTON *et al.* (2009) e SEIDER *et al.* (1999)

4.3.3 Capital de investimento (C_{TIC})

TURTON *et al.* (2009) definem o valor total do capital a ser investido em um novo empreendimento como a soma do custo de capital fixo (C_{FC}) e do capital de giro (C_{WC}), definido como o capital disponível para a condução do empreendimento conforme Equação (67). O capital fixo (C_{FC}) representa a soma dos custos dos equipamentos (C_{BMT}), do custo com imprevistos e taxas (C_{CF}), e custos com facilidades (C_{AC}) como mostra a Equação (68).

$$C_{TIC}(US\$/ano) = C_{FC}(US\$/ano) + C_{WC}(US\$/ano) \quad (67)$$

$$C_{FC}(US\$/ano) = C_{BM} + C_{CF} + C_{AC} \quad (68)$$

⇒ Custo total de fabricação do biodiesel

O custo total de manufatura (C_{total}) foi estimado com base nos preços e quantidade consumida das matérias-primas e utilidades apresentados na Tabela 23. Ele inclui, além dos custos de matéria-prima ($C_{matprim}$) e custos com utilidades (C_{util}), o custo com operadores (C_{OL}) e outros cargos hierárquicos (C_h), custos com manutenção e reparos de equipamentos ($C_{M\&R}$), custos com patentes e *royalties* ($C_{P\&R}$), seguros e impostos ($C_{S\&I}$), depreciação (C_D), e os custos com despesas gerais (C_{gerais}).

Para o cálculo do custo com operadores utilizou-se a Equação (69); neste caso, o número de operadores necessários para a planta foi obtido através da Equação (60) conforme descrito por TURTON *et al.* (2009). O número total de operadores foi calculado considerando que um operador trabalha 49 semanas/ano com turnos de 8 horas/dia totalizando 245 turnos por operador por ano (49 semanas/ano x 5 turnos/semana). Além disso, foi considerada uma fábrica operando 24 horas/dia durante 330 dias/ano com 3 turnos/dia, totalizando 990 turnos/ano. O salário de cada operador adotado foi de US\$ 877,19 por mês equivalente a cerca de R\$ 2000, considerando uma taxa de câmbio igual a 1US\$=R\$2,28, valor médio de 01/2014 a 09/2014 (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2014).

$$C_{OL}(US\$/ano) = N_{op} \cdot Salário\ anual \quad (69)$$

$$N_{op} = (6,29 + 31,7N_p^2 + 0,23N_{np})^{0,5} \left(\frac{990}{245} \right) \quad (70)$$

onde N_{op} é o número total de operadores necessários; N_p é o número de etapas envolvendo sólidos (neste trabalho, $N_p=2$ representando o transporte e remoção do catalisador); N_{np} é o número de operações unitárias que não envolvem sólidos (neste trabalho, $N_{np}=7$ excluindo tanques e bombas).

A Equação (71) mostrada a seguir foi utilizada para o cálculo do custo direto de fabricação (C_{DM}) definido pela soma dos custos dos custos de matéria-prima ($C_{matprim}$) e custos com utilidades (C_{util}), o custo com operadores (C_{OL}) e cargos superiores (C_h). O último foi estimado através da relação apresentada na Equação (72).

$$C_{DM} (US\$ / ano) = C_{matprim} + C_{util} + C_{OL} + C_h \quad (71)$$

$$C_h (US\$ / ano) = 0,18C_{OL} \quad (72)$$

O custo direto de fabricação (C_{TM}) é a soma dos custos com matérias-primas, utilidades e custos com operadores (C_{OL}) e demais cargos (C_h). Os gastos com pagamento de *royalties* e patentes representam 3% do custo direto de fabricação, C_{TM} .

Os custos com manutenção e reparos ($C_{M\&R}$), seguros e impostos ($C_{S\&I}$), e a depreciação (C_D) correspondem a uma porcentagem do capital fixo (C_{FC}) conforme mostram as Equações (73) a (75).

$$C_{M\&R} (US\$ / ano) = 0,06C_{FC} \quad (73)$$

$$C_{S\&I} (US\$ / ano) = 0,2C_{FC} \quad (74)$$

$$C_D (US\$ / ano) = 0,10C_{FC} \quad (75)$$

O custo com suprimentos operacionais (C_{OS}) e o custo com despesas de laboratório (C_{Lab}) são estimados através das Equações (76) e (77), enquanto o custo com armazenamento e estocagem de produtos e reagentes (C_{est}) é calculado a partir da Equação (78).

$$C_{OS} (US\$ / ano) = 0,15 * C_{M\&R} \quad (76)$$

$$C_{Lab} (US\$ / ano) = 0,15 * C_{OL} \quad (77)$$

$$C_{est}(US\$/ano) = 0,6 * (C_{OL} + C_h + C_{M\&R}) \quad (78)$$

Os custos com despesas gerais englobam os custos administrativos, que representam 25% de C_{est} , custos com distribuição e vendas do produto (igual a 10% de C_{TM}), e os custos com pesquisa e desenvolvimento (5% de C_{TM}). O crédito de glicerina (C_{glic}) mostrado na Equação (79) equivale ao valor total recebido com a venda deste subproduto. Dessa forma, o custo total de manufatura do biodiesel de palma através da etanolise enzimática foi estimado através da Equação (80).

$$C_{glic}(US\$/ano) = \text{preço}_{glicerina}(US\$) \cdot \text{Quantidade produzida (kg/ano)} \quad (79)$$

$$C_{total}(US\$/ano) = C_{DM} + C_{M\&R} + C_{OS} + C_{Lab} + C_{P\&R} + C_{est} + C_{S\&I} + C_D + C_{gerais} - C_{glic} \quad (80)$$

A receita (R) gerada através da venda do biodiesel é calculada através da Equação (81). O preço de venda adotado nesta tese baseou-se no valor de referência divulgado para o 38º leilão de biodiesel da ANP (ANP, 2014).

$$R(US\$/ano) = \text{preço}_{biodiesel}(US\$) \cdot \text{Quantidade produzida (kg/ano)} \quad (81)$$

O lucro líquido antes do imposto de renda (LA) definido por TURTON *et al.* (2009) foi obtido calculando-se a diferença entre a receita (R) e o custo total de fabricação do produto (C_{total}), considerando a depreciação. O valor do IR pode ser obtido através da Equação (82), e o lucro líquido depois do imposto de renda (LD) é definido como o lucro bruto descontado o valor do imposto de renda (IR) pago, podendo ser calculado através da Equação (83). Assim, observando esta última, é fácil notar que para haver rentabilidade do investimento é necessário que LD seja positivo (PERLINGEIRO, 2005).

$$IR(US\$/ano) = 0,5 * LB(US\$/ano) \quad (82)$$

$$LD(US\$/ano) = LA(US\$/ano) - IR(US\$/ano) \quad (83)$$

Um critério que pode ser usado para avaliar o desempenho econômico preliminar de uma planta de processo é através do cálculo do *Payback period* definido como o tempo decorrido para que o lucro líquido se iguale ao investimento inicial feito. Seu valor foi calculado de acordo com a Equação (84) relatada por PETERS *et al.* (2003). Neste trabalho, o lucro líquido (LD) e o *Payback period* foram utilizados como variáveis de resposta para a análise econômica e análise de sensibilidade. Além disso, o preço ideal para comercialização do biodiesel definido pela Equação (85) foi comparado com o valor praticado atualmente.

$$Payback\ period = \frac{C_{TIC}}{R - C_{total}} \quad (84)$$

$$Preço\ biodiesel(US\$/kg) = \frac{C_{total}(US\$/ano)}{Taxa\ de\ produção\ (kg/ano)} \quad (85)$$

4.3.4 Resultados e Discussão

Seguindo o procedimento descrito no item anterior, os valores do custo de aquisição dos equipamentos, do capital total de investimento, e do custo total de fabricação do biodiesel através da tecnologia enzimática foram determinados.

O custo total de aquisição dos equipamentos (C_{BMT}) estimado em dólar foi convertido para a moeda brasileira e encontram-se na Tabela 26. Observando os valores encontrados, é possível notar que o custo de aquisição dos equipamentos envolvidos na etapa de separação (colunas de destilação) representa uma parcela significativa do custo total de aquisição dos equipamentos, equivalendo a aproximadamente 65% de C_{BMT} em todos os casos estudados.

Tabela 26 – Custo de aquisição dos equipamentos.

Equipamento	Nome	C_{BM} (R\$)			
		SIM I	SIM II	SIM III	SIM IV
Bombas	P-100	3.416,43	3.310,13	2.421,43	3.415,51
	P-101	3.567,12	3.618,96	3.586,53	3.491,44
	P-102	67.539,40	67.755,90	67.755,90	67.539,40
Trocadores de calor	E-100	27.145,47	29.854,41	29.865,41	30.171,24
	E-101	30.854,00	28.302,45	28.308,89	28.270,65
	E-102	166.829,84	167.832,68	166.590,23	174.960,49
	Condensador T-100/T-101	264.688,89	281.015,21	286.075,37	277.126,53
	Refervedor T-100/T-101	176.451,22	175.016,61	174.792,04	175.606,53
Colunas de destilação	T-100	71.122,31	71.122,31	71.122,31	71.122,31
	T-101	220.000,13	196.928,51	220.000,13	220.000,13
Reator	PBR-100	96.756,51	96.756,51	96.756,51	96.756,51
Bandejas	T-100	5.436,05	5.436,05	5.436,05	5.436,05
	T-101	12.385,07	11.313,25	12.385,07	12.385,07
C_{BMT}, R\$		1.146.192,66	1.138.274,18	1.165.096,08	1.166.282,08

De acordo com os resultados fornecidos por ZHANG *et al.* (2003b), o custo com aquisição de equipamentos estimado para a etapa de separação de uma planta de biodiesel via catálise alcalina com capacidade de produção de 8000 t/ano, equivale a 59% do custo total dos equipamentos.

O cálculo do custo das colunas de destilação apresentado pelos autores não inclui os custos com condensador e refeedor. Portanto, considerando apenas os custos da torre de destilação e bandejas, o custo com equipamentos da unidade de separação nesta tese é igual a aproximadamente R\$309.000 para os quatro casos analisados, enquanto que para a planta de produção reportada por ZHANG *et al.* (2003b) esse valor é igual a cerca de R\$210.000. É importante notar que a capacidade de produção desta planta é 5 vezes menor que a considerada nesta tese.

As plantas químicas comumente apresentam economia de escala e, por isso, para comparar os resultados aqui obtidos com os fornecidos por Zhang *et al.* (2003b) foi empregada a função exponencial apresentada na Equação (86).

$$\frac{Custo_2}{Custo_1} = \left(\frac{Capacidade_2}{Capacidade_1} \right)^m \quad (86)$$

onde $Custo_i$ refere-se ao custo de produção de uma planta com Capacidade i ; o expoente m é o fator de escala, cujo valor varia de 0,48 a 0,87 para o custo de equipamentos. De acordo com BOERRIGTER (2006), $m=0,7$ para uma planta de biodiesel.

O custo dos equipamentos estimado para ano 2000 por Zhang *et al.* (2003b) foi atualizado para o ano 2014 e a Equação (80) foi então empregada para o cálculo do custo de um planta com capacidade de produção igual a 41000 t/ano de biodiesel através da rota alcalina. Dessa forma, $Custo_2 \approx R\$661.000$. Com isso, como já esperado, percebe-se que os custos para separar e purificar o biodiesel através da transesterificação alcalina é maior que o da transesterificação enzimática, uma vez que, nesta, a separação é muito mais simples do que na primeira.

Na Tabela 27 estão dispostos os resultados do custo total de investimento (C_{TIC}) para os quatro casos estudados.

Tabela 27 – Capital de investimento para cada caso estudado.

Custos	SIM I	SIM II	SIM III	SIM IV
	(R\$ x 10⁻⁶)			
Custo com imprevistos e taxas, C_{CF}	0,21	0,20	0,21	0,21
Custos com facilidades, $C_{AC}=0,3*C_{BMT}$	0,34	0,34	0,35	0,35
Capital fixo, C_{FC}	1,70	1,68	1,72	1,73
Capital de giro, $C_{WC}=0,15* C_{FC}$	0,25	0,25	0,26	0,26
Capital de investimento, C_{TIC}	1,95	1,94	1,98	1,99

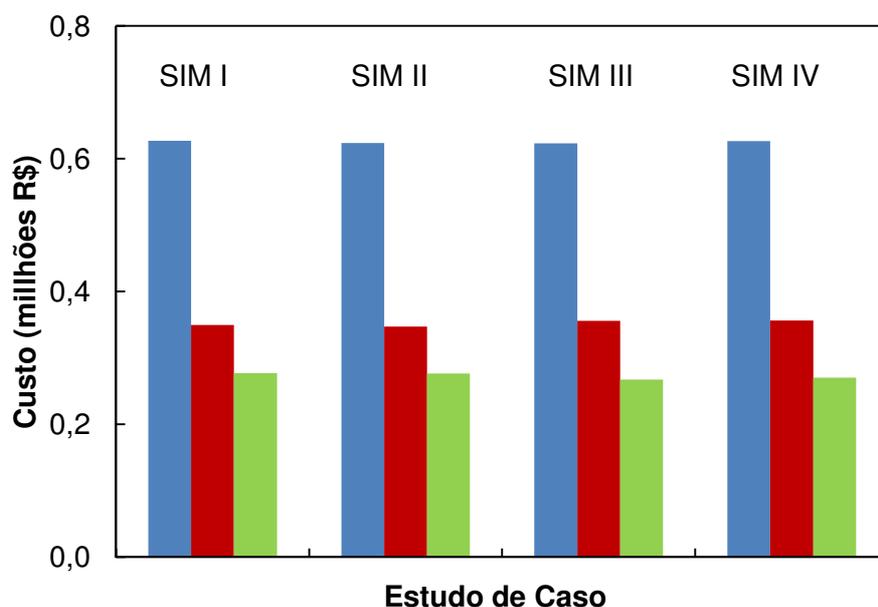


Figura 33 – Comportamento econômico do processo para os casos I, II, III, e IV. (■ Custo Total do Equipamentos; ■ Capital de Investimento; ■ Custo total de fabricação).

Devido à perda de atividade da enzima, seu custo foi calculado assumindo uma substituição mensal da lipase no reator. Esta hipótese foi adotada com base no estudo reportado por HSIAO-CHING *et al.* (2011), onde, de acordo com os autores, a enzima *Novozyme*[®] 435 foi capaz de transesterificar o óleo de soja com etanol em um reator PBR por 30 dias sem perder a atividade catalítica. A massa de catalisador necessária foi calculada através da Equação (87), equação de projeto para o reator PBR (FOGLER, 2002).

$$W = F_{oleo0} \int_0^{X_{oleo}} \frac{dX_{oleo}}{(-r_{oleo})} \quad (87)$$

onde W é massa de catalisador; F_{oleo0} é a vazão molar de óleo inicial; X_{oleo} é a conversão de óleo; $(-r_{oleo})$ é a taxa de consumo de óleo.

Tabela 28 – Custos de fabricação e lucro de empreendimento.

Custos	SIM I	SIM II	SIM III	SIM IV
<i>Matérias-primas</i>				
Óleo de palma, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	2,99	2,86	2,86	2,99
Etanol, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	9,77	9,79	9,79	9,77
Enzima Novozyme [®] 435, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	6,68	6,68	6,68	6,68
<i>Utilidades</i>				
Energia Elétrica, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,10	0,016	0,0066	0,0074
Água de Resfriamento, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	3,48	0,51	0,23	0,25
Vapor de baixa pressão, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,028	0,028	0,027	0,028
Vapor de alta pressão, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,42	0,23	0,43	0,43
Operadores (C_{OL}), R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,50	0,50	0,50	0,50
Supervisores, engenheiros, etc (C_h), R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,090	0,090	0,090	0,090
Custo direto de fabricação (C_{TM}), R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	26,67	25,77	26,19	26,37
Manutenção e Reparo ($C_{M\&R}$), R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,045	0,044	0,045	0,045
Suprimentos (C_{OS}), R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,0067	0,0065	0,0068	0,0068
Laboratório (C_{Lab}), R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,075	0,075	0,075	0,075
Patentes e Royalties ($C_{P\&R}$), R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,80	0,77	0,79	0,79
Estocagem (C_{est}), R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,38	0,38	0,38	0,38
Impostos e Seguros ($C_{I\&S}$), R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,024	0,024	0,024	0,024
Administrativos, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,095	0,095	0,095	0,095
Distribuição e vendas, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,064	0,064	0,064	0,064
P&D, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	0,13	0,13	0,13	0,13
Crédito de Glicerina, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	2,33	2,35	2,35	2,36
Custo Total de produção, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	52,75	50,94	51,81	52,18
Receita, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	41,08	39,17	39,17	41,08
LA, R\$ x 10 ⁻⁶ /ano	-14,00	-14,12	-15,00	-13,43
<i>Payback Period</i>	N/A	N/A	N/A	N/A
LD, R\$/ano	-7,00	-7,06	-7,50	-6,72

Os resultados disponíveis na Tabela 28 revelam que, considerando os preços de matérias-primas praticados atualmente, a planta de biodiesel projetada é inviável economicamente (lucro negativo). Entretanto, o custo com matérias-primas é um fator crítico para o insucesso deste projeto, portanto, uma análise da sensibilidade do lucro líquido (*LD*) em função da variação dos preços do óleo de palma, do etanol e da enzima foi conduzida.

O lucro líquido não se mostrou muito sensível a variações no preço do óleo. Dentro do intervalo de preço R\$ 1545/t a R\$ 45,6/t de óleo de palma. Cabe ressaltar que o preço do óleo igual R\$45,6/t foi adotado para comparar com o preço do óleo de fritura utilizado por AL-ZUHAIR *et al.* (2011) na estimativa dos custos de produção de uma planta de biodiesel via metanólise enzimática.

Para o intervalo de preço estudado, a planta de biodiesel não gerou lucro, indicando que a implementação de uma fábrica de biodiesel via etanólise enzimática independe da fonte do óleo vegetal escolhido. A Tabela 29 e a Figura 34 mostram os valores do lucro (prejuízo) obtidos relacionados a esta análise.

Tabela 29 – Análise da sensibilidade do lucro em função do preço do óleo de palma.

Preço óleo (R\$/t)	Lucro Líquido, LD (R\$*10⁶/ano)			
	SIM I	SIM II	SIM III	SIM IV
1545,52	-92,84	-89,62	-90,61	-92,20
456,00	-32,64	-32,04	-33,04	-31,99
154,56	-15,98	-16,12	-17,11	-15,33
45,60	-9,96	-10,36	-11,35	-9,31

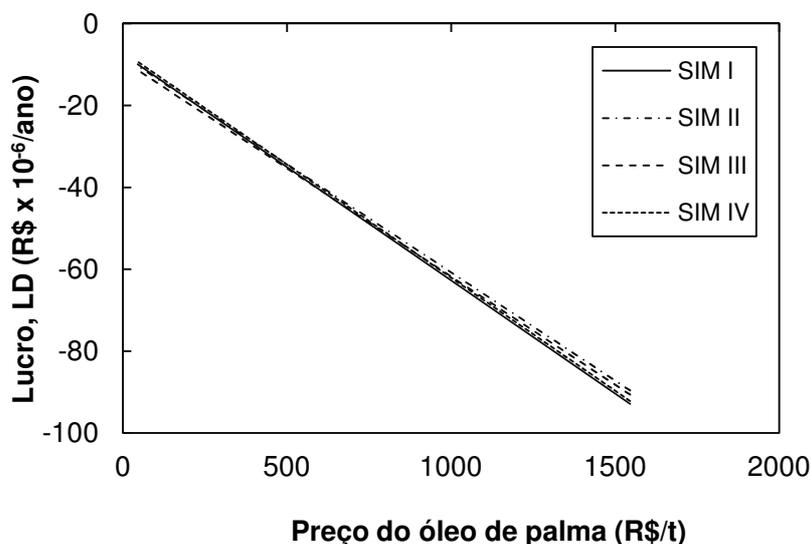


Figura 34 – Sensibilidade do lucro líquido em relação ao preço do óleo de palma.

Ao perturbar o preço do etanol foi observada uma variação no lucro do empreendimento. Através da Figura 35 e Tabela 30 é possível perceber a alta sensibilidade da variável analisada em relação ao preço do etanol. Os resultados mostram que o projeto torna-se economicamente viável caso o etanol seja adquirido a um preço abaixo de aproximadamente R\$ 1500/t.

Tabela 30 – Análise da sensibilidade do lucro em função do preço do etanol.

Preço do Etanol (R\$/t)	Lucro Líquido, LD (R\$*10⁶/ano)			
	SIM I	SIM II	SIM III	SIM IV
3832,68	-15,98	-16,12	-17,11	-15,33
6112,68	-32,57	-32,73	-33,72	-31,92
1552,68	0,61	0,50	-0,50	1,26
1299,6	2,45	2,34	1,35	3,10
410,4	8,92	8,82	7,83	9,57

As diferenças nos valores do lucro obtidos entre os quatro casos estudados, conforme mostrados na Tabela 30, mostra a importância das hipóteses feitas na etapa de simulação do processo. O emprego de parâmetros de interação do modelo termodinâmico e a especificação do óleo (e do biodiesel) podem levar a uma tomada de decisão equivocada quanto à viabilidade ou rentabilidade de um processo.

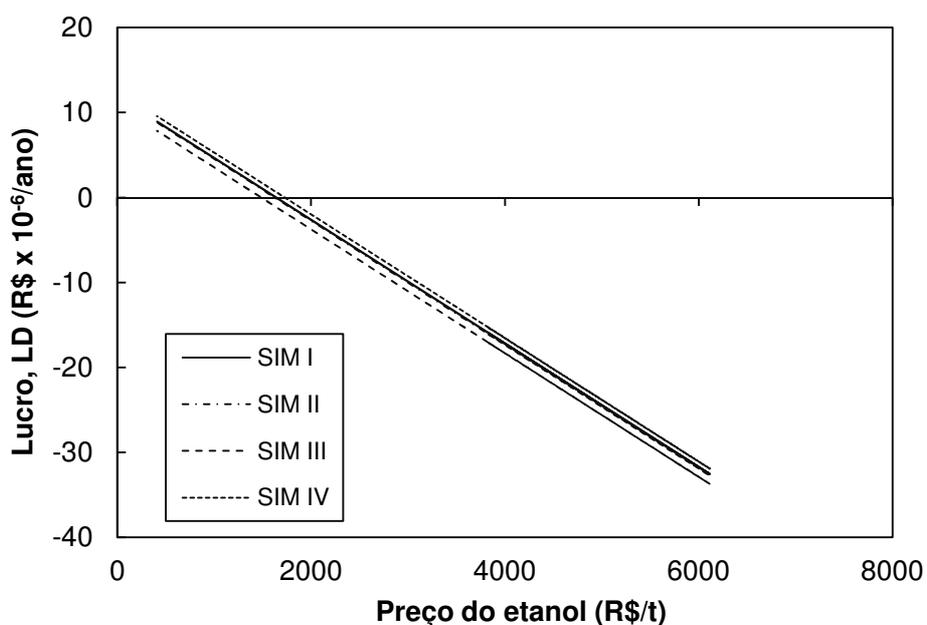


Figura 35 - Sensibilidade do lucro líquido em relação ao preço do etanol.

Uma das principais desvantagens da rota enzimática é o alto custo das enzimas atualmente. Uma forma de solucionar esse problema seria utilizar enzimas com menor preço. A análise de sensibilidade do *LD* em função do preço da Novozyme® 435 (*Nvz* 435) foi realizada com a intenção de encontrar o valor que torna essa rota tecnológica economicamente viável.

Variando o preço da enzima em um intervalo de R\$2176/kg a R\$218/kg foi possível observar a alta sensibilidade do *LD* em função dessa variável. As considerações feitas na etapa de simulação do processo novamente mostraram a influência na tomada de decisão quanto ao investimento do mesmo. Para os casos SIM I e SIM II, o projeto torna-se viável quando a enzima é adquirida com preço menor que R\$335/kg (valor cerca de 8 vezes menor que o preço atual da enzima, R\$ 2176/kg), enquanto que para a SIM III a implementação da planta só seria possível a um preço abaixo de R\$ 222/kg. A análise do projeto através da simulação SIM IV mostrou-se viável a um preço menor ou igual a R\$424/kg de enzima. A Figura 36 e a Tabela 31 ilustram os resultados obtidos relacionados à sensibilidade do lucro em função do preço da enzima.

Tabela 31 – Análise da sensibilidade do lucro em função do preço da enzima *Nvz* 435.

Preço da Enzima (R\$/kg)	Lucro Líquido, LD (R\$*10⁶/ano)			
	SIM I	SIM II	SIM III	SIM IV
2176,33	-15,98	-16,12	-17,11	-15,33
870,53	-4,54	-4,68	-5,67	-3,90
403,29	-0,45	-0,59	-1,58	0,20
362,96	-0,10	-0,23	-1,23	0,55
282,93	0,60	0,47	-0,53	1,25
261,16	0,79	0,66	-0,34	1,44
217,63	1,18	1,04	0,04	1,82

Considerando o preço da enzima *Nvz* 435 igual a R\$ 283/kg, calculou o *payback period* e o preço mínimo do biodiesel para os quatro casos estudados empregando as Equações (84) e (85), respectivamente.

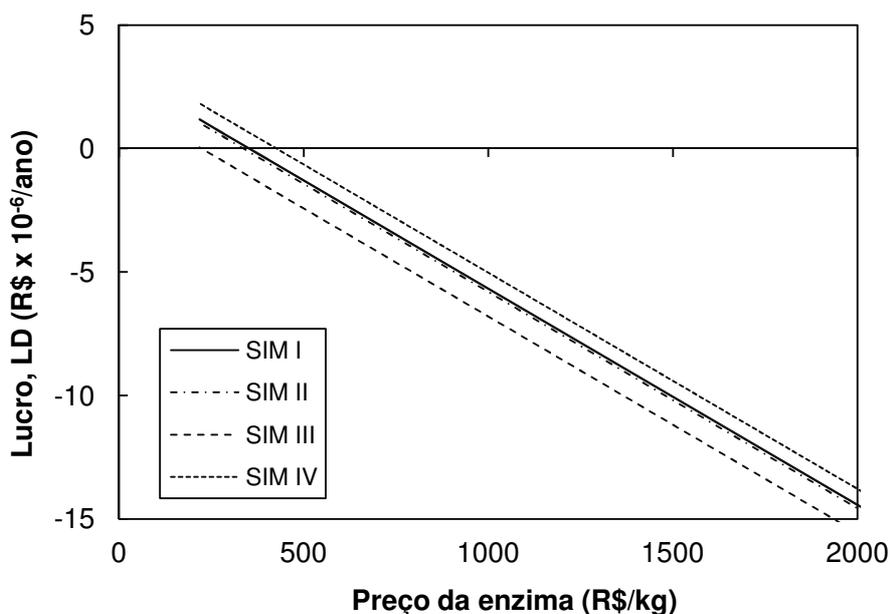


Figura 36 – Sensibilidade do lucro em função do preço da enzima Novozyme® 435.

Para SIM I o preço mínimo de venda do biodiesel seria igual R\$2,48/kg com *payback period* igual a 2,84 anos. O preço do biodiesel é bastante aceitável, já que o seu valor atual no Brasil é R\$ 2,51/kg (ANP, 2014a), no entanto, o valor do *payback period* deve ser menor que 2 anos para empreendimentos de alto risco (SEIDER *et al.*, 1999). Um *payback period* de 3,19 anos com preço mínimo do biodiesel igual a R\$2,49/kg foi encontrado para o caso SIM II, já para SIM III estes valores são 21,33 e R\$2,54/kg, respectivamente. Para o caso SIM IV, o valor do *payback period* calculado foi de 1,95 anos e o biodiesel podendo ser vendido a R\$ 2,45/kg.

4.4 Considerações Finais

O projeto conceitual do processo de produção de biodiesel de óleo de palma via etanolise enzimática foi elaborado empregando-se o simulador *Aspen HYSYS*®. Uma planta capaz de produzir anualmente cerca de 48000 m³ do biocombustível foi projetada e os principais equipamentos envolvidos foram dimensionados.

Foram realizadas quatro simulações do processo (casos I a IV), alterando-se a especificação do óleo vegetal e biodiesel, e os parâmetros de interação binária do modelo NRTL. Na etapa de dimensionamento dos equipamentos, os quatro casos apresentaram resultados similares, porém, algumas diferenças puderam ser identificadas, como os valores das vazões de reciclo do etanol, e conseqüentemente,

à vazão e composição da corrente de entrada do reator; os calores trocados nos condensadores e refulvedores das colunas de destilação; e a potência das bombas. Isso mostra a importância de se certificar que as hipóteses feitas durante a simulação sejam aceitáveis.

A análise da viabilidade econômica da planta de biodiesel foi realizada para os quatro casos estudados. A partir do valor do custo de investimento obtido, a rota tecnológica mostrou-se economicamente inviável, considerando os preços de matérias-primas praticados atualmente.

Para avaliar os possíveis fatores que tornam a tecnologia enzimática inviável a nível industrial foi feita uma análise da sensibilidade do lucro líquido obtido descontado o imposto de renda em relação ao preço da enzima, ao preço do óleo, e ao preço do álcool.

Os resultados evidenciaram a alta sensibilidade do lucro em função do preço da enzima. Para os casos SIM I e SIM II, quando o custo da enzima é menor que R\$335/kg o projeto torna-se viável. Para a SIM III a viabilidade ocorre apenas quando o preço da enzima é menor que R\$ 222/kg, enquanto que para SIM IV o projeto seria economicamente viável para um preço abaixo de R\$424/kg de enzima.

O lucro líquido também se mostrou altamente sensível ao preço do etanol. Em todos os casos, os resultados mostraram que o projeto torna-se viável quando o preço máximo do etanol é aproximadamente R\$ 1500/t.

Perturbações no preço do óleo não geraram lucratividade para a planta projetada, indicando que, dentro das condições estudadas, a viabilidade econômica da planta de biodiesel via catálise enzimática independe do óleo vegetal escolhido.

Os resultados obtidos mostraram a importância da acurácia dos dados de equilíbrio de fases e cinéticos na tomada de decisão em relação à implantação do novo empreendimento.

O pior cenário encontrado (menor lucratividade) foi o gerado através da simulação SIM III que considera as mesmas hipóteses adotadas nos demais estudados encontrados na literatura até o momento de confecção desta tese. Isto indica que estas hipóteses não são adequadas gerando uma conclusão relativa à viabilidade econômica do processo mais pessimista do que seria obtido caso se utilizassem com as informações reais do processo.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

A reação de transesterificação do óleo de palma com etanol e enzima *Novozyme*[®] 435 a 42 °C e razão molar álcool:óleo 6:1 foi realizada no laboratório, obtendo-se uma conversão de aproximadamente 80% de óleo de palma em 24 horas.

Através de medidas de conversão de óleo de palma em função do tempo de reação os parâmetros cinéticos aparentes foram estimados, considerando três modelos diferentes. Dois modelos empíricos de taxa de reação foram comparados com o modelo Ping-Pong Bi Bi com inibição pelo álcool.

Qualitativamente, os três modelos são equivalentes, todavia, a análise estatística dos parâmetros estimados mostrou que o modelo 1 é o mais adequado para descrever o comportamento dos dados de conversão de óleo obtidos. Este modelo, ao contrário do modelo PPBBr, leva em consideração a presença dos produtos, o que o torna mais adequado para descrever o comportamento cinético da reação, uma vez que o glicerol formado possui efeito inibitório sobre a enzima.

Experimentos para determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol + etil palmitato, envolvido na produção de biodiesel de óleo de palma, foram realizados utilizando um ebuliômetro “Fischer” empregando três diferentes pressões (10 kPa, 14 kPa, e 101,3 kPa). Com o emprego deste equipamento foi possível obter dados de temperatura de ebulição e a composição das fases líquida e vapor em equilíbrio.

Os resultados dos experimentos mostraram que, nas três pressões aplicadas, a fase vapor é rica no componente mais leve, e que o etil palmitato exerce pouca influência na temperatura de ebulição da mistura binária estudada.

O comportamento dos dados experimentais foi descrito adequadamente pelo modelo NRTL apresentando um baixo desvio absoluto para todos os sistemas avaliados.

O modelo UNIFAC mostrou ser capaz para predizer os dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas envolvendo etanol + éster etílico e éster etílico + éster etílico podendo, portanto, ser utilizado na predição de dados de sistemas envolvendo esses componentes cujos dados experimentais não se encontram disponíveis na literatura. Porém, o desvio encontrado na predição dos dados para o sistema etanol + etil estearato mostram que este modelo deve ser usado com cautela, não eliminando a necessidade de se obter os dados experimentalmente.

Com o auxílio do programa *Aspen HYSYS*[®], foi elaborado um projeto conceitual do processo de produção de biodiesel de óleo de palma via etanólise enzimática. Os resultados mostraram que a viabilidade do processo é altamente dependente do preço da enzima e do etanol, sendo inviável economicamente com preços destas duas matérias-primas praticados atualmente, porém, poderia tornar-se viável se, por exemplo, o preço da enzima fosse aproximadamente oito vezes menor que o valor atual.

Também foi exibida a importância da acurácia dos dados cinéticos e de equilíbrio de fases no dimensionamento dos equipamentos, na avaliação econômica preliminar do processo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conforme mostrado no capítulo dois, devido ao alto custo dos ésteres insaturados, até o momento, dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol + etil oleato e etanol + etil linoleato não se encontram disponíveis na literatura. Estes dados são de extrema importância, já que estes ésteres estão presentes em grande quantidade na maioria dos biodieseis produzidos. Por isso, é necessário obter dados de ELV destes sistemas a pressões reduzidas para que os parâmetros dos modelos termodinâmicos sejam estimados, e as colunas de destilação possam ser projetadas com maior precisão.

Ao se utilizar uma enzima imobilizada, o efeito de transferência de massa torna-se importante para o completo entendimento do comportamento reacional. Poucos modelos existentes na literatura englobam este efeito e, portanto, é

necessário que sejam feitos estudos para obter uma taxa de reação de transesterificação enzimática simples, e que inclua os efeitos de transferência de massa.

A avaliação econômica do processo mostrou que o preço atual da enzima é um dos principais motivos para que a rota enzimática não seja empregada em escala industrial. Atualmente, apenas uma empresa (*Novozymes*[®]) conseguiu produzir uma enzima (líquida) capaz de tornar o processo economicamente viável. Este processo é muito recente (lançado no fim de 2014) e merece atenção, uma vez que a rota enzimática possui diversas vantagens em relação a rota alcalina conforme foi mostrado nesta tese. Dessa forma, sugere-se que novos processos de produção de lipases, visando à diminuição de seu custo e, conseqüentemente, aumentando a viabilidade do processo de transesterificação enzimática para produção de biodiesel sejam investigados.

A adequabilidade das hipóteses adotadas nas simulações do processo pode ser avaliada fazendo-se um processo de *scale-down*, onde experimentos são feitos em escala de laboratório (ou piloto) utilizando as mesmas premissas adotadas nas simulações (escala industrial), e os resultados obtidos são comparados. Este tipo de estudo também não se encontra disponível na literatura, apesar de ser de grande importância para a produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

ABRAMS, D. S., PRAUZNITZ, J.M., **Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems**, AIChE Journal, 21, 1, ppp. 116-128, 1975.

AKOH, C. C., CHANG, S. C., LEE, G. C., SHAW, J.F., **Enzymatic Approach to Biodiesel Production**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55, ppp. 8995-9005, 2007.

AL-ZUHAIR, S., **Production of Biodiesel by Lipase-Catalyzed Transesterification of Vegetable Oils: A Kinetics Study**. Biotechnology Prog., 21, pp. 1442-1448, 2005.

AL-ZUHAIR, S., JAYARAMAN, K. V., KRISHNAN, S., CHAN, W. H., **The Effect of Acid Concentration and Water Content on the Production of Biodiesel by Lipase**. Biochemical Engineering Journal, 30, pp. 212-217, 2006.

AL-ZUHAIR, S., **Production of Biodiesel: Possibilities and Challenges**, Biofuels Bioproducts & Biorefining, 1, 1, pp. 57-66, 2007.

AL-ZUHAIR, S., DOWAIDAR, A., KAMAL, H., **Dynamic Modeling of Biodiesel Production from Simulated Waste Cooking Oil Using Immobilized Lipase**, Biochemical Engineering Journal, 44, pp. 256-262, 2009.

AL-ZUHAIR, S., ALMENHALI, A., HAMAD, I., ALSHEHHI, M., ALSUWAIDI, N., MOHAMED, S., **Enzymatic Production of Biodiesel from Used/Waste Vegetable Oils: Design of a Pilot Plant**, Renewable Energy, 36, 10, pp. 2605-2614, 2011.

ALICE WEB - Comércio Exterior. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso em: 25 de Setembro de 2014.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis: Biodiesel**. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em 27 de Agosto de 2014a.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Dados Estatístico Anuais**, 2013. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em 03 de Abril de 2014b.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Dados Estatístico Mensais**, 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em 23 de Dezembro de 2014c.

ANTCZAK, M. S., KUBIAK, A., ANTCZAK, T., BIELECKI, S., **Enzymatic Biodiesel Synthesis – Key Factors Affecting Efficiency of the Process**. Renewable Energy, 34, pp. 1185-1194, 2009.

APOSTOLAKOU, A. A., KOOKOS, I. K., MARAZIOTI, C., ANGELOPOULOS, K.C., **Tecnho-Economic Analysis of a Biodiesel Production Process from Vegetable Oils**, Fuel Processing Technology, 90, 7-8, pp. 1023-1031, 2009.

BCB - BANCO CENTRAL DO BRASIL, **Câmbios e Capitais Internacionais/Taxas de Câmbio**. Disponível em: <http://www.bcb.gov.br/?txcambio/>. Acesso em: 13 de Setembro de 2014.

BAJPAI, D., TYAGI, V. K., **Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits**, J. Oleo Sci., 55, 10, pp. 487-502, 2006.

BAROUTIAN, S., AROUA, M. K., RAMAN, A. A. A., SULAIMAN, N. M., **Densities of Ethyl Esters Produced from Different Vegetable Oils**, Journal of Chemical Engineering Data, 53, pp. 2222-2225, 2008.

BENJAMIN, S., PANDEY, A., **Optimization of liquid media for lipase production by Candida rugosa**. Bioresource Technology, 55, pp. 167-170, 1996.

BLUE SUN ENERGY. Biodiesel. **Biodiesel Production**. Disponível em: <<http://www.gobluesun.com/main/solutions/production.php/>>. Acesso em: 26 de dezembro de 2014.

BOERRIGTER, H., **Economy of Biomass-to-Liquids (BTL) plants – An engineering assessment**, ECN Biomass, Coal & Environmental research, 29 pp., 2006.

BOSTON, J. F., SULLIVAN Jr., S. L., **A new class of solution methods for multicomponent, multistage separation processes**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 52, pp. 52-63, 1974.

BRANAN, C., **Rules of Thumb for Chemical Engineers**, Gulf Publishing Company: 660 R935 Clarkson Library, 2nd edition, 1998.

BRASIL. Lei nº 13.033, de 24 setembro de 2014. Altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da República Federativa do**

Brasil, Brasília, DF, 25 de setembro de 2014. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm>. Acesso em: 15 de novembro de 2014.

BRUNSCHWIG, C., MOUSSAVOU, W., BLIN, J., **Use of Bioethanol for Biodiesel Production**, Progress in Energy and Combustion Science, 38, pp. 283-301, 2012.

CAETANO, M., **O desafio do Biodiesel**. Revista Globo Rural, v. 253, pp. 40-48, 2006 *apud* FALCÃO, PP. W., **Produção de biodiesel em meio supercrítico**. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química. COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2011.
CHANG, A-F., LIU, Y.A., **Integrated Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing**, Ind. Eng. Chem. Res., 46, pp. 1197-1213, 2010.

CHAVANNE, C. G., **Procédé de Transformation d’Huile Végétales em Vue de Leur Utilisation comme Carburants (Procedure for the Transformation of Vegetable Oils for Their Uses as Fuels)**, Belgian Patent 422877, 31 de Agosto, 1937 *apud* VYAS, A. PP., VERMA, J. L., SUBRAHMANYAM, N., **A Review on FAME Production Processes**. Fuel, 89, pp. 1-9, 2010.

CHEIRSILP, B., KITTIKUN, A.H., LIMKATANUY, S., **Impact of Transesterification Mechanisms on the Kinetic Modeling of Biodiesel Production by Immobilized Lipase**, Biochemical engineering journal, 42, pp. 261-269, 2008.

CHEMICAL ENGINEERING, **Economic Indicators**, Março 2014. Disponível em: <<http://www.che.com/>>. Acesso em: 19 de Setembro de 2014.

CHIARANDA, M.; ANDRADE JUNIOR, A. M.; OLIVEIRA, G. T., **A Produção de Biodiesel no Brasil e Aspectos do PNPB (Relatório de Pesquisa)**”. Grupo de Estudos e Extensão em Desenvolvimento Econômico e Social, Escola superior de agricultura Luiz de Queiroz, USP, Piracicaba, São Paulo, 32 pp., 2005.

COELHO, R., **Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários Envolvendo Ésteres Etílicos do Biodiesel (Glicerol ou Água) + Etanol: Dados Experimentais e Modelagem Termodinâmica**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2011.

COELHO, R., SANTOS, PP. G., MAFRA, M. R., CARDOZO-FILHO, L., CORAZZA, M.L., **(Vapor + Liquid) Equilibrium for the Binary Systems {Water + Glycerol} and {Ethanol + Glycerol, Ethyl Stearate, and Ethyl Palmitate} at Low Pressures**, Journal of Chemical Thermodynamics, 43, pp. 1870-1876, 2011.

CONSTANTINO, L., GANI, R., **New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds**, AIChE Journal, 40, 10, pp. 1967-1710, 1994.

CHRISTOV, M., DOHRN, R., **High-Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated**, Fluid Phase Equilibria, 202, 1, pp. 153-218, 2002.

DABDOUB, M. J., BRONZEL, J. L., RAMPIN, M. A., **Biodiesel: Visão Crítica do Status Atual e Perspectivas na Academia e na Indústria**. Química Nova, v. 32, n. 3, pp. 776-792, 2009.

DERMIBAS, A., **Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels**, Energy Conversion and Management, 50, pp. 14-34, 2009.

DOSSAT, V. *et al.*, **Lipase-Catalysed Transesterification of High Oleic Sunflower Oil**. Enzyme and Microbial technology, v. 30, pp. 90-94, 2002.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Anuário Estatístico**. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/AnuarioEstatisticodeEnergiaEletrica/20130909_1.pdf./>. Acesso em: 23 de agosto de 2014.

FALCÃO, P. W., **Produção de biodiesel em meio supercrítico**. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química. COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

FALLEIRO, R. M., MEIRELLES, A. J. A., KRÄHENBÜHL, M. A., **Experimental Determination of the (Vapor + Liquid) Equilibrium Data of Binary Mixtures of Fatty Acids by Differential Scanning Calorimetry**, Journal of Chemical Thermodynamics, 42, pp. 70-77, 2010.

FEDOSOV, S. N., BRASK, J., PEDERSEN, A. K., NORDBLAD, M., WOODLEY, J. M., XU, X., **Kinetic Model of Biodiesel Production Using Immobilized Lipase Candida antarctica Lipase B**, 85-86, pp. 156-168, 2013.

FIRJAN. Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro. **Data**. Disponível em: <<http://www.firjan.org.br/data/pages/2C908CE9215B0DC4012163695093205F.htm./>> Acesso em: 13 de abril de 2014.

FJERBAEK, L., CHRISTENSEN, K. V., NORDDAHL, B., **A Review of the Current State of Biodiesel Production Using Enzymatic Transesterification**. Biotechnology and Bioengineering, 102, 5, pp. 1298-1315, 2009.

FOGLER, H. S., **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 3ª ed., LTC, Rio de Janeiro, pp.6, 1999.

FREDENSLUND, A., JONES, R. L., PRAUSNITZ, J. M., **Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures**, AIChE Journal, 21, 6, pp. 1086-1099, 1975.

GMEHLING, J., WITTIG, R., JÜRGEN, L., JOH, R., **A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension**, Industrial Engineering Chemical Reserch, 41, 1678-1688, 2002.

GMEHLING, J., KOLBE, B., KLEIBER, M., RAREY, J., **Chemical Thermodynamics for Process Simulation**. 1^a ed. Germany, Wiley-VCH Verlag & Co., 2012.

GOG, A., ROMAN, M., TOSA, M., PAIZS, C., IRIMIE, F. D., **Biodiesel Production Using Enzymatic Transesterification – Current State and Perspectives**, Renewable Energy, 39, pp. 10-16, 2012.

GONÇALVES, F. A. G., **Produção de Lipase Extracelular por Leveduras em Cultivo Submerso**. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação de Ciências de Alimentos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2007.

GOODRUM, J. W., **Volatility and Boiling Points of Biodiesel from Vegetable Oils and Tallow**, Biomass & Bioenergy, 22, pp. 205 – 211, 2002.

GUERRA NETO, D. de B., **Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor a Altas Pressões para Sistemas de Hidrocarbonetos Assimétricos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2010.

GUISAN, J. M. **Immobilization of enzymes as the 21st century begins - An already solved problem or still an exciting challenge?** In **Immobilization of Enzymes and Cells**. 2nd ed., Humana Press, New Jersey, 22, pp. 1-13, 2006.

GUNNLAUGSDOTTIR, H., JAREMO, M., SIVIK, B., **Process Parameters Influencing Ethanolysis of Cod Liver Oil in Supercritical Carbon Dioxide**. Journal of Supercritical Fluids, 12, pp. 85-93, 1998.

GÜZEL, G., XU, X., **Phase Equilibria (LLE and VLE) of Refining Operations for Enzymatic Biodiesel Production via Quantum Mechanical COSMO-RS Method**, AIChE Journal, 58, 11, pp. 3504-3516, 2012.

HSIAO-CHING, C., *et al.*, **Continuous Production of Lipase-Catalyzed Biodiesel in a Packed-Bed Reactor: Optimization and Enzyme Reuse Study**, Journal of Biomedicine and Biotechnology, 1-6, 2011.

INDEX MUNDI. **Commodities.** Disponível em:
<<http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=palm-oil&months=60/>>.
Acesso em: 02 de Agosto de 2014.

ISO, M., CHEN, B. X., EGUCHI, M., KUDO, T., SHRESTHA, S., **Production of Biodiesel Fuel from Triglycerides and Alcohol Using Immobilized Lipase.** J. Mol. Catal. B: Enzym., 16, 1, pp. 53-58, 2001.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Publications and data.** Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/>>. Acesso em: 01 de Agosto de 2011.

JAEGER, K. E., EGGERT, T., **Lipases for biotechnology.** Current Opinion in Biotechnology, 13, pp. 390-397, 2002.

KALAM, M.A., MASJUKI, H.H, **Biodiesel from Palm oil – an Analysis of its Properties and Potencial,** Biomass and Bioenergy, 23, pp. 471-479, 2002.

KOJIMA K., TOCHIGI K., SEKI H., WATASE K., Kagaku Kogaku, 32, p 149-153, 1968 apud GMEHLING, J., KOLBE, B., KLEIBER, M., RAREY, J., **Chemical Thermodynamics for Process Simulation.** 1st ed. Germany, Wiley-VCH Verlag & Co., 2012.

LAM, M. K., LEE, K. T., MOHAMED, A. R., **Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review.** Biotechnology Advances, v. 28, n. 4, pp. 500-518, 2010.

LAM, M., K., LEE, K. T., **Production of Biodiesel Using Palm Oil,** Biofuels: Alternative feedstocks and Conversion Process, Chapter 15, pp. 353-374, 2011.

MA, F., HANNA, M. A., **Biodiesel Production: A Review.** Bioresource Technology, v. 70, pp. 1-15, 1999.

MADRAS, G., KOLLURU, C., KUMAR, R., **Synthesis of Biodiesel in Supercritical Fluids.** Fuel, v. 83, pp. 2029-2033, 2004.

MAGALHÃES, S. P. de, **Estudo de Modelos Cinéticos para a Reação de Transesterificação Enzimática de Óleos Vegetais.** Dissertação (Mestrado em Ciências)-Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MARANGONI, A. G., **Enzyme Kinetics - A Modern Approach.** 1. ed. New Jersey: John Wiley and Sons Inc., pp. 48-90, 2003.

MARZULLO, R. C. M., **Análise de Ecoeficiência dos Óleos Vegetais Oriundos da Soja e Palma, Visando a Produção de Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

MATASSOLI, A. L. F., CORRÊA, I. N. S., PORTILHO, M. F., VELOSO, C. O., LANGONE, M. A. P., **Enzymatic Synthesis of Biodiesel via Alcoholysis of Palm Oil**, Applied Biochem. Biotechnology, 155, pp. 347-355, 2009.

MICHAELIS, L., MENTEN, M. L., **Die Kinetik der Invertinwirkung**, Biochemische Zeitschrift, 49, pp. 333-369, 1913 *apud* MARANGONI, A. G., **Enzyme Kinetics - A Modern Approach**. 1. ed. New Jersey: John Wiley and Sons Inc., pp. 48-90, 2003.

NASIR, N. F., DAUD, W. R. W., KAMARUDIN, S.K., YAAKOB, Z., **Process System Engineering in Biodiesel Production: A Review**, Renewable and Sustainable energy Reviews, 22, pp. 631-639, 2013.

NEWMAN, A. A., **Glycerol**, CRC Press, Cleveland, 2001.

NIELSEN, P. M., BRASK, J., FJERBÆK, L., **Enzymatic Biodiesel Production: Technical and Economical Considerations**, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 110, 8, 692-700, 2008.

NOVOZYMES. News. News archive. **New enzyme technology converts waste oils into biodiesel**. Disponível em: <<http://www.novozymes.com/en/news/news-archive/Pages/New-enzyme-technology-converts-waste-oil-into-biodiesel.aspx/>>. Acesso em: 26 de dezembro de 2014.

OIL WORLD. Global Market on Oilseeds, **Oils & Meals**. Oil World Annual 2013, ISTA Mielke GmbH, Germany. Disponível em: <<http://www.oilworld.de/>>. Acesso em: 29 de outubro de 2013.

OLIVEIRA, H. N. M. de, **Determinação de Dados de Equilíbrio para Sistemas Aquosos com Eletrólitos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 1999.

OLIVEIRA, H. N. M. de, **Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma Nova Célula Dinâmica**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2003.

OLIVEIRA, M. B., TELES, A. R. R., QUEIMADA, A. J., COUTINHO, J. A. P., **Phase Equilibria of Glycerol Containing Systems and Their Description with the Cubic-Plus Association (CPA) Equation of State**, Fluid Phase Equilibria, 280, pp. 22-29, 2009.

OLIVEIRA, M. B., SOFIA, I.M., QUEIMADA, A. J., COUTINHO, J. A. P., **Phase Equilibria of Ester + Alcohol Systems and Their Description with the Cubic-Plus Association Equation of State**, Ind. Eng. Chem. Res., 49, pp. 3452-3458, 2010.

OTHMER, D. F., GILMONT, R., CONTI, J. J., **An Adiabatic Equilibrium Still for More Accurate Vapor-Liquid Equilibrium Data**, Industrial and Engineering Chemistry, 52, 7, pp. 625-628, 1960.

PERLINGEIRO, C. A. G., **Engenharia de Processos – Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos**, 1ª ed., Edgard Blücher, São Paulo, pp.77-90, 2005.

PESSOA, F. L. P., MAGALHÃES, S. P., FALCÃO, P. W., **Production of Biodiesel via Enzymatic Ethanolysis of the Sunflower and Soybean Oils: Modeling**, Appl., Biochem. Biotechnol, 161, pp. 238-244, 2010.

PETERS, M., TIMMERHAUS, K., WEST, R., **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**, 3ª ed., McGraw-Hill Europe, 2003.

PRAUSNITZ, J. M., REID, R. C., POLING, B. E., **The Properties of Gases and Liquids**, 4ª ed., McGraw Hill, Inc, New York, pp.656-732, 1987.

RAMACHANDRAN, K., SUGANYA, T., GANGHI, N.N, RENGANATHAN, S., **Recent Developments for Biodiesel Production by Ultrasonic Assist Transesterification Using Heterogeneous catalyst: A Review**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 22, pp.410-418, 2013.

RANGANATHAN, S. V., NARASIMHAN, S. L., MUTHUKUMAR, K., **An overview of enzymatic production of biodiesel**, Bioresour. Technol., 99,10, pp. 3975-3981, 2008.

REIJNDERS, L., HUIJBREGTS, M. A. J., **Palm Oil and the Emission of Carbon-Based Greenhouse Gases**, Journal of Cleaner Production, 16, pp. 477-482, 2008.

RENON, H., PRAUSNITZ, M., **Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures**, AIChE Journal, 14, 1, pp. 135-144, 1968.

SEIDER, W. D., SEADER, J. D., LEWIN, D. R., **Production & Process Design Principles-Synthesis, Analysis, and Evaluation**. 2ª ed, John Wiley and Sons, Inc., New York, pp.500-532, 1999.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS, R.M., **Transesterification of Vegetable Oils: A Review**, Journal of Brazilian Chemical Society, 9, pp. 199–210, 1998.

SHIMADA, Y., WATANABE, Y., SUGIHARA, A., TOMINAGA, Y., **Enzymatic Alcoholysis for Biodiesel Fuel Production and Application of the Reaction to Oil Processing**, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 17, pp. 133-142, 2002.

SHIMOYAMA, Y., ABETA, T., ZHAO, L., IWAI, Y., **Measurement and Calculation of Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Glycerol and Ethanol + Glycerol Systems at 493-573K**, *Fluid Phase Equilibria*, 284, pp. 64-69, 2009.

SILVA, L. Y., A., FALLEIRO, R. M., M., MEIRELLES, A. J. A., KRAÄHENBÜHL, **Vapor-Liquid Equilibrium of Fatty Acid Ethyl esters Determined Using DSC**, *Thermochimica Acta*, 512, pp. 178-182, 2011.

SILVA, G. S., INOUE, D. Y., DORS, G., FURIGO, A., CASTRO, H. F. de, **Desempenho de Diferentes Lipases Imobilizadas na Síntese de Biodiesel de Óleo de Palma**, *Acta Scientiarum. Technology*, Maringá, 33, 2, pp. 197-203, 2011.

SINGH, S.P., SINGH, D., **Biodiesel Production Through the Use of Different Sources and Characterization of Oils and Their Esters as the Substitute of Diesel: A Review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, pp. 200-216, 2010.

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M. M., **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7ª ed., editora LTC, Rio de Janeiro, pp. 283-360, 2007.

SOUJANYA, J., SATYAVATHI, B., VITTAL PRASAD, T.E., **Experimental (Vapour+Liquid) Equilibrium Data of (Methanol +Water), (Water+Glycerol) and (Methanol +Glycerol) Systems at Atmospheric and Sub-Atmospheric Pressures**, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 42, 621-624, 2010.

SOTOFT, L. F., RONG, B.G., CHRISTENSEN, V., NORDDAHL, B., **Process Simulation and Economical Evaluation of Enzymatic Biodiesel Production Plant**. *Bioresource Technology*, 101, pp. 5266-5274, 2010.

STAMENKOVIC, O.S., VELICKOVIC, A. V., V. B. BELJKOVIC, V. B., **The Production of Biodiesel from Vegetable Oils Ethanolysis: Current State and Perspectives**, *Fuel*, 90, pp. 3141-3155, 2011.

SUAREZ, P. *et al.*, **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na olequímica**. *Química Nova*, v. 30, n. 3, pp. 667-676, 2007.

SCHWAAB, M., PINTO, J. C., **Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. 1ª ed., E-papers Serviços editoriais, Rio de Janeiro, pp. 239-360, 2007.

SCHUCHARDT, U, SERCHELI, R., VARGAS, R. M., **Transesterification of Vegetable Oils: A Review**, Journal of Brazilia Chemical Society, 9, pp. 199–210, 1998.

TAHER, H., AL-ZUHAIR, S., AL-MARZOUQI, A., HAIK, Y., FARID M., **Enzymatic Biodiesel Production of Microalgae Lipids under Supercritical Carbon Dioxide: Process Optimization and Integration**, Biochemical Engineering Journal, 90, pp. 103-113, 2014.

TALUKDER, M. M. R., BEATRICE, K. L. M., SONG, O. P., WU, J. C., WON, C. J., CHOW, Y., **Improved Method for Efficient Production of Biodiesel from Palm Oil**. Energy and Fuels, 22, pp. 141-144, 2008.

TALUKDER, M. M. R., WU, J. C., NGUYEN, T. B. V., **Novozym 435 for Production of Biodiesel from Unrefined Palm Oil: Comparison of Methanolysis Methods**, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 60, pp. 106-112, 2009.

TALUKDER, M. M. R., DAS, P., FANG, T. S., WU, J. C., **Enhanced Enzymatic Transesterification of Palm Oil to Biodiesel**, Biochemical Engineering Journal, 55, pp. 119-122, 2011.

TAN, T., LU, J., NIE, K., DENG, L., WANG, F., **Biodiesel Production with Immobilized Lipase: A Review**. Biotechnology Advances, 28, pp. 628-634, 2010.

TORRES, C. A., HILL, C. G. Jr., OTERO, C., **Lipase-Catalyzed Ethanolysis of Borage Oil: A Kinetic Study**. Biotechnol. Prog., 20, pp. 756-753, 2004.

TOWLER, G.P, SINNOTT, R. K., **Chemical Engineering Design: Principles, Praticce, and Economics of Plant and Process Design**. 2^a ed., Butterworth-Heinemann Publications, Boston, 2008.

TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A., **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 3^a ed., Prentice Hall PTR, 1143 f., 2009.

VAKHLU, J., KOUR, A., **Yeast lipases: enzyme purification, biochemical properties and gene cloning**. Eletronic Journal of Biotechnology, 9, pp. 69-85, 2006.

VAN NESS, H.C., PEDERSEN, F., RASMUSSEN, P., **Vapor-Liquid Equilibrium: Part V. Data Reduction by Maximum Likelihood**, AIChE Journal, 24, 6, pp. 055-1063, 1978.

VAN NESS, H.C. **Thermodynamics in the treatment of vapour/liquid equilibrium (VLE) data**, Pure &Appl. Chem, 67, 6, pp. 859-872, 1995.

VARMA, M.N., MADRAS, G., **Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids**, Ind. Eng. Chem. Res., 46, pp. 1-6, 2007.

VIESEL FUEL. Enzymatic Process. **Overview**. Disponível em: <<http://vieselfuel.com/the-process/>>. Acesso em: 26 de dezembro de 2014.

VISENTAINER, J., V., SANTOS JUNIOR, O. DE O., **Aspectos Reacionais e da Química Analítica na Produção e Controle de Qualidade do Biodiesel de Óleos e Gorduras**. 1ª ed., Eduem, Maringá, PR, 94 pp., 2013.

VYAS, A. P., VERMA, J. L., SUBRAHMANYAM, N., **A Review on FAME Production Processes**, Fuel, 89, pp. 1-9, 2010.

WALAS, S. M., **Chemical Process Equipment: Selection and Design**. 1ª ed., Butterworth-Heinemann Publications, Boston, 755 pp., 1990.

WANG, Y-N., CHEN, M-H., KO, C-H., LU, P-J., Chern, J-M., Wu, C-H., Chang, F-C., **Lipase catalyzed transesterification of tung and palm oil for biodiesel**, World Renewable Energy Congress, Sweden, pp. 87-92, 2011.

WATANABE, Y. *et al.*, **Continuous Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oil Using Immobilized *Candida antarctica* Lipase**. JAOCS, 77, 4, pp. 355-361, 2000.

WEST, A. H., POSARAC, D., ELLIS, N., **Assessment of Four Biodiesel Production Processes using HYSYS.Plant**. Bioresource Technology, 14, pp. 6587-6601, 2008.

WOLSKI, E., **Estudo Comparativo da Produção de Lipase por Fermentação Submersa Utilizando *Penicillium Spp.* Livre e Imobilizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim, Rio Grande do Sul, RS, 2008.

YANG, C. R., SHAPIRO, B. E., MJOLSNESS, E. D., HATFIELD, G. W., **An Enzyme Mechanism Language for the Mathematical Modeling of Metabolic Pathways**. Bioinformatics, 21, 6, pp. 774-780, 2005.

ZEMP, R. J., **Desenvolvimento de um Ebuliômetro com Recirculação de Ambas as Fases para o Estudo do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistema Salinos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1989.

ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., McLEAN, D. D., KATES, M., **Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment**. Bioresource Technology, 89, pp. 1-16, 2003a.

ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D., KATES, M., **Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 2. Economic Assessment and Sensitivity Analysis.** Bioresource Technology, 90, 229-240, 2003b.

ZONG, L., RAMANATHAN, S., CHEN, C.C, **Fragment Approach for Estimating Thermophysical Properties for Modeling Biodiesel Production Processes,** Ind. Eng. Chem. Res., 49, pp. 876-886, 2010.

APÊNDICE A

Validação do Ebulliômetro “Fischer”

Tabela 1.A - Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol + água medidos a pressão atmosférica.

KOJIMA <i>et al.</i> (1968) <i>apud</i> GMEHLING <i>et al.</i> (2012)			Este trabalho		
T (°C)	X _{etanol}	Y _{etanol}	T (°C)	X _{etanol}	Y _{etanol}
100,00	0,00	0,0000	78,52	1,0000	1,0000
90,00	0,05	0,3372	78,65	0,8950	0,8622
85,93	0,10	0,4521	78,60	0,8500	0,8391
83,97	0,15	0,5056	79,10	0,7139	0,7650
82,90	0,20	0,5359	79,48	0,6411	0,7032
82,14	0,25	0,5589	79,67	0,5323	0,6851
81,52	0,30	0,5794	79,91	0,4241	0,6414
80,99	0,35	0,5987	80,72	0,3742	0,5800
80,52	0,40	0,6177	86,70	0,0880	0,4240
80,10	0,45	0,6371	100,05	0,0000	0,0000
79,75	0,50	0,6558	-	-	-
79,42	0,55	0,6765	-	-	-
79,13	0,60	0,6986	-	-	-
78,85	0,65	0,7250	-	-	-
78,60	0,70	0,7550	-	-	-
78,42	0,75	0,7840	-	-	-
78,30	0,80	0,8167	-	-	-
78,22	0,85	0,8591	-	-	-
78,20	0,90	0,8959	-	-	-
78,24	0,95	0,9474	-	-	-
78,33	1,00	1,0000	-	-	-

APÊNDICE B

Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor

Tabela 1.B - Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) medidos a 101,3 kPa.

Tebulição (°C)	x_1	y_1	DP T (°C)	DP x_1	DP y_1
109,19	0,1574	0,9974	0,01	0,0012	0,0011
96,83	0,2132	0,9978	0,01	0,0017	0,0012
85,89	0,3759	0,9987	0,02	0,0010	0,0008
82,76	0,4729	0,9995	0,02	0,0023	0,0013
81,69	0,5977	0,9996	0,03	0,0010	0,0010
79,89	0,6941	0,9997	0,02	0,0015	0,0006
79,72	0,7920	0,9997	0,03	0,0012	0,0010
78,79	0,9046	0,9998	0,02	0,0029	0,0006
78,52	1,0000	1,0000	0,01	0,0001	0,0003

Tabela 2.B - Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) medidos a 14 kPa.

Tebulição (°C)	x_1	y_1	DP T (°C)	DP x_1	DP y_1
35,43	1,0000	1,0000	0,02	0,0002	0,0001
35,48	0,7725	0,9999	0,02	0,0011	0,0021
35,63	0,5776	0,9998	0,02	0,0058	0,0012
35,70	0,4813	0,9998	0,01	0,0002	0,0002
36,11	0,3759	0,9996	0,02	0,0010	0,0010

Tabela 3.B - Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol (1) + etil palmitato (2) medidos a 10 kPa.

Tebulição (°C)	x_1	y_1	DP T (°C)	DP x_1	DP y_1
29,40	1,0000	1,0000	0,02	0,0001	0,0005
29,47	0,9134	0,9993	0,02	0,0016	0,0011
29,50	0,8456	0,9988	0,02	0,0006	0,0006
29,70	0,6493	0,9982	0,01	0,0002	0,0002
29,85	0,4977	0,9978	0,02	0,0010	0,0015
30,10	0,3759	0,9972	0,03	0,0006	0,0015

APÊNDICE C

Pressão de Vapor dos Componentes Puros

ORIGIN := 1

Pressão de Vapor experimental para o Etanol (Fonte dos dados: *Design Institute for Physical Properties*, DIPPR-v1.2)

	0.0005		159.05	
	0.02528		177.73	
	0.57123		196.41	
	7.119		215.09	
	56.72		233.78	
	320.443		252.46	
	1382.77		271.14	
	4814.5		289.82	
	1.4096E+04		308.50	
	3.5817E+04		327.18	
Pvpexp :=	8.0955E+04	Pa	345.87	K
	1.6596E+05		364.55	
	3.1341E+05		383.23	
	5.5201E+05		401.91	
	9.1660E+05		420.59	
	1.4464E+06		439.27	
	2.1844E+06		457.96	
	3.1763E+06		476.64	
	4.4688E+06		495.32	
	6.1087E+06		514.00	

n := rows(Pvpexp)

n = 20

i := 1..n

Calculando Psat através da equação de Antoine:

$$\underline{A} := 10.41 \quad \underline{B} := 1.719 \times 10^3 \quad \underline{C} := -34.43 \quad \text{chutes iniciais}$$

Given

$$P_{vpc_i} := 10 \frac{A - \frac{B}{T_{exp_i} + C}}{10}$$

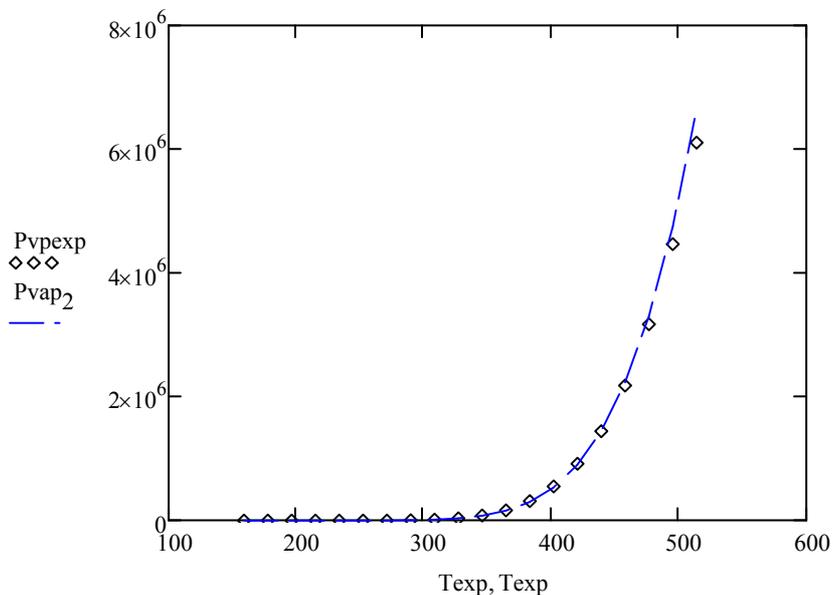
$$FO(A, B, C) := \sum_{i=1}^n \left[\frac{\left| P_{vpc_i} - \left(10 \frac{A - \frac{B}{T_{exp_i} + C}}{10} \right) \right|}{P_{vpc_i}} \right] \cdot \frac{1}{n}$$

$$\underline{R} := \text{Minimize}(FO, A, B, C)$$

$$R = \begin{pmatrix} 10.408 \\ 1.719 \times 10^3 \\ -34.508 \end{pmatrix} \quad FO(R_1, R_2, R_3) = 0.048$$

$$P := 1.013 \quad Pa$$

$$T_{sat} := \frac{R_2}{R_1 - \log(P)} - R_3 \quad T_{sat} = 199.797 \quad K \quad P_{vap_2} := 10 \frac{R_1 - \frac{R_2}{T_{exp} + R_3}}{10}$$



Pressão de vapor do Etil Palmitato *dados retirados de Gündüz Güzel e Xuebing Xu (2012)*

Pvpexp :=	3.338×10^{-3}	Pa	Texp :=	298.15	K
	3.824×10^{-3}			299.15	
	4.376×10^{-3}			300.15	
	5.003×10^{-3}			301.15	
	5.715×10^{-3}			302.15	
	6.523×10^{-3}			303.15	
	7.438×10^{-3}			304.15	
	8.475×10^{-3}			305.15	
	9.648×10^{-3}			306.15	
	0.011			307.15	
	0.012			308.15	
	0.014			309.15	
	0.016			310.15	
	0.018			311.15	
	0.021			312.15	
	0.023			313.15	
	0.026			314.15	
	0.03			315.15	
	0.034			316.15	
	0.038			317.15	
	0.043			318.15	
	0.069			323.15	
	0.206			333.15	
	0.0616			343.15	
	1330			464.49	
	2670			481.90	
	4000			495.23	
	5330			502.27	
	6670			508.10	
	8000			512.23	
	9330			515.13	

n_data := rows(Pvpexp)

n_data = 31

i := 1..n_data

Calculando a Pressão de vapor através da equação de Antoine:

$$\underline{n} := n_{\text{data}} \quad \underline{A} := 12.72336 \quad \underline{B} := 4522.67 \quad \underline{C} := 0.53431 \quad \text{chetes iniciais}$$

Given

$$P_{\text{vpc}} := 10 \frac{A - \frac{B}{T_{\text{exp}_i + C}}}{10}$$

$$\underline{FO}(A, B, C) := \sum_{i=1}^n \left[\frac{\left| P_{\text{vpc}} - \left(\frac{A - \frac{B}{T_{\text{exp}_i + C}}}{10} \right) \right|}{P_{\text{vpc}}} \right] \cdot \frac{1}{n}$$

$$R := \text{Minimize}(FO, A, B, C)$$

$$R = \begin{pmatrix} 12.72336 \\ 4.52267 \times 10^3 \\ 0.53431 \end{pmatrix} \quad FO(R_1, R_2, R_3) = 0.255$$

$$T_{c_i} := \frac{R_2}{R_1 - \log(P_{\text{vpc}})} - R_3$$

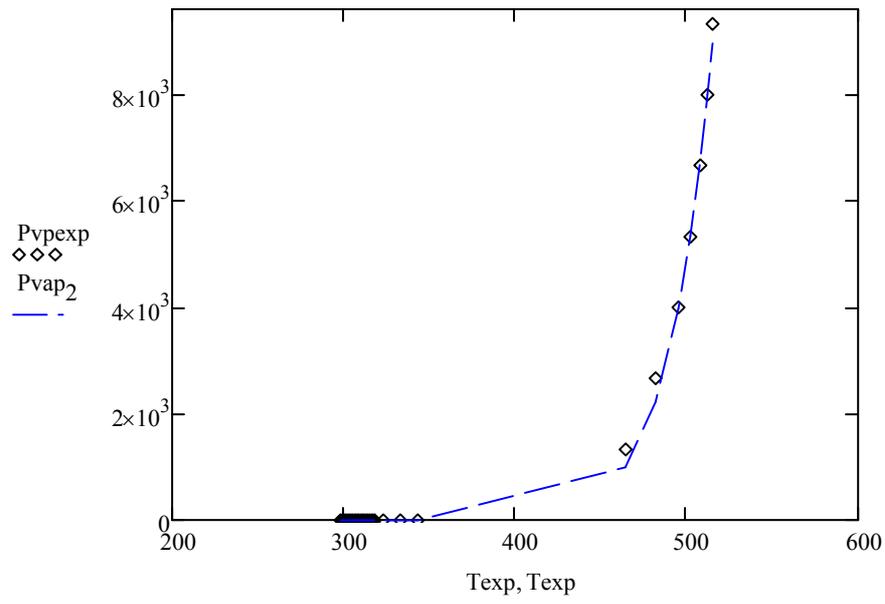
$$\text{ARD} := \frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{|T_{\text{exp}_i} - (T_{c_i})|}{T_{\text{exp}_i}} \right]}{n} \cdot 100$$

$$\text{ARD} = 0.519 \quad \% \text{ desvio relativo}$$

$$\text{AAD} := \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{1}{n} \right) \cdot \left[|T_{\text{exp}_i} - (T_{c_i})| \right] \right]$$

$$\text{AAD} = 1.813 \quad K$$

$$\underline{P_{\text{vap}_2}} := 10 \frac{R_1 - \frac{R_2}{T_{\text{exp}} + R_3}}{10}$$



Calculando a Pressão de vapor do Biodiesel

frações molares dos esteres

ncomp := 6

i := 1..ncomp

$x := \begin{pmatrix} 0.3585 \\ 0.014 \\ 0.4894 \\ 0.1008 \\ 0.036 \\ 0.00132 \end{pmatrix}$	trioleina	$x_1 + x_2 + x_4 + x_3 = 0.963$
	trimiristina	
	tripalmitina	
	trilinoleina	
	triestearina	
	trilaurina	

$$T_s := \begin{pmatrix} 454.25 \\ 459.25 \\ 464.25 \\ 469.25 \\ 474.25 \\ 479.25 \\ 484.25 \\ 489.25 \\ 494.25 \\ 499.25 \\ 504.25 \\ 509.25 \\ 514.25 \\ 519.25 \\ 524.25 \\ 529.25 \end{pmatrix} \quad K \quad P_{sFAEE} := \begin{pmatrix} 464.35 & 2013.00 & 600.79 & 512.76 & 234.68 & 6016.00 \\ 570.03 & 2508.00 & 770.66 & 628.52 & 307.58 & 7578.00 \\ 696.52 & 3110.00 & 983.29 & 766.87 & 400.66 & 9489.00 \\ 847.27 & 3836.00 & 1248.00 & 931.51 & 518.83 & 11810.00 \\ 1026.00 & 4711.00 & 1576.00 & 1127.00 & 668.00 & 14620.00 \\ 1238.00 & 5760.00 & 1981.00 & 1357.00 & 855.32 & 18010.00 \\ 1487.00 & 7011.00 & 2478.00 & 1628.00 & 1089.00 & 22060.00 \\ 1779.00 & 8498.00 & 3086.00 & 1945.00 & 1380.00 & 26890.00 \\ 2120.00 & 10260.00 & 3825.00 & 2316.00 & 1740.00 & 32620.00 \\ 2518.00 & 12330.00 & 4722.00 & 2746.00 & 2183.00 & 39380.00 \\ 2980.00 & 14770.00 & 5804.00 & 3246.00 & 2725.00 & 47350.00 \\ 3514.00 & 17630.00 & 7106.00 & 3823.00 & 3387.00 & 56670.00 \\ 4129.00 & 20970.00 & 8666.00 & 4488.00 & 4191.00 & 67550.00 \\ 4838.00 & 24840.00 & 10530.00 & 5251.00 & 5164.00 & 80200.00 \\ 5649.00 & 29340.00 & 12740.00 & 6126.00 & 6337.00 & 94850.00 \\ 6577.00 & 34540.00 & 15370.00 & 7124.00 & 7744.00 & 111800.00 \end{pmatrix}$$

$$npoint := \text{rows}(P_{sFAEE}) = 16$$

$$j := 1 .. npoint$$

$$ncomp \sum_{i=1}^{ncomp} (P_{sFAEE}_{j,i} \cdot x_i) =$$

556.754
701.059
878.714
1.096·10 ³
1.362·10 ³
1.685·10 ³
2.076·10 ³
2.548·10 ³
3.115·10 ³
3.794·10 ³
4.603·10 ³
5.566·10 ³
6.707·10 ³
8.057·10 ³
9.642·10 ³
1.151·10 ⁴

$$P_{satBiodiesel} := \begin{pmatrix} 556.754 \\ 701.059 \\ 878.714 \\ 1.10E+03 \\ 1.36E+03 \\ 1.69E+03 \\ 2.08E+03 \\ 2.55E+03 \\ 3.12E+03 \\ 3.79E+03 \\ 4.60E+03 \\ 5.57E+03 \\ 6.71E+03 \\ 8.06E+03 \\ 9.64E+03 \\ 1.15E+04 \end{pmatrix} \quad Pa$$

Calculando a Pressão de vapor por Antoine:

$$\underline{n} := n_{\text{data}} \quad \underline{A} := 5.327 \quad \underline{B} := 2.041 \times 10^3 \quad \underline{C} := -6.142 \quad \text{chutes iniciais}$$

Given

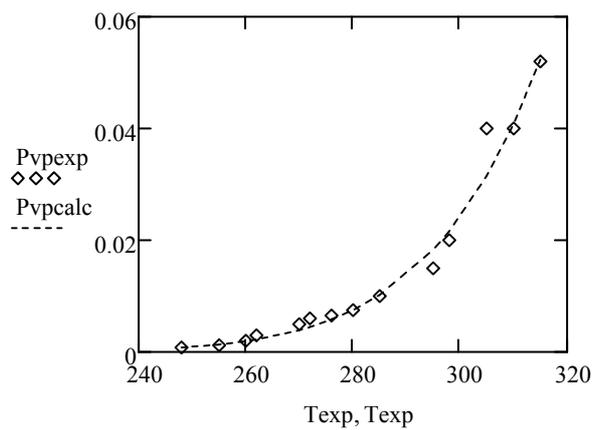
$$P_{\text{vpc}_i} := 10 \frac{A - \frac{B}{T_{\text{exp}_i} + C}}{10}$$

$$\underline{FO}(A, B, C) := \sum_{i=1}^n \left[\frac{\left| P_{\text{vpc}_i} - \left(10 \frac{A - \frac{B}{T_{\text{exp}_i} + C}}{10} \right) \right|}{P_{\text{vpc}_i}} \right] \cdot \frac{1}{n}$$

$$R := \text{Minimize}(FO, A, B, C)$$

$$R = \begin{pmatrix} 5.327 \\ 2.041 \times 10^3 \\ -6.142 \end{pmatrix} \quad FO(R_1, R_2, R_3) = 0.11$$

$$P_{\text{vpcalc}} := 10 \frac{R_1 - \frac{R_2}{T_{\text{exp}} + R_3}}{10}$$



Pressão de vapor de Tripalmitina (Fonte dos dados: Perry et al., 1949)

Pvpexp :=	$\begin{pmatrix} 0.00075 \\ 0.0008 \\ 0.0015 \\ 0.002 \\ 0.0045 \\ 0.0055 \\ 0.0075 \\ 0.01 \\ 0.02 \\ 0.03 \\ 0.035 \end{pmatrix}$	mmHg	Texp :=	$\begin{pmatrix} 232.22 \\ 235.66 \\ 240.60 \\ 248.15 \\ 258.97 \\ 264.81 \\ 265.72 \\ 270.00 \\ 285.19 \\ 295.07 \\ 300.00 \end{pmatrix}$	°C
-----------	---	------	---------	--	----

~~n_data~~ := rows(Pvpexp)

n_data = 11

i := 1..n_data

Calculando a Pressão de vapor por Antoine:

$$\underline{n} := n_{\text{data}} \quad \underline{A} := 4.333 \quad \underline{B} := 1.691 \times 10^3 \quad \underline{C} := -5.818 \quad \text{initial guess}$$

Given

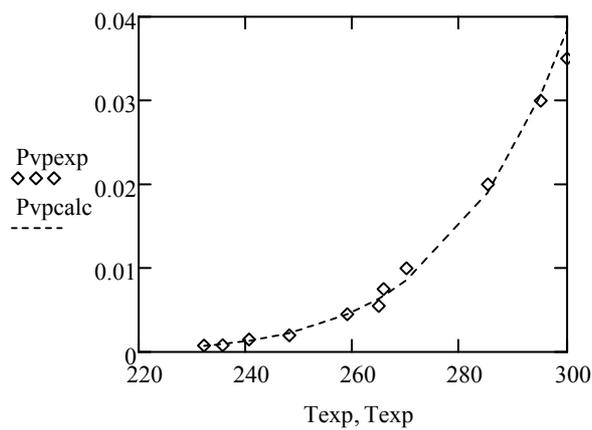
$$P_{\text{vpc}_i} := 10 \frac{A - \frac{B}{T_{\text{exp}_i} + C}}{10}$$

$$\underline{FO}(A, B, C) := \sum_{i=1}^n \left[\frac{\left| P_{\text{vpc}_i} - \left(10 \frac{A - \frac{B}{T_{\text{exp}_i} + C}}{10} \right) \right|}{P_{\text{vpc}_i}} \right] \cdot \frac{1}{n}$$

$$R := \text{Minimize}(FO, A, B, C)$$

$$R = \begin{pmatrix} 4.333 \\ 1.691 \times 10^3 \\ -5.818 \end{pmatrix} \quad FO(R_1, R_2, R_3) = 0.092$$

$$\underline{P_{\text{vpcalc}}} := 10 \frac{R_1 - \frac{R_2}{T_{\text{exp}} + R_3}}{10}$$



Pressão de vapor de Trimiristina (Fonte dos dados: Perry *et al.*, 1949)

Pvpexp :=	$\begin{pmatrix} 0.00085 \\ 0.001 \\ 0.0018 \\ 0.0028 \\ 0.0038 \\ 0.004 \\ 0.0052 \\ 0.007 \\ 0.0095 \\ 0.012 \\ 0.018 \\ 0.028 \\ 0.042 \\ 0.055 \\ 0.063 \\ 0.072 \end{pmatrix}$	mmHg	Texp :=	$\begin{pmatrix} 215.00 \\ 218.00 \\ 220.00 \\ 225.00 \\ 227.00 \\ 230.00 \\ 232.00 \\ 240.00 \\ 245.00 \\ 250.00 \\ 255.00 \\ 260.00 \\ 270.00 \\ 273.00 \\ 275.00 \\ 280.00 \end{pmatrix}$	°C
-----------	---	------	---------	--	----

~~n_data~~ := rows(Pvpexp)

n_data = 16

i := 1..n_data

Calculando a Pressão de vapor por Antoine:

$$\underline{n} := n_{\text{data}} \quad \underline{A} := 4.75 \quad \underline{B} := 1.645 \times 10^3 \quad \underline{C} := -1.492 \quad \text{initial guess}$$

Given

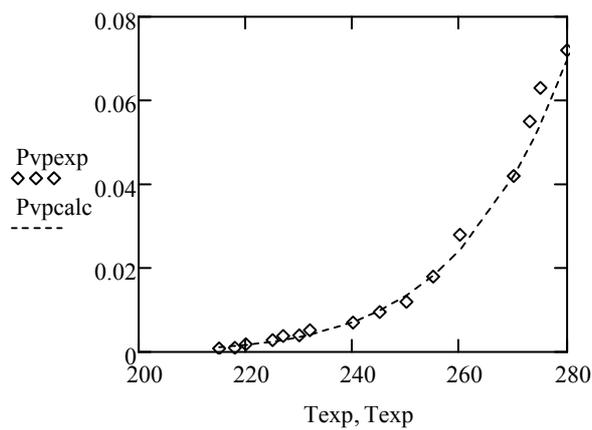
$$P_{\text{vpc}_i} := 10 \frac{A - \frac{B}{T_{\text{exp}_i} + C}}{10}$$

$$\underline{FO}(A, B, C) := \sum_{i=1}^n \left[\frac{\left| P_{\text{vpc}_i} - \left(10 \frac{A - \frac{B}{T_{\text{exp}_i} + C}}{10} \right) \right|}{P_{\text{vpc}_i}} \right] \cdot \frac{1}{n}$$

$$R := \text{Minimize}(FO, A, B, C)$$

$$R = \begin{pmatrix} 4.75 \\ 1.645 \times 10^3 \\ -1.492 \end{pmatrix} \quad FO(R_1, R_2, R_3) = 0.131$$

$$\underline{P_{\text{vpcalc}}} := 10 \frac{R_1 - \frac{R_2}{T_{\text{exp}} + R_3}}{10}$$



Pressão de vapor de Trilaurina (Fonte dos dados: Perry et al., 1949)

Pvpexp :=	(0.0008)		(185.00)
		0.00095				185.20	
		0.001				188.00	
		0.0015				190.00	
		0.0016				192.00	
		0.00184				194.00	
		0.002				195.00	
		0.0028				198.00	
		0.0038				200.00	
		0.0058				205.00	
		0.006				206.00	
		0.007				207.00	
		0.008				210.00	
		0.0082				213.00	
		0.013				220.00	
		0.018				225.00	
		0.025				228.00	
		0.04				232.00	
		0.049				235.00	
		0.058				240.00	
		0.062				242.00	
		0.07				245.00	
		0.072				246.00	

$n_{data} := \text{rows}(\text{Pvpexp})$

$n_{data} = 23$

$i := 1..n_{data}$

Calculando a Pressão de vapor por Antoine:

$$\underline{n} := n_{\text{data}} \quad \underline{A} := 4.86 \quad \underline{B} := 1.459 \times 10^3 \quad \underline{C} := -1.49 \quad \text{chute inicial}$$

Given

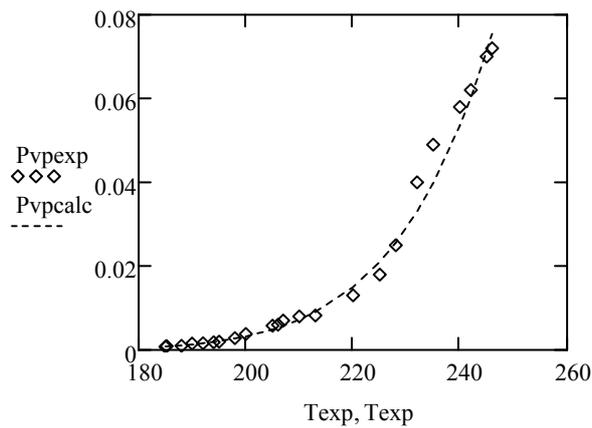
$$P_{\text{vpc}_i} := 10 \frac{A - \frac{B}{T_{\text{exp}_i} + C}}{10}$$

$$\underline{FO}(A, B, C) := \sum_{i=1}^n \left[\frac{\left| P_{\text{vpc}_i} - \left(10 \frac{A - \frac{B}{T_{\text{exp}_i} + C}}{10} \right) \right|}{P_{\text{vpc}_i}} \right] \cdot \frac{1}{n}$$

$$R := \text{Minimize}(FO, A, B, C)$$

$$R = \begin{pmatrix} 4.783 \\ 1.444 \times 10^3 \\ -1.49 \end{pmatrix} \quad FO(R_1, R_2, R_3) = 0.094$$

$$\underline{P_{\text{vpcalc}}} := 10 \frac{R_1 - \frac{R_2}{T_{\text{exp}} + R_3}}$$



Calculando a Pressão de vapor do Óleo da Palma

frações molares dos TG

`ncomp := 6`

`i := 1..ncomp`

$x :=$)	0.3585	trioleina
		0.014	trimiristina
		0.4894	tripalmitina
		0.1008	trilinoleina
		0.036	triestearina
		0.00132	trilaurina

		x1	x2	x3	x4	x5	x6	
$T_s :=$)	215.15	0.000037	0.001123	0.000180	0.000037	0.000037	0.011
		220.15	0.000062	0.001685	0.000278	0.000062	0.000062	0.015
		225.15	0.000102	0.002481	0.000420	0.000102	0.000102	0.021
		230.15	0.000165	0.003593	0.000624	0.000165	0.000165	0.029
		235.15	0.000260	0.005122	0.000911	0.000260	0.000260	0.040
		240.15	0.000404	0.007194	0.001308	0.000404	0.000404	0.054
		245.15	0.000614	0.009963	0.001851	0.000614	0.000614	0.072
		250.15	0.000919	0.014000	0.002583	0.000919	0.000919	0.095
		255.15	0.001353	0.018000	0.003555	0.001353	0.001353	0.123
		260.15	0.001962	0.025000	0.004833	0.001962	0.001962	0.159
		265.15	0.002804	0.032000	0.006492	0.002804	0.002804	0.203
		270.15	0.003954	0.042000	0.008624	0.003954	0.003954	0.256
		275.15	0.005504	0.055000	0.011000	0.005504	0.005504	0.321
		280.15	0.007571	0.070000	0.015000	0.007571	0.007571	0.400

`npoint := rows(PsOil) = 14`

`j := 1..npoint`

$$\sum_{i=1}^{ncomp} (P_{sOil,j,i} \cdot x_i) =$$

1.367·10 ⁻⁴
2.102·10 ⁻⁴
3.185·10 ⁻⁴
4.757·10 ⁻⁴
6.991·10 ⁻⁴
1.012·10 ⁻³
1.445·10 ⁻³
2.041·10 ⁻³
2.824·10 ⁻³
3.897·10 ⁻³
5.282·10 ⁻³
7.105·10 ⁻³
9.303·10 ⁻³
0.013

PsatOleoPalma :=

1.37E-04
2.10E-04
3.19E-04
4.76E-04
6.99E-04
1.01E-03
1.45E-03
2.04E-03
2.82E-03
3.90E-03
5.28E-03
7.11E-03
9.30E-03
0.013

mmHg

PsatOleoPalma · 132.322368 =

	1
1	0.018
2	0.028
3	0.042
4	0.063
5	0.092
6	0.134
7	0.192
8	0.27
9	0.373
10	0.516
11	0.699
12	0.941
13	1.231
14	1.72

Pa

APÊNDICE D

Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor Retirados da Literatura

Tabela 1.D - Dados de equilíbrio líquido-vapor reportados por SILVA L *et al.* (2011)
para o sistema etil palmitato (1) + etil estearato (2) medidos a 5,33 kPa.

<i>x etil palmitato</i>	<i>T (°C)</i>
0,0000	247,41
0,1017	244,61
0,3012	239,61
0,4004	237,72
0,5003	236,39
0,5998	235,15
0,7001	233,60
0,8010	231,99
1,0000	229,12

Tabela 2.D - Dados de equilíbrio líquido-vapor reportados por COELHO *et al.* (2011)
para o sistema etanol (1) + etil estearato (2) medidos a 91,9 kPa.

<i>x etanol</i>	<i>T (°C)</i>
0,9789	75,75
0,9541	76,65
0,9204	76,95
0,8743	77,45
0,7594	78,65
0,6896	79,30
0,6012	80,35
0,4434	87,89
0,3838	91,79
0,2213	109,52
0,0655	145,70

APÊNDICE E

Cromatograma de Análise de Biodiesel e Curvas de Calibração

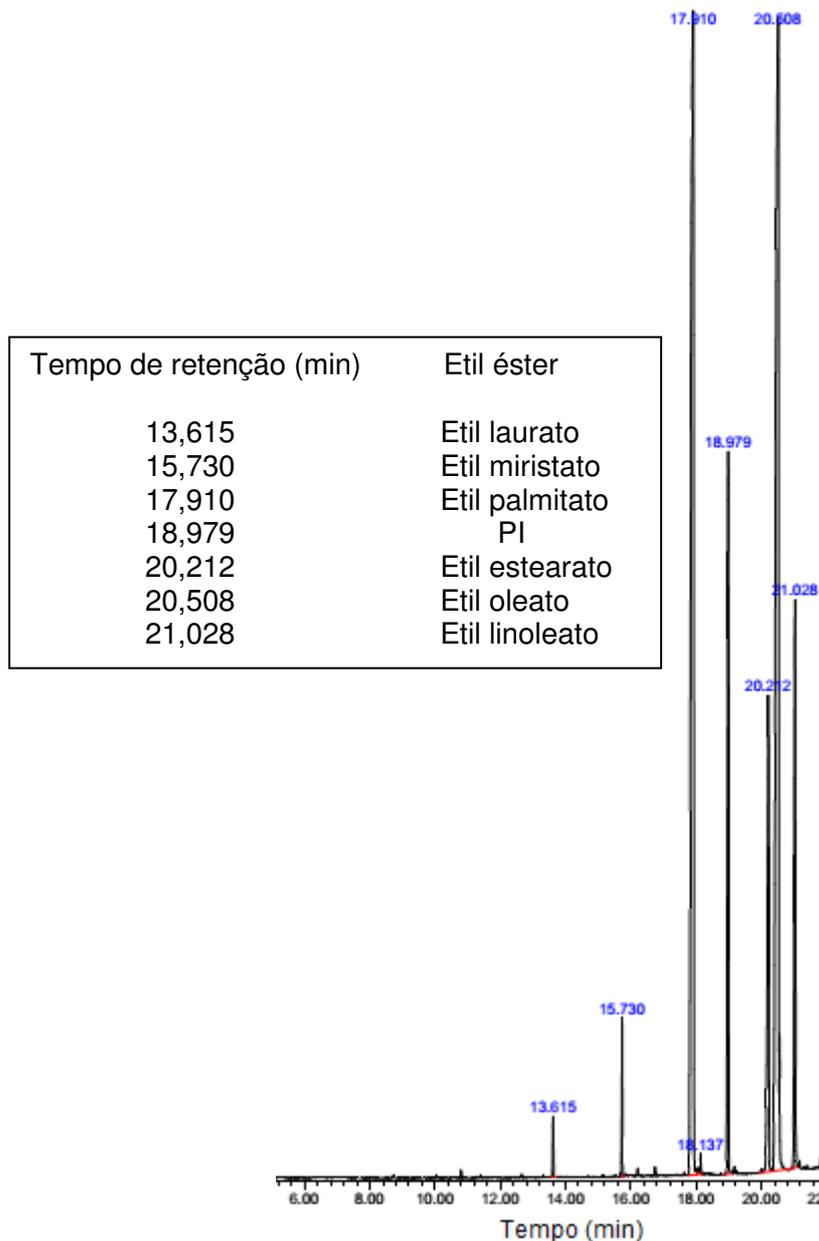


Figura 1.E – Perfil cromatográfico do biodiesel etílico de palma obtido após 24 h de reação a 42 °C e razão molar álcool:óleo 6:1 sob as condições de análise de acordo com a norma EN14103:2003.

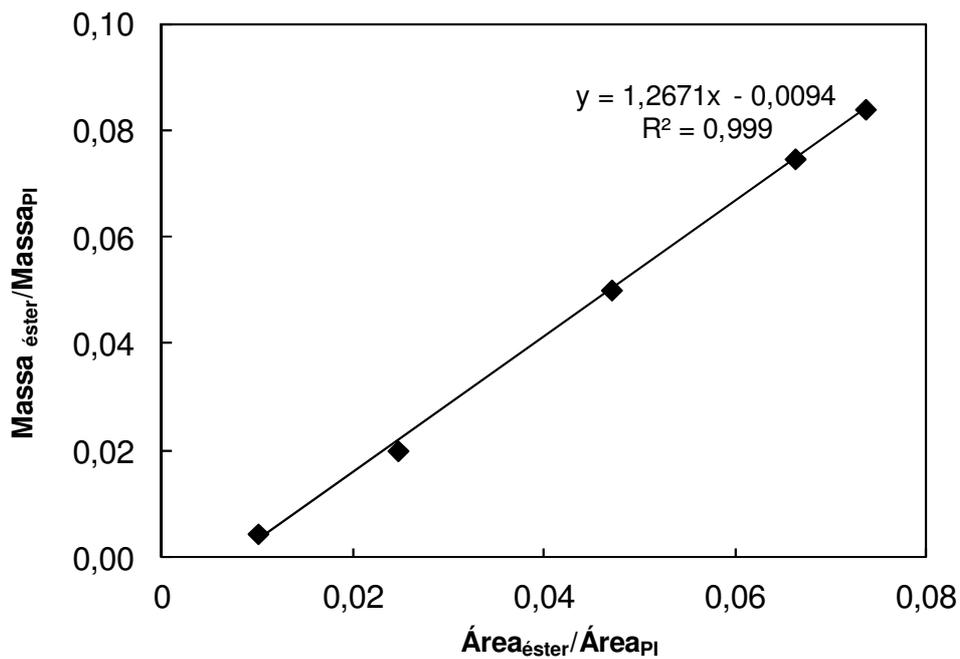


Figura 2.E – Curva de calibração para o etil laurato sob as condições de análise de acordo com a norma EN14103:2003.

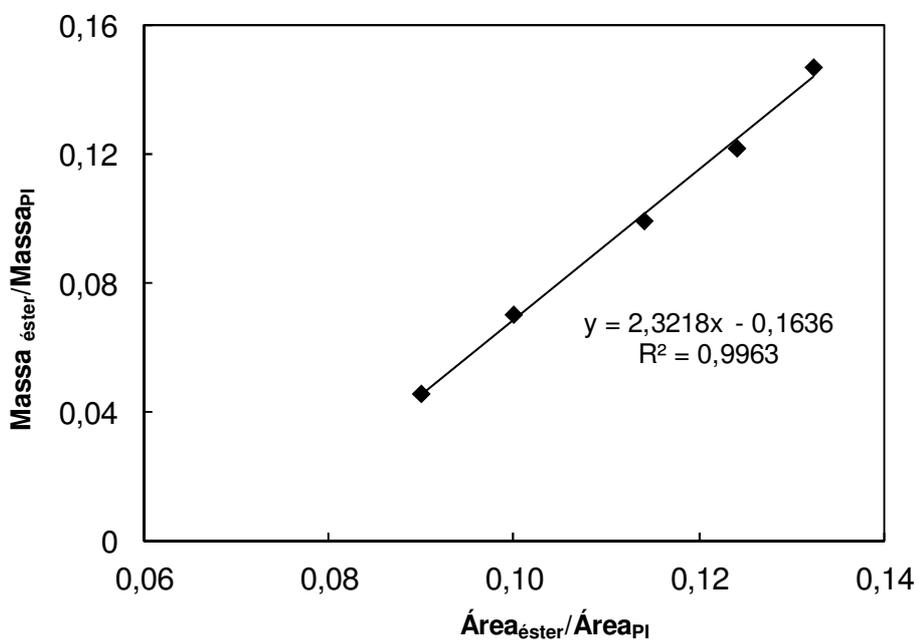


Figura 3.E – Curva de calibração para o etil miristato sob as condições de análise de acordo com a norma EN14103:2003.

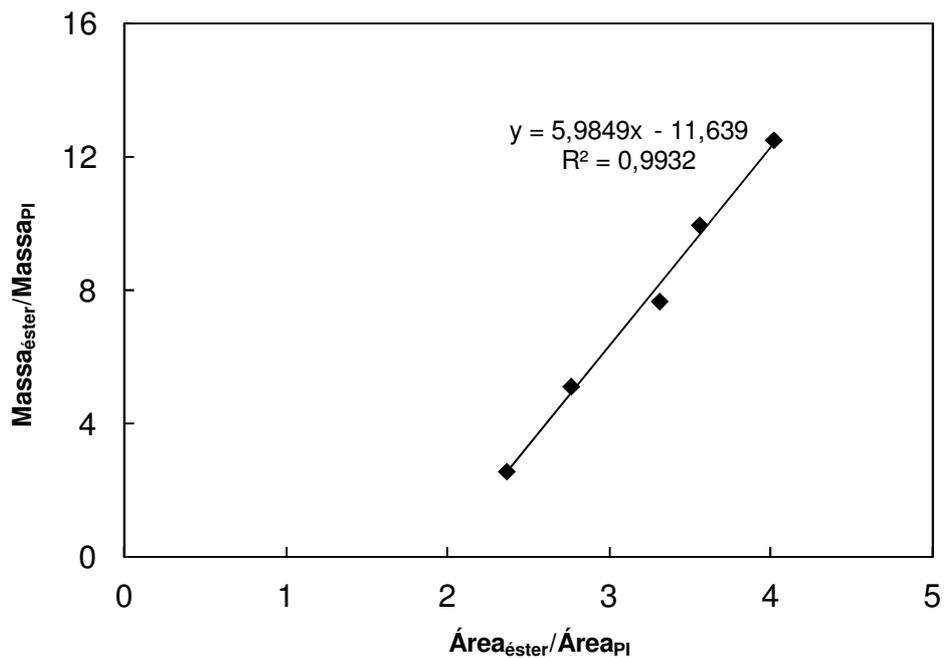


Figura 4.E – Curva de calibração para o etil palmitato sob as condições de análise de acordo com a norma EN14103:2003.

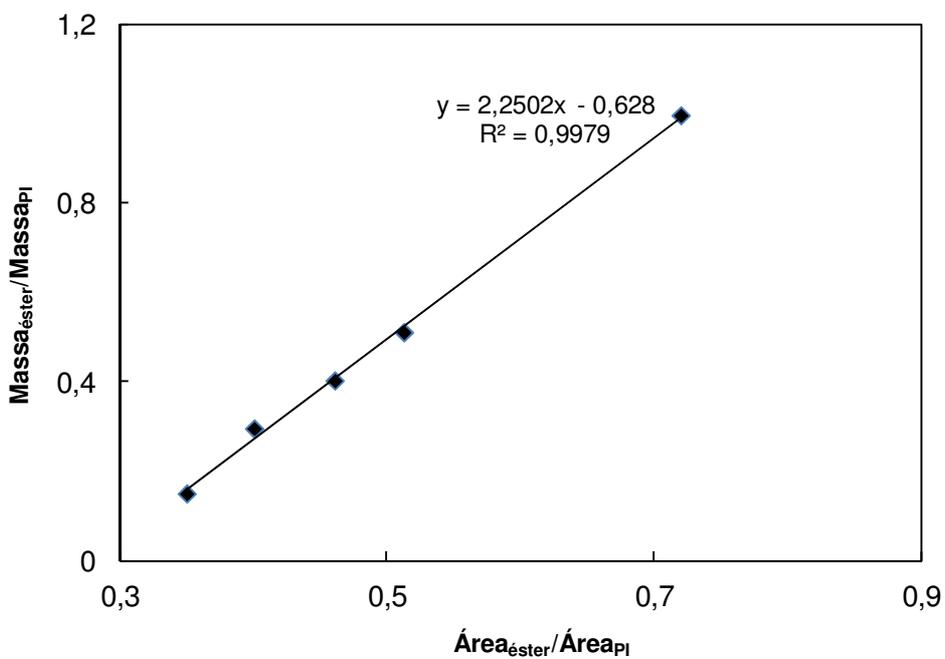


Figura 5.E– Curva de calibração para o etil estearato sob as condições de análise de acordo com a norma EN14103:2003.

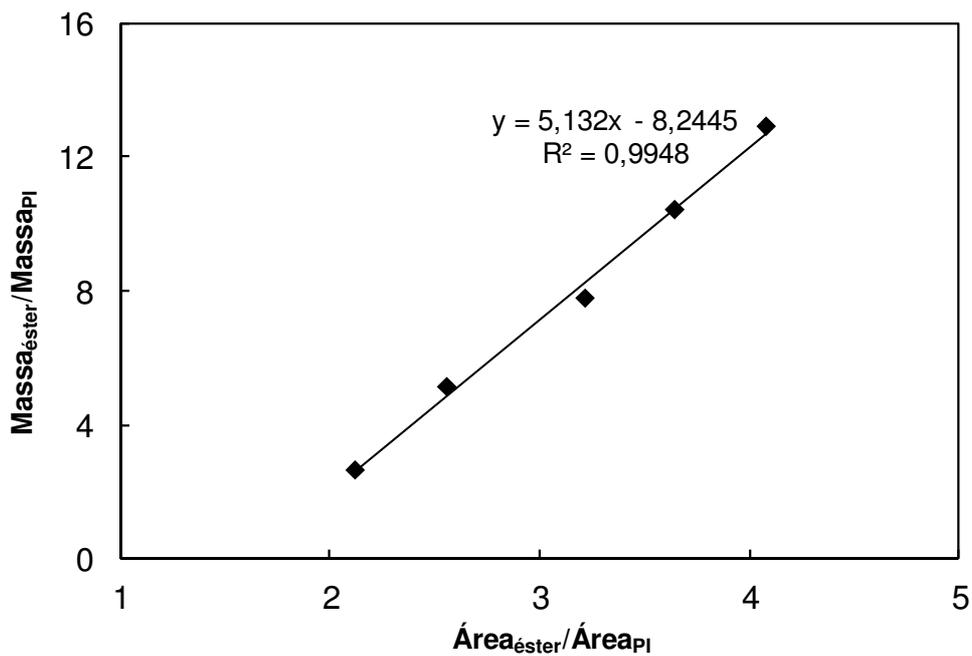


Figura 6.E – Curva de calibração para o etil oleato sob as condições de análise de acordo com a norma EN14103:2003.

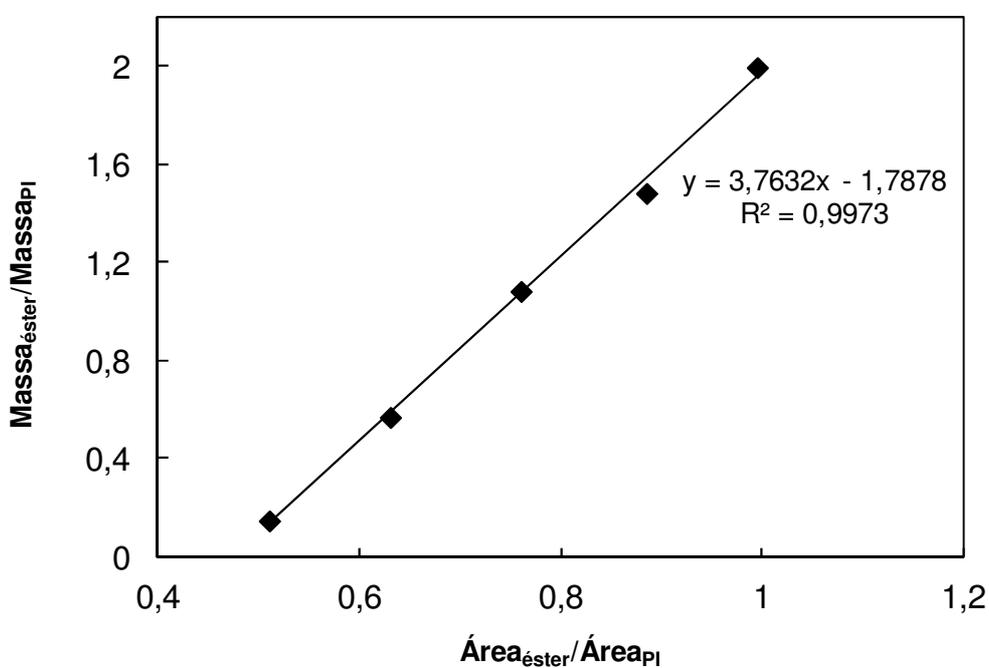


Figura 7.E – Curva de calibração para o etil linoleato sob as condições de análise de acordo com a norma EN14103:2003.

APÊNDICE F

Cálculo da Conversão de óleo

Relação estequiométrica: 1 mol de óleo → 3 mols de biodiesel

$3 n_0^{\text{óleo}}$ mol de biodiesel formado (teórico) ----- 100% conversão de óleo
mol de biodiesel formado (real) ----- X_o

$$X_o = \frac{\text{mol}_{\text{biodiesel}}}{3n_0^{\text{óleo}}} \cdot 100$$

1 mol de biodiesel ----- 296,76 g/ gmol (MM_{biod})
mol de biodiesel formado ----- massa de biodiesel formado

$$\text{mol}_{\text{biodiesel}} = \frac{\text{massa}_{\text{biodiesel}}}{MM_{\text{biod}}}$$

m_{est} (massa de biodiesel injetada no CG) ----- m_a (massa de amostra pesada)
massa de biodiesel formado ----- M_o (massa da amostra de biodiesel obtida)

$$\text{massa}_{\text{biodiesel}} = \frac{m_{\text{est}} M_o}{m_a}$$

Assim:

$$X_o (\%) = \frac{\frac{m_{\text{est}} M_o}{m_a}}{3n_0^{\text{óleo}}} \cdot 100$$

APÊNDICE G

Modelagem Cinética

ORIGIN := 1 TOL := 10^{-9}

Modelagem Cinética - Estimação dos parâmetros cinéticos com Swarm (enxame de partículas)

1° Passo: solução das EDOs

RKadapt = Runge Kutta de 4a ordem com tamanho de passo adaptativo.

Programando o Runge-Kutta de 4a ordem com passo fixo:



$\text{Par} := \begin{pmatrix} 0.40000 \\ 2.0000 \end{pmatrix}$ $\text{Par0} := \text{Par}$

$n_{\text{oleo0}} := 0.01430$ *número de moles iniciais de óleo*

$\Theta := 6.0581$ *razão molar álcool:óleo inicial*

$C_{\text{oleo0}} := 0.7393$ *concentração inicial de óleo, mol/L*

V := $19.34 \cdot 10^{-3}$ *volume reacional, L*



2° Passo: Estimando os parâmetros do modelo usando enxame de partículas

$$\text{FO}(\text{Par}) := \sum_{i=1}^n \frac{\left(X_{\text{exp}_i} - \text{XOl}(\text{Par})_i\right)^2}{\left(s_i\right)^2}$$
 definição da função objetivo (mínimos quadrados)



```

minimoPSO(fun, D, n, m, xmin, xmax) :=
  w_inic ← 1.5
  w_final ← 0
  c1 ← 1
  c2 ← 1
  Δ ←  $\frac{w\_final - w\_inic}{m - 1}$ 
  if D = 1
    | xmin ←  $\begin{pmatrix} xmin \\ xmin \end{pmatrix}$ 
    | xmax ←  $\begin{pmatrix} xmax \\ xmax \end{pmatrix}$ 
  for i ∈ 1..n
    for j ∈ 1..D
      | xj,i ← xminj + (xmaxj - xminj) · rnd(1)
      | vj,i ← 0
      | Yj,i ← xj,i
    xg ← Y<1>
    fm1 ← fun(xg)
    fmg ← fm1
    for i ∈ 2..n
      | fmi ← fun(x<i>)
      | if fmi < fmg
        | | xg ← x<i>
        | | fmg ← fmi
    Y<1> ← xg
    cont ← 1
    while cont < m
      for i ∈ 1..n
        for k ∈ 1..D
          | w ← w_inic + Δ · (cont - 1)
          | vk,i ← w · vk,i + rnd(c1) · (xk,i - Yk,i) + rnd(c2) · (xgk - Yk,i)
          | Yk,i ← Yk,i + vk,i
          | if Yk,i < xmink
            | | Yk,i ← xmink
            | | vk,i ← 0
          | if Yk,i > xmaxk
            | | Yk,i ← xmaxk
            | | vk,i ← 0
          | fn ← fun(Y<i>)
          | if fn < fmi
            | | xk,i ← Yk,i
            | | fmk ← fn
          | if fn < fmg
            | | xg ← x<i>
            | | fmg ← fn
        cont ← cont + 1
    xg ← xg1 if D = 1
  xg

```

Definição dos parâmetros do programa:

numero de particulas $n := 20$

numero de revoadas $m := 50$

numero de parametros $D := 2$

valor minimo para os parametros $x_{\min} := \begin{pmatrix} 0.1 \\ 1 \end{pmatrix}$

valor maximo para os parametros $x_{\max} := \begin{pmatrix} 0.5 \\ 5 \end{pmatrix}$

$\text{ParNOVO} := \text{minimoPSO}(\text{FO}, D, n, m, x_{\min}, x_{\max})$ $\text{ParNOVO} = \begin{pmatrix} 0.132296 \\ 2.734319 \end{pmatrix}$

$$\text{FO}(\text{Par}) = 1.906 \times 10^3$$

$$\text{FO}(\text{ParNOVO}) = 10.94320036$$

$\text{ParFinalExame} := \begin{pmatrix} 0.132296 \\ 2.734317 \end{pmatrix}$

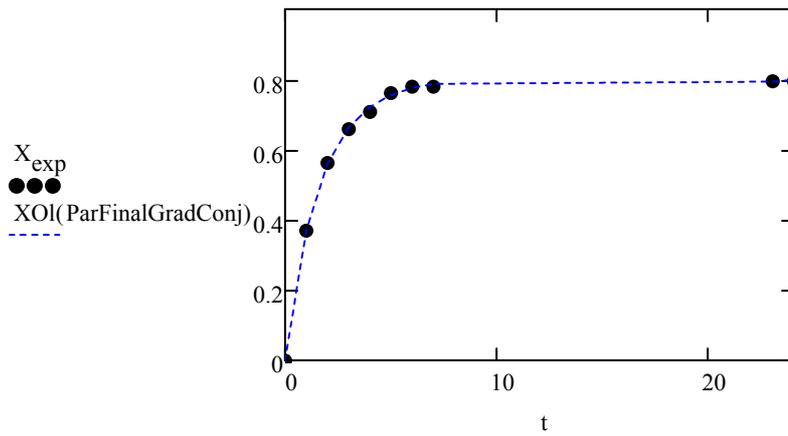
$$\text{FO}(\text{ParFinalExame}) = 10.94320037$$

$\text{res} := \text{Minimize}(\text{FO}, \text{ParNOVO})$

$$\text{res} = \begin{pmatrix} 0.1323 \\ 2.73432 \end{pmatrix}$$

$\text{ParFinalGradConj} := \begin{pmatrix} 0.1323 \\ 2.73432 \end{pmatrix}$

$$\text{FO}(\text{ParFinalGradConj}) = 10.94320592$$



$$ff(x, t, P1, P2, P3, C_0, \phi, V_0, n_0) := \frac{V_0}{n_0} \left[P1 \cdot \left[C_0 \cdot (1 - x) \cdot [C_0 \cdot (\phi - 3x)] - \frac{(C_0)^2 \cdot x^2 \cdot 3}{P2} \right] \right]$$

$$\frac{d}{dx} ff(x, t, P1, P2, P3, C_0, \phi, V_0, n_0) \rightarrow - \frac{P1 \cdot V_0 \cdot \left[C_0^2 \cdot (\phi - 3 \cdot x) - 3 \cdot C_0^2 \cdot (x - 1) + \frac{6 \cdot C_0^2 \cdot x}{P2} \right]}{n_0}$$

$$\frac{d}{dP1} ff(x, t, P1, P2, P3, C_0, \phi, V_0, n_0) \rightarrow - \frac{V_0 \cdot \left[C_0^2 \cdot (\phi - 3 \cdot x) \cdot (x - 1) + \frac{3 \cdot C_0^2 \cdot x^2}{P2} \right]}{n_0}$$

$$\frac{d}{dP2} \text{ff}(x, t, P1, P2, P3, C_0, \phi, V0, n_0) \rightarrow \frac{3 \cdot C_0^2 \cdot P1 \cdot V0 x^2}{P2^2 \cdot n_0}$$

$$V0 := V \quad n_0 := n_{oleo0}$$

$$C_0 := C_{oleo0} \quad x := X_{exp}$$

$$T1 := 24 \quad \phi := \Theta$$

$$P1 := \text{ParFinalGradConj}_1 \quad P2 := \text{ParFinalGradConj}_2$$

Given

$$\frac{d}{dt} x(t) = \frac{V0}{n_0} \left[P1 \cdot \left[C_0 \cdot (1 - x(t)) \right] \cdot \left[C_0 \cdot (\phi - 3x(t)) \right] - \frac{C_0^2 \cdot x(t)^2 \cdot 3}{P2} \right]$$

$$x(0) = 0$$

$$\frac{d}{dt} G1(t) = \left[\frac{P1 \cdot V0 \left[C_0^2 \cdot (\phi - 3x(t)) - 3 \cdot C_0^2 \cdot (x(t) - 1) + \frac{6 \cdot C_0^2 \cdot x(t)}{P2} \right]}{n_0} \right] \cdot G1(t) - \frac{V0 \left[C_0^2 \cdot (\phi - 3x(t)) \cdot (x(t) - 1) + \frac{3 \cdot C_0^2 \cdot x(t)^2}{P2} \right]}{n_0}$$

$$G1(0) = 0$$

$$\frac{d}{dt} G2(t) = \left[\frac{P1 \cdot V0 \left[C_0^2 \cdot (\phi - 3x(t)) - 3 \cdot C_0^2 \cdot (x(t) - 1) + \frac{6 \cdot C_0^2 \cdot x(t)}{P2} \right]}{n_0} \right] \cdot G2(t) + \frac{3 \cdot C_0^2 \cdot P1 \cdot V0 x(t)^2}{P2^2 \cdot n_0}$$

$$G2(0) = 0$$

$$\begin{pmatrix} f \\ \underline{m} \\ b1 \\ b2 \end{pmatrix} := \text{Odesolve} \left[\begin{pmatrix} x \\ G1 \\ G2 \end{pmatrix}, t, T1, 10^3 \right]$$

$\underline{m} := \text{rows}(x) \quad n = 10$

$i := 1..n$

$$a_i := b1(t_i) \quad b_i := b2(t_i)$$

$B := \text{augment}(a, b)$

$$V_y := \begin{bmatrix} (s_2)^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (s_3)^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (s_4)^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (s_5)^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (s_6)^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (s_7)^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (s_8)^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (s_9)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (s_{10})^2 \end{bmatrix}$$

$$Bb := \begin{pmatrix} 2.018 & 2.157 \times 10^{-3} \\ 2.014 & 9.068 \times 10^{-3} \\ 1.586 & 0.017 \\ 1.139 & 0.025 \\ 0.778 & 0.031 \\ 0.514 & 0.036 \\ 0.332 & 0.039 \\ 9.014 \times 10^{-5} & 0.045 \\ 5.229 \times 10^{-5} & 0.045 \end{pmatrix}$$

$$V_{\text{par}} := (Bb^T \cdot V_y^{-1} \cdot Bb)^{-1}$$

$$|\mathbf{Bb}^T \cdot \mathbf{V}_y^{-1} \cdot \mathbf{Bb}| = 9.829 \times 10^7$$

$$\mathbf{V}_{\text{par}} = \begin{pmatrix} 4.266 \times 10^{-6} & -5.447 \times 10^{-5} \\ -5.447 \times 10^{-5} & 3.08 \times 10^{-3} \end{pmatrix}$$

$$\text{dvp}_{\text{K1}} := \sqrt{V_{\text{par}_{1,1}}}$$

$$\text{dvp}_{\text{K1}} = 0.0021$$

$$\text{dvp}_{\text{K2}} := \sqrt{V_{\text{par}_{2,2}}}$$

$$\text{dvp}_{\text{K2}} = 0.0555$$

$$\rho_{12} := \frac{V_{\text{par}_{1,2}}}{\text{dvp}_{\text{K1}} \cdot \text{dvp}_{\text{K2}}} = -0.475$$

$$\alpha := 0.05$$

$$\underline{\text{np}} := 9$$

$$p := 2$$

$$\text{df} := \text{np} - p = 7$$

critical value:

$$t1_0 := \text{qt}\left(1 - \frac{\alpha}{2}, \text{df}\right)$$

$$t1_0 = 2.365$$

Intervalo de Confiança:

$$\beta := \begin{pmatrix} 0.13139 \\ 2.6735 \end{pmatrix}$$

$$\beta_1 - t1_0 \cdot \text{dvp}_{\text{K1}} = 0.127$$

$$\beta_1 + t1_0 \cdot \text{dvp}_{\text{K1}} = 0.136$$

$$\beta_2 - t1_0 \cdot \text{dvp}_{\text{K2}} = 2.5423$$

$$\beta_2 + t1_0 \cdot \text{dvp}_{\text{K2}} = 2.805$$

Teste χ^2

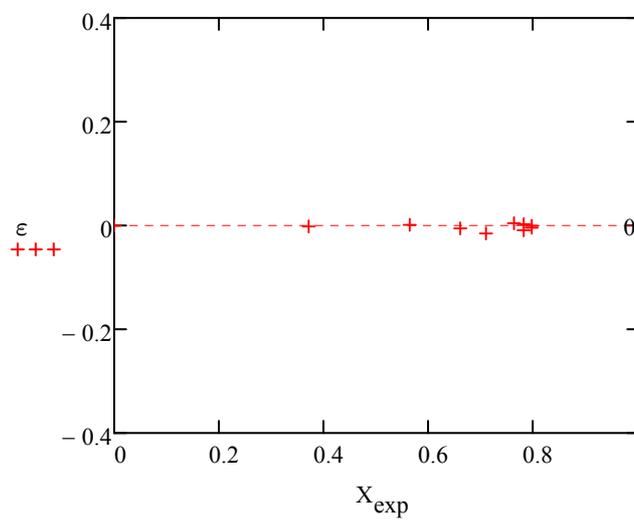
para nível de confiança de 95% e 7 graus de liberdade:

$$\chi_{7,2.5\%} = 1.690$$

$$\chi_{7,97.5\%} = 16.013$$

$$FO(\text{ParFinalGradConj}) = 10.943$$

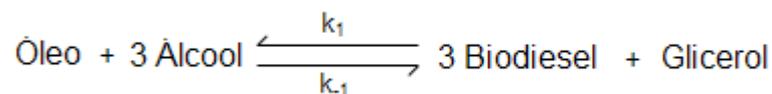
$$\underline{\varepsilon} := X_{\text{exp}} - \text{XOl}(\text{ParFinalGradConj}) \quad \text{resíduos}$$



APÊNDICE H

Dedução das Expressões de Taxa de Reação

Reação Global:



Velocidade de desaparecimento dos reagentes:

$$(-v) = k_1[OI][Alc] - k_{-1}[Biodiesel][Glicerol]$$

Sabendo que:

$$[OI] = [OI]_0(1 - X_o)$$

$$[Alc] = [OI]_0(r - 3X_o)$$

$$[Biodiesel] = 3[OI]_0X_o$$

$$[Glicerol] = [OI]_0X_o$$

onde X_o é a conversão de óleo; $[OI]_0$ é a concentração inicial de óleo, e r é a razão molar álcool:óleo utilizada

Fazendo $K_{11} = k_1$ e $K_{21} = k_{-1}/k_1$ para o modelo 1

Assim:

$$v_1 = K_{11} \left[[OI]_0(1 - X_{\text{óleo}})[OI]_0(r - 3X_{\text{óleo}}) - \frac{3[OI]_0^2(X_{\text{óleo}})^2}{K_{21}} \right]$$

Considerando uma velocidade máxima aparente, Vm_{app} (de acordo com a teoria de Michaelis-Menten) e considerando a presença dos produtos, o numerador da velocidade de desaparecimento dos substratos pode ser escrito como:

$$v = Vm_{app} \left[[OI]_0(1 - X_{\text{óleo}})[OI]_0(r - 3X_{\text{óleo}}) - 3[OI]_0^2(X_{\text{óleo}})^2 \right]$$

Considerando a inibição da enzima pelo glicerol dividindo-se a expressão anterior pelo termo $\left(\frac{[Ol]_0 X_{\acute{o}leo}}{K_{22}} + 1\right)[Ol][AIC]$, para o molde 2 tem-se:

$$v_2 = \frac{K_{12} \left[[Ol]_0 (1 - X_{\acute{o}leo}) [Ol]_0 (r - 3X_{\acute{o}leo}) - 3[Ol]_0^2 (X_{\acute{o}leo})^2 \right]}{\left(\frac{[Ol]_0 X_{\acute{o}leo}}{K_{22}} + 1 \right) [Ol]_0 (1 - X_{\acute{o}leo}) [Ol]_0 (r - 3X_{\acute{o}leo})}$$

onde K_{12} representa a velocidade máxima aparente de reação; K_{22} é a constante cinética aparente para contabilizar a inibição pelo glicerol.

APÊNDICE I

Tabela 1.I – Propriedades Críticas dos Ésteres e Triglicerídeos da Palma.

<i>Componente</i>	<i>Mol Wt</i>	<i>NMP</i>	<i>NBP</i>	<i>SG60F</i>	<i>MVOL25C</i>	<i>TC</i>	<i>PC</i>	<i>VC</i>	<i>ZC</i>	<i>FATOR ACÊNTRICO</i>	<i>RACKETT</i>
		K	K		m3/kgmol	K	kPa	m3/kgmol			
ETIL OLEATO	310,51	241	610,0663	0,87	0,3573	776,8785	1049,35	1,161	0,22187	0,9952	0,2222315
ETIL LINOLEATO	308,5	240	608,5917	0,876	0,3525	776,5353	1047,77	1,1477	0,22265	0,9812	0,2227574
ETIL PALMITATO	284,47	277	591,6826	0,86	0,3311	759,0169	1179,81	1,0628	0,22608	0,9315	0,2270205
ETIL LAURATO	228	-	545,0593	-	-	715,9864	1535,14	0,83974	-	0,771	-
ETIL MIRISTATO	256	-	569,6977	-	-	738,7765	1338,01	0,95126	-	0,8521	-
ETIL ESTEARATO	312,53	288	611,5304	0,865	0,3617	777,2211	1050,93	1,1743	0,22113	1,009	0,2216995
TRILAURATO	639	319	754,9253	0,9	0,7107	954,716	489,14	2,2787	0,16852	1,8421	0,1668512
TRIMIRISTATO	723,16	330	781,2809	0,9	0,8043	977,694	418,3	2,6133	0,15597	2,0142	0,1541326
TRIOLEATO	884,64	278	824,0279	0,909	0,9750	972,108	327,91	3,2425	0,13672	2,3052	0,1339206
TRIPALMITATO	806,58	339	804,6225	0,905	0,8929	953,852	366,87	2,9478	0,14536	2,1774	0,1429249
TRISTEARATO	890,64	345	825,5692	0,856	1,0425	978,074	328,36	3,2824	0,12929	2,3327	0,1269951
TRILINOLEATO	878,64	262	822,4748	0,92	0,9568	971,758	327,46	3,2026	0,13854	2,2774	0,1353235
TRILINOLENATO	873,34	240	932,9053	0,93	0,9400	1039,849	486,9677	2,489444	0,14022	1,754926	0,1365652
TRIPALMITELAIDATO	801,27	260	909,61	0,93	0,8624	1024,555	542,7342	2,331516	0,14855	1,663341	0,1446018
ÓLEO DE PALMA	843,46	309	813,7403	0,9168	-	962,52	348,43	3,0856	0,26013	2,2362	0,1458
BODIESEL DE PALMA	296,76	288	600,3225	0,8746	-	767,50	1117,78	1,1107	0,22437	0,9608	0,198

APÊNDICE J

Programa para o cálculo do ELV do sistema etanol + etil palmitato

Rotinas criadas em Matlab[®].

```
clc
clear all
close all

global R A1 B1 C1 D1 E1 A2 B2 C2 tol maxiter Texp x1 x2 P alfa12

tol=10^-12;
maxiter=1000;
max_est=5;

% Dados experimentais

R=8.314*10^-5; %bar.m3/mol.K
Dlit=[0.9739 15.1 309.37
0.9739 23.9 318.87
0.9739 33.9 326.56
0.9739 44.2 332.36
0.9739 54.4 336.91
0.9739 64.4 340.70
0.9739 74.7 344.00
0.9739 93.2 349.40
0.9627 18.3 313.87
0.9627 23.9 319.57
0.9627 34.2 327.26
0.9627 44.1 332.91
0.9627 54.4 337.76
0.9627 64.6 341.70
0.9627 74.8 345.15
```

0.9627	93.1	349.65
0.9222	18.6	314.17
0.9222	24.0	319.42
0.9222	34.2	327.01
0.9222	44.4	332.96
0.9222	54.6	337.71
0.9222	64.4	341.70
0.9222	74.7	345.30
0.9222	92.5	350.65
0.8823	18.4	315.27
0.8823	24.0	320.02
0.8823	34.0	327.51
0.8823	44.2	333.46
0.8823	54.4	338.26
0.8823	64.3	342.45
0.8823	74.7	346.05
0.8823	92.0	351.35
0.828	19.0	315.17
0.828	23.9	319.97
0.828	34.2	327.81
0.828	44.1	333.61
0.828	54.2	338.51
0.828	64.6	342.70
0.828	74.6	346.30
0.828	92.0	351.40
0.7624	15.9	311.97
0.7624	23.9	320.42
0.7624	34.2	328.31
0.7624	44.1	334.21
0.7624	54.4	339.15
0.7624	64.4	343.25
0.7624	74.7	347.00
0.7624	91.8	352.20
0.6765	18.9	316.07
0.6765	24.0	321.17
0.6765	33.9	328.86
0.6765	44.1	335.06

0.6765	54.3	340.15
0.6765	64.5	344.65
0.6765	74.6	348.35
0.6765	91.7	353.95
0.5908	19.3	318.47
0.5908	23.8	322.71
0.5908	34.1	330.91
0.5908	44.2	337.06
0.5908	54.4	342.15
0.5908	64.5	346.55
0.5908	74.7	350.30
0.5908	91.3	355.60
0.5699	19.6	318.57
0.5699	24.0	323.06
0.5699	33.9	330.71
0.5699	44.3	337.01
0.5699	54.3	342.10
0.5699	64.3	346.30
0.5699	74.6	350.50
0.5699	91.4	355.89
0.536	19.6	319.07
0.536	23.9	323.61
0.536	34.0	331.51
0.536	44.2	338.05
0.536	54.6	343.00
0.536	64.6	347.35
0.536	74.7	351.15
0.536	91.7	356.59
0.4847	23.9	323.21
0.4847	34.1	331.46
0.4847	44.2	337.80
0.4847	54.6	343.25
0.4847	64.6	347.65
0.4847	74.6	351.45
0.4847	91.4	357.14
0.2172	21.0	327.36
0.2172	24.0	331.56

```
0.2172 34.1 342.65
0.2172 44.1 351.75
0.2172 54.3 362.54
0.2172 64.4 373.33
0.2172 74.7 380.03
0.2172 93.2 376.43
0.1017 19.31 350.31
0.1017 23.81 353.90
0.1017 34.1 365.59
0.1017 44.3 372.54
0.1017 54.3 378.73
0.1017 64.4 383.43
0.1017 74.5 389.32
0.1017 92.6 397.66
0.0474 23.7 374.64
0.0474 33.8 379.23
0.0474 44.5 388.72
0.0474 54.4 403.21
0.0474 64.3 405.15
0.0474 74.9 416.90
0.0474 92.2 422.24];
```

```
%Chute dos parametros
```

```
alfa12=0.5;
```

```
Par=[611.081*R 23.92*R];
```

```
disp(Par)
```

```
%Binario Etanol(1)+ Etil Palmitato(2)
```

```
x1=Dlit(:,1);
```

```
x2=1-x1;
```

```
x1exp=x1;
```

```
r=length(x1);
```

```
P=Dlit(:,2);
```

```
P=P*0.01;
```

```
Texp=Dlit(:,3);
```

```

%Constantes de Antoine - Verificar a forma da equacao que
%gerou os parametros (arquivos antoine.m e T_satur.m)
A1=73.304;      %P[Pa] e T[K], T[293 a 513.9] Fonte: DIADEM
B1=-7122.3;
C1=-7.1424;
D1=0.0000028853;
E1=2;

A2=12.72336;   %P[Pa] e T[K] T[298 a 515] Dados de Silva (2010)
B2=4522.67;
C2=0.53431;

Funobj=Fobj(Par);

erro=1;
cont=1;

opcoes=optimset('display','none');

while erro>tol
%Parestim=fminsearch('Fobj',Par,opcoes);
Parestim=fminsearch('Fobj',Par);
erro=sum((Par-Parestim).^2);
Par=Parestim;
cont=cont+1;
if cont>max_est
    break
end
end

Funobj2=Fobj(Par);
disp('Funobj ParInicial=')
disp(Funobj)
disp('Funobj Estim=')
disp(Funobj2)

```

```
save parestimado.txt Par -ASCII
```

```
for i=1:r  
    Pesc=P(i);  
    x1esc=x1(i);  
    x2esc=x2(i);  
    [Tesc,y1esc,y2esc]=Tbolha(Pesc,x1esc,x2esc,Par);  
    Tcalc(i)=Tesc;  
    y1(i)=y1esc;  
    y2(i)=y2esc;  
end
```

```
AD=sum(abs(Tcalc'-Texp))/r;  
disp('AD=')  
disp(AD)
```

Subrotina para o cálculo de Pressão de vapor

```
function Psat=antoine(T,A,B,C,D,E)
```

```
%T em K e Psat em Pa
```

```
Psat=exp(A+(B/T)+C*log(T)+D*(T)^E); %Psat em Pa  
Psat=Psat*0.00001; %converte Psat para bar
```

Subrotina para a definição da Função objetivo

```
function Funobj=Fobj(Par)
```

```
global x1 x2 Texp P
```

```
r=length(x1);
```

```
%Calculo da Temperatura de bolha
```

```
for i=1:r
```

```

Pesc=P(i);
x1esc=x1(i);
x2esc=x2(i);
[Tesc,y1esc,y2esc]=Tbolha(Pesc,x1esc,x2esc,Par);
Tcalc(i)=Tesc;
y1calc(i)=y1esc;
y2calc(i)=y2esc;
end

```

```

Funobj=sum((Texp-Tcalc').^2);

```

Subrotina para o modelo NRTL

```

function [Gama1,Gama2]=nrtl_bin(T,x1,x2,Par)

global R alfa12

%Par=[alfa12 delta_g12 delta_g21];

delta_g12=Par(1);
delta_g21=Par(2);

tau12=delta_g12/(R*T);
tau21=delta_g21/(R*T);

G12=exp(-alfa12*tau12);
G21=exp(-alfa12*tau21);

lnGama1_01=(G21/(x1+x2*G21))^2;
lnGama1_02=tau12*G12/(x2+(x1*G12))^2;
lnGama1=(x2^2)*((tau21*lnGama1_01)+lnGama1_02);
Gama1=exp(lnGama1);

lnGama2_01=(G12/(x2+x1*G12))^2;
lnGama2_02=tau21*G21/(x1+(x2*G21))^2;
lnGama2=(x1^2)*((tau12*lnGama2_01)+lnGama2_02);

```

```
Gama2=exp(lnGama2);
```

Subrotina para o cálculo do ponto de bolha

```
function [T,y1,y2]=Tbolha(P,x1,x2,Par)
```

```
global A1 B1 C1 D1 E1 A2 B2 C2 tol maxiter
```

```
%Calcula Tsat por Antoine
```

```
%Tsat1=T_satur(P,A1,B1,C1);
```

```
Tsat2=T_satur(P,A2,B2,C2);
```

```
%Estimativa inicial de T
```

```
T=Tsat2;
```

```
%Calcula Psat por Antoine
```

```
Psat1=antoine(T,A1,B1,C1,D1,E1);
```

```
Psat2=antoine2(T,A2,B2,C2);
```

```
%Calculo dos coeficientes de atividade
```

```
[Gama1,Gama2]=nrtl_bin(T,x1,x2,Par);
```

```
%Calculo do novo Psat
```

```
alfa_sat=Psat1/Psat2;
```

```
Psat2=P/(x1*Gama1*alfa_sat+x2*Gama2);
```

```
%Calcula T por Antoine
```

```
T=T_satur(Psat2,A2,B2,C2);
```

```
%Inicio do processo iterativo
```

```
erro01=1;
```

```
cont01=1;
```

```

while erro01>tol
    Tant=T;
    Psat1=antoine(T,A1,B1,C1,D1,E1);
    Psat2=antoine2(T,A2,B2,C2);
    y1=x1*Gama1*Psat1/P;
    y2=x2*Gama2*Psat2/P;
    [Gama1,Gama2]=nrtl_bin(T,x1,x2,Par);

    %Calculo do novo Psat
    alfa_sat=Psat1/Psat2;
    Psat2=P/(x1*Gama1*alfa_sat+x2*Gama2);

    %Calcula T por Antoine
    T=T_satur(Psat2,A2,B2,C2);

    erro01=abs(Tant-T);
    cont01=cont01+1;
    if cont01>maxiter
        disp('max iter01 excedido')
        break
    end
end
end

```

Subrotina para o cálculo da temperatura de saturação

```

function Tsat=T_satur(P,A,B,C)

% Entrada: T em K e P em bar

P=P*100000; %converte P para Pa
Tsat=(B/(A-log10(P)))-C; %Tsat em K

```