

REGIANE ADELINA BORELLA COSTA

**ESTUDO DAS EFICIÊNCIAS DE OPERAÇÃO E CONSUMO DE
ENERGIA EM PLANTAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.**

REGIANE ADELINA BORELLA COSTA

**ESTUDO DAS EFICIÊNCIAS DE OPERAÇÃO E CONSUMO DE
ENERGIA EM PLANTAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia Química**

**São Paulo
2009**

REGIANE ADELINA BORELLA COSTA

**ESTUDO DAS EFICIÊNCIAS DE OPERAÇÃO E CONSUMO DE
ENERGIA EM PLANTAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia Química**

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientador: Prof. Dr.
Cláudio Roberto de Freitas Pacheco**

**São Paulo
2009**

FICHA CATALOGRÁFICA

Costa, Regiane Adelina Borella

Estudo das eficiências de operação e consumo de energia em plantas de biodiesel / R.A.B. Costa. -- São Paulo, 2009. 102 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Biodiesel 2. Operações unitárias I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Cláudio Roberto de Freitas Pacheco, pela oportunidade de dividir toda sua experiência profissional e de vida orientando de maneira objetiva e confiando na minha capacidade.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelo fornecimento de toda a estrutura necessária ao desenvolvimento desta dissertação.

A CAPES pela bolsa concedida.

Aos professores do departamento de engenharia química pelos conhecimentos transmitidos.

Aos técnicos Rui e Denise pelo apoio na realização dos experimentos de poder calorífico e obtenção de biodiesel.

À amiga Evelyn pela amostra de biodiesel e por dividir seus conhecimentos sobre o assunto.

Às amigas Diana e Vera pelos esforços conjuntos nos vários estágios deste trabalho.

À Maria Lúcia e a Fátima funcionárias da biblioteca da engenharia química pelas diversas e valiosas colaborações.

À minha mãe e irmã pelo incentivo.

RESUMO

Este trabalho visa contribuir para o conhecimento dos consumos de energia em uma planta típica de produção de biodiesel. A energia consumida no processo de produção de um combustível deve ser compatível com aquela por ele disponibilizada em suas utilizações. Assim, avaliou-se a energia térmica teórica em kJ/kg envolvida na produção de uma unidade de massa de biodiesel comparando-a com o seu poder calorífico inferior (PCI).

Às operações unitárias deste processo, foram aplicados os balanços de materiais e de energia como método para calcular a carga térmica em cada operação para determinar o consumo de energia. Para tanto foi necessário encontrar uma fórmula molecular representativa para o óleo e uma para o biodiesel, com cálculos partindo da massa molar de cada um. A aplicação dos cálculos do balanço de entalpia em algumas operações unitárias dependia dos valores das entalpias de formação do óleo e do biodiesel, que foram calculadas pelo princípio de Hess, através das reações de combustão. O consumo de vapor da planta de biodiesel foi calculado através da massa de vapor consumida em todo o processo sendo comparada com o consumo de biodiesel necessário para a produção desse vapor. O processo analisado consome 25% do biodiesel produzido para gerar suas necessidades de aquecimento, confirmando a utilização do biodiesel como combustível em termos energéticos.

ABSTRACT

This work aims at contributing to the knowledge of energy consumption in a typical plant of biodiesel production. The energy consumed in the production of fuel must be compatible to the one available in its updating. Therefore, the theoretical thermal energy involved in the production of a biodiesel mass unit in kJ/kg has been evaluated compared to its lower heat value (LHV).

To the unitary operations of this process, the balance of materials and energy has been applied as a method to calculate the thermal charge in each operation to determine the energy consumption. To do so, it was necessary to find representative molecular formulas for both oil and biodiesel, with calculations based on the molar mass of each. The application of the calculations of the enthalpy balance in some unitary operations depended on the values of the formation enthalpies of oil and biodiesel, which have been calculated through the principle of Hess, by means of the reactions of combustion. The consumption of steam from the biodiesel plant has been calculated through the steam mass consumed all over the process being compared to the necessary consumption of biodiesel to produce this steam. The analyzed process consumes 25% of the biodiesel produced to generate its heating necessities, confirming the use of biodiesel as fuel in energy terms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Reação de transesterificação	27
Figura 2- Fluxograma de uma planta de produção de biodiesel (Tapasvi, 2005)	29
Figura 3 - Molécula de Triglicerídeo	31
Figura 4 - Molécula de Éster Metílico	33
Figura 5 - Reator J.....	70
Figura 6 - Reator L.....	71
Figura 7 - Aquecedor N	73
Figura 8 - Aquecedor O	74
Figura 9 - Aquecedor R	74
Figura 10 - Secador S.....	75
Figura 11 - Aquecedor U	75
Figura 12 - Stripper V	76
Figura 13 - Destilador	77
Figura 14 - Curva Temperatura x tempo Biodiesel 1 (ensaio 1)	97
Figura 15 - Curva Temperatura x tempo Biodiesel 1 (ensaio 2)	97
Figura 16 - Curva Temperatura x tempo Biodiesel 1 (ensaio 3)	98
Figura 17 - Curva Temperatura x tempo Biodiesel 2 (ensaio 1)	98
Figura 18 - Curva Temperatura x tempo Biodiesel 2 (ensaio 2)	98
Figura 19 - Curva Temperatura x tempo Biodiesel 2 (ensaio 3)	99
Figura 20- Curva Temperatura x tempo óleo de soja 1 (ensaio 1).....	99
Figura 21 - Curva Temperatura x tempo óleo de soja 1 (ensaio 2).....	99
Figura 22 - Curva Temperatura x tempo óleo de soja 1 (ensaio 3).....	100
Figura 23 - Curva Temperatura x tempo óleo de soja 2 (ensaio 1).....	100
Figura 24 - Curva Temperatura x tempo óleo de soja 2 (ensaio 2).....	100
Figura 25 - Curva Temperatura x tempo óleo de soja 2 (ensaio 3).....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparação entre as propriedades do Diesel e Biodiesel. (Demirbas, M. F. 2009)	13
Tabela 2- Especificações para o Biodiesel no Brasil (ANP, 2009b).....	24
Tabela 3- Equipamentos.....	30
Tabela 4- Correntes de processo	30
Tabela 5- Estrutura dos ácidos graxos (Barnwal, 2004)	32
Tabela 6- Composição de ácidos graxos em óleos (Ma, 1999).....	32
Tabela 7 - Composição do óleo de soja cru e refinado (Hui, 1996).....	37
Tabela 8- Composição e massa molar dos ácidos graxos no óleo de soja (Tapasvi, 2005)	38
Tabela 9 - Entalpia de combustão calculada por método experimental.....	64
Tabela 10 - Tabela comparativa de entalpia de formação do óleo de soja.....	66
Tabela 11 - Tabela comparativa de entalpia de formação do biodiesel.....	67
Tabela 12 - Massa molecular das substâncias	68
Tabela 13 - Vazão mássica das correntes do processo	68
Tabela 14 - Dados para o balanço de energia.....	69
Tabela 15 - Consumo estimado de vapor por equipamento	78
Tabela 16 - Dados pra cálculo do PCS.....	101
Tabela 17 - Médias	102

LISTA DE SÍMBOLOS

m: massa (kg)
 t: tempo (h)
 \dot{m} : vazão mássica (kg/h)
 E: energia total do sistema (J)
 \dot{Q} : Taxa de transferência de calor (kJ/kg)
 \dot{W} : Taxa de trabalho (kW)
 H: entalpia molar ou específica (kJ/mol) e (kJ/kg)
 v: velocidade (m/s)
 g: aceleração da gravidade local (m/s²)
 Z: cota em relação a um nível de referência (m)
 M: massa molar ou peso molecular (g/mol)
 c_p : capacidade calorífica específica à pressão constante (kJ/kg.°C)
 H_f° : entalpia padrão de formação (kJ/mol ou kJ/kg)
 H_c° : entalpia padrão de combustão (kJ/mol ou kJ/kg)
 H_p° : entalpia dos produtos presentes na reação (kJ/kg)
 H_r° : entalpia dos reagentes presentes na reação (kJ/kg)
 T: temperatura (°C)
 T_{ref} : temperatura de referência (°C)
 n: número de mols (mol)
 x : fração molar (% molar)
 w: fração mássica (% mássica)
 s: número de grupo funcional
 I_H : contribuição do grupo funcional (kJ/mol)
 ? : calor latente de vaporização (kJ/kg)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
-------------------	----

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 Introdução.....	12
2.3 Transesterificação	16
2.3.1 Razão Molar	18
2.3.2 Catalisador.....	18
2.3.3 Pureza dos reagentes.....	19
2.3.4 Temperatura e tempo de reação	19
2.4 Processos de produção do biodiesel	20
2.4.1 Separação, Purificação e Recuperação.	22
3 CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES.....	27
3.1 Introdução.....	27
3.2 Processo de Transesterificação.....	27
3.2.1 Descrição do Processo	27
3.3 Composição do óleo vegetal e do biodiesel	30
3.4 Conceitos Básicos	33
3.4.1 Balanço Material	34
3.4.2 Balanço de energia.....	34
3.4.3 Entalpia.....	35
3.4.4 Princípio de Hess “lei de Hess”	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Base de cálculo	37
4.2.1 Óleo de soja.....	38
4.4. Método de determinação de entalpia de combustão por experimento	43
5.2.1 Cálculo da entalpia de combustão pelo método experimental.....	64
5.2.2 Óleo de soja.....	65
6 CONCLUSÃO	80
APÊNDICE 1	86
APÊNDICE 2	97

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma alternativa para questões ambientais e redução da utilização de combustíveis fósseis, por ser um combustível renovável além de contribuir significativamente com o balanço de CO₂ na atmosfera. No Brasil o biodiesel ganhou destaque a partir da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que o tornou parte da matriz energética do país, no texto final será apresentado um apêndice, já escrito, fazendo mais comentário com relação ao programa biodiesel brasileiro.

A produção do biodiesel se dá por transesterificação em meio ácido, básico ou enzimático ou por craqueamento térmico. Neste trabalho será utilizado o processo de transesterificação em que óleos vegetais e gorduras animais, ricos em triglicerídeos, reagem com álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de éster metílico de ácidos graxos e glicerol. No processo além da reação de transesterificação, tem-se a recuperação do álcool, a separação do éster metílico e do glicerol e a purificação do biodiesel e do glicerol. Por isso é fundamental que na sua produção tenha-se um balanço energético apropriado, para a sua utilização racional como combustível. Sendo a energia consumida no processo de produção compatível com aquela disponibilizada pelo biodiesel em suas utilizações.

O objetivo deste trabalho é contribuir para o conhecimento das eficiências obtidas em uma planta típica de biodiesel e os respectivos consumos de energia associados a estas operações. Avaliando a energia térmica teórica em kJ/kg envolvida na produção de uma unidade de massa de biodiesel e comparando-a com o seu poder calorífico inferior (PCI).

Às operações unitárias deste processo, foram aplicados os balanços de materiais e de energia como método para calcular a carga térmica em cada operação para determinar o consumo de energia.

Para tanto foi necessário encontrar uma fórmula molecular representativa para o óleo e uma para o biodiesel, com cálculos partindo da massa molar de cada um.

A aplicação dos cálculos do balanço de entalpia em algumas operações unitárias dependia dos valores das entalpias de formação do óleo e do biodiesel, que foram calculadas pelo princípio de Hess, através das reações de combustão.

O consumo de vapor da planta de biodiesel foi calculado através da massa de vapor consumida em todo o processo, comparada com o consumo de biodiesel necessário para a produção desse vapor.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

Recentemente a grande preocupação mundial com relação aos combustíveis deve-se ao esgotamento das reservas de petróleo e ao aumento dos problemas ambientais oriundos da queima de combustíveis fósseis em geral, surgindo daí a necessidade de encontrar um substituto para estes combustíveis.

Alternativas para a substituição destes combustíveis fósseis são os bicompostíveis tais como: álcool, óleo vegetal, biomassa, biogás, combustível sintético entre outros. Eles são fontes de energia renováveis além de terem a vantagem ambiental de reduzir a emissão de gases do efeito estufa. Esses combustíveis podem ser utilizados diretamente ou passar por processos de transformação que produzem combustíveis com melhores características, adequados a aplicações específicas.

A utilização de fontes alternativas de combustíveis surgiu junto com a criação dos motores de ciclo diesel no final do século XIX. Um motor com maior eficiência termodinâmica do que o de ciclo Otto, concebido por Rudolf Diesel, foi construído para operar com óleo mineral. Todavia, por solicitação do governo francês foi testado com óleo vegetal com intenção de estimular a auto-suficiência energética nas colônias francesas do continente africano, reduzindo assim os custos das importações de carvão e combustíveis líquidos. O óleo de amendoim foi selecionado para aqueles testes, pois sua cultura era abundante naqueles países de clima tropical. Esse motor foi exibido numa exposição em Paris em 1900. Outros ensaios com outras fontes de oleaginosas como mamona e óleos de animais também foram testados e os motores tiveram desempenhos considerados satisfatórios para a aplicação. (KNOTHE, 2005)

Contudo, neste mesmo período, a grande quantidade de petróleo, com baixo custo, inviabilizou o emprego do óleo vegetal como combustível, passando a ser utilizado o

óleo diesel produzido do petróleo.

O óleo vegetal, como fonte de combustível, voltou a ser usado como alternativa ao combustível fóssil, primeiro durante a segunda guerra mundial, devido às incertezas com relação aos suprimentos de petróleo (SEBRAE, 2007), e segundo durante a crise do petróleo nos anos 1970. Finalmente nos anos noventa com a crescente preocupação com assuntos relacionados ao meio ambiente e os conflitos no Oriente Médio o óleo vegetal foi reconsiderado novamente como combustível (ARCCARINI, 2006).

O uso do óleo vegetal diretamente como substituto do óleo diesel causa diversos problemas ao motor, devido a sua alta viscosidade e sua baixa volatilidade em conjunto com a reatividade insaturada dos óleos vegetais. Uma alternativa proposta foi passar o óleo vegetal por uma modificação química que resulta no biodiesel, que possui características similares ao diesel (BARNWAL, 2004). Na Tabela 1 pode-se observar as propriedades do diesel e biodiesel.

Tabela 1- Comparação entre as propriedades do Diesel e Biodiesel. (Demirbas, M. F. 2009)

<i>Propriedade</i>	<i>Diesel</i>	<i>Biodiesel</i>
Método	ASTM D975	ASTM D 6751
Composição	HC ^a (C10-C21)	FAME ^b (C12-C22)
Viscosidade cinemática (mm ² /s) a 40°C	1,9-4,1	1,9-6,0
Massa específica (g/mL)	0,85	0,88
Ponto de ignição	60-80	100-170
Ponto de névoa	-15 a 5	-3 a 12
Ponto de fulgor	-35 a -15	-15 a 16
Água (%volume)	0,05	0,05
Carbono (%massa)	87	77
Hidrogênio (%massa)	13	12
Oxigênio(%massa)	0	11
Enxofre (%massa)	0,05	0,05
Número de cetano	40-55	48-60

a Hidrocarbonetos

b metil éster de ácidos graxos

O biodiesel é um combustível suposto mais favorável ao meio ambiente em comparação ao diesel por ser: biodegradável, não tóxico (Boehman, 2005) e contribuir significativamente para o balanço de CO₂ na atmosfera. Quando queimado em substituição total ou parcial ao óleo diesel reduz a emissão de material particulado e monóxido de carbono (Zang, 2003). Na composição do biodiesel não existem substâncias químicas aromáticas, o que reduz a produção de compostos carcinogênicos (Krawczyk, 1996). Por outro lado eleva a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), mas esses poderiam ser reduzidos utilizando sistemas de pós-tratamento (Dermibas, A. 2009).

A importância estratégica de substituir o diesel está no seu grande consumo. Por ser utilizado nos setores de: transporte, agricultura, comércio e indústria, uma alternativa reduziria os efeitos de uma crise de fornecimento neste setor além da redução de emissão de gases poluentes. No Brasil o óleo diesel é líder na sua matriz energética com o volume de 44.763.952 m³ consumidos no ano 2008 (ANP, 2009a).

O maior programa de biodiesel é o Europeu, sua produção em escala industrial ocorre desde 1992 (EBB, 2009). A primeira planta de biodiesel no mundo foi instalada em 1991 na Áustria (Méndez, 2006).

No Brasil a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, deu-se em 02 de julho de 2003 por meio de um decreto da Presidência da República, instituindo um Grupo de Trabalho Interministerial encarregado de apresentar um estudo sobre a viabilidade da utilização de biodiesel como fonte alternativa de energia. O relatório deste trabalho (Portal biodiesel, 2007a) deu embasamento para a criação do PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel), como ação estratégica e prioritária para o Brasil.

A implementação do PNPB foi estabelecida por meio do Decreto de 23 de dezembro de 2003 (Portal Biodiesel, 2007b). A estrutura gestora do programa foi definida como uma instituição de comissão executiva interministerial, que aprovou em 31 de março de 2004 um plano de trabalho dando orientações para as ações do PNPB, que foi lançado oficialmente em 06 de dezembro de 2004. Ele prescreve as condições legais para introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira de combustíveis

líquidos. Em 13 de janeiro de 2005 foi publicada a Lei 11.097 (Portal biodiesel, 2007c), que estabelece a obrigatoriedade de um percentual mínimo de biodiesel no diesel vendido em qualquer parte do território nacional.

A comercialização do biodiesel na mistura diesel/biodiesel começou em janeiro de 2008 com adição 2% de biodiesel ao diesel. Em julho de 2008 ocorreu o aumento desta porcentagem para 3% e em julho de 2009 para 4%.

Com essa obrigatoriedade cresce a necessidade de produção do biodiesel no país e também de desenvolvimento de novas tecnologias que viabilizem uma produção que garanta um custo adequado, visto que hoje o preço do biodiesel é aproximadamente 30% maior que o diesel comercializado no país. Além do custo outro fator muito importante para a utilização de um novo combustível e a relação positiva entre a energia consumida no processo de produção e a energia disponibilizada pelo combustível. (Caderno NAE, 2004). Este último aspecto foi o tema desta dissertação.

2.2 Biodiesel

O biodiesel pode ser definido de duas maneiras gerais:

A definição para biodiesel adotada na Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005, que introduz o biodiesel na matriz energética brasileira é: "Biodiesel: bicomcombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil".

A definição americana do Biodiesel, aceita pelo National Biodiesel Board-NBB, através da especificação ASTM D6751/2002, estabelece: "Biodiesel é um combustível composto de mono-álquil-éster de cadeia longa de ácidos graxos, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100. Biodiesel é tipicamente produzido através da reação de óleos vegetais ou gorduras animais com

álcool, como metanol ou etanol, na presença de catalisadores, para se produzirem mono-alquil ésteres e glicerina, que é removida” (NBB, 2009).

No mercado de biocombustível convencionou-se a adotar a expressão BXX, na qual B significa biodiesel e XX a proporção do biodiesel misturado ao óleo diesel, hoje no Brasil se comercializa o B4 isso quer dizer uma mistura de 4% de biodiesel e 96% de diesel.

O uso direto de óleo vegetal ou óleos de origem animal como combustível em motores a diesel é problemático devido a sua alta viscosidade de 11 a 17 vezes maior que o diesel e sua baixa volatilidade, com isso ele não é queimado completamente formando depósitos no motor além de formar substâncias tóxicas na decomposição térmica do glicerol (Schuchardt, 1998). Diferentes processos podem ser utilizados para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais como diluição do óleo vegetal no diesel, micro-emulsão, decomposição térmica e transesterificação. (Ma, 1999, Balat,2007,Knothe, 1997, Srivastava, 1999).

A transesterificação é a melhor escolha para a conversão de óleos de origem animal ou vegetal em biodiesel pois as características físicas através deste processo são mais próximas ao do diesel além de ser um processo relativamente simples, podendo ser utilizado em motores a diesel sem a necessidade de modificações (Schuchardt, 1995).

2.3 Transesterificação

A transesterificação é uma reação entre um glicerídeo e um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol (Wright, 1944) é constituída de reações consecutivas e reversíveis, onde o triglicerídeo é convertido por etapas em diglicerídeo, monoglicerídeo e glicerídeo. (Freedman, 1986) Os óleos de origem animal e vegetal são fontes de triglicerídeos constituídos de uma molécula de glicerol ligada a três moléculas de ácidos graxos.

A reação de transesterificação transforma o óleo de origem animal ou vegetal em biodiesel reduzindo o peso molecular médio, diminuindo a viscosidade e aumentando a volatilidade.

Diversas fontes de triglicerídeos são usadas como matéria-prima: óleo vegetal cru e refinado, óleo de fritura, gordura animal, óleo extraído de algas entre outros. Cada região onde o biodiesel é produzido utiliza o tipo de óleo de acordo com a sua disponibilidade. No Brasil apesar da grande campanha em torno de oleoginosas que possibilitem uma cultura sustentável a maior fonte de triglicerídeo continua sendo a soja, hoje ela representa 80% do total de matéria prima, em média (Repórter Brasil, 2009).

Preferencialmente a reação de transesterificação deve ocorrer com alcoóis de baixo peso molecular, tais como metanol, etanol, propanol, butanol entre outros. O metanol e o etanol são usados com mais freqüência. O metanol devido ao menor preço, e vantagens em suas propriedades físicas como polaridade e menor cadeia que possibilitam maior velocidade de reação, e o etanol devido a não ser tóxico e ser uma fonte renovável.

A escolha prévia do tipo de álcool a ser usado define os aspectos tecnológicos do processo de produção desde as condições de reação até as separações necessárias.

Os parâmetros mais significativos na qualidade do biodiesel são: remoção do glicerol (teor de glicerina livre), remoção do catalisador (teor de cinzas), remoção do álcool reagente (ponto de fulgor) e ausência de ácidos graxos livres (acidez total). As fontes de triglicerídeos são vastas e ocorre uma grande variação nos ácidos graxos presentes nas cadeias que preservam as características da fonte no biodiesel produzido.

Os fatores que mais afetam a transesterificação são a razão molar entre o glicerídeo e o álcool, temperatura e tempo de reação, catalisador e presença de água e ácidos graxos livres, (Ma, 1999)

2.3.1 Razão Molar

A razão molar é uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento da reação. A razão estequiométrica requer três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo produzindo um mol de glicerol e três mols de éster metílico.

Estudos mostram que por ser reversível, a reação necessita de um excesso de álcool ou a retirada de glicerol para que esta ocorra no sentido da formação dos produtos (Barnwal, 2004), garantindo maior conversão (Schuchardt, 1995).

O efeito da razão molar também está associado ao tipo de catalisador utilizado. Na catalise ácida é necessário uma razão de 30:1 de butanol e óleo de soja, enquanto que na catalise alcalina só é requerido 6:1 de butanol e óleo de soja para atingir o mesmo rendimento de reação. (Freedman, 1986). A razão 6:1 também é utilizada com bons rendimentos na reação metanol com sebo de boi (Ali, 1995) e metanol com óleo de coco (Lepper, 1986).

Utilizando, na transesterificação, três tipos diferentes de óleo vegetal: girassol, amendoim e coco, observou-se que conversão está relacionada com a razão molar de álcool reagindo com o óleo independente do tipo de óleo. (Freedman, 1984). A razão molar mais utilizada na indústria é 6 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeo (Ma, 1999).

O excesso de álcool também influencia na separação do glicerol, após a reação, pois aumenta a solubilidade. Com excesso de álcool acima de 6:1 há dificuldade de separação do glicerol. (Encimar, 2005)

2.3.2 Catalisador

Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos que abrangem álcalis (metóxido de sódio e de potássio, hidróxido de sódio e de potássio) e ácidos (ácido

sulfúrico, ácido clorídrico e ácido sulfônico). e heterogêneos que incluem enzimas, silicato de zinco, compostos de metais alcalinos, resinas e guanidinas heterogêneas com polímeros orgânicos.(Barnwal, 2004). A transesterificação alcalina é mais rápida que a ácida e a enzimática, pois além de ser menos corrosiva, contribui para a preservação dos equipamentos utilizados no processo.

Vicente (2003) comparou o rendimento da reação com 4 tipos de catalisador alcali (hidróxido de sódio e potássio e metóxido de sódio e potássio) concluindo ser o maior rendimento obtido com uso dos metóxidos.

Os hidróxidos são mais baratos e menos sensíveis a água do que os metóxidos. Com a razão molar de 6:1 a relação mássica com relação ao óleo é de 1% para o hidróxido de sódio e 0,5% para o metóxido de sódio (Freedman, 1984).

2.3.3 Pureza dos reagentes

Na Transesterificação via catálise alcalina tanto o glicerol como o álcool devem ser anidros (Wright, 1944), pois a água reage com o meio ocorrendo reações de saponificação, reduzindo assim o rendimento do catalisador e dificultando a separação entre ésteres e glicerol, além de aumentar a viscosidade do produto final. O recomendado é o óleo ter grau de acidez menor que 1% e no máximo 0,5% de ácido graxo livre em massa de óleo. (Freedman, 1984, Bradshaw, 1942, Feuge 1949)

Impurezas presentes no óleo afetam consideravelmente o rendimento da reação. Na reação de transesterificação do óleo cru a conversão é de 67-81% e do óleo refinado entre 95-98 % (Freedman, 1984), esta diferença está associada à presença de ácidos graxos livres e outras impurezas presentes no óleo cru, interferindo também nas etapas de separação do glicerol.

2.3.4 Temperatura e tempo de reação

A temperatura influencia na velocidade de reação, deve estar abaixo da temperatura de ebulição do álcool que para o metanol esta entre 60 e 70°C na pressão atmosférica (Feuge 1949).

Outro fator que deve ter atenção é a velocidade de mistura que está relacionada à velocidade de agitação. Como o álcool e o óleo não têm boa miscibilidade, a agitação é necessária para que as fases entrem em melhor contato ao reagirem. Nouredini (1997) mostrou através de diversos experimentos a relação existente entre o numero de Reynolds do agitador com o rendimento da reação de transesterificação com razão molar 6:1 metanol: óleo de soja para diferentes temperaturas. O experimento mostrou que a melhor temperatura nestas condições está entre 60 e 70°C confirmando que a temperatura deve estar próxima ao ponto de ebulição do álcool.

2.4 Processos de produção do biodiesel

Em uma planta de produção de biodiesel são envolvidas diversas operações unitárias. Além da reação de transesterificação são necessárias operações de separação, recuperação e purificação dos subprodutos e produtos finais.

Os processos de produção do biodiesel estão relacionados inicialmente aos processos de produção de glicerina e emulsões. Estas tecnologias continuamente aperfeiçoadas, originam inúmeras patentes de processos que servem como base para o estudo de plantas de biodiesel, entre elas temos:

Bradshaw, 1942, descreve um processo para a produção de sabonetes sem impurezas, este processo consiste na reação de transesterificação tendo como matéria-prima óleo de coco e metanol, sendo a soda caustica usada como catalisador e a reação ocorrendo com temperatura cerca de 80°C. Comenta a interferência do ácido graxo e da água presente na reação, considerando que o rendimento está relacionado a essas condições. No processo descrito o rendimento

da reação é de 98%, descreve o processo de lavagem para remover o álcool e o glicerol residual do éster formado. Outra fase do processo é a utilização de três etapas de adição da mistura álcool/catalisador, para garantir maior rendimento da reação.

Trent, 1945 usando materiais graxos descreve o processo de tratamento de sabão, onde o álcool residual é recuperado diretamente como álcool anidro. Este é um processo mais rápido e de menor custo. Ele sugere um equipamento que une um reator com um separador, onde a glicerina é separada do éster por gravidade e o álcool é recuperado por aquecimento. Observa que o excesso de álcool inibe a separação do glicerol e éster, comentando que o uso de alcoóis com cadeias maiores que a do metanol tem grande tendência a formação de géis. O glicerídeo que não reagiu e está presente na fase éster é destilado e retorna ao equipamento com adição de álcool e catalisador passando novamente pelo processo de reação e separação. Sugere também que a remoção do catalisador da fase éster seja feita por lavagem co-corrente ou contracorrente, e a purificação da glicerina realizada por destilação ou extração com solvente. Nota que o uso de álcool no processo de lavagem remove ácidos graxos livres e água, e que em altas temperaturas após a reação de transesterificação a tendência é iniciarem reações de saponificação. Por isso a temperatura da reação deve ser controlada. Lembra que a acidificação é uma solução para a remoção dos ácidos graxos. Cita como condições ideais, ausência de água e ácidos graxos livres, devido à saponificação que além de interferir no rendimento da reação dificulta a separação do éster e glicerol.

Tanaka, 1981 sugere um processo de produção de éster a partir de óleos de origem animal ou vegetal por transesterificação em meio alcali, porém a reação se processando em dois reatores. O éster produto da reação no primeiro reator é separado do subproduto glicerina e entra no segundo reator com a adição de mais álcool e catalisador, novamente o éster é separado da glicerina. A separação é feita por lavagem com água entre 40 e 70°C que acelera a separação das fases.

Lepper, 1986, sugere um processo de com duas etapas de reação usando como matéria-prima triglicerídeo rico em ácido graxo livres. Com o objetivo de reduzir custos e consumo de energia propõe a diminuição inicial da porcentagem de ácidos

graxos livres. Assim, o óleo rico em ácidos graxos livres passa por uma reação de esterificação em meio ácido a 120°C e 5 bar que traz a acidez do meio para próximo de 1. A esta mistura adiciona um agente que seja imiscível ao triglicerídeo removendo dessa forma o catalisador, o álcool que não reagiu e a água residual da reação. Esta água é posteriormente separada do álcool por destilação. Finalmente o triglicerídeo com baixo grau de acidez passa por um processo de transesterificação via catalise alcali.

Novos processos de produção de biodiesel surgiram devido ao interesse mundial por energias renováveis, Ma, 1999 e Knothe, 2005 citam diversas patentes.

Hoje os processos mais utilizados são a transesterificação via catalise alcalina usando triglicerídeos com grau de acidez menor que 1 e baixa umidade, álcool anidro de baixo peso molecular, temperaturas próximas do ponto de ebulição do álcool, pressão atmosférica, processos contínuos com um ou dois reatores em série, e as operações unitárias de separação, purificação e recuperação.

2.4.1 Separação, Purificação e Recuperação.

Separação, purificação e recuperação são operações unitárias onde as propriedades físicas e químicas das substâncias envolvidas são fundamentais para a escolha do método a ser usado.

Após a reação de transesterificação tem-se a formação de duas fases distintas, uma que chamaremos de fase éster com menor densidade constituída basicamente por éster, álcool, catalisador residual e triglicerídeo que não reagiu, e uma fase com maior densidade que chamaremos de fase glicerol, constituída basicamente de glicerol, álcool e catalisador residual.

Existem poucos estudos sobre a relação entre essas fases, em contraste com o maior número de trabalhos a respeito das variáveis que influem na reação.

A distribuição do metanol e catalisador nas fases éster e glicerol pode ser assim comentada. A quantidade de catalisador na fase éster depende da quantidade de álcool que não reagiu porém sua presença na fase glicerol é sempre maior que na fase éster. O metanol também apresenta maior quantidade na fase glicerol do que na fase éster. (Chiu, 2005). Quanto maior a cadeia do álcool maior a porcentagem de álcool e glicerol na fase éster. (Zhou, 2006).

A mistura metanol-éster metílico-glicerol foi estudada por Cerce, 2005 através da construção de um diagrama ternário. Ele verificou que a fase glicerol é rica em metanol e a fase éster é pobre em metanol. Em temperaturas mais baixas o éster é mais puro, portanto temperatura mais baixa facilita a separação entre as fases.

Glicerol e metanol são solúveis em água e o éster não, portanto em processos comerciais a fase éster pode ser lavada com água para remover o metanol residual e o glicerol.

Os métodos de separação, recuperação e purificação estão diretamente relacionados à qualidade do biodiesel que estabelece entre outros aspectos as quantidades admissíveis para: água, triglicerídeo, álcool, glicerol e ácidos graxos livres. Na tabela 2 encontram-se as especificações para o biodiesel no Brasil determinada pela RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008 (ANP, 2009b)

Uma grande preocupação na substituição, parcial ou total, do diesel pelo biodiesel é o custo. O biodiesel tem um custo final maior que o diesel, seu custo está relacionado, além do custo das matérias primas, com os custos do processo que englobam a energia utilizada, aspecto este que será objeto desta dissertação.

Na literatura específica existem trabalhos que descrevem os balanços de massa e energia, relativos aos processos de transesterificação. Dentre eles foram selecionados os seguintes para dar suporte a este trabalho: Zang 2003, Tapasvi, 2005 e Sheehan, 1998 que utilizaram óleo cru.

Tabela 2- Especificações para o Biodiesel no Brasil (ANP, 2009b)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.

(5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:

a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;

b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;

c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;

d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.

(6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

Uma grande preocupação na substituição, parcial ou total, do diesel pelo biodiesel é o custo. O biodiesel tem um custo final maior que o diesel, seu custo está relacionado, além do custo das matérias primas, com os custos do processo que englobam a energia utilizada, aspecto este que será objeto desta dissertação.

Na literatura específica existem trabalhos que descrevem os balanços de massa e energia, relativos aos processos de transesterificação. Dentre eles foram selecionados os seguintes para dar suporte a este trabalho: Zang 2003 ,Tapasvi, 2005 e Sheehan, 1998 que utilizaram óleo cru.

Zang, 2003 estudou um processo utilizando um reator para a reação de transesterificação, e os processos de separação e purificação dos subprodutos e matérias-primas as operações unitárias envolvidas nessas etapas são destiladores, lavador, decantadores aquecedores. Os resultados dos balanços matérias e de energia foram compilados em tabela.

Tapasvi, 2005 propõe um processo com dois reatores em série na etapa de transesterificação, nas etapas de separação e purificação os equipamentos utilizados foram destiladores, decantadores, lavador, aquecedores, secador e stripper. Demonstra algumas equações dos balanços de material e de energia:

Balanço de massa para o primeiro reator:

$$M_{(\text{triglicerideo saída})} = M_{(\text{triglicerideo entrada})} - (\text{rendimento da reação}) * M_{(\text{triglicerideo saída})}$$

Balanço de energia para o stripper:

$M(\text{fase glicerol}) H(\text{fase glicerol}) + M(\text{vapor superaquecido}) H(\text{vapor superaquecido}) =$
 $M(\text{vapor de metanol saturado}) H(\text{vapor de metanol saturado}) + M(\text{solução de glicerol}) H(\text{solução de glicerol})$

Sheehan, 1998, propõe dois reatores em série na etapa de transesterificação e decantadores, lavadores, secador, aquecedores e destilador nas etapas subseqüentes. Os resultados dos balanços materiais e de energia foram compilados em forma de tabelas.

3 CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

3.1 Introdução

Um dos processos mais utilizados pela indústria para diminuir a viscosidade dos óleos é a reação de transesterificação (Schurchad, 1998) que consiste na reação do óleo vegetal ou gordura animal com um álcool, no caso o metanol, na presença de um catalisador, produzindo o biodiesel e a glicerina, a reação está representada na figura 1.

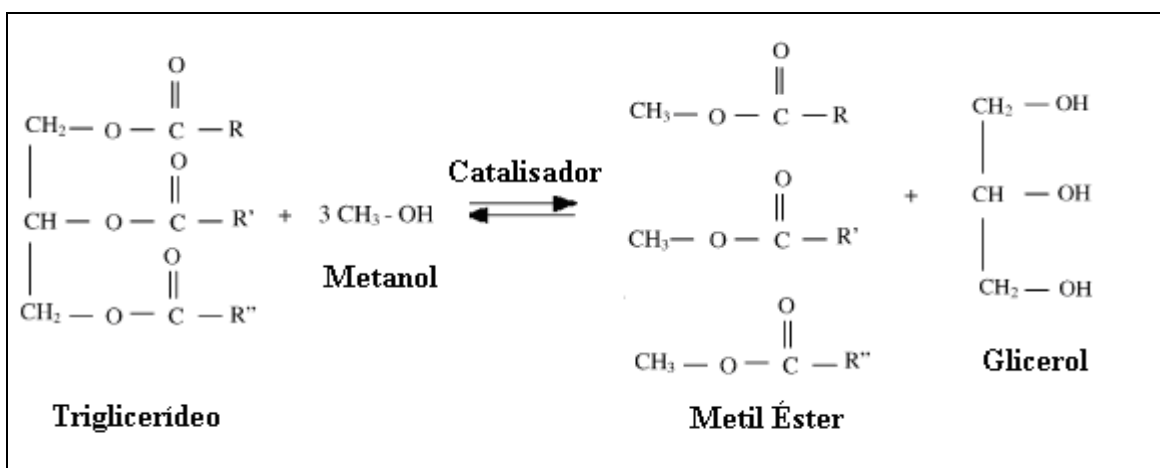


Figura 1-Reação de transesterificação

3.2 Processo de Transesterificação

A produção do biodiesel consiste da reação de transesterificação e etapas de separação, purificação e secagem.

3.2.1 Descrição do Processo

Foram utilizados como base para o estudo, o fluxograma da figura 2 e os dados publicados na Literatura (Tapasvi, 2005).

O processo se inicia com a entrada do óleo de soja refinado no primeiro reator (18) mantido à 60°C e pressão atmosférica. Excesso de metanol (19 e 20) é adicionado ao reator com o catalisador metóxido de sódio (20). A transesterificação entre o triglicerídeo e o metanol na presença de catalisador forma metil éster (biodiesel) e glicerol. Os produtos da reação (21) são separados no primeiro decantador (K) nas fases glicerol (glicerol, metanol e metóxido de sódio) e a fase éster (metil éster, óleo e metanol). A fase do glicerol (22) é coletada num tanque (T) e a fase éster (23) vai para o segundo reator (L), também mantido a 60°C e pressão atmosférica. Um processo similar ao anterior ocorre no segundo reator (L), usando excesso de metanol (24 e 25), catalisador (25) e o segundo decantador (M). A fase glicerol (27) vai para o tanque (T) e a fase éster (28) é aquecida à 70°C e vai para a etapa de lavagem do éster.

As impurezas presentes na fase éster (29), como metanol e glicerol livre, são separadas do metil éster. Esta separação é feita por uma lavagem da fase éster com água (31) à 70°C. A fase aquosa (32) é coletada no tanque (T), e o éster lavado (33) é enviado para um decantador (Q). A fase aquosa remanescente é separada do metil éster no tanque (Q). O éster (35) é então aquecido à 95°C no aquecedor (R) e finalmente é enviado (36) para um secador a vácuo (S), com pressão absoluta da ordem de 4,7 kPa (35 mmHg), para remover traços de umidade presente. Obtendo-se o biodiesel (38).

As correntes 22, 27, 32 e 34 que são coletadas no tanque (T), resultam na corrente (39) que é aquecida até o ponto de ebulição do metanol (64,5°C) no aquecedor (U). O metanol é extraído da corrente (40) usando vapor superaquecido (41) no stripper glicerol-álcool (V). A corrente de vapor de metanol saturado alimenta a coluna de destilação para a obtenção de vapor de metanol puro (43). Este é condensado em um condensador (X), uma parte é recirculada (52) e outra é retirada (45). A corrente (53) passa por um refeedor (W), uma parte é recirculada (54) e a corrente (44) vinda da coluna de destilação contém o condensado do vapor e metanol remanescente. A solução de glicerol (46) que sai da parte inferior do stripper (V) é

enviada para o tanque (Y). O glicerol (47) é misturado com uma solução de HCl (48) no reator de acidulação (Z). Nele o catalisador metóxido de sódio presente na corrente (47) reage com o HCl formando metanol e NaCl, se houver sabão presente nessa corrente este reagirá com o HCl formando ácidos graxos livres e NaCl. No decantador (AA), os ácidos graxos livres e outras impurezas (50) são separados do glicerol (51).

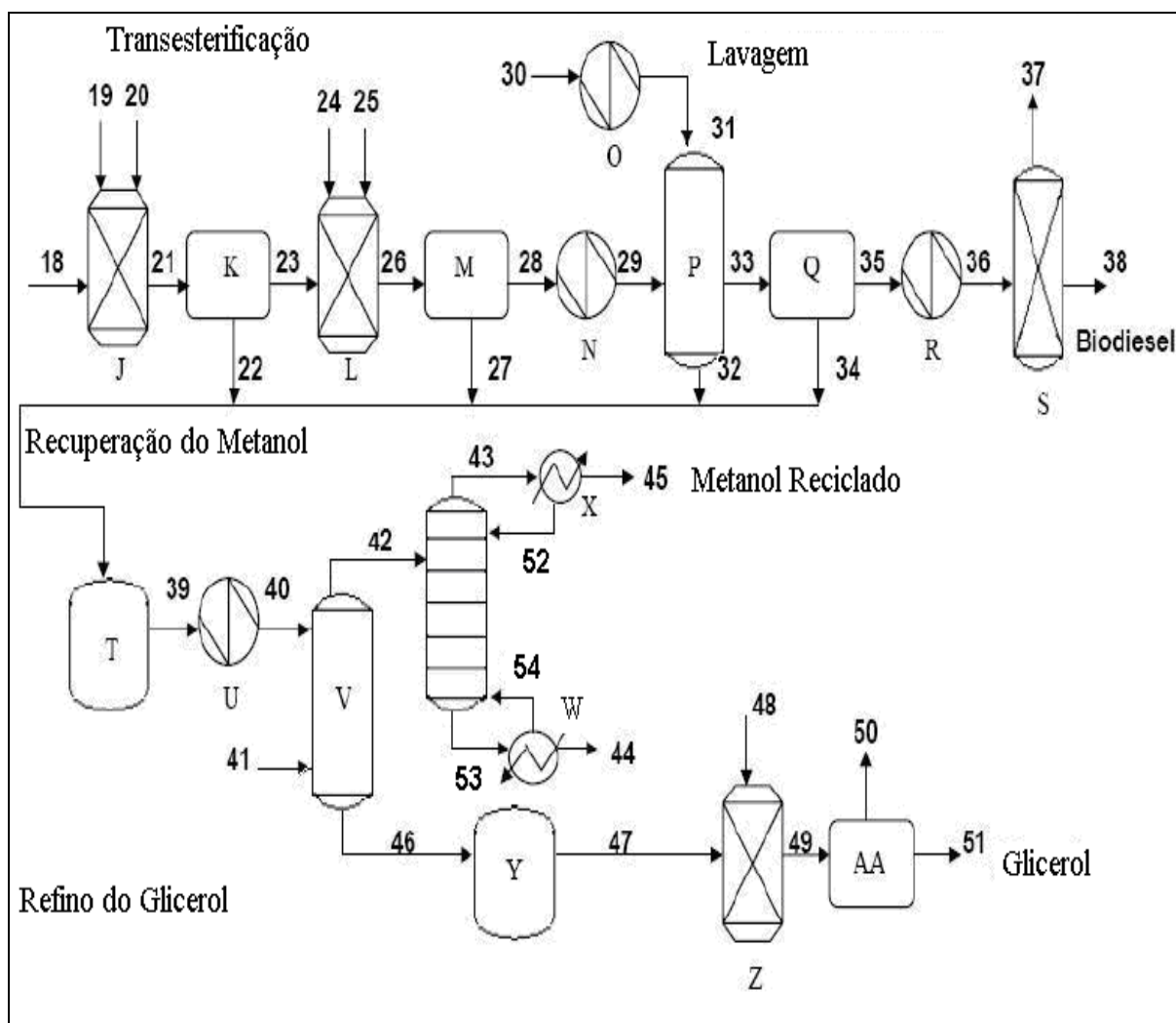


Figura 2- Fluxograma de uma planta de produção de biodiesel (Tapasvi, 2005)

Para melhor entendimento da figura 2, todos os equipamentos envolvidos no processo descrito estão presentes na tabela 3 e as correntes de processo estão descritas na tabela 4.

Tabela 3- Equipamentos

<i>Equipamento</i>	<i>Descrição</i>	<i>Equipamento</i>	<i>Descrição</i>
J	Reator de Mistura 1	S	Secador à vácuo
K	Decantador	T	Tanque Coletor
L	Reator de Mistura 2	U	Aquecedor
M	Decantador	V	Stripper glicerol-água
N	Aquecedor	W	Refervedor
O	Aquecedor	X	Condensador
P	Lavador	Y	Tanque de Espera
Q	Decantador	Z	Reator de Acidificação
R	Aquecedor	AA	Decantador

Tabela 4- Correntes de processo

<i>Corrente</i>	<i>Descrição</i>	<i>Corrente</i>	<i>Descrição</i>
18	Óleo Refinado	37	Vapor d'Água
19	Solução de Metóxido de Sódio	38	Biodiesel
20	Metanol	39	Fase de Glicerol Recolhida
21	Produto da Reação do Reator 1	40	Fase Aquecida
22	Fase Glicerol	41	Vapor Superaquecido
23	Fase Éster	42	Vapor de Metanol Saturado
24	Solução de Metóxido de Sódio	43	Vapor de Metanol
25	Metanol	44	Água e Metanol Remanescentes
26	Produto da Reação do Reator 2	45	Metanol Reciclado
27	Fase Glicerol	46	Solução de Glicerol
28	Fase Éster	47	Glicerina
29	Fase Éster Aquecida	48	Solução de Ácido Clorídrico
30	Água	49	Produto do Reator de Acidificação
31	Água aquecida	50	Impurezas
32	Fase Aquosa	51	Glicerol Purificado
33	Éster Lavado	52	Refluxo Metanol
34	Fase Aquosa Remanescente	53	Vapor d'Água e Metanol
35	Éster	54	Água e Metanol
36	Éster aquecido	-	-

3.3 Composição do óleo vegetal e do biodiesel

Os óleos e gorduras possuem como composição básica o triglicerídeo, que é constituído de uma molécula de glicerol ligada a três moléculas de ácidos graxos, figura 3.

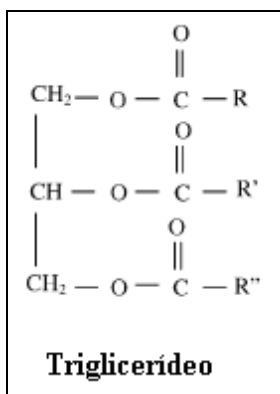


Figura 3 - Molécula de Triglicerídeo

Na figura 3 as cadeias carbônicas dos ácidos graxos estão representadas por R, R' e R'', que podem ser cadeias iguais ou diferentes. Se forem iguais são classificadas como triglicerídeos de cadeia simples, se forem diferentes são triglicerídeos de cadeia mista.

Os ácidos graxos diferem entre si a partir de três características:

- o tamanho da cadeia;
- o número de insaturações;
- presença de grupamentos químicos.

A forma de representação dos ácidos graxos inclui o número de átomos de carbono e a forma da sua ligação. A representação (C16) indica uma cadeia com dezesseis carbonos, a representação (C18:0), indica uma cadeia com 18 carbonos e ligação saturada e a representação (C18:2) indica uma cadeia com dezoito carbonos e 2 ligações duplas. As estruturas de ácidos graxos mais encontrados nos óleos estão na tabela 5.

Nos óleos e gorduras os ácidos graxos estão presentes em diferentes composições, dependendo do tipo de vegetal e da natureza animal, de onde é extraído o óleo ou a gordura. Além dos ácidos graxos, o óleo vegetal ou a gordura animal contêm ácidos

graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água e outras impurezas. Na tabela 6 estão representadas as composição de ácidos graxos encontrados em óleos.

Tabela 5- Estrutura dos ácidos graxos (Barnwal, 2004)

Nome usual do ácido	Nome IUPAC do ácido	Estrutura (xx:y)	Fórmula
Láurico	Dodecanóico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Esteárico	Octadecanóico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Araquídico	Eicosanóico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Beênico	Docosanóico	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Lignocérico	Tetracoisanóico	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Oléico	cis-9-Octadecanóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoléico	cis-9,cis-12- Ocatadecadienóico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linilênico	cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienóico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Erúico	cis-13-Docosecóico	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂

xx indica o número de carbonos, e y numero de dupla ligações na cadeia do ácido graxo

Tabela 6- Composição de ácidos graxos em óleos (Ma, 1999)

Óleo	Composição do ácido graxo % peso								
	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
Vegetal									
Milho	11,67	1,85	0,24	0,00	0,00	25,16	0,00	60,60	0,48
Algodão	28,33	0,89	0,00	0,00	0,00	13,27	0,00	57,51	0,00
Crambe	2,07	0,70	2,09	0,80	1,12	18,86	58,51	9,00	6,85
Amendoim	11,38	2,39	1,32	2,52	1,23	48,28	0,00	31,95	0,93
Canola	3,49	0,85	0,00	0,00	0,00	64,40	0,00	22,30	8,23
Soja	11,75	3,15	0,00	0,00	0,00	23,26	0,00	55,53	6,31
Girassol	6,08	3,26	0,00	0,00	0,00	16,93	0,00	73,73	0,00

Para efeito da análise do processo de produção do biodiesel, objeto deste estudo, utilizamos tanto para o óleo vegetal como para o biodiesel uma massa molar de referência obtida a partir das massas molares dos seus constituintes conforme se descreve a seguir. Para efeito do texto nos referiremos a estas massas molares de referência como massa molar de óleo de soja e massa molar de biodiesel.

A massa molar de óleo de soja é calculada pela composição de ácidos graxos presentes no óleo ou gordura, através da equação 1 (González,2005).

$$M_{\text{óleo}} = 3 \cdot \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \right) + M_{\text{CH}_2\text{-C-CH}_2} \quad (\text{eq. 1})$$

Sendo x_i a fração molar de ácido graxo presente no óleo, M_i a massa molar de cada ácido graxo, N é o número de ácidos graxos e $M_{\text{CH}_2\text{-C-CH}_2}$, a massa molar desta estrutura.

O biodiesel é uma mistura basicamente de ésteres de ácidos graxos com a mesma composição de ácidos graxos dos óleos e gorduras de origem animal ou vegetal usados como matéria-prima, através de reações de transesterificação em meio ácido, básico ou enzimático e craqueamento térmico (Ma, 1999, Schuchardt, 1997 e Van Gerpen, 2004).

Na figura 4 está representada uma molécula de metil éster, sendo o R o ácido graxo presente na molécula.

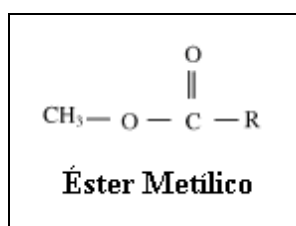


Figura 4 - Molécula de Éster Metílico

Como o biodiesel é uma mistura de ésteres de ácido graxo sua massa molar é calculada a partir da composição mássica dos ácidos graxos, presentes nesta mistura, pela equação 2.

$$M_{\text{biodiesel}} = \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \right) + M_{\text{CH}_2} \quad (\text{eq. 2})$$

Sendo x_i a fração molar do ácido graxo presente na mistura de éster metílico, M_i a massa de cada ácido graxo, N o número de ácido graxo e M_{CH_2} a massa desta parte da estrutura.

3.4 Conceitos Básicos

Para a análise das reações e operações unitárias presentes no processo de produção de biodiesel serão utilizados balanços material e energia.

3.4.1 Balanço Material

O balanço material considerando um volume de controle é representado pela equação 3.

$$\frac{dm_{v.c}}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s \quad (\text{eq. 3})$$

Se for considerado o regime permanente pode-se escrever o balanço material geral com equação 4.

$$\sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s = 0 \quad (\text{eq. 4})$$

Sendo:

\dot{m}_e : vazão mássica nas entradas no volume de controle (kg/s)

\dot{m}_s : vazão mássica nas saídas do volume de controle (kg/s)

Na equação do balanço material para um composto devem-se incluir os termos de consumo e geração quando ocorrem reações químicas.

3.4.2 Balanço de energia

A primeira lei da termodinâmica para um volume de controle pode ser escrita pela equação 5. (Smith, 2007)

$$\frac{dE_{v.c}}{dt} = \dot{Q}_{v.c} - \dot{W}_{v.c} + \sum \dot{m}_e \cdot \left(H_e + \frac{V_e^2}{2} + g \cdot Z_e \right) - \sum \dot{m}_s \cdot \left(H_s + \frac{V_s^2}{2} + g \cdot Z_s \right) \quad (\text{eq.5})$$

Considerando o processo em regime permanente, tem-se a equação 6.

$$\dot{Q}_{v.c} - \dot{W}_{v.c} + \sum \dot{m}_e \cdot \left(H_e + \frac{V_e^2}{2} + g \cdot Z_e \right) - \sum \dot{m}_s \cdot \left(H_s + \frac{V_s^2}{2} + g \cdot Z_s \right) = 0 \quad (\text{eq. 6})$$

Sendo:

g : aceleração da gravidade (m/s^2);

H_e : entalpia específica da corrente de entrada no volume de controle (kJ/kg);

H_s : entalpia específica da corrente de saída no volume de controle (kJ/kg);

$\dot{Q}_{v.c}$: taxa de calor trocado pelo meio com o volume de controle (kW);

V_e : velocidade da vazão mássica nas entradas do volume de controle (m/s);

V_s : velocidade da vazão mássica nas saídas do volume de controle (m/s);

$\dot{W}_{v.c}$: taxa de transferência de trabalho entre o volume de controle e o meio (kW);

Z_e : cota da vazão mássica nas entradas do volume de controle em relação a uma linha de referência (m);

Z_s : cota da vazão mássica nas saídas do volume de controle em relação a uma referência (m).

Adotando a hipótese de que os valores de energia cinética e potencial são pequenos em relação aos demais termos, a equação 6 pode ser reescrita como segue:

$$\dot{Q}_{v.c} + \dot{W}_{v.c} + \sum \dot{m}_e \cdot H_e + \sum \dot{m}_s \cdot H_s = 0 \quad (\text{eq. 7})$$

3.4.3 Entalpia

Na equação do balanço de energia surge o termo entalpia de componentes que é calculada pela equação 8.

$$H = \Delta H_f^0 + \int c_p dT \quad (\text{eq. 8})$$

Sendo:

ΔH_f^0 : entalpia de formação da espécie em consideração (kJ/mol ; kJ/kg);

c_p : calor específico médio da espécie em consideração (kJ/°C.mol ; kJ/°C.kg).

dT : diferença de temperatura da corrente (°C)

3.4.4 Princípio de Hess “lei de Hess”

O princípio de Hess é utilizado para se calcular as entalpias de formação de compostos a partir das suas entalpias de combustão.

No caso de reações de combustão é possível calcular a entalpia de formação de um composto, conhecendo-se as entalpias de formação dos produtos de combustão CO_2 e H_2O , considerando o balanço estequiométrico de reação.

O princípio de Hess pode ser representado no caso de uma reação de combustão pela equação 9.

$$\Delta H_c^0 = \Delta H_p^0 - \Delta H_r^0 \quad (\text{eq. 9})$$

Sendo:

ΔH_c^0 : entalpia de combustão;

ΔH_p^0 : entalpia dos produtos presentes na reação de combustão;

ΔH_r^0 : entalpia dos reagentes presentes na reação de combustão.

Com a aplicação destes princípios gerais ao processo de produção de biodiesel descrito neste estudo estimaram-se as necessidades de consumo de energia ideais para a produção de 100 kg/h de óleo de soja.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Base de cálculo

O processo estudado, com base no fluxograma da figura 1, tomou como base a produção de 100,45 kg de biodiesel a partir de 100 kg de óleo de soja refinado, processados em 1 hora. Esses valores foram obtidos por cálculos do balanço de material do processo.

4.2 Método de cálculo de massa molecular de referência e fórmula representativa.

Neste trabalho foi escolhido o óleo soja, devido a sua grande produção no país. Devido ao maior rendimento na reação de transesterificação o óleo de soja refinado foi preferido ao óleo de soja bruto (Freedman, 1984). As composições do óleo de soja bruto e refinado são mostradas na tabela 7.

Tabela 7 - Composição do óleo de soja cru e refinado (Hui, 1996)

Componente	Cru (% peso)	Refinado (% massa)
Triglicerídeo	95-97	>99%
Fofatídeos	1,5-2,5	0,003-0,045
Material insaponificável	1,6	0,3
Esteróis	0,33	0,13
Tocoferóis	0,15-0,21	0,11-0,18
Hidrocarbonetos	0,014	0,01
Ácido graxo livre	0,3-0,7	< 0,05

Como os triglicerídeos representam a maior composição em massa é considerado neste trabalho o óleo de soja sendo uma mistura destes e a massa molar de referência do óleo de soja é calculada através da composição de ácidos graxos , mostrado na tabela 8.

Tabela 8- Composição e massa molar dos ácidos graxos no óleo de soja (Tapasvi, 2005)

Ácido	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	% Mássica	% Molar
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	256,43	11	11
Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	284,48	4	4
Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	282,47	23	23
Linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$	280,47	54	54
Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	278,44	8	8

Pode ser observado na tabela 8 que os valores da fração molar calculada são praticamente iguais ao da fração mássica devido à pequena diferença entre as massas molares dos diferentes ácidos graxos.

O cálculo da massa molar de referência do óleo de soja será calculado utilizando a equação 1 com os dados da tabela 8.

O biodiesel obtido possui a mesma composição de ácidos graxos da fonte de triglicerídeo, no caso o óleo de soja refinado com a composição de ácidos graxos da tabela 8, e sua massa molar de referência será calculada utilizando a equação 2 com os dados da tabela 8.

As fórmulas representativas do óleo de soja (triglicerídeo) e do biodiesel (éster metílico) são calculadas a partir da composição molar dos elementos carbono, hidrogênio e oxigênio. Para o óleo de soja as massas de carbono, hidrogênio e oxigênio serão calculadas pelas equações 10, 12 e 14, que serão divididas pela massa do respectivo elemento (carbono, hidrogênio e oxigênio) nas equações 11, 13 e 15, resultando no número de átomos do elemento por mol de óleo de soja. O mesmo cálculo foi feito para o biodiesel com as equações 16, 17,18,19,20 e 21, obtendo-se o número de átomos de cada elemento por mol de biodiesel.

4.2.1 Óleo de soja

A massa de carbono por mol de óleo de soja é calculada pela equação 10.

$$M_{C_{Total}} = 3 \cdot \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_{Ci} \right) + M_{C-C-C} \quad (\text{eq. 10})$$

Sendo:

$M_{C_{Total}}$: massa total de carbono por mol de óleo de soja (g/mol de óleo)

M_{Ci} : massa de carbono por mol de ácido graxo (g/mol de ácido graxo)

M_{C-C-C} : massa de carbono na estrutura C-C-C (g/mol)

x_i : fração molar do ácido graxo no óleo de soja.

Dividindo a massa existente de carbono ($M_{C_{Total}}$) em um mol de óleo de soja pela massa do elemento carbono ($M_{elementoC}$), temos o número de átomos de carbono (n_C) na fórmula representativa do óleo, equação 11.

$$n_C = \frac{M_{C_{Total}}}{M_{elementoC}} \quad (\text{eq. 11})$$

A massa de hidrogênio por mol de óleo de soja é calculada pela equação 12.

$$M_{H_{Total}} = 3 \cdot \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_{Hi} \right) + M_{H-H} \quad (\text{eq. 12})$$

Sendo:

$M_{H_{Total}}$: massa total de hidrogênio por mol de óleo de soja (g/mol de óleo)

M_{Hi} : massa molar de hidrogênio por mol ácido graxo (g/mol de ácido graxo)

M_{H-H} : massa de hidrogênio na estrutura H-H (g/mol)

x_i : fração molar do ácido graxo no óleo de soja.

Dividindo a massa de hidrogênio em um mol de óleo de soja ($M_{H_{Total}}$) pela massa do elemento hidrogênio ($M_{elementoH}$), temos o número de átomos de hidrogênio (n_H) na fórmula representativa do óleo, equação 13.

$$n_H = \frac{M_{H_{Total}}}{M_{elementoH}} \quad (\text{eq. 13})$$

A massa de oxigênio por mol de óleo de soja é calculada pela equação 14.

$$M_{O_{Total}} = 3 \cdot \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_{O_i} \right) \quad (\text{eq. 14})$$

Sendo:

$M_{O_{Total}}$: massa total de oxigênio por mol de óleo de soja (g/mol de óleo)

M_{O_i} : massa de oxigênio por mol de ácido graxo (g/mol de ácido graxo)

x_i : fração molar do ácido graxo no óleo de soja.

Dividindo a massa de oxigênio em um mol de óleo de soja ($M_{O_{Total}}$) pela massa do elemento oxigênio ($M_{elementoO}$), temos o número de átomos de oxigênio (n_O) na fórmula representativa do óleo, equação 15.

$$n_O = \frac{M_{O_{Total}}}{M_{elementoO}} \quad (\text{eq. 15})$$

4.2.2 Biodiesel

A massa de carbono por mol de biodiesel é calculada pela equação 16.

$$M_{C_{Total}} = \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_{C_i} \right) + M_C \quad (\text{eq. 16})$$

Sendo:

$M_{C_{Total}}$: massa total de carbono por mol de biodiesel (g/mol de biodiesel)

M_{C_i} : massa de carbono por mol de ácido graxo (g/mol de ácido graxo)

M_C : massa molar de carbono (g/mol)

x_i : fração molar do ácido graxo no biodiesel.

Dividindo a massa existente de carbono ($M_{C_{Total}}$) em um mol de biodiesel pela massa do elemento carbono ($M_{elementoC}$) temos o número de átomos de carbono (n_C) na fórmula representativa do biodiesel, equação 17.

$$n_C = \frac{M_{C\text{Total}}}{M_{\text{elementoC}}} \quad (\text{eq. 17})$$

A massa de hidrogênio por mol de biodiesel é calculada pela equação 18.

$$M_{H\text{Total}} = \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_{Hi} \right) + M_{H-H} \quad (\text{eq. 18})$$

Sendo:

M_H : massa total de hidrogênio por mol de biodiesel (g/mol de biodiesel)

M_{Hi} : massa de hidrogênio por mol de ácido graxo (g/mol de ácido graxo)

M_{H-H} : massa de hidrogênio na estrutura H-H (g/mol)

x_i : fração molar do ácido graxo no biodiesel.

Dividindo a massa de hidrogênio em um mol de biodiesel ($M_{H\text{Total}}$) pela massa do elemento hidrogênio ($M_{\text{elemento H}}$), temos o número de átomos de hidrogênio (n_H) na fórmula representativa do biodiesel, equação 19.

$$n_H = \frac{M_{H\text{Total}}}{M_{\text{elementoH}}} \quad (\text{eq. 19})$$

A massa de oxigênio por mol de biodiesel é calculada pela equação 20.

$$M_O = 3 \cdot \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_{Oi} \right) \quad (\text{eq. 20})$$

Sendo:

M_O : massa total de oxigênio por mol de biodiesel (g/mol de biodiesel)

M_{Oi} : massa de oxigênio por mol de ácido graxo (g/mol de ácido graxo)

x_i : fração molar do ácido graxo no biodiesel.

Dividindo a massa de oxigênio em um mol de biodiesel ($M_{O\text{Total}}$) pela massa do elemento oxigênio ($M_{\text{elemento O}}$), temos o número de átomos de oxigênio (n_O) na fórmula representativa do óleo, equação 21.

$$n_o = \frac{M_{OTotal}}{M_{elementoO}} \quad (\text{eq. 21})$$

4.3 Método de cálculo da entalpia de formação

A entalpia de formação do óleo de soja e do biodiesel, são dados importantes para os cálculos do balanço de energia dos reatores no processo de produção do biodiesel. Como esses valores não foram encontrados na literatura aplicou-se o princípio de Hess, com base na reação de combustão do óleo de soja e do biodiesel, com os valores das respectivas entalpias de combustão encontrados na literatura (Knothe, 1997 e Demirbas, 2008) e determinadas por experimento com bomba calorimétrica, e as entalpias de formação dos produtos da reação CO_2 e $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (Himmelblau, 2006). Aplicando-se a equação 9 com as respectivas reações de combustão, obtém-se a equação 22 para o óleo de soja e a equação 23 para o biodiesel.

A reação de combustão tanto do óleo de soja, quanto do biodiesel foi considerada uma reação completa e tendo a água no estado líquido como um dos produtos da reação, portanto a entalpia de combustão padrão considerada para os cálculos é o poder calorífico superior (PCS).

$$H_{c \text{ óleo}}^{\circ} = \nu_{\text{CO}_2} H_{f \text{ CO}_2}^{\circ} + \nu_{\text{H}_2\text{O}} H_{f \text{ H}_2\text{O}}^{\circ} - (\nu_{\text{óleo}} H_{f \text{ óleo}}^{\circ} + \nu_{\text{O}_2} H_{f \text{ O}_2}^{\circ}) \quad (\text{eq.22})$$

$$H_{c \text{ biodiesel}}^{\circ} = \nu_{\text{CO}_2} H_{f \text{ CO}_2}^{\circ} + \nu_{\text{H}_2\text{O}} H_{f \text{ H}_2\text{O}}^{\circ} - (\nu_{\text{óleo}} H_{f \text{ biodiesel}}^{\circ} + \nu_{\text{O}_2} H_{f \text{ O}_2}^{\circ}) \quad (\text{eq. 23})$$

Sendo:

H_{ci}° : entalpia padrão de combustão da espécie i (kJ/mol)

H_{fi}° : entalpia padrão de formação da espécie i (kJ/mol)

ν_i : coeficiente estequiométrico da espécie i.

4.4. Método de determinação de entalpia de combustão por experimento

Como citado no item 4.3 a entalpia de combustão adotada neste trabalho e o poder calorífico superior, que pode ser obtida através de experimentos com bomba calorimétrica.

No presente trabalho adotou-se a determinação do poder calorífico seguindo as normas ASTM D 407-44, D 271-58 e D 240-57 T , que consistem na queima de uma massa conhecida de combustível na bomba calorimétrica, obtendo-se como dados temperatura e tempo.

As equações envolvidas são:

O poder calorífico superior é calculado pela equação 24:

$$PCS = \frac{C \cdot \Delta T - e}{m_{amostra}} \quad (\text{eq. 24})$$

Sendo:

PCS: poder calorífico superior (cal/g)

C: capacidade calorífica do calorímetro (2449,28 cal/°C)

ΔT: diferença de temperatura (°C)

e: calor de combustão do fio de ferro (11,2 cal)

m: massa da amostra (g)

A diferença de temperatura (ΔT) é calculada pela equação 25:

$$\Delta T = T_c - T_a - r_1 \cdot (b - a) - r_2 \cdot (c - b) \quad (\text{eq. 25})$$

Sendo:

a: instante em que se fez a combustão (min)

b: instante em que a temperatura atingiu 60% da elevação total após a ignição ($T_b = 0,6 \cdot (T_a - T_c)$, encontra-se b no gráfico) (min). Os gráficos encontram-se no apêndice 1.

c: instante em que a temperatura atingiu o máximo, antes do trecho linear final (min)

T_a : temperatura em a ($^{\circ}\text{C}$)

T_c : Temperatura em c ($^{\circ}\text{C}$)

r_1 : variação da temperatura durante os 5 minutos que antecedem a combustão

r_2 : variação da temperatura durante os 5 minutos finais

Com os dados obtidos durante o experimento é construída a curva característica de temperatura em função do tempo, que corrige a diferença de temperatura (ΔT), obtida pela equação 25, com este dado aplica-se a equação 24 e obtém-se o poder calorífico superior da amostra ou entalpia de combustão.

4.5 Método de cálculo do balanço material

O balanço material, equação 4, é aplicado às correntes do processo, figura 1, com as respectivas condições da literatura (Tapasvi, 2005), usando como base de cálculo 100 kg/h de óleo de soja refinado, corrente 18.

Na reação de transesterificação, representada na figura 1, serão usadas às seguintes condições: como catalisador o metóxido de sódio e excesso de metanol numa proporção molar de 6:1 (metanol: óleo de soja refinado).

4.5.1 Balanço de material das correntes do processo

A vazão mássica total de metanol que será utilizado no primeiro reator (J) é calculada pela equação 26.

$$\dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{6 \cdot M_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{m}_{18}}{M_{\text{óleo}}} \quad (\text{eq. 26})$$

$\dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}}$: vazão mássica total de metanol (kg/h);

$M_{\text{CH}_3\text{OH}}$: massa molar de metanol (g/mol);

$M_{\text{óleo}}$: massa molar do óleo de soja refinado (g/mol);

\dot{m}_{18} : vazão mássica de óleo de soja na corrente 18 (kg/h).

Corrente 19:

O metóxido de sódio (19) corresponde a 1% da corrente (18) e representa 10% em solução de metanol.

A vazão mássica do metóxido de sódio (NaOCH_3), na corrente 19 é calculada pela equação 27.

$$\dot{m}_{19\text{NaOCH}_3} = 0,01 \cdot \dot{m}_{18} \quad (\text{eq. 27})$$

A vazão mássica do metanol (CH_3OH), na corrente 19 representa 90% da corrente sendo calculada pela equação 28.

$$\dot{m}_{19\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0,9 \cdot \dot{m}_{19\text{NaOCH}_3}}{0,1} \quad (\text{eq. 28})$$

Corrente 20:

A corrente 20 é calculada pela diferença entre a vazão mássica total de metanol no reator J e a vazão mássica de metanol na corrente 19, equação 29.

$$\dot{m}_{20} = \dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} - \dot{m}_{19\text{CH}_3\text{OH}} \quad (\text{eq. 29})$$

Corrente 21:

A reação de transesterificação no reator de mistura (CSTR) J tem conversão de 85% (Tapasvi, 2005). A vazão mássica do óleo que sai do reator, corrente 21, é calculada pela equação 30.

$$\dot{m}_{21\text{óleo}} = \dot{m}_{18} - (0,85 \cdot \dot{m}_{18}) \quad (\text{eq. 30})$$

Na corrente 21, a vazão mássica do biodiesel é calculada pela equação 31.

$$\dot{m}_{21\text{biodiesel}} = (0,85 \cdot \dot{m}_{18}) \cdot \left(\frac{3 \cdot M_{\text{biodiesel}}}{M_{\text{óleo}}} \right) \quad (\text{eq. 31})$$

O metanol (CH_3OH), que não reagiu sai na corrente 21 e tem a vazão mássica calculada pela equação 32.

$$\dot{m}_{21\text{CH}_3\text{OH}} = (\dot{m}_{19\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{20\text{CH}_3\text{OH}}) - \left(\frac{3 \cdot M_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_{\text{óleo}}} \right) \cdot (0,85 \cdot \dot{m}_{18}) \quad (\text{eq. 32})$$

O glicerol (G), produto da reação de transesterificação no reator J, tem a vazão mássica na corrente 21, calculada pela equação 33.

$$\dot{m}_{21\text{G}} = \left(\frac{M_{\text{G}}}{M_{\text{óleo}}} \right) \cdot (0,85 \cdot \dot{m}_{18}) \quad (\text{eq. 33})$$

A vazão mássica do catalisador metóxido de sódio (NaOCH_3), na corrente 21 é a mesma da corrente 19.

$$\dot{m}_{21\text{NaOCH}_3} = \dot{m}_{19\text{NaOCH}_3}$$

Corrente 22:

A corrente 22 contém 60% de metanol e todo o glicerol e o metóxido de sódio presente na corrente 21. Sendo assim o metanol presente na corrente 22 é calculado pela equação 34.

$$\dot{m}_{22\text{CH}_3\text{OH}} = 0,6 \cdot \dot{m}_{21\text{CH}_3\text{OH}} \quad (\text{eq. 34})$$

$$\dot{m}_{22\text{NaOCH}_3} = \dot{m}_{21\text{NaOCH}_3}$$

$$\dot{m}_{22\text{G}} = \dot{m}_{21\text{G}}$$

Corrente 23:

A corrente 23 contém 40% de metanol e todo o óleo e biodiesel presente na corrente 21. A vazão mássica do metanol (CH_3OH), na corrente 23, é dado pela equação 35.

$$\dot{m}_{23\text{CH}_3\text{OH}} = 0,4 \cdot \dot{m}_{21\text{CH}_3\text{OH}} \quad (\text{eq. 35})$$

$$\dot{m}_{23\text{óleo}} = \dot{m}_{21\text{óleo}}$$

$$\dot{m}_{23\text{biodiesel}} = \dot{m}_{21\text{biodiesel}}$$

Corrente 24:

O metóxido de sódio na corrente 24 corresponde a 1% do óleo residual na corrente 23 e é adicionado na forma de 10% em solução de metanol. Vazão mássica do metóxido na corrente 23, é dado pela equação 36.

$$\dot{m}_{24\text{NaOCH}_3} = 0,01 \cdot \dot{m}_{23\text{óleo}} \quad (\text{eq. 36})$$

A vazão mássica do metanol (CH_3OH) na corrente 24 é calculada pela equação 37.

$$\dot{m}_{24\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0,9 \cdot \dot{m}_{24\text{NaOCH}_3}}{0,1} \quad (\text{eq. 37})$$

Corrente 25:

Proporção molar 6:1 (metanol: óleo de soja), a vazão total de metanol que entra no reator L é calculada pela equação 38. E a vazão mássica na corrente 25 é a

diferença entre a vazão mássica total de metanol que entra no reator L e a vazão mássica do metanol na corrente 24, equação 37.

$$\dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}^*} = \frac{6 \cdot M_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{m}_{23 \text{ óleo}}}{M_{\text{óleo}}} \quad (\text{eq. 38})$$

$$\dot{m}_{25} = \dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}^*} - \dot{m}_{24\text{CH}_3\text{OH}} \quad (\text{eq. 39})$$

Corrente 26:

No reator CSTR L, a reação de transesterificação ocorre com uma conversão de 98% (Tapasvi, 2005), e a vazão mássica de óleo de soja que não reagiu, corrente 26, é calculada pela equação 40. Portanto a vazão mássica de óleo de soja que reagiu é a diferença entra a vazão mássica do óleo de soja na corrente 21 e a vazão mássica de óleo na corrente 26, equação 41.

$$\dot{m}_{26\text{óleo}} = \dot{m}_{18} - (0,98 \cdot \dot{m}_{18}) \quad (\text{eq. 40})$$

$$\dot{m}_{\text{óleoreagiu}} = \dot{m}_{21\text{óleo}} - \dot{m}_{26\text{óleo}} \quad (\text{eq. 41})$$

A vazão mássica de biodiesel, corrente 26, formado na reação é calculada pela equação 42.

$$\dot{m}_{26\text{biodiesel}} = (0,98 \cdot \dot{m}_{18}) \cdot \left(\frac{3 \cdot M_{\text{biodiesel}}}{M_{\text{óleo}}} \right) \quad (\text{eq. 42})$$

A vazão mássica de metanol que não reagiu é representado na corrente 26 pela equação 43.

$$\dot{m}_{26\text{CH}_3\text{OH}} = (\dot{m}_{24\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{25}) - \left(\frac{3 \cdot M_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{m}_{\text{óleoreagiu}}}{M_{\text{óleo}}} \right) + \dot{m}_{23\text{CH}_3\text{OH}} \quad (\text{eq.43})$$

O produto da reação glicerol(G), na corrente 26 é calculada pela equação 44.

$$\dot{m}_{21G} = \left(\frac{M_G \cdot \dot{m}_{\text{oleoreagiu}}}{M_{\text{oleo}}} \right) \quad (\text{eq. 44})$$

A vazão mássica do metóxido de sódio (NaOCH₃) na corrente 26 é igual a vazão de metóxido de sódio na corrente 24.

$$\dot{m}_{26\text{NaOCH}_3} = \dot{m}_{24\text{NaOCH}_3}$$

Corrente 27:

A corrente 27 contém 60% de metanol e todo o glicerol e metóxido de sódio da corrente 26, a vazão mássica do metanol é calculada pela equação 45.

$$\dot{m}_{27\text{CH}_3\text{OH}} = 0,6 \cdot \dot{m}_{26\text{CH}_3\text{OH}} \quad (\text{eq. 45})$$

$$\dot{m}_{27\text{NaOCH}_3} = \dot{m}_{26\text{NaOCH}_3}$$

$$\dot{m}_{27G} = \dot{m}_{26G}$$

Corrente 28:

A vazão mássica do metanol é 40% da vazão mássica de metanol da corrente 26, equação 46. A vazão mássica do óleo na corrente 28 é igual à vazão mássica do óleo na corrente 26. E o biodiesel tem a mesma vazão mássica da corrente 26.

$$\dot{m}_{28\text{CH}_3\text{OH}} = 0,4 \cdot \dot{m}_{26\text{CH}_3\text{OH}} \quad (\text{eq. 46})$$

$$\dot{m}_{28\text{oleo}} = \dot{m}_{26\text{oleo}}$$

$$\dot{m}_{28\text{biodiesel}} = \dot{m}_{26\text{biodiesel}}$$

Corrente 29:

A vazão mássica dos componentes da corrente 29 é igual a fração mássica dos componentes da corrente 28.

$$\dot{m}_{29\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_{28\text{CH}_3\text{OH}}$$

$$\dot{m}_{29\text{óleo}} = \dot{m}_{28\text{óleo}}$$

$$\dot{m}_{29\text{biodiesel}} = \dot{m}_{28\text{biodiesel}}$$

Corrente 30:

A corrente 30 é igual a 20% do fluxo mássico de biodiesel na corrente 29, equação 47

$$\dot{m}_{30} = 0,2 \cdot \dot{m}_{29\text{biodiesel}} \quad (\text{eq. 47})$$

Corrente 31:

A vazão mássica da corrente 31 é igual a vazão mássica da corrente 30.

$$\dot{m}_{31} = \dot{m}_{30}$$

Corrente 32:

Na corrente 32, a vazão de água representa 90% da corrente 30, equação 48, e contém 100% de metanol presente na corrente 29.

$$\dot{m}_{32\text{H}_2\text{O}} = 0,9 \cdot \dot{m}_{30} \quad (\text{eq. 48})$$

$$\dot{m}_{32\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_{29\text{CH}_3\text{OH}}$$

Corrente 33:

A corrente 33 contém 10% da corrente 30 que representa a vazão mássica de água, equação 49, e 100% da vazão mássica de óleo de soja e biodiesel presente na corrente 29.

$$\dot{m}_{33\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \cdot \dot{m}_{30} \quad (\text{eq. 49})$$

$$\dot{m}_{33\text{óleo}} = \dot{m}_{29\text{óleo}}$$

$$\dot{m}_{33\text{biodiesel}} = \dot{m}_{29\text{biodiesel}}$$

Corrente 34:

A vazão mássica de água da corrente 34 é igual a diferença da vazão mássica de água das corrente 33 e 35, equação 50.

$$\dot{m}_{34} = \dot{m}_{33\text{H}_2\text{O}} - \dot{m}_{35\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{eq. 50})$$

Corrente 35:

A corrente 35 contém apenas 0,5% da corrente 30, equação 51, e o total de óleo de soja e biodiesel da corrente 33.

$$\dot{m}_{35\text{H}_2\text{O}} = 0,005 \cdot \dot{m}_{30} \quad (\text{eq. 51})$$

$$\dot{m}_{35\text{óleo}} = \dot{m}_{33\text{óleo}}$$

$$\dot{m}_{35\text{biodiesel}} = \dot{m}_{33\text{biodiesel}}$$

Corrente 36:

Esta corrente contém a mesma vazão mássica da corrente 35 para água, óleo e biodiesel.

$$\dot{m}_{36\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{35\text{H}_2\text{O}}$$

$$\dot{m}_{36\text{óleo}} = \dot{m}_{35\text{óleo}}$$

$$\dot{m}_{36\text{biodiesel}} = \dot{m}_{35\text{biodiesel}}$$

Corrente 37 e 38 :

Secador (S) 100% da umidade é removida. Portanto toda a água da corrente 36 está presente na corrente 37, como vapor de água. E a corrente 38 contém o óleo de soja e o biodiesel da corrente 36 sem a presença da água.

$$\dot{m}_{37\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{36\text{vaporH}_2\text{O}}$$

$$\dot{m}_{38\text{óleo}} = \dot{m}_{36\text{óleo}}$$

$$\dot{m}_{38\text{biodiesel}} = \dot{m}_{36\text{biodiesel}}$$

Corrente 39 :

A corrente 39 é a soma das correntes 22, 27, 32 e 34, a vazão mássica de água na corrente 39 é a soma das vazões mássicas de água das correntes 32 e 34, equação 52.

$$\dot{m}_{39\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{32\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{34\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{eq. 52})$$

A vazão mássica do metóxido de sódio é a soma das correntes 27 e 22, equação 53.

$$\dot{m}_{39\text{NaOCH}_3} = \dot{m}_{27\text{NaOCH}_3} + \dot{m}_{22\text{NaOCH}_3} \quad (\text{eq. 53})$$

Do glicerol, a vazão mássica da corrente 39 é a soma das vazões 22 e 27, equação 54.

$$\dot{m}_{39\text{G}} = \dot{m}_{22\text{G}} + \dot{m}_{27\text{G}} \quad (\text{eq. 54})$$

A soma das vazões mássicas do metanol das correntes 22, 27 e 32, é a vazão mássica de metanol na corrente 39, equação 55.

$$\dot{m}_{39\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_{22\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{27\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{32\text{CH}_3\text{OH}} \quad (\text{eq. 55})$$

Corrente 40:

A corrente 40 tem a mesma composição da corrente 39.

$$\dot{m}_{40G} = \dot{m}_{39G}$$

$$\dot{m}_{40CH_3OH} = \dot{m}_{39CH_3OH}$$

$$\dot{m}_{40NaOCH_3} = \dot{m}_{39NaOCH_3}$$

$$\dot{m}_{40H_2O} = \dot{m}_{39H_2O}$$

Corrente 41:

Essa corrente será calculada a partir do balanço de energia do stripper (V), equação 70.

Corrente 42:

A corrente 42 é a corrente de entrada no destilador, contém a vazão mássica do metanol igual ao da corrente 40, e a soma das vazões mássicas da água nas correntes 40 e 41, equação 56.

$$\dot{m}_{42CH_3OH} = \dot{m}_{40CH_3OH}$$

$$\dot{m}_{42H_2O} = \dot{m}_{40H_2O} + \dot{m}_{41H_2O} \quad (\text{eq. 56})$$

Corrente 43:

A corrente 43 é a soma das correntes 44 e 52, por componentes temos as equações 57 e 58. Essa corrente possui fração mássica de 99,95% de água e 0,05% de metanol (Tapasvi, 2005).

$$\dot{m}_{43H_2O} = \dot{m}_{45H_2O} + \dot{m}_{52H_2O} \quad (\text{eq 57})$$

$$\dot{m}_{43CH_3OH} = \dot{m}_{45CH_3OH} + \dot{m}_{52CH_3OH} \quad (\text{eq 58})$$

Corrente 44:

Está corrente é a corrente de saída no fundo da coluna de destilação. Praticamente toda a água presente na corrente 42 está presente na corrente 44. Essa corrente possui 99,95% de água e 0,05% de metanol (Tapasvi, 2005).

Corrente 45:

A corrente 45, é a corrente de saída no topo da coluna de destilação a mesma composição em fração mássica da corrente 43.

O balanço material da coluna de destilação por componente é calculado com as equações 59, 60 e 61. Sendo z_i a fração mássica do componente na corrente 42 ($z_{\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_{42\text{CH}_3\text{OH}} / \dot{m}_{42}$ e $z_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{42\text{H}_2\text{O}} / \dot{m}_{42}$), y_i fração mássica do componente na corrente 45 (Tapasvi, 2005) e w_i fração mássica do componente na corrente 44. (Tapasvi, 2005), temos:

$$\text{Global: } \dot{m}_{42} = \dot{m}_{44} + \dot{m}_{45} \quad (\text{eq. 59})$$

$$\text{Metanol: } z_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{m}_{42} = y_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{m}_{45} + w_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{m}_{44} \quad (\text{eq. 60})$$

$$\text{Água: } z_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \dot{m}_{42} = w_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \dot{m}_{44} + y_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \dot{m}_{45} \quad (\text{eq. 61})$$

Um parâmetro importante para o balanço de massa na coluna de destilação é a razão de refluxo para os cálculos do balanço de energia do refeedor e do condensador. A razão molar de refluxo do topo da coluna é a razão entre vazão molar que retorna a coluna (corrente 52) e a vazão molar de saída do condensador (corrente 45), equação 62. A razão de refluxo do topo (R_{Topo}) utilizada no trabalho será o valor adotado na literatura (Sheehan, 1998).

$$R_{\text{topo}} = \frac{\dot{n}_{52}}{\dot{n}_{45}} \quad (\text{eq. 62})$$

As correntes 52 e 45 possuem a mesma composição da fração mássica e molar da corrente 43.

Corrente 46:

Essa corrente possui todo o glicerol e metóxido de sódio da corrente 40.

$$\dot{m}_{46\text{NaOCH}_3} = \dot{m}_{40\text{NaOCH}_3}$$

$$\dot{m}_{46\text{G}} = \dot{m}_{40\text{G}}$$

4.6 Método de cálculo do balanço de energia dos equipamentos

O balanço de energia dos equipamentos será calculado com base na equação global do balanço de energia, equação 7 em conjunto com a equação 8, que calcula a entalpia da corrente.

Foram estudados os balanços de energia dos equipamentos: reatores J e L, aquecedores N, O, R e U, secador S, stripper V, condensador X e refervedor W, que estão representados na figura 2.

Nos balanços o trabalho é considerado nulo e a temperatura de referência é 25°C.

Reator J:

O reator J é um reator de mistura (CSTR) e a reação ocorre á 60°C. O balanço de energia do reator J calcula a sua carga térmica, levando em consideração nos cálculos da entalpia das correntes materiais as entalpias de formação. Devido à reação que ocorre neste equipamento, as entalpias de formação do óleo e do biodiesel foram calculadas (item 4.3) e do metanol e glicerol foram encontradas na literatura (Felder, 2000). Nos balanços não foram consideradas as correntes do catalisador por ser a massa pequena comparada às outras massas. O balanço é representado pela equação 63.

$$\dot{m}_{18} \cdot H_{18} + \dot{m}_{19} \cdot H_{19} + \dot{m}_{20} \cdot H_{20} + \dot{Q}_J = \dot{m}_{21} \cdot H_{21}$$

$$\dot{m}_{18\text{óleo}} \cdot H_{18\text{óleo}} + \dot{m}_{19\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{19\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{20\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{20\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{Q}_J = \dot{m}_{21\text{óleo}} \cdot H_{21\text{óleo}} + \dot{m}_{21\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{21\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{21\text{biodiesel}} \cdot H_{21\text{biodiesel}} + \dot{m}_{21\text{G}} \cdot H_{21\text{G}}$$

Eq. 63

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{18\text{óleo}} \cdot \{ [c_{\text{póleo}} \cdot (T_{18\text{óleo}} - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fóleo}}^0 \} + \dot{m}_{19\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \{ [c_{\text{pCH}_3\text{OH}} \cdot (T_{19} - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fCH}_3\text{OH}}^0 \} + \\ & \dot{m}_{20\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \{ [c_{\text{pCH}_3\text{OH}} \cdot (T_{20} - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fCH}_3\text{OH}}^0 \} + \dot{Q}_J = \dot{m}_{21\text{óleo}} \cdot \{ [c_{\text{póleo}} \cdot (T_{21} - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fóleo}}^0 \} \\ & + \dot{m}_{21\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \{ [c_{\text{pCH}_3\text{OH}} \cdot (T_{21} - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fCH}_3\text{OH}}^0 \} + \dot{m}_{21\text{G}} \cdot \{ [c_{\text{pG}} \cdot (T_{21} - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fG}}^0 \} + \dot{m}_{21\text{biodiesel}} \\ & \cdot \{ [c_{\text{pbiodiesel}} \cdot (T_{21} - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fbiodiesel}}^0 \} \end{aligned}$$

Reator L:

Os cálculos para a carga térmica do reator L têm as mesmas considerações do reator J, o balanço está representado na equação 64.

$$\dot{m}_{23} \cdot H_{23} + \dot{m}_{24} \cdot H_{24} + \dot{m}_{25} \cdot H_{25} + \dot{Q}_L = \dot{m}_{26} \cdot H_{26}$$

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{23\text{óleo}} \cdot H_{23\text{óleo}} + \dot{m}_{23\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{23\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{23\text{biodiesel}} \cdot H_{23\text{biodiesel}} + \dot{m}_{24\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{24\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{25\text{CH}_3\text{OH}} \\ & \cdot H_{25\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{Q}_J = \dot{m}_{26\text{óleo}} \cdot H_{26\text{óleo}} + \dot{m}_{26\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{26\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{26\text{biodiesel}} \cdot H_{26\text{biodiesel}} + \dot{m}_{26\text{G}} \cdot H_{26\text{G}} \end{aligned}$$

Eq. 64

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{23\text{óleo}} \cdot \{ [c_{\text{póleo}} \cdot (T_{23} - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fóleo}}^0 \} + \dot{m}_{23\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \{ [c_{\text{pCH}_3\text{OH}} \cdot (T_{23} - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fCH}_3\text{OH}}^0 \} + \\ & + \dot{m}_{23\text{biodiesel}} \cdot \{ [c_{\text{pbiodiesel}} \cdot (T_{23} - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fbiodiesel}}^0 \} + \dot{m}_{24\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \{ [c_{\text{pCH}_3\text{OH}} \cdot (T_{24} - T_{\text{ref.}})] \\ & + \Delta H_{\text{fCH}_3\text{OH}}^0 \} + \dot{m}_{25\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \{ [c_{\text{pCH}_3\text{OH}} \cdot (T_{25} - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fCH}_3\text{OH}}^0 \} + \dot{Q}_L = \dot{m}_{26\text{óleo}} \cdot \{ [c_{\text{póleo}} \cdot (T_{26} \\ & - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fóleo}}^0 \} + \dot{m}_{26\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \{ [c_{\text{pCH}_3\text{OH}} \cdot (T_{26} - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fCH}_3\text{OH}}^0 \} + \dot{m}_{26\text{G}} \cdot \{ [c_{\text{pG}} \cdot (T_{26} - T_{\text{ref.}})] \\ & + \Delta H_{\text{fG}}^0 \} + \dot{m}_{26\text{biodiesel}} \cdot \{ [c_{\text{pbiodiesel}} \cdot (T_{26} - T_{\text{ref.}})] + \Delta H_{\text{fbiodiesel}}^0 \} \end{aligned}$$

Aquecedor N:

Nos aquecedores como não ocorrem reações, a entalpia de formação na equação 8 não é necessária. Esse aquecedor trabalha na temperatura de 70°C, aquecendo a mistura para entrada no lavador, seu balanço está representado na equação 64.

$$\dot{m}_{28} \cdot H_{28} + \dot{Q}_N = \dot{m}_{29} \cdot H_{29}$$

Eq. 64

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{28\text{óleo}} \cdot [c_{p\text{óleo}} \cdot (T_{28} - T_{\text{ref.}})] + \dot{m}_{28\text{CH}_3\text{OH}} \cdot [c_{p\text{CH}_3\text{OH}} \cdot (T_{28} - T_{\text{ref.}})] + \dot{m}_{28\text{biodiesel}} \\ & \cdot [c_{p\text{biodiesel}} \cdot (T_{28} - T_{\text{ref.}})] + \dot{Q}_N = \dot{m}_{29\text{óleo}} \cdot [c_{p\text{óleo}} \cdot (T_{29} - T_{\text{ref.}})] + \dot{m}_{29\text{CH}_3\text{OH}} \cdot [c_{p\text{CH}_3\text{OH}} \cdot (T_{29} - T_{\text{ref.}})] \\ & + \dot{m}_{29\text{biodiesel}} \cdot [c_{p\text{biodiesel}} \cdot (T_{29} - T_{\text{ref.}})] \end{aligned}$$

Aquecedor O:

Este aquecedor trabalha com temperatura de 70°C, para aquecer a água de entrada do lavador, equação 65.

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{30} \cdot H_{30} + \dot{Q}_O = \dot{m}_{31} \cdot H_{31} \\ & \dot{m}_{30\text{H}_2\text{O}} \cdot [c_{p\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_{30} - T_{\text{ref.}})] + \dot{Q}_O = \dot{m}_{31\text{H}_2\text{O}} \cdot [c_{p\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_{31} - T_{\text{ref.}})] \quad (\text{eq. 65}) \end{aligned}$$

Aquecedor R:

Aquece a mistura que entra no secador, ele trabalha na temperatura de 95°C, equação 67.

$$\dot{m}_{35} \cdot H_{35} + \dot{Q}_R = \dot{m}_{36} \cdot H_{36}$$

Eq. 67

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{35\text{óleo}} \cdot [c_{p\text{óleo}} \cdot (T_{35} - T_{\text{ref.}})] + \dot{m}_{35\text{biodiesel}} \cdot [c_{p\text{biodiesel}} \cdot (T_{35} - T_{\text{ref.}})] + \dot{m}_{35\text{água}} \cdot [c_{p\text{água}} \cdot (T_{35} - T_{\text{ref.}})] \\ & + \dot{Q}_R = \dot{m}_{36\text{óleo}} \cdot [c_{p\text{óleo}} \cdot (T_{36} - T_{\text{ref.}})] + \dot{m}_{36\text{biodiesel}} \cdot [c_{p\text{biodiesel}} \cdot (T_{36} - T_{\text{ref.}})] + \dot{m}_{36\text{água}} \\ & \cdot [c_{p\text{água}} \cdot (T_{36} - T_{\text{ref.}})] \end{aligned}$$

Secador S:

O secador é a vácuo e trabalha com pressão de 4,7kPa (35mmHg) removendo praticamente 100% da umidade. Neste equipamento ocorre um flash removendo a água, devido a diferença de pressão da entrada de 1 atm e a pressão de trabalho do secador. No balanço de energia é considerado apenas o efeito sobre a água, já que não ocorre diferença de temperatura entre as correntes, todas estão a 95°C, e considerando que o calor específico tem maior influência com relação a diferença de temperatura do que com a diferença de pressão. Os valores de entalpia da água nas

respectivas pressões foram obtidos da referência (Chemicalogic). O balanço do secador está representado na equação 68.

$$\dot{m}_{36\text{H}_2\text{O}} \cdot H_{36\text{H}_2\text{O}} + \dot{Q}_S = \dot{m}_{37\text{H}_2\text{O}} \cdot H_{37\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{eq. 68})$$

Aquecedor U:

Este aquecedor trabalha na temperatura de vaporização do metanol, 64,5°C, aquecendo a mistura que entrará no stripper. O balanço se dá pela equação 69.

$$\dot{m}_{39} \cdot H_{39} + \dot{Q}_U = \dot{m}_{40} \cdot H_{40}$$

$$\dot{m}_{39\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{39\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{39\text{H}_2\text{O}} \cdot H_{39\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{39\text{G}} \cdot H_{39\text{G}} + \dot{Q}_U = \dot{m}_{40\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{40\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{40\text{H}_2\text{O}} \cdot H_{40\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{40\text{G}} \cdot H_{40\text{G}}$$

Eq. 69

$$\dot{m}_{39\text{CH}_3\text{OH}} \cdot [c_{p\text{CH}_3\text{OH}} \cdot (T_{39} - T_{\text{ref.}})] + \dot{m}_{39\text{H}_2\text{O}} \cdot [c_{p\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_{39} - T_{\text{ref.}})] + \dot{m}_{39\text{G}} \cdot [c_{pg} \cdot (T_{39} - T_{\text{ref.}})] + \dot{Q}_U \\ = \dot{m}_{40\text{CH}_3\text{OH}} \cdot [c_{p\text{CH}_3\text{OH}} \cdot (T_{40} - T_{\text{ref.}})] + \dot{m}_{40\text{H}_2\text{O}} \cdot [c_{p\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_{40} - T_{\text{ref.}})] + \dot{m}_{40\text{G}} \cdot [c_{pg} \cdot (T_{40} - T_{\text{ref.}})]$$

Stripper V:

O balanço de energia do stripper calcula a vazão mássica de vapor de água que será necessário para o arraste do metanol e da água, na mistura da corrente 40, esse vapor entra no stripper na corrente 41 superaquecido numa temperatura de 250°C. Os dados, da entalpia do vapor de água à 250°C, à 100°C e a entalpia da vaporização da água foram retirados de (Smith, 2007), e a entalpia de vaporização do metanol ($H_{\text{CH}_3\text{OH}}$) de (Himmelblau, 2006), a equação do balanço é a 70.

$$\dot{m}_{40} \cdot H_{40} + \dot{m}_{41} \cdot H_{41} = \dot{m}_{42} \cdot H_{42} + \dot{m}_{46} \cdot H_{46}$$

$$\dot{m}_{40\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{40\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{40\text{H}_2\text{O}} \cdot H_{40\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{40\text{g}} \cdot H_{40\text{g}} + \dot{m}_{41\text{vapor}} \cdot H_{41\text{vapor}} = \dot{m}_{42\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{42\text{CH}_3\text{OH}} \\ + \dot{m}_{42\text{H}_2\text{O}} \cdot H_{42\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{42\text{vapor}} \cdot H_{42\text{vapor}} + \dot{m}_{46\text{g}} \cdot H_{46\text{g}}$$

Eq. 70

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{40\text{CH}_3\text{OH}} \cdot [c_{p\text{CH}_3\text{OH}} \cdot (T_{40} - T_{\text{ref.}})] + \dot{m}_{40\text{H}_2\text{O}} \cdot [c_{p\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_{40} - T_{\text{ref.}})] + \dot{m}_{40g} \cdot [c_{pg} \cdot (T_{40} - T_{\text{ref.}})] \\ & + \dot{m}_{41\text{vapor}} \cdot H_{\text{vapor}(250^\circ\text{C})} \} = \dot{m}_{42\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \{ [c_{p\text{CH}_3\text{OH}(V)} \cdot (T_{42} - T_{\text{ref.}})] + \lambda_{\text{CH}_3\text{OH}} \} + \dot{m}_{42\text{H}_2\text{O}} \\ & \cdot \{ [c_{p\text{vapor}} \cdot (T_{42} - T_{\text{ref.}})] + \lambda_{\text{H}_2\text{O}} \} + \dot{m}_{42\text{vapor}} \cdot H_{\text{vapor}(100^\circ\text{C})} \} + \dot{m}_{46g} \cdot [c_{pg} \cdot (T_{46} - T_{\text{ref.}})] \end{aligned}$$

Lembrando que, a vazão mássica de vapor da corrente 41 é igual a vazão mássica de vapor da corrente 42.

Destilador:

No destilador o balanço de energia é calculado no condensador e no refeedor. O balanço do condensador é dado pela equação 71, para as entalpias das correntes foram utilizados os valores do gráfico (entalpias X fração molar) de metanol na mistura metanol água (Khoury, 2004). Para o refeedor cujo balanço é dado pela equação 72, foi utilizada a mesma fonte de dados do condensador. A carga térmica do refeedor foi calculada com o balanço de energia englobando o destilador, refeedor e condensador.

$$\text{Condensador X: } \dot{m}_{43} \cdot H_{43} + \dot{Q}_X = \dot{m}_{45} \cdot H_{45} + \dot{m}_{52} \cdot H_{52} \quad (\text{eq. 71})$$

$$\text{Refeedor W: } \dot{m}_{45} \cdot H_{45} + \dot{m}_{44} \cdot H_{44} = \dot{m}_{42} \cdot H_{42} + \dot{Q}_W + \dot{Q}_X \quad (\text{eq. 72})$$

4.7 Método de cálculo do consumo de vapor.

A vazão mássica de vapor de aquecimento é calculada dividindo-se a carga térmica do equipamento pela entalpia de vaporização de aquecimento. A equação 73 representa a expressão geral desse cálculo.

$$\dot{m}_{\text{vapor}} = \frac{\dot{Q}_i}{\lambda_i} \quad (\text{eq. 73})$$

Para o cálculo do consumo de vapor de aquecimento foi assumido que para operações acima de 100°C seria utilizado vapor de 10kgf/cm² (980,7 kPa) e para operações abaixo de 100°C, vapor de 4kgf/cm² (392,3 kPa). Os valores das entalpias

foram retirados da literatura (Smith, 2007). A soma das vazões mássicas encontradas para cada equipamento mais a vazão mássica de vapor da corrente 41 é o consumo estimado de vapor utilizado no processo.

Definindo como eficiência do gerador de vapor pela equação 74.

$$\eta = \frac{\dot{m}_{\text{vapor total}} \cdot \lambda_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{m}_{\text{biodiesel}} \cdot \text{PCI}_{\text{biodiesel}}} \quad (\text{eq 74})$$

Sendo:

η_{gv} : eficiência do gerador de vapor

$\dot{m}_{\text{vapor total}}$: vazão mássica total de vapor consumido (kg/h)

$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$: entalpia de vaporização da água (MJ/kg)

$\dot{m}_{\text{biodiesel}}$: vazão mássica de biodiesel consumida *(kg/h)

PCI: poder calorífico inferior do biodiesel. (MJ/kg)

* supondo que esse gerador de vapor consuma como combustível biodiesel

Admitindo-se para a eficiência do valor do gerador de vapor 80%, que é o encontrado nos casos de geradores flamo tubulares pode-se estimar a quantidade de biodiesel necessária para prover as necessidades de aquecimento do processo.

O poder calorífico inferior do biodiesel foi calculado com base no poder calorífico superior do biodiesel (Demirbas,2008), sendo que o poder calorífico inferior é a diferença entre o poder calorífico superior e a energia necessária para vaporizar a quantidade de água produzida na reação de combustão, equação 75.

$$\text{PCI}_{\text{biodiesel}} = \text{PCS}_{\text{biodiesel}} - \lambda_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{eq. 75})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Cálculo da massa molecular e fórmula representativa

Com base nos métodos do item 4.2 foram calculadas as massas moleculares do óleo de soja e do biodiesel e suas respectivas fórmulas moleculares representativas.

5.1.1 Óleo de soja

Utilizando as equações e parâmetros do item 4.2, a massa molecular do óleo de soja pode ser representada por:

$$M_{\text{óleo}} = 3 \cdot (0,11 \cdot 256,43 + 0,04 \cdot 284,48 + 0,23 \cdot 282,47 + 0,54 \cdot 280,47 + 0,08 \cdot 278,44) + 38,05$$

$$M_{\text{óleo}} = 3 \cdot 278,27 + 38,05$$

$$M_{\text{óleo}} = 872,86 \text{ g/mol}$$

E a fórmula molecular representativa do óleo de soja foi calculada com as equações e parâmetros do item 4.2.1.

$$M_{\text{CTotal}} = 3 \cdot (0,11 \cdot 192,18 + 0,04 \cdot 216,20 + 0,23 \cdot 216,20 + 0,54 \cdot 216,20 + 0,08 \cdot 216,20) + 36,03$$

$$M_{\text{CTotal}} = 3 \cdot 213,56 + 36,03$$

$$M_{\text{CTotal}} = 676,71 \text{ g/mol de óleo}$$

$$n_{\text{C}} = \frac{676,71}{12,011} = 56,34 \text{ átomos}$$

$$M_{\text{HTotal}} = 3 \cdot (0,11 \cdot 32,26 + 0,04 \cdot 36,29 + 0,23 \cdot 34,27 + 0,54 \cdot 32,26 + 0,08 \cdot 30,24) + 2,02$$

$$M_{\text{HTotal}} = 3 \cdot 32,72 + 2,02$$

$$M_{\text{HTotal}} = 100,18 \text{ g/mol de óleo}$$

$$n_{\text{H}} = \frac{100,18}{1,008} = 99,38 \text{ átomos}$$

$$M_{\text{O Total}} = 3 \cdot (0,11 \cdot 32 + 0,04 \cdot 32 + 0,23 \cdot 32 + 0,54 \cdot 32 + 0,08 \cdot 32)$$

$$M_{\text{O Total}} = 3 \cdot 32$$

$$M_{\text{O Total}} = 96 \text{g/mol de óleo}$$

$$n_{\text{O}} = \frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{elementoO}}} = \frac{96}{16} = 6 \text{ átomos}$$

Obtendo-se com esses valores a fórmula molecular representativa do óleo de soja **C_{56,34}H_{99,62}O₆**.

Essa fórmula tem uma representação em porcentagem mássica de 77,5%C, 11,5%H e 11%O, na literatura foram encontrados os valores de 78%C, 11,7%H e 10,3%O (Scholl).

5.1.2 Biodiesel

Com as equações e parâmetros do item 4.2 a massa molar do biodiesel foi calculada:

$$M_{\text{biodiesel}} = (0,11 \cdot 256,43 + 0,04 \cdot 284,48 + 0,23 \cdot 282,47 + 0,54 \cdot 280,47 + 0,08 \cdot 278,44) + 14,03$$

$$M_{\text{biodiesel}} = 278,27 + 14,03$$

$$M_{\text{biodiesel}} = 292,3 \text{g/mol}$$

A fórmula molecular representativa do biodiesel foi calculada com as equações do item 4.2.2 .

$$M_{\text{CTotal}} = (0,11 \cdot 192,18 + 0,04 \cdot 216,20 + 0,23 \cdot 216,20 + 0,54 \cdot 216,20 + 0,08 \cdot 216,20) + 12,01$$

$$M_{\text{CTotal}} = 213,56 + 12,01$$

$$M_{\text{CTotal}} = 225,57 \text{g/mol de óleo}$$

$$n_{\text{C}} = \frac{225,57}{12,011} = 18,78 \text{ átomos}$$

$$M_{\text{HTotal}} = (0,11 \cdot 32,26 + 0,04 \cdot 36,29 + 0,23 \cdot 34,27 + 0,54 \cdot 32,26 + 0,08 \cdot 30,24) + 2,02$$

$$M_{\text{HTotal}} = 32,72 + 2,02$$

$$M_{\text{HTotal}} = 34,74 \text{g/mol de óleo}$$

$$n_{\text{H}} = \frac{34,74}{1,008} = 34,46 \text{ átomos}$$

$$M_{\text{OTotal}} = (0,11 \cdot 32 + 0,04 \cdot 32 + 0,23 \cdot 32 + 0,54 \cdot 32 + 0,08 \cdot 32)$$

$$M_{\text{OTotal}} = 32 \text{g/mol de óleo}$$

$$n_{\text{O}} = \frac{32}{16} = 2 \text{ átomos}$$

A fórmula molecular representativa do biodiesel é **C_{18,78}H_{34,54}O₂**.

A fórmula representativa tem composição em porcentagem mássica de 77%C, 12%H e 11% O, que coincide com o valor da literatura (Grabosk, 1998).

5.2 Cálculo de entalpia de formação

Utilizando o método do item 4.3 e 4.4 foi calculada a entalpia de formação do óleo de soja e do biodiesel.

Dados : (Himmelblau, 2006)

$$? H_{f \text{ CO}_2} = -393,51 \text{ kJ/mol}$$

$$? H_{f \text{ H}_2\text{O}} = -285,84 \text{ kJ/mol}$$

5.2.1 Cálculo da entalpia de combustão pelo método experimental

Foram realizados experimentos no laboratório para a determinação do poder calorífico do óleo de soja e do biodiesel, para a comparação com os valores encontrados na literatura (Knothe, 1997 e Dermibas, 2008), através da metodologia da ASTM D 4007-44, D 271-58 e D 240-57 T.

Os ensaios foram realizados com duas amostras de óleo de soja e duas amostras de biodiesel, denominadas óleo de soja 1 e 2 e biodiesel 1 e 2.. A amostra de biodiesel 2 foi processada no laboratório a partir da amostra de óleo de soja 2, já o biodiesel 1 e o óleo de soja 1 não tem relação. Portanto as comparações possíveis são entre as amostras de óleo de soja 1 com 2, biodiesel 1 com 2 e biodiesel 2 com óleo de soja 2.

Cada amostra gerou três ensaios na bomba calorimétrica. Com os valores encontrados foram construídas três curvas de temperatura em função do tempo para cada amostra (apêndice 2). Destas curvas foram obtidos os dados necessários para os cálculos da diferença de temperatura usadas na equação 24 do item 4.4. Com esses valores usou-se a equação 25 obtendo-se assim o poder calorífico superior para cada amostra. Os resultados estão apresentados nas tabelas 16 e 17 do apêndice 2. Os valores médios, para cada amostra, do poder calorífico medido na tabela 9.

Tabela 9 - Entalpia de combustão calculada por método experimental

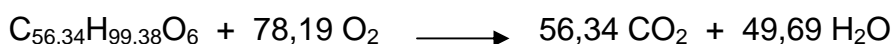
<i>Fonte</i>	<i>Entalpia de combustão (MJ/kg)</i>
Biodiesel 1	40,9
Biodiesel 2	39,7
Óleo de soja 1	39,5
Óleo de soja 2	38,0

As diferenças dos valores dos poderes caloríficos obtidos nas amostras de óleo de soja 1 e 2 e nas de biodiesel 1 e 2 devem-se aos erros experimentais e às flutuações na composição das amostras.

Nesta dissertação, para os cálculos da entalpia de formação destas substâncias, serão utilizados os valores encontrados para o biodiesel 2 e óleo de soja 2, pois o biodiesel 2 foi produzido a partir do óleo de soja 2. Os resultados foram comparados com os dados da literatura.

5.2.2 Óleo de soja

A reação de combustão do óleo de soja pode ser representada por:



Aplicando a “lei de Hess” para essa reação conforme a equação 9, temos as seguintes possibilidades:

a) Fazendo os cálculos com a entalpia de combustão do óleo de soja fornecida por (Knothe, 1997), $\Delta H_c^\circ = -39623 \text{ kJ/kg} = -34585,33 \text{ kJ/mol}$, temos:

$$\begin{aligned} \Delta H_{c \text{ óleo}}^\circ &= 56,34 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ CO}_2 + 49,81 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O} - (\Delta H_f^\circ \text{ óleo} + 78,25 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ O}_2) \\ -34585,33 &= 56,34 \cdot (-393,51) + 49,69 \cdot (-285,84) - (\Delta H_f^\circ \text{ óleo} + 78,19 \cdot 0) \\ \Delta H_f^\circ \text{ óleo} &= -1788,41 \text{ kJ/mol} = -2048,91 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

b) Fazendo os cálculos com a entalpia de combustão do óleo de soja fornecida por (Demirbas, 2008), $\Delta H_c^\circ = -39440 \text{ kJ/kg} = -34425,60 \text{ kJ/mol}$, temos:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= 56,34 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ CO}_2 + 49,81 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O} - (\Delta H_f^\circ \text{ óleo} + 78,25 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ O}_2) \\ -34425,60 &= 56,34 \cdot (-393,51) + 49,69 \cdot (-285,84) - (\Delta H_f^\circ \text{ óleo} + 78,19 \cdot 0) \\ \Delta H_f^\circ \text{ óleo} &= -1948,14 \text{ kJ/mol} = -2231,91 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

c) Fazendo os cálculos com a entalpia de combustão do óleo de soja obtida experimentalmente, $\Delta H_c^\circ = -39700 \text{ kJ/kg} = -34618,4 \text{ kJ/mol}$, temos:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= 56,34 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ CO}_2 + 49,81 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O} - (\Delta H_f^\circ \text{ óleo} + 78,25 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ O}_2) \\ -34618,4 &= 56,34 \cdot (-393,51) + 49,69 \cdot (-285,84) - (\Delta H_f^\circ \text{ óleo} + 78,19 \cdot 0) \\ \Delta H_f^\circ \text{ óleo} &= -1775,34 \text{ kJ/mol} = -2013 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

Os valores calculados para a entalpia de formação do óleo de soja por estes três procedimentos estão resumidos na tabela 10.

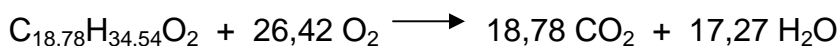
Tabela 10 - Tabela comparativa de entalpia de formação do óleo de soja

Fonte	Entalpia de formação óleo de soja (MJ/kg)
Knothe	-2,05
Demirbas	-2,23
Óleo de soja 2	-2,01

Os valores da entalpia de formação do óleo de soja apresentados na tabela 10 mostra uma coerência entre os valores da literatura e os valores encontrados experimentalmente.

5.2.3 Biodiesel

A reação de combustão do biodiesel, pode ser escrita como:



Aplicando a “lei de Hess” para essa reação conforme a equação 9, temos as seguintes possibilidades:

a) Fazendo os cálculos com a entalpia de combustão do biodiesel fornecida por (Knothe, 1997), $\Delta H_c^\circ = -39800 \text{ kJ/kg} = -11633,54 \text{ kJ/mol}$, temos:

$$\Delta H_c^\circ = 18,78 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ CO}_2 + 17,27 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O} - (\Delta H_f^\circ \text{ biodiesel} + 26,42 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ O}_2)$$

$$-11633,54 = 18,78*(-393,51) + 17,27*(-285,84) - (H_f^{\circ} \text{óleo} + 26,42*0)$$

$$?H_f^{\circ} \text{ biodiesel} = -693,04 \text{ kJ/mol} = -2370,99 \text{ kJ/kg}$$

b) Fazendo os cálculos com a entalpia de combustão do biodiesel fornecida por (Demirbas, 2008), $?H_c^{\circ} = -41280 \text{ kJ/kg} = -12066,14 \text{ kJ/mol}$, temos:

$$?H_c^{\circ} = 18,78*?H_f^{\circ} \text{ CO}_2 + 17,27*?H_f^{\circ} \text{ H}_2\text{O} - (?H_f^{\circ} \text{ biodiesel} + 26,42*?H_f^{\circ} \text{ O}_2)$$

$$-12066,14 = 18,78*(-393,51) + 17,27*(-285,84) - (H_f^{\circ} \text{óleo} + 26,42*0)$$

$$?H_f^{\circ} \text{ biodiesel} = -260,43 \text{ kJ/mol} = -890,98 \text{ kJ/kg}$$

c) Fazendo os cálculos com a entalpia de combustão do biodiesel obtida experimentalmente, $?H_c^{\circ} = -38050 \text{ kJ/kg} = -11110,6 \text{ kJ/mol}$, temos:

$$?H_c^{\circ} = 18,78*?H_f^{\circ} \text{ CO}_2 + 17,27*?H_f^{\circ} \text{ H}_2\text{O} - (?H_f^{\circ} \text{ biodiesel} + 26,42*?H_f^{\circ} \text{ O}_2)$$

$$-11110,6 = 18,78*(-393,51) + 17,27*(-285,84) - (H_f^{\circ} \text{óleo} + 26,42*0)$$

$$?H_f^{\circ} \text{ biodiesel} = -1215,97 \text{ kJ/mol} = -4160,06 \text{ kJ/kg}$$

Os valores das entalpias de formação do biodiesel calculadas com os valores experimentais e dados da literatura, são resumidos na tabela 11.

Tabela 11 - Tabela comparativa de entalpia de formação do biodiesel.

<i>Fonte</i>	<i>Entalpia de formação biodiesel (MJ/kg)</i>
Knothe	-2,37
Demirbas	-0,89
Biodiesel 2	-4,16

Diferentemente dos valores observados para a entalpia de formação do óleo de soja, encontrou-se valores com diferenças significativas para o biodiesel como se apresenta na tabela 11.

5.3 Cálculo do balanço material

Com as equações escritas no item 4.4.1 e os dados da tabela 12, são calculadas as vazões mássicas das correntes do processo representado na figura 2, os resultados das vazões mássicas de cada corrente por componente e a vazão mássica total estão na tabela 13 e os cálculos detalhados no apêndice 1.

A base para esses cálculos é 100 Kg/h de óleo de soja refinado introduzido no processo.

Tabela 12 - Massa molecular das substâncias

Substância	óleo de soja	de metanol	glicerol	metil éster	metóxido de sódio	de água
Peso molecular (g/mol)	872,86	32,04	92,09	292,3	54	18

Tabela 13 - Vazão mássica das correntes do processo

Corrente	Vazão Mássica (kg/h)						total
	Triglicerídeo	glicerol	metil éster	metanol	metóxido	água	
18	100						100
19				9	1		10
20				13,02			13,02
21	15	8,97	85,39	12,66	1		123,02
22		8,97		7,6	1		17,57
23	15		85,39	5,06			105,45
24				1,35	0,15		1,5
25				1,95			1,95
26	2	1,37	98,45	6,93	0,15		108,9
27		1,37		4,16	0,15		5,68
28	2		98,45	2,77			103,22
29	2		98,45	2,77			103,22
30						19,69	19,69
31						19,69	19,69
32				2,77		17,72	20,49
33	2		98,45			1,97	102,42
34						1,87	1,87
35	2		98,45			0,1	100,55
36	2		98,45			0,1	100,55
37						0,1	0,1
38	2		98,45				100,45
39		10,34		14,53	1,15	19,59	45,61
40		10,34		14,53	1,15	19,59	45,61
41						218,76	218,76
42				14,53		238,35	252,88
43				62,23		0,04	62,27
44				1,20		238,34	239,54
45				13,33		0,01	13,34
46		10,34			1,15		11,49
52				48,90		0,03	48,93

5.4 Cálculo do balanço de energia

O balanço de energia dos equipamentos envolvidos no processo representado na figura 2 será calculado com as equações e dados apresentados no item 4.6 de materiais e métodos.

Os equipamentos serão representados por esquemas com as condições de temperatura e as vazões mássicas de cada corrente. Os dados das entalpias e calor específico dos componentes envolvidos no processo estão apresentados na tabela 14.

Tabela 14 - Dados para o balanço de energia

<i>Substância</i>	<i>óleo de soja</i>	<i>metanol</i>	<i>glicerol</i>	<i>biodiesel</i>	<i>água</i>
Calor específico ^a (kJ/kg °C)	1,917	2,55	2,32	1,917	4,186
Entalpia de formação (kJ/kg)	-2048,91 ^c -2231,91 ^d -2013 ^e	-7447,72 ^b	-7230,97 ^b	-2303,9 ^c -890,98 ^d -4160,06 ^e	

a calor específico referência (Tapasvi, 2005)

b entalpia de formação referência (Felder, 2000)

c entalpia de formação calculada com dados de Knothe (1997)

d entalpia de formação calculada com os dados de Demirbas (2008)

e entalpia de formação calculada com os dados experimentais.

Reator J:

O balanço de energia do reator J é calculado pela equação 63, com os dados da tabela 14, figura 5 e os valores das entalpias de formação do óleo de soja e do biodiesel calculadas no item 5.3. Neste trabalho considera-se que as entalpias de mistura é zero.

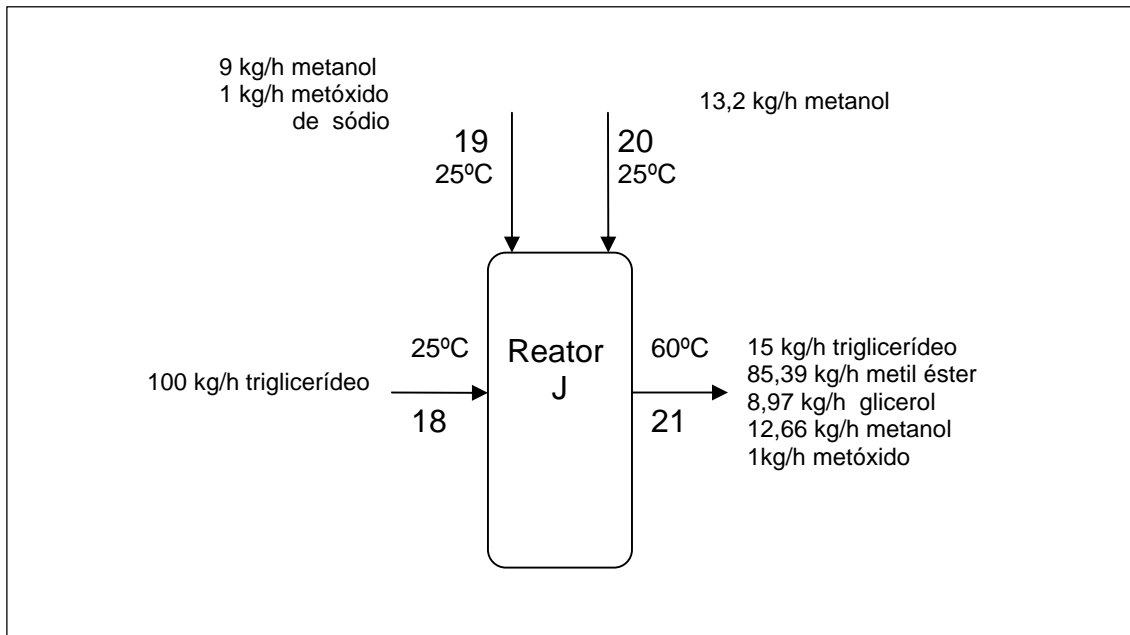


Figura 5 - Reator J

Com os diferentes valores obtidos para as entalpias de formação têm-se as seguintes possibilidades

a) As entalpias de formação do óleo de soja e biodiesel usados na equação 63 foram calculadas com os dados do Knothe, 1997.

$$100 \cdot \{[1,917 \cdot (25 - 25)] + (-2048,91)\} + 9 \cdot \{[2,55 \cdot (25 - 25)] + (-7447,72)\} + 13,2 \cdot \{[2,55 \cdot (25 - 25)] + (-7447,72)\} + \dot{Q}_{J_1} = 15 \cdot \{[1,917 \cdot (60 - 25)] + (-2048,91)\} + 12,66 \cdot \{[2,55 \cdot (60 - 25)] + (-7447,72)\} + 8,97 \cdot \{[2,32 \cdot (60 - 25)] + (-7230,97)\} + 85,39 \cdot \{[1,917 \cdot (60 - 25)] + (-2370,99)\}$$

$$\dot{Q}_{J_1} = -13518,10 \text{ kJ/h} = -13,5 \text{ MJ/h}$$

b) A taxa de troca térmica com os dados Demirbas, 2008 (\dot{Q}_{J_2}) é calculada pela equação 63, com os valores abaixo.

$$100 \cdot \{[1,917 \cdot (25 - 25)] + (-2231,91)\} + 9 \cdot \{[2,55 \cdot (25 - 25)] + (-7447,72)\} + 13,2 \cdot \{[2,55 \cdot (25 - 25)] + (-7447,72)\} + \dot{Q}_{J_2} = 15 \cdot \{[1,917 \cdot (60 - 25)] + (-2231,91)\} + 12,66 \cdot \{[2,55 \cdot (60 - 25)] + (-7447,72)\} + 8,97 \cdot \{[2,32 \cdot (60 - 25)] + (-7230,97)\} + 85,39 \cdot \{[1,917 \cdot (60 - 25)] + (-890,98)\}$$

$$\dot{Q}_{J_2} = 128415 \text{ kJ/h} = 128,4 \text{ MJ/h}$$

c) A taxa de troca térmica com os dados experimentais (\dot{Q}_{J_3}) é calculada pela equação 63.

$$\begin{aligned} &100 \cdot \{[1,917 \cdot (25 - 25)] + (-2013)\} + 9 \cdot \{[2,55 \cdot (25 - 25)] + (-7447,72)\} + 13,2 \\ &\cdot \{[2,55 \cdot (25 - 25)] + (-7447,72)\} + \dot{Q}_{J_3} = 15 \cdot \{[1,917 \cdot (60 - 25)] + (-2013)\} + 12,66 \\ &\cdot \{[2,55 \cdot (60 - 25)] + (-7447,72)\} + 8,97 \cdot \{[2,32 \cdot (60 - 25)] + (-7230,97)\} + 85,39 \\ &\cdot \{[1,917 \cdot (60 - 25)] + (-4160,06)\} \end{aligned}$$

$$\dot{Q}_{J_3} = -169339 \text{ kJ/h} = -169,3 \text{ MJ/h}$$

Reator L:

Para o balanço de energia do reator L foi utilizada a equação 64. O fluxograma do equipamento e suas correntes materiais estão representados na figura 6.

Analogamente, com os diferentes valores das entalpias de formação têm-se as seguintes possibilidades:

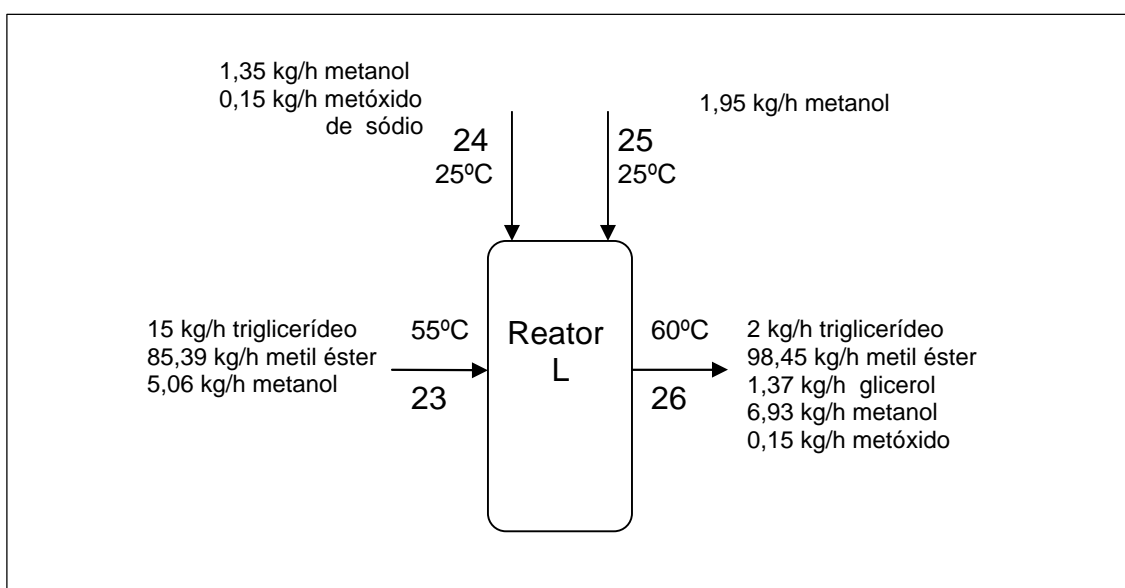


Figura 6 - Reator L

a) Com os dados da entalpia de formação do óleo de soja e do biodiesel calculados com os dados de Knothe, 1997, a taxa de troca térmica é calculada pela equação 64, com os valores abaixo:

$$15 \cdot \{[1,917 \cdot (55 - 25)] + (-2048,91)\} + 5,06 \cdot \{[2,55 \cdot (55 - 25)] + (-7447,72)\} + 85,39 \cdot \{[1,917 \cdot (55 - 25)] + (-2370,99)\} + 1,95 \cdot \{[2,55 \cdot (25 - 25)] + (-7447,72)\} + 1,35 \cdot \{[2,55 \cdot (25 - 25)] + (-7447,72)\} + \dot{Q}_{L1} = 2 \cdot \{[1,917 \cdot (60 - 25)] + (-2048,91)\} + 6,93 \cdot \{[2,55 \cdot (60 - 25)] + (-7447,72)\} + 1,37 \cdot \{[2,32 \cdot (60 - 25)] + (-7230,97)\} + 98,45 \cdot \{[1,917 \cdot (60 - 25)] + (-2370,99)\}$$

$$\dot{Q}_{L1} = -2276,56 \text{ kJ/h} = -2,3 \text{ MJ/h}$$

b) A mesma equação 64, foi usada para calcular a troca térmica com os valores da entalpia de formação do óleo de soja e do biodiesel fornecidos (Demirbas, 2008),temos:

$$15 \cdot \{[1,917 \cdot (55 - 25)] + (-2231,91)\} + 5,06 \cdot \{[2,55 \cdot (55 - 25)] + (-7447,72)\} + 85,39 \cdot \{[1,917 \cdot (55 - 25)] + (-890,98)\} + 1,95 \cdot \{[2,55 \cdot (25 - 25)] + (-7447,72)\} + 1,35 \cdot \{[2,55 \cdot (25 - 25)] + (-7447,72)\} + \dot{Q}_{L2} = 2 \cdot \{[1,917 \cdot (60 - 25)] + (-2231,91)\} + 6,93 \cdot \{[2,55 \cdot (60 - 25)] + (-7447,72)\} + 1,37 \cdot \{[2,32 \cdot (60 - 25)] + (-7230,97)\} + 98,45 \cdot \{[1,917 \cdot (60 - 25)] + (-890,98)\}$$

$$\dot{Q}_{L2} = 19431,36 \text{ kJ/h} = 19,4 \text{ MJ/h}$$

c) A mesma equação 64, foi usada para calcular a troca térmica com os valores da entalpia de formação do óleo de soja e do biodiesel experimentais,temos:

$$15 \cdot \{[1,917 \cdot (55 - 25)] + (-2013)\} + 5,06 \cdot \{[2,55 \cdot (55 - 25)] + (-7447,72)\} + 85,39 \cdot \{[1,917 \cdot (55 - 25)] + (-4160,06)\} + 1,95 \cdot \{[2,55 \cdot (25 - 25)] + (-7447,72)\} + 1,35 \cdot \{[2,55 \cdot (25 - 25)] + (-7447,72)\} + \dot{Q}_{L3} = 2 \cdot \{[1,917 \cdot (60 - 25)] + (-2013)\} + 6,93 \cdot \{[2,55 \cdot (60 - 25)] + (-7447,72)\} + 1,37 \cdot \{[2,32 \cdot (60 - 25)] + (-7230,97)\} + 98,45 \cdot \{[1,917 \cdot (60 - 25)] + (-4160,06)\}$$

$$\dot{Q}_{L3} = -30659,04 \text{ kJ/h} = -30,7 \text{ MJ/h}$$

Os resultados obtidos para o calor trocado pelos reatores com o meio apresentam um comportamento diferente conforme a fonte de dados. Quando os valores usados provêm de Knothe, 1997 ou dos dados experimentais eles apontam necessidade de refrigeração porem com os valores fornecidos por Demirbas, 2008 indicam necessidade de aquecimento.

As instalações para produção de biodiesel atualmente em operação possuem os reatores com camisas de aquecimento sugerindo serem os valores de Demirbas mais representativos para este processo.

Os valores fornecidos para a entalpia de combustão do biodiesel tanto por Knothe, 1997 como por Demirbas, 2008 e pelos dados experimentais obtidos no laboratório estão em uma faixa compatível com os erros experimentais e flutuações na composição das amostras. Na prática a produção do biodiesel mostra camisas de aquecimento nos reatores J e L. Para efeito de análise do trabalho foi considerado o recente valor recomendado por Demirbas, 2008, em vista de sua aderência ao que se observa na prática produtiva.

Neste trabalho foi calculado de forma mais completa os balanços de energia dos reatores utilizando o balanço de entalpia da reação, já os trabalhos de referência Tapasvi, 2005, Sheehan, 1998 e Zhang, 2003, simplificam esses cálculos sem utilizar os balanços de entalpia da reação.

Aquecedor N:

O balanço de energia do aquecedor N é feito através da equação 65. Com os dados da figura 7 e da tabela 14.

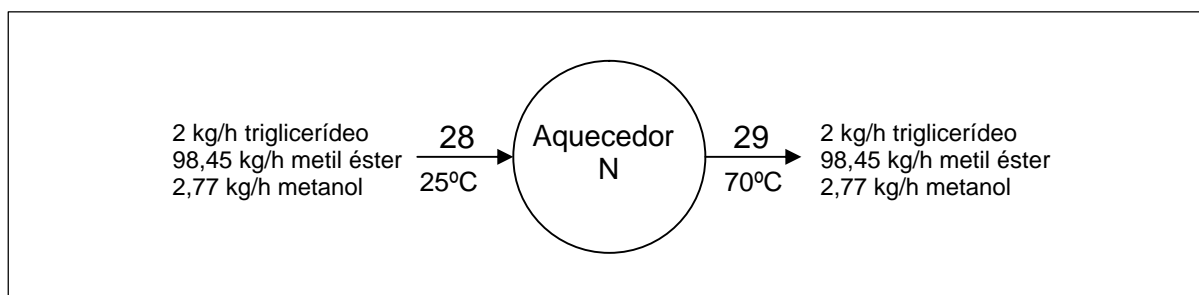


Figura 7 - Aquecedor N

$$2 \cdot [1,917 \cdot (25 - 25) + 98,45 \cdot [1,917 \cdot (25 - 25)]] + 2,77 \cdot [2,55 \cdot (25 - 25)] + \dot{Q}_N = 2 \cdot [1,917 \cdot (70 - 25)] + 98,45 \cdot [1,917 \cdot (70 - 25)] + 2,77 \cdot [2,55 \cdot (70 - 25)]$$

$$\dot{Q}_N = 8983,18 \text{ kJ/h} = 9 \text{ MJ/h}$$

Aquecedor O:

No aquecedor O, o balanço de energia é representado pela equação 66, com os dados da figura 8 e tabela 14.

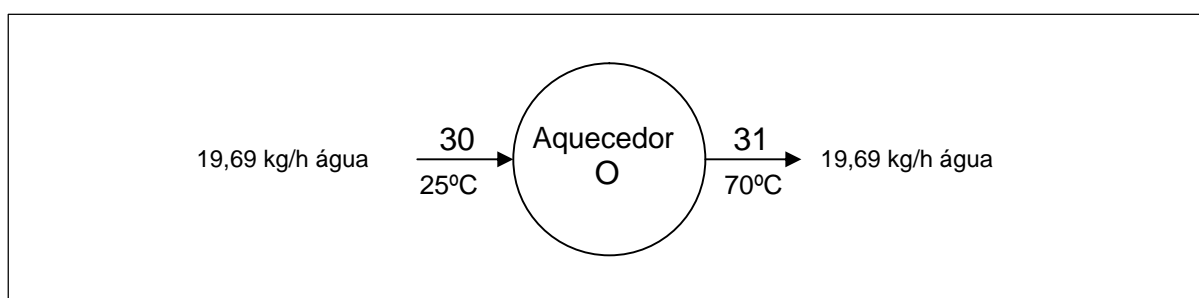


Figura 8 - Aquecedor O

$$19,69 \cdot [4,186 \cdot (25 - 25)] + \dot{Q}_O = 19,69 \cdot [4,186 \cdot (70 - 25)]$$

$$\dot{Q}_O = 3709,01 \text{ kJ/h} = 3,7 \text{ MJ/h}$$

Aquecedor R:

O balanço de energia do aquecedor R é calculado pela equação 67 com os dados da figura 9 e tabela 14.

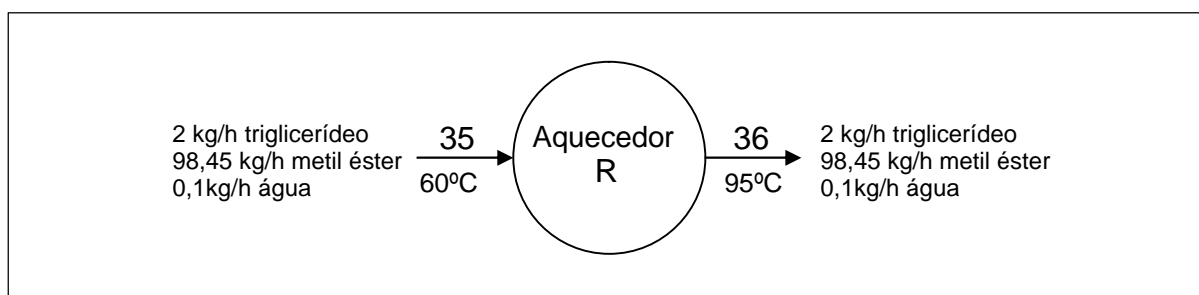


Figura 9 - Aquecedor R

$$2 \cdot [1,917 \cdot (60 - 25) + 98,45 \cdot [1,917 \cdot (60 - 25)]] + 0,1 \cdot [4,186 \cdot (60 - 25)] + \dot{Q}_R = 2 \cdot [1,917 \cdot (95 - 25)] + 98,45 \cdot [1,917 \cdot (95 - 25)] + 0,1 \cdot [4,186 \cdot (95 - 25)]$$

$$\dot{Q}_R = 6754,34 \text{ kJ/h} = 6,8 \text{ MJ/h}$$

Secador S:

Para o balanço do secador S, são necessários os dados da entalpia da água à 95°C nas pressões de entrada 101,3 kPa e de saída 4,7kPa, que foram obtidos da literatura (Chemicalogic), esses dados com a equação 68 e a figura 10, nos fornecem a taxa de troca térmica do secador.

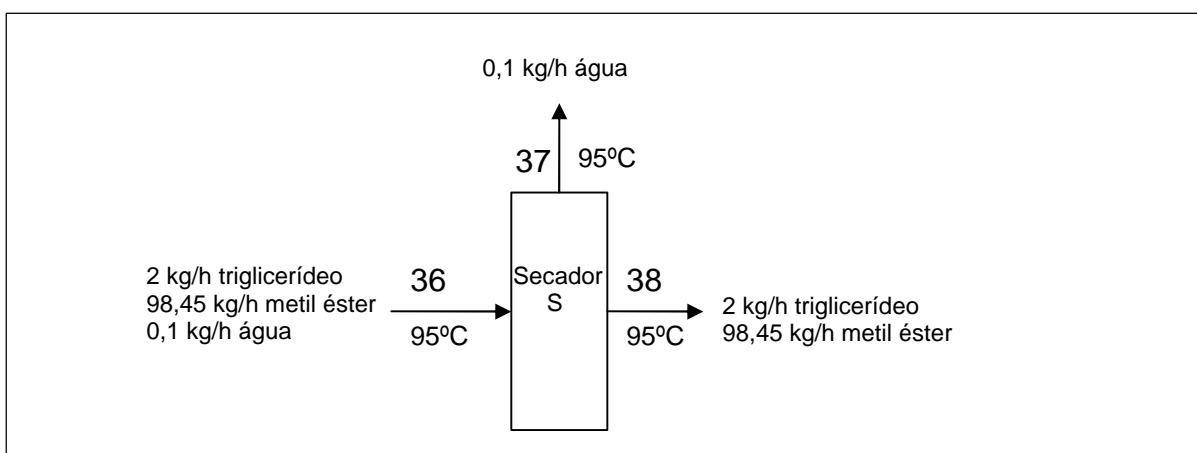


Figura 10 - Secador S

$$0,1 \cdot 372,16 + \dot{Q}_S = 0,1 \cdot 2663,27$$

$$\dot{Q}_O = 2291,11 \text{ kJ/h} = 2,3 \text{ MJ/h}$$

Aquecedor U:

O balanço de energia deste aquecedor é calculado com os dados da figura 11 e a equação 69.

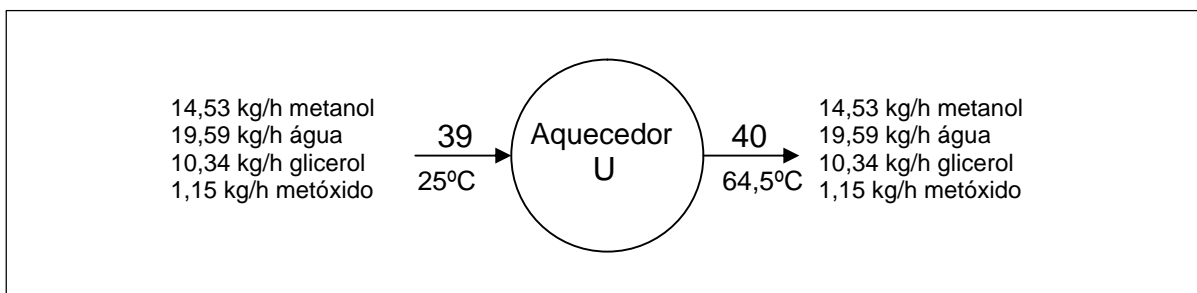


Figura 11 - Aquecedor U

$$14,53 \cdot [2,55 \cdot (25 - 25)] + 19,59 \cdot [4,186 \cdot (25 - 25)] + 10,34 \cdot [2,32 \cdot (25 - 25)] + \dot{Q}_U =$$

$$14,53 \cdot [2,55 \cdot (64,5 - 25)] + 19,59 \cdot [4,186 \cdot (64,5 - 25)] + 10,34 \cdot [2,32 \cdot (64,5 - 25)]$$

$$\dot{Q}_U = 5650,24 \text{ kJ/h} = 5,6 \text{ MJ/h}$$

Stripper V:

Através do balanço de energia do stripper será calculada a vazão mássica de vapor superaquecido da corrente 41, com os dados da figura 12 em conjunto com a equação 70.

$$14,53 \cdot [2,55 \cdot (64,5 - 25)] + 19,59 \cdot [4,186 \cdot (64,5 - 25)] + 10,35 \cdot [2,32(64,5 - 25)]$$

$$+ \dot{m}_{41 \text{ vapor}} \cdot 2974,5 = 14,53 \cdot \{[2,55 \cdot (100 - 25)] + 1101,75\} + 19,59 \cdot \{[4,186 \cdot (100 - 25)]$$

$$+ 2256,9\} + \dot{m}_{41 \text{ vapor}} \cdot 2676 + 10,35 \cdot [2,32 \cdot (100 - 25)]$$

$$\dot{m}_{41 \text{ vapor}} = 218,76 \text{ kg}_{\text{ vapor}}/\text{h}$$

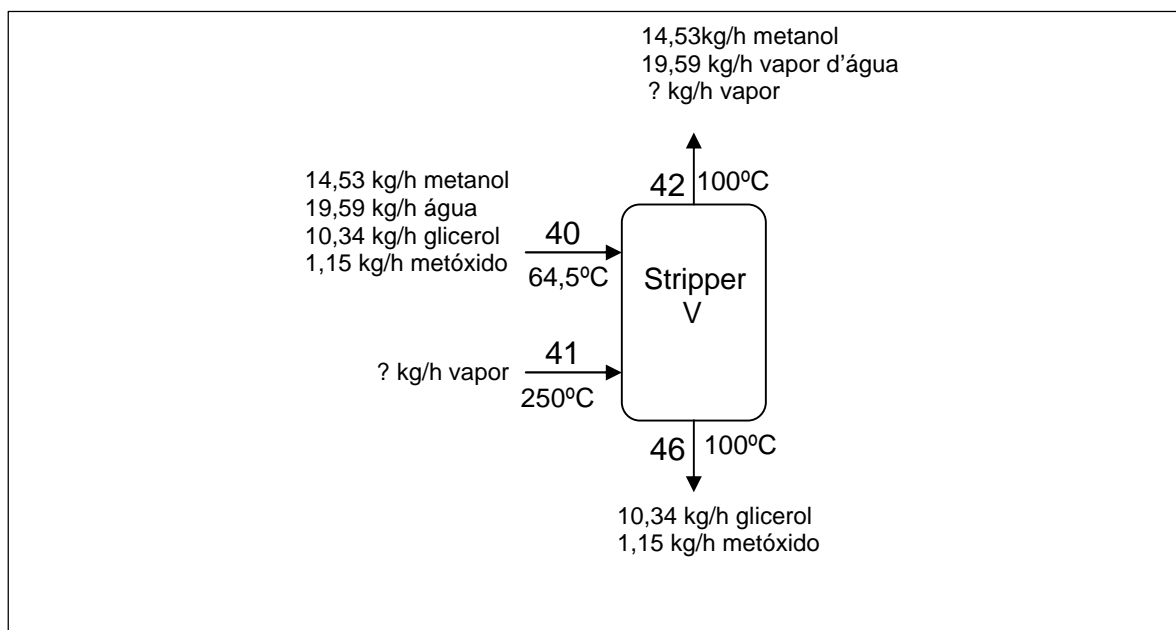


Figura 12 - Stripper V

Destilador:

O balanço de energia do destilador é dividido em duas partes o balanço de energia do condensador representado pela equação 71 e do refeedor, que apresenta um

balanço global da torre de destilação pela equação 72, com os dados da figura 13. As entalpias das correntes foram retiradas da literatura (Khoury,2004).

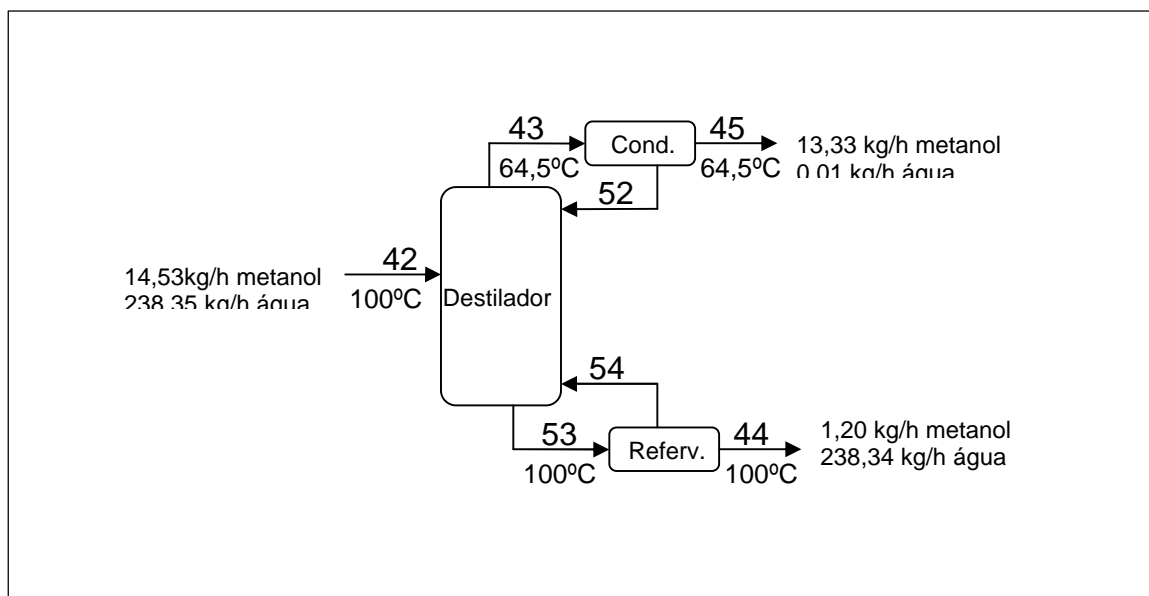


Figura 13 - Destilador

$$\text{Condensador: } 62,27 \cdot 1281,25 + \dot{Q}_x = 13,34 \cdot 156,25 + 48,93 \cdot 156,25$$

$$\dot{Q}_x = -70053,75 \text{ kJ/h} = -70 \text{ MJ/h}$$

$$\text{Refervedor: } 13,34 \cdot 156,25 + 239,54 \cdot 416,66 = 252,88 \cdot 416,66 + \dot{Q}_w - 70053,75$$

$$\dot{Q}_w = 66579,88 \text{ kJ/h} = 66,5 \text{ MJ/h}$$

4.5 Cálculo do consumo de vapor

Com base no item 4.7 de materiais e métodos foi calculado o consumo estimado de vapor utilizado no processo, a partir da equação 73, tem-se o consumo de vapor para cada equipamento, tabela 15.

Tabela 15 - Consumo estimado de vapor por equipamento

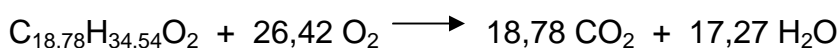
<i>Equipamento</i>	<i>Carga Térmica (MJ/h)</i>	<i>Entalpia vaporização (MJ/kg)</i>	<i>vazão mássica de vapor (kg/h)</i>
reator J ^a	128,4	2,12	60,6
reator L ^a	19,4	2,12	9,2
aquecedor N	9	2,12	4,3
aquecedor O	3,7	2,12	1,7
aquecedor R	6,8	2,12	3,2
secador S	2,3	2,12	1,1
aquecedor U	5,7	2,12	2,7
refervedor W	66,5	2,00	33,3

^a valores da carga térmica calculada com os dados de (Demirbas, 2008)

O consumo estimado do vapor utilizado é a soma das vazões mássicas de vapor da tabela 15, mais a vazão mássica de vapor da corrente 41 (vapor superaquecido de entrada no stripper V, $\dot{m}_{41} = 218,8$ kg/h).

$$\dot{m}_{\text{vapor total consumido}} = 116,1 + 218,8 = 334,9 \text{ kg/h}$$

A quantidade de biodiesel necessária para o aquecimento necessário do processo é calculada pela equação 74, com uma eficiência de 80%. O poder calorífico inferior do biodiesel é calculado pela equação 75, sendo retirado da literatura (Demirbas, 2008) o poder calorífico superior, a entalpia de vaporização da água foi retirada da literatura (Himmenblau, 2006), com base na reação de combustão do biodiesel.



$$\text{PCI}_{\text{biodiesel}} = 12066 - 17,27 \cdot 40,65 = 11363,97 \text{ kJ/mol} = 38,9 \text{ MJ/kg}$$

A vazão mássica de biodiesel consumido no gerador de vapor é:

$$0,8 = \frac{334,9 \cdot 2,25}{\dot{m}_{\text{biodiesel}} \cdot 38,9}$$

$$\dot{m}_{\text{biodiesel}} = 24,21 \text{ kg/h}$$

Que corresponde a 25% do biodiesel produzido pela planta.

6 CONCLUSÃO

A metodologia utilizada para o estudo das necessidades energéticas de aquecimento do processo de produção de biodiesel levou em consideração:

- a) Um processo de produção típico que apresenta uma linha de produção principal e outra de recuperação de álcool;
- b) Os valores utilizados para o cálculo da entalpia de formação do óleo e do biodiesel apresentaram diferenças em função da referência utilizada. Todavia as diferenças entre os valores dos poderes caloríficos podem ser atribuídas às flutuações na composição do biodiesel e em menor escala a erros de métodos de medidas;
- c) Foi empregada uma metodologia para a determinação das necessidades de aquecimento e consumo de vapor com agente de arraste partindo-se de valores recomendados para a reação de transesterificação seguidos por balanços materiais e térmicos em cada operação unitária deste processo;
- d) Os resultados mostram que o consumo de vapor superaquecido na entrada do stripper corresponde a 65% do vapor total indicando ser esta a operação principal para estudos visando melhorar a eficiência energética do processo ;
- e) O processo analisado consumiria 25% do biodiesel produzido para gerar suas necessidades de aquecimento. Este número não está considerando perdas de calor para o ambiente nos equipamentos e nas tubulações nem perda de vapor para o ambiente devido a vazamentos ou descargas de purgadores de vapor para linhas de retorno ou mesmo não retorno para o gerador do condensado gerado nos aquecimentos.
- f) Do ponto de vista energético este estudo mostrou que a conservação de energia e operações de recuperação do álcool com maior eficiência térmica poderão impactar favoravelmente nos custos de produção deste combustível

alternativo, como o aproveitamento do vapor gerado no condensador na destilação.

REFERÊNCIAS

ALI, Y.; HANNA, M. A.; CUPPET, S. L. **Fuel Properties of Tallow and Soybean Oil Esters**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 72, p. 1557-1564, 1995.

ANP. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp >. Acesso em junho 2009a

ANP. Disponível em: < [\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=6637](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%20%20-%202008.xml?f=templates$fn=documentframe.htm) > Acesso em junho 2009b

ARCCARINI, José Honório. **Biodiesel no Brasil: estágio atual e perspectivas**. Bahia Análises e Dados. Salvador, v.16, n 1, p. 51-63, 2006.

BALAT, M. **Production of biodiesel from vegetable oils: A survey**. Energy Sources, v.29, p. 895-913, 2007.

BARNWAL B. K., SHARMA M.P. **Prospects of Biodiesel Production from Vegetable Oils in India**. Renewable e Sustainable Energy Reviews, v. 9, p. 363-378, 2004.

BOEHMAN, A. L. Biodiesel production and processing. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1057-1058, 2005.

BRADSHAW, G. B.; MEULY, W. C. **Process of Making Pure Soaps**. U.S. Patent 2,271,619, 1942.

CADERNO NAE. Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. **Biodiesel**. v.2, 2004. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cadernos_NAE_v.2.pdf>. Acesso em: junho 2007.

CERCE, T.; PETER, S.; WEIDNER, E. **Biodiesel- Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts: Thermodynamic Properties of Oil-Methanol-Amine Mistures**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 44, p. 9535-9541, dezembro, 2005.

CHEMICAL LOGIC. Pressure-Enthalpy Diagram, 1998. Disponível em: <http://www.chemicallogic.com/download/mollier_chart_english.pdf> . Acesso em: julho, 2008.

CHIU, C.; GOFF M. J.; Suppes, G. J. **Distribution of methanol and catalysts between biodiesel and glycerin phases**. Bioengineering, food, and natural products, v. 51, n. 4, p. 1274-1278, 2005.

DERMIBAS, A. **Relationships derived from physical properties of vegetable oil and Biodiesel fuels**. Fuel, v. 87, p. 1743-1748, 2008.

DERMIBAS, A. **Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review.** Apply Energy, 2009.

DEMIRBAS, M. F; BALAT, M; BALAT, H. **Potential contribution of biomass to the sustainable energy development.** Energy Conversion and Management, v. 50, p. 1746-1760, 2009.

EBB. European Biodiesel Board. Disponível em: < <http://www.ebb-eu.org/biodiesel.php>>. Acesso em: junho, 2009.

ENCIMAR, J. M.; GONZÁLES, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. **Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of biodiesel.** Industrial & engineering chemistry research, v. 44, p. 5491-5499, 2005.

FELDER, R.M.; ROUSSEAU, R.W. Elementary principles of chemical processes. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 2000. 675 p.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. **Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils.** Journal the American Oil Chemists' Society, v. 61, p. 1638-1643, 1984.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. **Transesterification Kinetics of Soybean Oil.** Journal the American Oil Chemists' Society, v. 63, p. 1375-1380, 1986.

FEUGE, R. O.; GROS, A. T. **Modification of Vegetable Oils. VII. Alkali catalyzed Interesterification of Peanut Oil with Ethanol.** Journal of the American Oil Chemists' Society, p. 97-102, Março, 1949.

GONZÁLES, C.; RESA, J.M.; LANZ, J.; IGLESIAS, M. **Intermolecular Interactions in Soybean Oil + Different Organic Solvents by Ultrasonic Velocity Measurements.** Journal of Food Engineering, v.77, p.152-161, 2006.

HIMMELBLAU, D. M. Engenharia química: princípios e cálculos. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 869 p.

HUI, Y.H. (Ed.). **Handbook of Food Science, Technology and Engineering**, 2006, v.1.

KNOTHE, G.; DUNN, R.O.; BAGBY, M.O. **The Use of Vegetable Oil and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels.** Fuels and Chemicals from Biomass. American Chemical Society Symposium Series, 1997. Disponível em: <http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19961201_gen162.pdf>. Acesso em: jan, 2007.

KNOTHE, G. Historical **Perspectives on Vegetable Oil-Based Fuels.** International News on Fats, Oils and Related Materials, v. 12, n. 11, p.1103- 1107, 2001.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook.** AOCS Press. Champaign, 2005.

KHOURY, F.M. **Multistage Separation Process**. 3 ed. CRC Press, 2004. Disponível em:

http://books.google.com/books?id=y6PIXbQjx6sC&pg=PA172&dq=diagram+enthalpy+concentration+methanol+water&as_brr=3&sig=ACfU3U0yTiDa8l0_NCdfqARpmd7rdx4CAw#PPA172,M1 >. Acesso em: abril, 2008.

Krawczyk, T. **Biodiesel Fuel International News on Fats, Oils and Related Materials**. (INFORM), v. 7, N.8, p 801, 1996.

LEPPER, H; FRIESENHAGEN, L. **Process for the production of fatty acid esters of short chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids**. US Patent 4608202, Aug. 26, 1986.

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

MENDÉZ, M. C. **Feasibility study of a biodiesel production plant from oilseed** 2006. 118p. Department of Mechanical Engineering University of Strathclyde, Glasgow, 2006. Disponível em: < http://www.esru.strath.ac.uk/Documents/MSc_2006/mendez.pdf>. Acesso em: outubro 2007.

NBB. National Biodiesel Board. Disponível em: < <http://www.biodiesel.org/resources/definitions/>>. Acesso em junho 2009.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. **Kinetics of transesterification of soybean oil**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 74, n. 11, p. 1457-1463

PORTAL BIODIESEL. Disponível em: < http://www.biodiesel.gov.br/docs/relatorio_final.pdf > Acesso em: junho 2007a.

PORTAL BIODIESEL. Disponível em < http://www.biodiesel.gov.br/docs/Decreto_Casa_Civil_23.12.03.pdf> Acesso em: junho 2007b.

PORTAL BIODIESEL. Disponível em < http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf>. Acesso em: junho 2007c.

REPÓRTER BRASIL. Disponível em: <<http://www.reporterbrasil.org.br/exibe.php?id=1565>>. Acesso em: maio

SCHOLL, K.W.; SORENSON, S.C. **Combustion of Soybean Oil Methyl Ester in a Direct Injection Diesel Engine**. Disponível em: <http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19930301_gen012.pdf>. Acesso em: junho, 2008.

SCHUCHARDT, U. et al. **Alkylguanidines as Catalysts for the Transesterification of Rapeseed Oil**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 99, p. 65-70, 1995.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review**. Journal Brazilian Chemistry Society Vol. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.

SEBRAE. **Cartilha Biodiesel.** Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf> Acesso em: junho 2007.

SHEEHAN J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD V.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. **Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus.** Final Report: US Department of Energy's, Office of Fuels Development, 1998. Disponível em: < <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24089.pdf>> Acesso em: maio 2007.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 640 p.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. **Triglycerides-based diesel fuel.** Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 4, p. 111-133, 2000.

TANAKA, Y.; OKABE, A.; ANDO, S. **Method for preparation of a lower alkyl Ester of fatty acids.** U.S Patent 4,303,590, 1981.

TAPASVI, D.; WIESENBORN, C.; GUSTAFSON, C. **Process Model for Biodiesel Production from Various Feedstocks.** American Society of Agricultural Engineers, v. 48, p. 2215-2221, 2005.

TRENT, W. R. **Process of Treating Fatty Glycerides.** US Patent 2,383,632, 1945.

VAN GERPEN, J. et al. **Biodiesel Production Technology.** Report for the National Renewable Energy Laboratory. USA: Department of Energy, 2004. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf>>. Acesso em: março, 2007.

VICENTE, G., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J. **Integrated Biodiesel Production: a Comparison of different homogeneous catalysts system.** Bioresource Technology, v. 92, p. 297-305, agosto 2003.

WRIGHT, H.J.; SEGUR, J.B.; CLARK, H.V.; COBURN, S.K.; LANGDON, E.E.; DUPUIS, R.N. **A Report on Ester Interchange.** Oil and Soap, v. 21, p. 145-148, 1944.

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

ZHOU, W.; BOOCOOCK, D. G. B. **Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 83, n. 12, p. 1047-1052, 2006.

APÊNDICE 1

Balanço de massa

Os cálculos dos balanços de massa da tabela 13 são apresentados abaixo:

Dados:

Vazão mássica de triglicerídeo na entrada do reator CSTR J

$$\dot{m}_{18} = 100 \text{ kg/h}$$

A reação ocorre na proporção molar 6:1 (metanol/triglicerídeo), equação 26:

$$\dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{6 \cdot M_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{m}_{18}}{M_T} = \frac{6 \cdot 32,04 \cdot 100}{872,87} = 22,02 \text{ kg/h}$$

Corrente 19:

Dados: No reator CSTR J o metóxido de sódio (19) corresponde a 1% da corrente (18) e representa 10% em solução de metanol. Balanço por componente:

Metóxido de sódio (NaOCH₃), equação 27:

$$\dot{m}_{19\text{NaOCH}_3} = 0,01 \cdot \dot{m}_{18} = 0,01 \cdot 100 = 1 \text{ kg/h}$$

Metanol (CH₃OH), equação 28:

$$\dot{m}_{19\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0,9 \cdot \dot{m}_{19\text{NaOCH}_3}}{0,1} = \frac{0,9 \cdot 1}{0,1} = 9 \text{ kg/h}$$

Corrente 20:

Equação 29:

$$\dot{m}_{20\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} - \dot{m}_{19\text{CH}_3\text{OH}} = 22,02 - 9 = 13,02 \text{ kg/h}$$

Corrente 21:

Dados: A reação de transesterificação no reator CSTR J tem eficiência de 85%.

Balço de massa por componente:

Triglicerídeo (óleo), equação 30:

$$\dot{m}_{21\text{óleo}} = \dot{m}_{18} - (0,85 \cdot \dot{m}_{18}) = 100 - (0,85 \cdot 100) = 15\text{kg/h}$$

Metil éster (biodiesel), equação 31:

$$\dot{m}_{21\text{biodiesel}} = (0,85 \cdot \dot{m}_{18}) \cdot \left(\frac{3 \cdot M_{\text{biodiesel}}}{M_T} \right) = (0,85 \cdot 100) \cdot \left(\frac{3 \cdot 292,3}{872,87} \right) = 85,39\text{kg/h}$$

Metanol (CH₃OH), equação 32:

$$\dot{m}_{21\text{CH}_3\text{OH}} = (\dot{m}_{19\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{20\text{CH}_3\text{OH}}) - \left(\frac{3 \cdot M_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_T} \right) \cdot (0,85 \cdot \dot{m}_{18})$$

$$\dot{m}_{21\text{CH}_3\text{OH}} = (9 + 13,02) - \left(\frac{3 \cdot 32,04}{872,87} \right) \cdot (0,85 \cdot 100) = 12,66\text{kg/h}$$

Glicerol(G), equação 33:

$$\dot{m}_{21\text{G}} = \left(\frac{M_G}{M_{\text{óleo}}} \right) \cdot (0,85 \cdot \dot{m}_{18}) = \left(\frac{92,1}{872,87} \right) \cdot (0,85 \cdot 100) = 8,97\text{kg/h}$$

Metóxido de sódio (NaOCH₃):

$$\dot{m}_{21\text{NaOCH}_3} = \dot{m}_{19\text{NaOCH}_3} = 1\text{kg/h}$$

Corrente 22:

Dados: Corrente (22) contém 60% de metanol e todo o glicerol e o metóxido de sódio presente na corrente (21).

Metanol (CH₃OH), equação 34:

$$\dot{m}_{22\text{CH}_3\text{OH}} = 0,6 \cdot \dot{m}_{21\text{CH}_3\text{OH}} = 0,6 \cdot 12,66 = 7,60\text{kg/h}$$

Metóxido de sódio (NaOCH₃):

$$\dot{m}_{22\text{NaOCH}_3} = \dot{m}_{21\text{NaOCH}_3} = 1\text{kg/h}$$

Glicerol(G):

$$\dot{m}_{22\text{G}} = \dot{m}_{21\text{G}} = 8,97\text{kg/h}$$

Corrente 23:

Dados: Corrente (23) contém 40% de metanol e todo o triglicerídeo e metil éster presente na corrente (21)

Metanol (CH₃OH), equação 35:

$$\dot{m}_{23\text{CH}_3\text{OH}} = 0,4 \cdot \dot{m}_{21\text{CH}_3\text{OH}} = 0,4 \cdot 12,66 = 5,06\text{kg/h}$$

Triglicerídeo (óleo):

$$\dot{m}_{23\text{T}} = \dot{m}_{21\text{T}} = 15\text{kg/h}$$

Metil éster (biodiesel):

$$\dot{m}_{23\text{biodiesel}} = \dot{m}_{21\text{biodiesel}} = 85,39\text{kg/h}$$

Corrente 24:

Dados: O metóxido de sódio (24) corresponde a 1% do triglicerídeo residual no corrente (23) e é adicionado na forma de 10% em solução de metanol.

Metóxido de sódio (NaOCH₃), equação 36:

$$\dot{m}_{24\text{NaOCH}_3} = 0,01 \cdot \dot{m}_{23\text{T}} = 0,01 \cdot 15 = 0,15\text{kg/h}$$

Metanol (CH₃OH), equação 37:

$$\dot{m}_{24\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0,9 \cdot \dot{m}_{24\text{NaOCH}_3}}{0,1} = \frac{0,9 \cdot 0,15}{0,1} = 1,35\text{kg/h}$$

Corrente 25:

Dados: Proporção molar 6:1 (metanol/triglicerídeo).

Metanol (CH₃OH), equação 38 e 39:

$$\dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}^*} = \frac{6 \cdot M_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{m}_{23\text{T}}}{M_{\text{T}}} = \frac{6 \cdot 32,04 \cdot 15}{872,87} = 3,30 \text{ kg/h}$$

$$\dot{m}_{25} = \dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}^*} - \dot{m}_{24\text{CH}_3\text{OH}} = 3,30 - 1,35 = 1,95 \text{ kg/h}$$

Corrente 26:

Dados: No reator CSTR2 (L), a reação de transesterificação ocorre com uma eficiência de 98%.

Triglicerídeo (óleo), equação 40:

$$\dot{m}_{26\text{óleo}} = \dot{m}_{18} - (0,98 \cdot \dot{m}_{18}) = 100 - (0,98 \cdot 100) = 2 \text{ kg/h}$$

Metanol (CH₃OH), equação 41:

$$\dot{m}_{\text{óleoreagiu}} = \dot{m}_{21\text{óleo}} - \dot{m}_{26\text{óleo}} = 15 - 2 = 13 \text{ kg/h}$$

Metil éster (biodiesel), equação 42:

$$\dot{m}_{26\text{biodiesel}} = (0,98 \cdot \dot{m}_{18}) \cdot \left(\frac{3 \cdot M_{\text{biodiesel}}}{M_{\text{óleo}}} \right) = (0,98 \cdot 100) \cdot \left(\frac{3 \cdot 292,3}{872,87} \right) = 98,45 \text{ kg/h}$$

Metanol (CH₃OH), equação 43:

$$\dot{m}_{26\text{CH}_3\text{OH}} = (\dot{m}_{24\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{25}) - \left(\frac{3 \cdot M_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{m}_{\text{óleo}}}{M_{\text{óleo}}} \right) + \dot{m}_{23\text{CH}_3\text{OH}}$$

$$\dot{m}_{26\text{CH}_3\text{OH}} = (1,35 + 1,95) - \left(\frac{3 \cdot 32,04 \cdot 13}{872,87} \right) + 5,06 = 6,93 \text{ kg/h}$$

Glicerol(G), equação 44:

$$\dot{m}_{21\text{G}} = \left(\frac{M_{\text{G}} \cdot \dot{m}_{\text{óleo}}}{M_{\text{óleo}}} \right) = \left(\frac{92,1 \cdot 13}{872,87} \right) = 1,37 \text{ kg/h}$$

Metóxido de sódio (NaOCH₃):

$$\dot{m}_{26\text{NaOCH}_3} = \dot{m}_{24\text{NaOCH}_3} = 0,15\text{kg/h}$$

Corrente 27:

Dados: Na corrente (27) contem 60% de metanol e todo o glicerol e metóxido de sódio da corrente (26).

Metanol (CH₃OH), equação 45:

$$\dot{m}_{27\text{CH}_3\text{OH}} = 0,6 \cdot \dot{m}_{26\text{CH}_3\text{OH}} = 0,6 \cdot 6,93 = 4,16\text{kg/h}$$

Metóxido de sódio (NaOCH₃):

$$\dot{m}_{27\text{NaOCH}_3} = \dot{m}_{26\text{NaOCH}_3} = 0,15\text{kg/h}$$

Glicerol(G):

$$\dot{m}_{27\text{G}} = \dot{m}_{26\text{G}} = 1,37\text{kg/h}$$

Corrente 28:

Metanol (CH₃OH), equação 46:

$$\dot{m}_{28\text{CH}_3\text{OH}} = 0,4 \cdot \dot{m}_{26\text{CH}_3\text{OH}} = 0,4 \cdot 6,93 = 2,77\text{kg/h}$$

Triglicerídeo (óleo):

$$\dot{m}_{28\text{óleo}} = \dot{m}_{26\text{óleo}} = 2\text{kg/h}$$

Metil éster (biodiesel):

$$\dot{m}_{28\text{biodiesel}} = \dot{m}_{26\text{biodiesel}} = 98,45\text{kg/h}$$

Corrente 29:

Metanol (CH₃OH):

$$\dot{m}_{29\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_{28\text{CH}_3\text{OH}} = 2,77\text{kg/h}$$

Triglicerídeo (óleo):

$$\dot{m}_{29\text{óleo}} = \dot{m}_{28\text{óleo}} = 2\text{kg/h}$$

Metil ester (biodiesel):

$$\dot{m}_{29\text{biodiesel}} = \dot{m}_{28\text{biodiesel}} = 98,45\text{kg/h}$$

Corrente 30:

Dados: A corrente (30) é igual a 20% do fluxo mássico de metil ester na corrente (29), equação 47.

$$\dot{m}_{30} = 0,2 \cdot \dot{m}_{29\text{biodiesel}} = 0,2 \cdot 98,45 = 19,69\text{kg/h}$$

Corrente 31:

$$\dot{m}_{31} = 19,69\text{kg/h}$$

Corrente 32:

Dados: Corrente 32 contém 90% da corrente (30) e 100% de metanol presente na corrente (29).

Água (H₂O), equação 48:

$$\dot{m}_{32\text{H}_2\text{O}} = 0,9 \cdot \dot{m}_{30} = 0,9 \cdot 19,69 = 17,72\text{kg/h}$$

Metanol (CH₃OH):

$$\dot{m}_{32\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_{29\text{CH}_3\text{OH}} = 2,77\text{kg/h}$$

Corrente 33:

Água (H₂O), equação 49:

$$\dot{m}_{33\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \cdot \dot{m}_{30} = 0,1 \cdot 19,69 = 1,97\text{kg/h}$$

Triglicerídeo (óleo):

$$\dot{m}_{33\text{óleo}} = \dot{m}_{29\text{óleo}} = 2\text{kg/h}$$

Metil éster (biodiesel):

$$\dot{m}_{33\text{biodiesel}} = \dot{m}_{29\text{biodiesel}} = 98,45\text{kg/h}$$

Corrente 35:

Dados: Apenas 0,5% da corrente (30), adicionada a corrente (29) está presente na corrente (35).

Água (H₂O), equação 51:

$$\dot{m}_{35\text{H}_2\text{O}} = 0,005 \cdot \dot{m}_{30} = 0,005 \cdot 19,69 = 0,1\text{kg/h}$$

Triglicerídeo (óleo):

$$\dot{m}_{35\text{óleo}} = \dot{m}_{33\text{óleo}} = 2\text{kg/h}$$

Metil éster (biodiesel):

$$\dot{m}_{35\text{biodiesel}} = \dot{m}_{33\text{biodiesel}} = 98,45\text{kg/h}$$

Corrente 34:

Equação 50

$$\dot{m}_{34} = \dot{m}_{33\text{H}_2\text{O}} - \dot{m}_{35\text{H}_2\text{O}} = 1,97 - 0,1 = 1,87\text{kg/h}$$

Corrente 36:

Água (H₂O):

$$\dot{m}_{36\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{35\text{H}_2\text{O}} = 0,1\text{kg/h}$$

Triglicerídeo (óleo):

$$\dot{m}_{36\text{óleo}} = \dot{m}_{35\text{óleo}} = 2\text{kg/h}$$

Metil éster (biodiesel):

$$\dot{m}_{36\text{biodiesel}} = \dot{m}_{35\text{biodiesel}} = 98,45\text{kg/h}$$

Corrente 37:

Dados: Secador (S) 100% da umidade é removida.

Água (H₂O):

$$\dot{m}_{37\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{36\text{H}_2\text{O}} = 0,1\text{kg/h}$$

Corrente 38:

Triglicerídeo (óleo):

$$\dot{m}_{38\text{óleo}} = \dot{m}_{36\text{óleo}} = 2\text{kg/h}$$

Metil éster (biodiesel):

$$\dot{m}_{38\text{biodiesel}} = \dot{m}_{36\text{biodiesel}} = 98,45\text{kg/h}$$

Corrente 39:

A corrente 39 é a soma das correntes 22, 27,32 e 34.

Água (H₂O), equação 52:

$$\dot{m}_{39\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{32\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{34\text{H}_2\text{O}} = 17,72 + 1,87 = 19,59\text{kg/h}$$

Metóxido de sódio (NaOCH₃), equação 53:

$$\dot{m}_{39\text{NaOCH}_3} = \dot{m}_{27\text{NaOCH}_3} + \dot{m}_{22\text{NaOCH}_3} = 0,15 + 1 = 1,15\text{kg/h}$$

Glicerol(G), equação 54:

$$\dot{m}_{39\text{G}} = \dot{m}_{22\text{G}} + \dot{m}_{27\text{G}} = 8,97 + 1,37 = 10,34\text{kg/h}$$

Metanol (CH₃OH), equação 55:

$$\dot{m}_{39\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_{22\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{27\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{32\text{CH}_3\text{OH}} = 14,53\text{kg/h}$$

Corrente 40:

Glicerol (G):

$$\dot{m}_{40\text{G}} = \dot{m}_{39\text{G}} = 10,34\text{kg/h}$$

Metanol (CH₃OH):

$$\dot{m}_{40\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_{39\text{CH}_3\text{OH}} = 14,53\text{kg/h}$$

Metóxido de sódio (NaOCH₃):

$$\dot{m}_{40\text{NaOCH}_3} = \dot{m}_{39\text{NaOCH}_3} = 1,15\text{kg/h}$$

Água (H₂O):

$$\dot{m}_{40\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{39\text{H}_2\text{O}} = 19,59\text{kg/h}$$

Corrente 41:

Essa corrente será calculada a partir do balanço de energia do stripper (V), equação 70.

Corrente 42:

Metanol (CH₃OH):

$$\dot{m}_{42\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_{40\text{CH}_3\text{OH}} = 14,53\text{kg/h}$$

Água (H₂O), equação 56:

$$\dot{m}_{42\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{40\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{41\text{H}_2\text{O}} = 19,59 + 218,76 = 238,35\text{kg/h}$$

Corrente 43:

Água (H₂O), equação 57:

$$\dot{m}_{43\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{45\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{52\text{H}_2\text{O}} = 0,01 + 0,03 = 0,04\text{kg/h}$$

Metanol (CH₃OH), equação 58:

$$\dot{m}_{43\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_{45\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{52\text{CH}_3\text{OH}} = 13,33 + 48,90 = 62,23\text{kg/h}$$

Corrente 44 e 45:

Equações 59, 60 e 61:

Para os cálculos, a fração mássica da corrente 42 foi calculada da seguinte forma:

$$z_{\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_{42\text{CH}_3\text{OH}} / \dot{m}_{42} = 14,53 / 252,88 = 0,0575$$

$$z_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{42\text{H}_2\text{O}} / \dot{m}_{42} = 0,9425$$

As frações mássicas da corrente 44 e 45 são as encontradas na literatura Tapasvi, 2005.

Global, equação 59:

$$\dot{m}_{42} = \dot{m}_{44} + \dot{m}_{45}$$

$$\dot{m}_{45} = 252,88 - \dot{m}_{44} \text{ (eq. 59.1)}$$

Metanol (CH₃OH), equação 60:

$$z_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{m}_{42} = y_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{m}_{45} + w_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{m}_{44}$$

Substituindo a equação 59.1 na equação 60, temos:

$$0,0575 \cdot 252,88 = 0,9995 \cdot \dot{m}_{45} + 0,005 \cdot (252,88 - \dot{m}_{45})$$

$$\dot{m}_{45} = 13,35 \text{ kg/h}$$

Substituindo a vazão mássica da corrente 45 na equação 59.1, temos:

$$13,35 = 252,88 - \dot{m}_{44}$$

$$\dot{m}_{44} = 239,53 \text{ kg/h}$$

Razão de refluxo:

Na literatura ((Sheehan, 1998), a razão de refluxo molar é 3,66, como os dados estão em vazão mássica, foi calculada a vazão molar na corrente 45, e a fração molar que é igual para a corrente 43,45 e 52.

Vazão molar corrente 45:

$$\dot{n}_{45\text{CH}_3\text{OH}} = 13,33/32 = 0,4165$$

$$\dot{n}_{45\text{H}_2\text{O}} = 0,01/18 = 0,0005$$

Portanto $\dot{n}_{45} = 0,417$, substituindo esse valor na equação 62 e $R_{\text{Topo}}=3,66$, temos

$$3,66 = \frac{\dot{n}_{52}}{0,417}$$

$$\dot{n}_{52} = 1,53$$

A fração molar do metanol nas correntes 43, 45 e 52 é 99,88% e a fração molar da água é 0,12%

Portanto a vazão mássica da corrente 52 é:

$$\dot{m}_{52} = 0,9988 \cdot \dot{n}_{52} \cdot M_{\text{CH}_3\text{OH}} + 0,0012 \cdot \dot{n}_{52} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = 48,93\text{kg/h}$$

Corrente 46:

Essa corrente possui todo o glicerol e metóxido de sódio da corrente 40.

$$\dot{m}_{46\text{NaOCH}_3} = \dot{m}_{40\text{NaOCH}_3} = 1,15\text{kg/h}$$

$$\dot{m}_{46\text{G}} = \dot{m}_{40\text{G}} = 10,34\text{kg/h}$$

APÊNDICE 2

Neste apêndice estão as curvas de temperatura versus tempo, obtidas através do ensaio experimental com as amostras de biodiesel de óleo de soja figuras 14, 15, 16, 17, 18 e 19 e óleo de soja 20, 21, 22, 23, 24 e 25.

Biodiesel 1

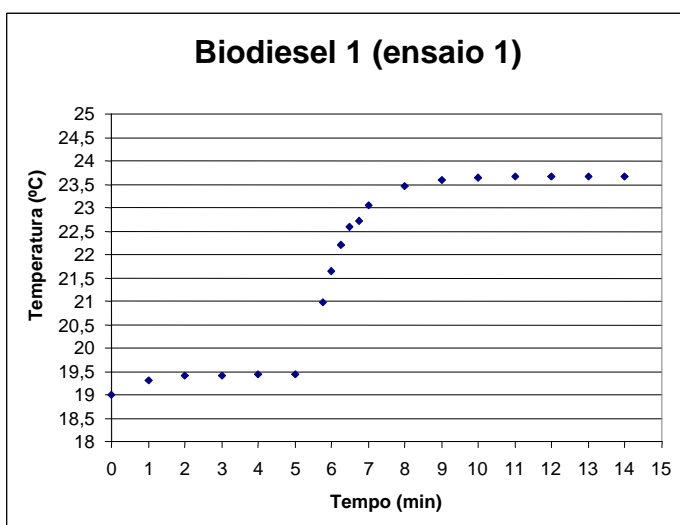


Figura 14 - Curva Temperatura x tempo Biodiesel 1 (ensaio 1)

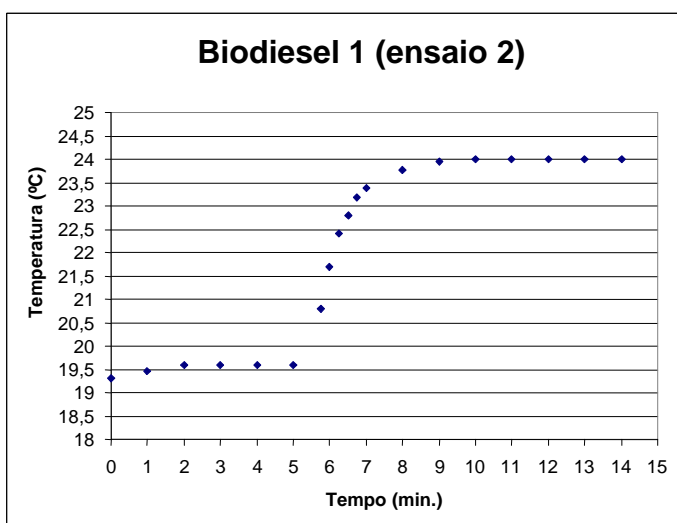


Figura 15 - Curva Temperatura x tempo Biodiesel 1 (ensaio 2)

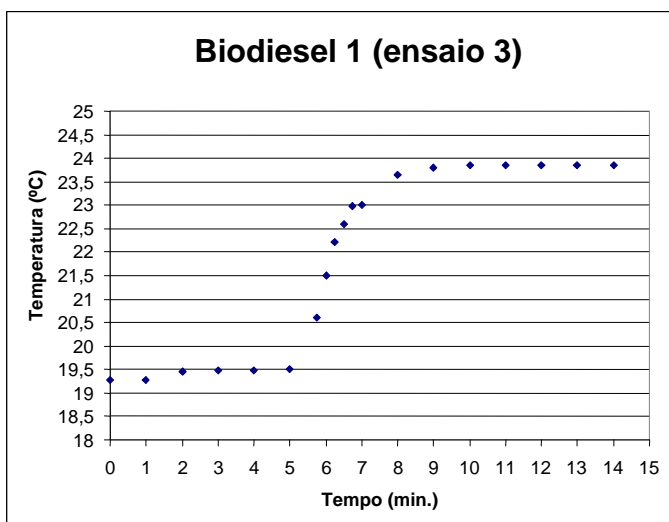


Figura 16 - Curva Temperatura x tempo Biodiesel 1 (ensaio 3)

Biodiesel 2

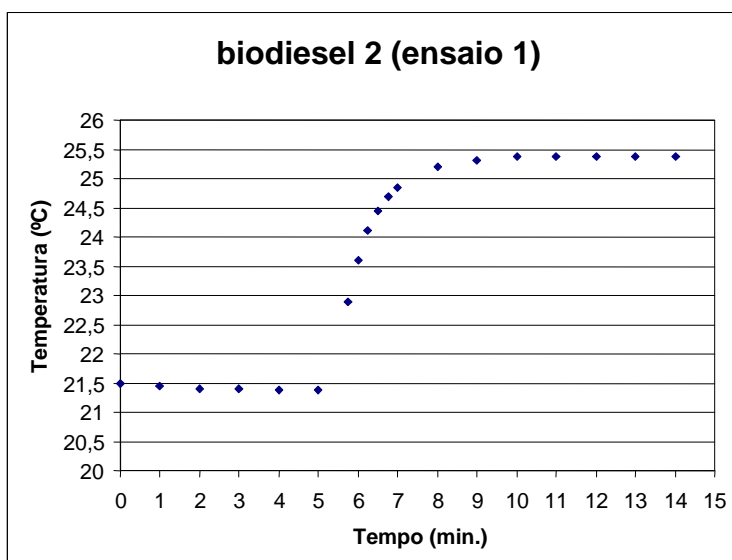


Figura 17 - Curva Temperatura x tempo Biodiesel 2 (ensaio 1)

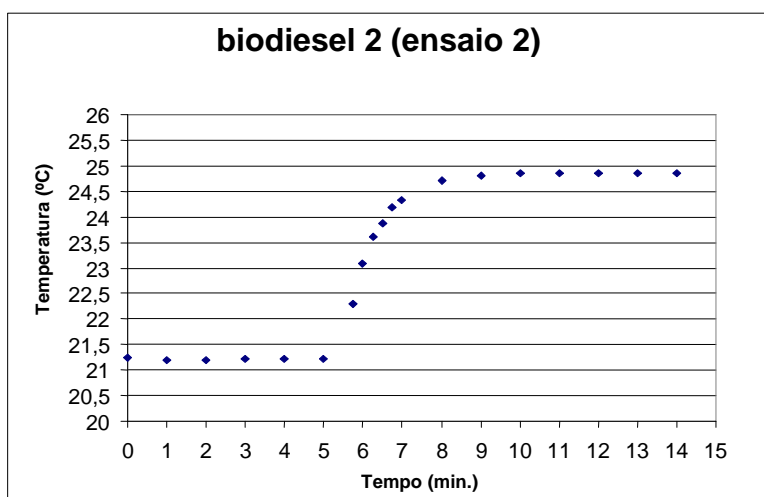


Figura 18 - Curva Temperatura x tempo Biodiesel 2 (ensaio 2)

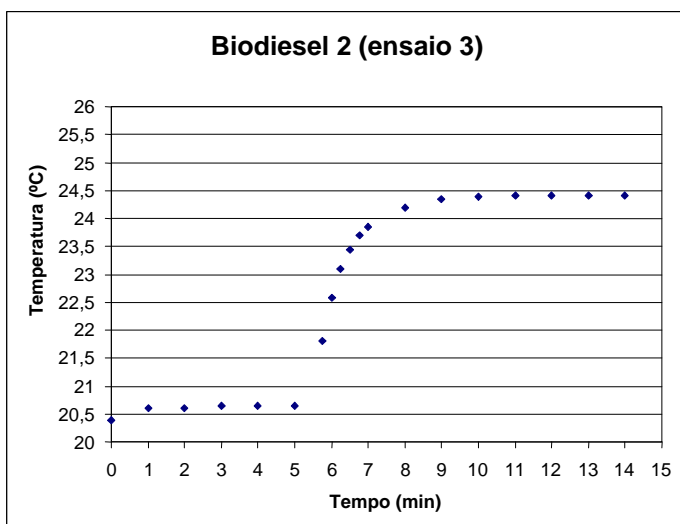


Figura 19 - Curva Temperatura x tempo Biodiesel 2 (ensaio 3)

Óleo de soja 1

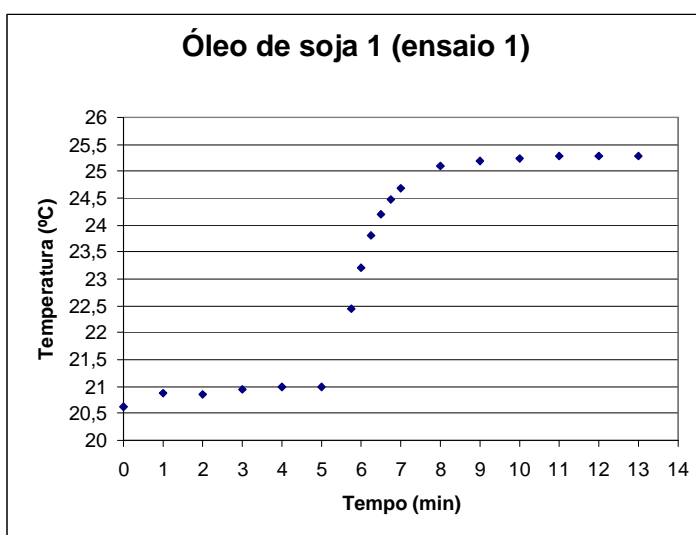


Figura 20- Curva Temperatura x tempo óleo de soja 1 (ensaio 1)

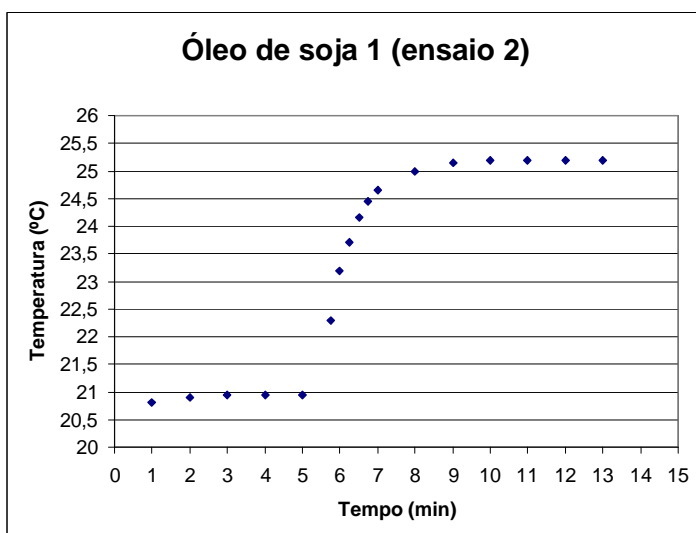


Figura 21 - Curva Temperatura x tempo óleo de soja 1 (ensaio 2)

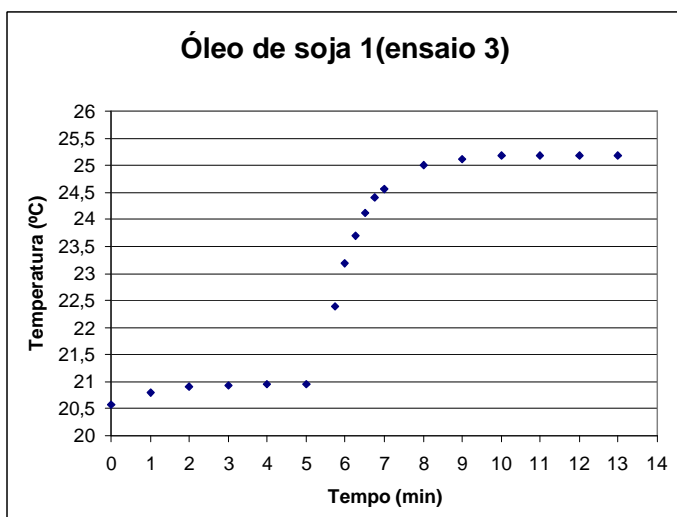


Figura 22 - Curva Temperatura x tempo óleo de soja 1 (ensaio 3)

Óleo de soja 2

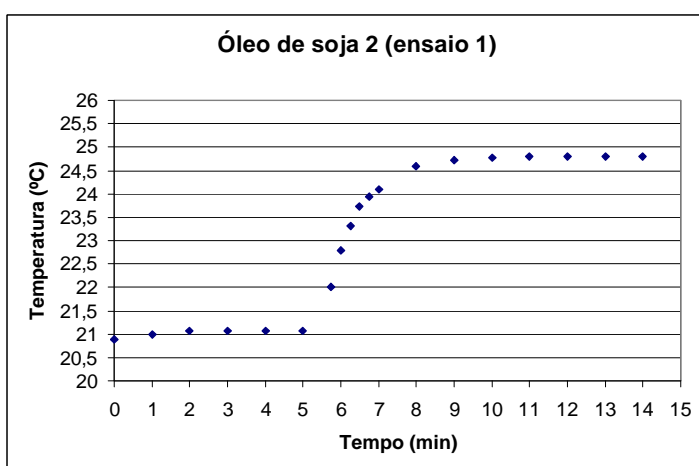


Figura 23 - Curva Temperatura x tempo óleo de soja 2 (ensaio 1)

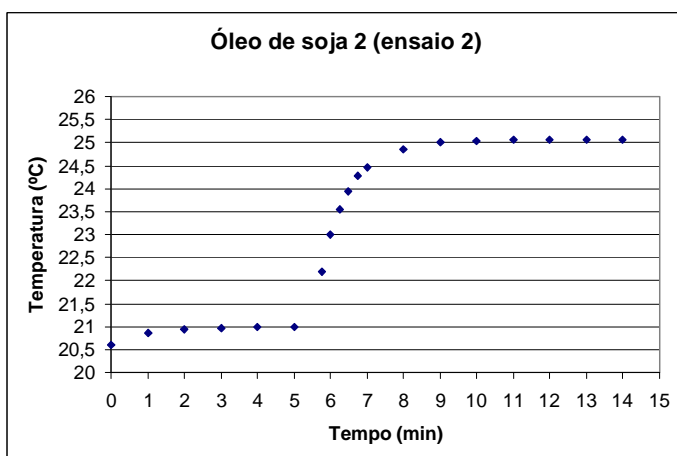


Figura 24 - Curva Temperatura x tempo óleo de soja 2 (ensaio 2)

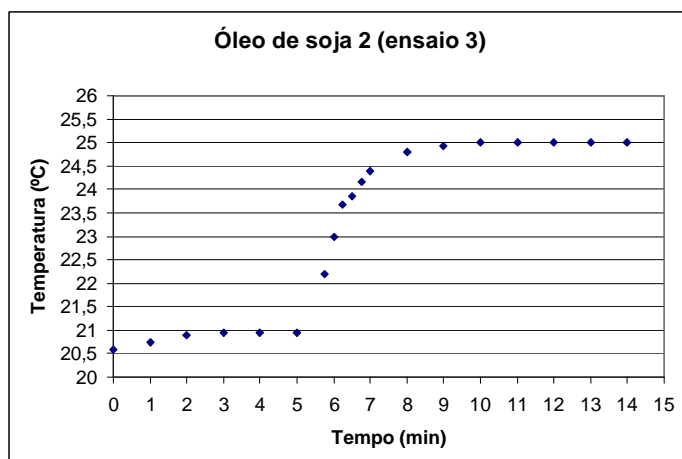


Figura 25 - Curva Temperatura x tempo óleo de soja 2 (ensaio 3)

Na tabela 16 encontram se os dados obtidos pelas curvas para cada amostra para o cálculo da diferença de temperatura e poder calorífico superior, bem como seus valores.

Tabela 16 - Dados pra cálculo do PCS

Amostra	m (g)	Ta (°C)	Tc (°C)	a	b	c	r ₁	r ₂	?T	PCS (MJ/kg)
biod.1 ensaio 1	1,010	19,44	23,65	5	6,2	10	0,028	0,004	4,19	42,4
biod.1 ensaio 2	1,1401	19,60	23,99	5	6,22	10	0,030	0,002	4,36	39,1
biod.1 ensaio 3	1,1537	19,50	23,85	5	6,25	10	0,044	0,002	4,30	38,1
biod.2 ensaio 1	1,0656	21,38	25,38	5	6,00	10	0,014	0,002	3,99	38,3
biod.2 ensaio 2	0,9625	21,22	24,85	5	6,10	10	0,002	0,002	3,64	38,7
biod.2 ensaio 3	1,0063	20,65	24,39	5	6,25	10	0,010	0,002	3,74	37,9
óleo 1 ensaio 1	1,0174	21,00	25,25	5	6,13	10	0,024	0,006	4,25	42,7
óleo 1 ensaio 2	1,0679	20,95	25,20	5	6,20	10	0,026	0	4,22	40,4
óleo 1 ensaio 3	1,0527	20,95	25,19	5	6,13	10	0,030	0	4,21	40,9
óleo 2 ensaio 1	0,9565	21,08	24,78	5	6,30	10	0,016	0,004	3,69	39,5
óleo 2 ensaio 2	1,0034	20,99	25,03	5	6,45	10	0,010	0,004	4,04	41,2
óleo 2 ensaio 3	1,0316	20,95	25,00	5	6,45	10	0,04	0	3,99	39,6

Foram calculadas as médias dos valores da tabela 16, para utilizar nos cálculos das entalpias de formação do biodiesel e do óleo de soja, as médias estão apresentadas na tabela 17.

Tabela 17 - Médias

<i>Amostra</i>	<i>m (g)</i>	<i>T_a</i> (°C)	<i>T_c</i> (°C)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>r₁</i>	<i>r₂</i>	<i>ΔT</i>	<i>PCS</i> <i>MJ/kg</i>
Biodiesel 1	1,1	21,08	24,87	5	6,2	10	0,03	0,003	4,27	39,5
Biodiesel 2	1,011	21,08	24,87	5	6,11	10	0	0,002	3,78	38,05
Óleo 1	1,046	20,97	25,21	5	6,2	10	0,03	0,002	4,20	40,9
Óleo 2	0,9972	21,01	24,94	5	6,3	10	0,02	0,003	3,89	39,7